

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DO COMPOSTO $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ SINTETIZADO POR COPRECIPITAÇÃO

STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE COMPOUND $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ SYNTHESIZED BY COPRECIPITATION

Luan Vinícius Neves de Souza¹
Ramón Raudel Peña Garcia²

RESUMO

Este estudo avaliou o efeito de cátions dopantes sobre propriedades estruturais, ópticas e morfológicas do composto $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$, o qual [(x, y) = (0,00; 0,00), (0,02; 0,01), (0,02; 0,02), (0,02; 0,05) e (0,02; 0,07)] sintetizado pelo método de coprecipitação. A análise estrutural do composto indicou a existência da estrutura hexagonal Wurtzita, polimorfismo característico do ZnO. Os parâmetros de rede (a e c), tamanho de cristalito (D) e distorção de rede (ϵ) foram calculados a partir do padrão de DRX. O espectro Raman a temperatura ambiente indicou regiões associadas a defeitos estruturais. O espectro de refletância difusa dos compostos mostrou duas bandas bem definidas em 520 e 652 nm, que certificam a substituição dos cátions Zn^{2+} por cátions Er^{3+} na estrutura cristalina do ZnO. Usando o modelo de Kubelka-Munk e o gráfico de Tauc, foi estimado a banda de energia dos compostos. Os valores calculados estão de acordo com o ZnO sintetizado por coprecipitação encontrado na literatura. A energia de Urbach calculada para cada material evidenciou que o grau de desordem e defeitos encontrados na rede cristalina aumenta conforme eleva-se o percentual de Cr. Os compostos apresentaram propriedades interessantes com as modificações propostas, instigando estudos futuros a respeito da aplicabilidade em diversos âmbitos industriais e tecnológicos.

Palavras-chave: ZnO; dopagem; engenharia de defeitos; caracterização.

ABSTRACT

This study evaluated the effect of doping cations on the structural, optical and morphological properties of the $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ compound, which [(x, y) = (0.00; 0.00), (0.02; 0.01), (0.02; 0.02), (0.02; 0.05) and (0.02; 0.07)] was synthesized by the coprecipitation method. Structural analysis of the compound indicated the existence of the hexagonal Wurtzite structure, a polymorphism characteristic of ZnO. The lattice parameters (a and c), crystallite size (D) and lattice distortion (ϵ) were calculated from the XRD pattern. The Raman spectrum at room temperature indicated regions associated with structural defects. The diffuse reflectance spectrum of the compounds showed two well-defined bands at 520 and 652 nm, which certify the replacement of Zn^{2+} cations by Er^{3+} cations in the crystal structure of ZnO. Using the Kubelka-Munk model and the Tauc plot, the energy band of the compounds was estimated. The calculated values are in agreement with the ZnO synthesized by coprecipitation found in the literature. The Urbach energy calculated for each material showed that the degree of disorder and defects found in the crystal lattice increases as the percentage of Cr increases. The

¹ Bacharelado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2025.

² Doutor em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

compounds showed interesting properties with the proposed modifications, prompting future studies into their applicability in various industrial and technological fields.

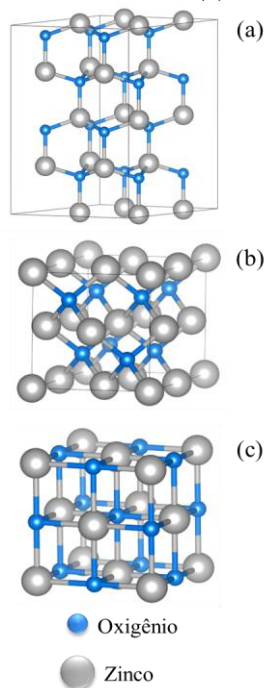
Keywords: ZnO; doping; defect engineering; characterization

INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um material semiconductor pertencente à classe dos compostos binários do grupo II-VI. Sua fase cristalina mais estável em temperatura ambiente é a estrutura hexagonal de Wurtzita a qual é comumente obtida na maioria das sínteses. Nessa estrutura, é possível observar vários planos alternados de O^{2-} e Zn^{2+} empilhados periodicamente¹, como ilustrado na Figura 1a.

No entanto, o ZnO pode apresentar polimorfismo, manifestando-se em outras estruturas, como a blenda de zinco (Figura 1b) – uma forma metaestável de simetria cúbica, originária do ZnS, também denominada de esfarelita – e rocksalt (Figura 1c), também conhecida como sal de Seignette, cuja a obtenção pode ser realizada a partir do tartarato de sódio e potássio tetrahidratado.¹

Figura 1 – Polimorfismo do ZnO; (a) wurtzita; (b) blenda de zinco; (c) rocksalt



Fonte: elaborado pelo próprio autor

As propriedades físico-químicas e as múltiplas aplicabilidades do ZnO vêm sendo investigadas com maior profundidade desde o início do século XX, especialmente a partir de 1912, quando foram iniciadas pesquisas sistemáticas voltadas à utilização desse material semiconductor em dispositivos como transistores.

Posteriormente, verificou-se que o ZnO apresenta propriedades piezoelétricas, o que possibilitou sua aplicação, já na década de 1960, como elemento sensor em dispositivos de detecção de ondas acústicas de superfície.² A partir dessas descobertas iniciais, os estudos envolvendo o ZnO foram significativamente ampliados, e, com o avanço das tecnologias de síntese e caracterização, tornou-se possível obter cristais de alta qualidade.³

Viabilizando, dessa forma, aplicações cada vez mais sofisticadas em distintos setores industriais, tais como: na indústria de dispositivos piezoelétricos; na indústria da borracha, como aditivo de reforço; na indústria alimentícia, em embalagens com propriedades antimicrobianas; na odontologia, como componente funcional em materiais restauradores; na cerâmica tradicional, sendo empregado em massas cerâmicas, esmaltes e engobes; na siderurgia, como elemento de liga e no processo de galvanização; e na indústria do vidro, atuando como óxido modificador de rede.^{2,4-6}

Devido à sua estrutura cristalina relativamente simples, o óxido de zinco (ZnO) apresenta elevada suscetibilidade à incorporação de cátions substituintes em sua célula unitária, o que pode promover alterações significativas em suas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas. Estudos prévios na área de fotocatalise demonstram que a dopagem simultânea com íons de érbio (Er) e cromo

(Cr) é capaz de aprimorar as propriedades fotônicas do ZnO, resultando em melhorias no desempenho fotocatalítico do material.^{7,8} Nesse contexto, o presente trabalho propõe a investigação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do ZnO dopado com uma concentração fixa de Er (2%) e concentrações variáveis de Cr (1%, 2%, 5% e 7%), após a submissão do material a um tratamento térmico a 450 °C.

METODOLOGIA

Síntese das amostras

As amostras foram sintetizadas através do método de co-precipitação. Foram utilizados os sais: acetato de zinco (Aldrich, 98,0%), nitrato de érbio (Aldrich, 99,0%) e nitrato de cromo (Aldrich, 99,0%) como reagentes e água destilada como solvente. As quantidades desejadas de cada material foram pesadas a fim de conseguir uma solução de 0,4 mol/L e diluídas em 100 mL de água destilada sob agitação magnética constante por 30 minutos. Em seguida, a solução teve seu pH ajustado para 9 por meio da queda de uma solução de NaOH e mantido sobre agitação constante por 20 minutos até a formação do precipitado. Os sólidos obtidos foram lavados 2 vezes com água destilada com centrifugação de 7500 rpm durante 15 minutos. O material foi submetido à secagem em 100°C durante 24h com rampa de aquecimento de 1°C/min. Por fim, as amostras foram calcinadas à 450°C por 3h, com rampa de aquecimento de 1°C/min. A mostra pura foi identificada como ZEC00 (zinco com 0% de érbio e 0% de cromo, respectivamente), as demais seguiram a mesma lógica conforme suas respectivas dopagens: ZEC21, ZEC22, ZEC25 e ZEC27.

Técnicas de caracterização

Os compostos foram caracterizados por difração de raio x (DRX) utilizando um difratômetro de raio x modelo D8 Advance from Bruker com radiação-K α ($\lambda = 1,5406$ Å), na geometria de Bragg-Betano, a

distância interplanar (d_{hkl}) foi calculada utilizando a lei de bragg descrita na equação 1. A partir desse resultado, foi possível calcular os parâmetros de rede “a” e “c” com a equação para a geometria hexagonal plana (equação 2), utilizando o pico (100) para calcular os valores de “a” e o pico (002) para calcular os valores de “c”.

$$d_{hkl} = \frac{m\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (1)$$

Onde m é a ordem de difração ($m = 1$); λ é o comprimento de onda e θ a posição do pico.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

O tamanho de cristalito (D) foi calculado pela equação de Scherrer (equação 3) e os dados obtidos foram usados para calcular a distorção de rede (ϵ) utilizando a equação de Williamson-Hall (equação 4).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\text{cos}\theta} \quad (3)$$

$$\beta_{hkl}\text{cos}\theta = 4\epsilon\text{sen}\theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (4)$$

Onde, K é a constante de forma ($\approx 0,9$) e β_{hkl} é a largura à meia altura, também conhecida como FWHM.

O espectro Raman foi medido utilizando um Microscópio Raman Xplora Plus. A morfologia foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TESCAN MIRA3 acoplado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS). O espectro de refletância difusa pode ser medido com um espectrômetro UV-Vis Shimadzu UV-2700, possibilitando o cálculo da banda de energia (E_g) usando a função de Kubelka-munk e o gráfico de Tauc, descritas nas equações 5 e 6, respectivamente, assim como calcular a energia de Urbach (E_u), obtida através da equação 7

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5)$$

$$[F(R)hv]^n = C(hv - E_g) \quad (6)$$

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \quad (7)$$

Onde K é o coeficiente de absorção molar do material, S é o coeficiente de espalhamento, α é o coeficiente de absorção, E é a energia do fóton de luz (hv), R é a refletância e C é constante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raio x (DRX)

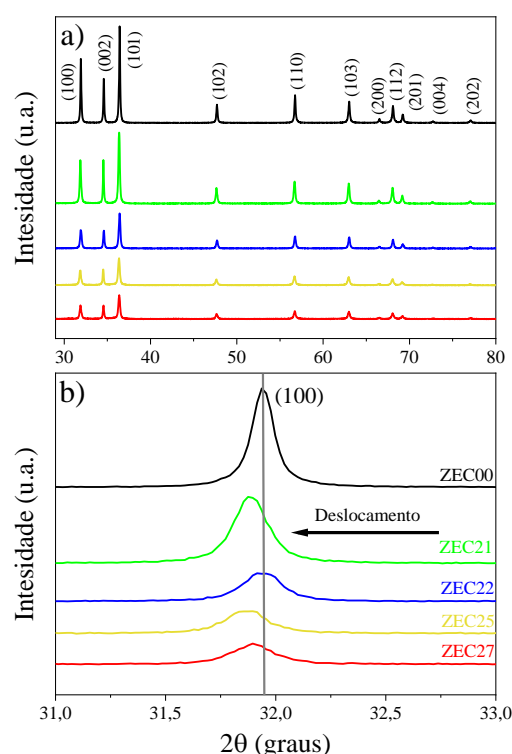
A figura 2a o difratograma de raio-x obtido para as amostras sintetizadas, nele, é possível observar picos relativos à estrutura wurtzita do ZnO associados aos planos cristalinos correspondentes, que puderam ser identificados com a ficha cristalográfica JCPDS N° 96-210-7060. Além disso, as amostras dopadas não apresentaram fases secundárias referentes à adição de érbio e cromo na estrutura cristalina do material, indicando que os cátions dopantes entraram na rede substituindo o Zn^{2+} e preservando a estrutura wurtzita.^{9,10}

Além disso, a figura 2b mostra que houve variação no deslocamento dos picos para ângulos menores, com exceção da amostra ZEC22 que permaneceu com valores aproximados. Essa flutuação na posição dos ângulos pode ser ocasionada pela diferença de raio iônico entre os cátions ($Zn^{2+}(0,74\text{Å})$; $Er^{3+}(0,89\text{Å})$; $Cr^{3+}(0,62\text{Å})$) que geram distorções na rede cristalina do material.¹¹ Esse fenômeno também foi observado em estudos anteriores do ZnO dopado com cátions de terras raras e metais de transição.^{10,12,13}

A amostra ZEC00 (ZnO sem dopagem) apresentou valores de “a” e “c” em $3,2327\text{Å}$ e $5,1811\text{Å}$, respectivamente. O que corrobora consistentemente aos valores encontrados na literatura observados para o ZnO Bulk ($a = 3,2495\text{Å}$ e $c = 5,2069\text{Å}$).¹⁴ Para a amostra ZEC21

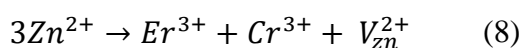
pode ser observado o aumento dos parâmetros de rede, com $a = 3,2381\text{Å}$ e $c = 5,1880\text{Å}$. Essa elevação do tamanho pode indicar uma competição energética entre os dopantes e o Zn devido à saturação dos sítios substitucionais presentes na estrutura cristalina da wurtzita e à diferença de raio iônico.¹¹

Figura 2 – (a) difratograma de raio x obtido para os compostos sintetizados; (b) deslocamento do primeiro pico de refração das amostras



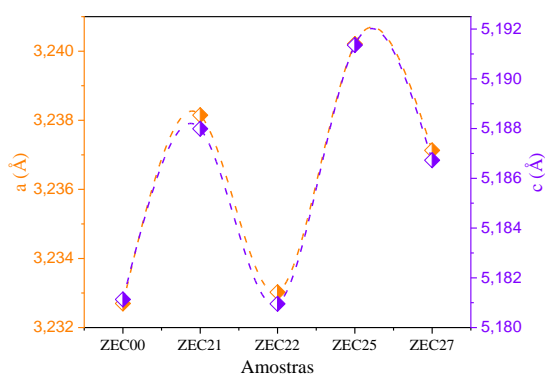
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Para a amostra ZEC22, os valores para os parâmetros de rede são $a = 3,2330\text{Å}$ e $c = 5,1810\text{Å}$. Mostrando que, em comparação com o ZEC21 houve uma redução que pode ser associada aos cátions dopantes que são inseridos na estrutura cristalina do Zn, provocando a substituição da posição funcional do elemento matriz (Zn^{2+}) por Er^{3+} e Cr^{3+} .¹⁵ Essa diferença de eletronegatividade gera vacâncias catiônicas, possivelmente motivando a redução dos parâmetros de rede, como descrito na equação 8.⁷



Para o ZEC25 foram observados valores de $a = 3,2402 \text{ \AA}$ e $c = 5,1914$; e para o ZEC27, os valores obtidos são de $a = 3,2371 \text{ \AA}$ e $c = 5,1867 \text{ \AA}$, evidenciando o aumento e diminuição dos parâmetros de rede. Essa flutuação é consequência da geração de vacâncias catiônicas e compensação energética já discutidas, conforme o acréscimo de Cr na rede, ilustrado na figura 3.

Figura 3 – Comparação entre os valores de parâmetro de rede “a” e “c”



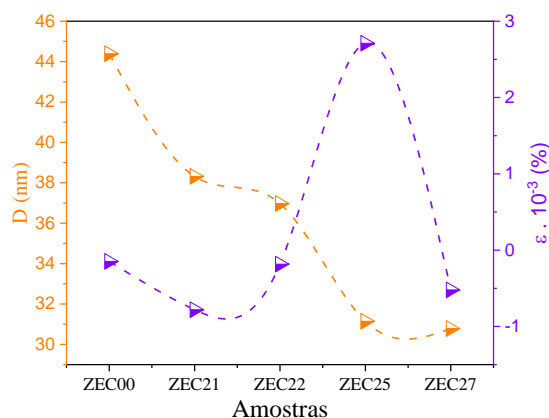
Fonte: elaborado pelo próprio autor

As amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC27 apresentaram distorção de rede relativamente próximas (0,00015%, 0,00078%, 0,00018% e 0,00052%, respectivamente) com pequenas flutuações que são ocasionadas pela adição de cátions, que agem como impurezas distorcendo a rede e atuando como compensadores de defeitos estruturais.¹³ Para a amostra ZEC25 o percentual da distorção de rede observado foi de 0,0027%, indicando que os cátions dopantes não conseguiram ocupar posições específicas na estrutura que evitassem a distorção tão acentuada, acentuando a distorção e os parâmetros de rede na figura 3.

Os valores médios de cristalito foram aproximadamente de 44, 38, 36, 31 e 30 para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22, ZEC25 e ZEC27, respectivamente. Na figura 4, observa-se que o tamanho de cristalito do ZEC21 decai acompanhando a redução da distorção de rede, nesse cenário,

os dopantes atuam na desordem, produzindo estresse na rede que são manifestados como vacâncias de oxigênio, limitando a nucleação de novos cristais.¹³ Nota-se que para as demais amostras há a diminuição do tamanho de cristalito, uma vez que os dopantes distorcem a rede e por consequência dificultam a nucleação e minimizam a taxa de crescimento.¹⁵

Figura 4 – Comparação entre os valores de tamanho de cristalito e distorção de rede



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Espectroscopia Raman

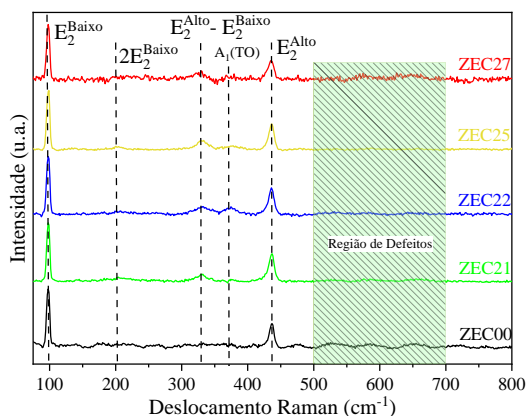
O estudo dos modos vibracionais são de grande importância para a compreensão das propriedades elétricas com relação ao transporte de portadores de carga, além disso, os modos vibracionais são muito sensíveis à presença de dopantes, defeitos e deformações presentes na estrutura cristalina¹, indicando que o entendimento dos modos presentes nos materiais sintetizados podem revelar como os dopantes vão interferir nas propriedades estruturais e no transporte de carga do semicondutor, além possibilitar a identificação de defeitos associados à diferentes modos.

A teoria de grupos prevê 8 conjuntos de modos vibracionais de fônons ópticos na zona de Brillouin para o ZnO.^{1,17-20} Dos quais os modos A_1 e E_1 são acústicos e os demais conjuntos, descritos pela equação 9, são ópticos.¹

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2 \quad (9)$$

O espectro vibracional obtido pode ser observado na figura 5. Nela, é possível identificar o modo vibracional E_2^{Baixo} surge entre 99 e 100 cm^{-1} , esse modo está ligado à vibração dos átomos de zinco, enquanto o modo E_2^{Alto} surge entre 435 e 437 cm^{-1} , associado às vibrações dos átomos de oxigênio.^{17,19} O pico $E_2^{Alto} - E_2^{Baixo}$ é relacionado com o grau de desordem estrutural que surge em torno de 331 cm^{-1} , para as amostras, esse modo vibracional torna-se mais intenso conforme aumenta-se a quantidade de dopante no material e quase imperceptível na zinco não-dopado.⁷

Figura 5 – Espectroscopia Vibracional



Fonte: elaborado pelo próprio autor

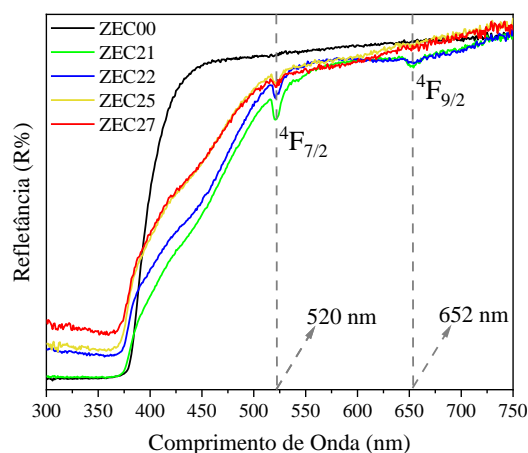
O modo $A_1(TO)$ é um modo degenerado proveniente do TO, cujo o deslocamento atômico desenvolve-se axialmente (A_1) na direção c do plano coordenado, seguindo o sentido do vetor $[001]$.¹ Esse modo vibracional pode ser relacionado à defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do material e surge em menores frequências, entre 375 e 378 cm^{-1} .⁷ O modo $A_1(TO)$ foi detectado apenas para o ZEC22, ZEC27 e com maior intensidade no ZEC25. Ainda é possível identificar uma região de defeitos localizada entre 500 e 700 cm^{-1} na amostra pura, que suaviza no ZEC21, ZEC22 e ZEC25 e volta a intensificar no ZEC27, corroborando os resultados observados na análise de DRX, os quais indicam que os cátions dopantes

interferem nos defeitos estruturais na matriz da wurtzita.

Espectroscopia por refletância difusa

A figura 6 apresenta o espectro de refletância difusa na faixa de comprimento de onda entre 300 nm e 750 nm para todas as amostras estudadas. Nele, é possível notar que o ZEC00 apresentou maior refletância entre aproximadamente 393 nm e 657 nm , enquanto que a inclusão de íons nas demais amostras provocou diminuição da intensidade do espectro. Ademais, as amostras codopadas apresentaram bandas características da presença de Er^{3+} que substituem o Zn^{2+} na estrutura cristalina, localizadas em 520 nm e 652 nm que podem ser identificados como as transições eletrônicas entre os estados excitados ($^4F_{7/2}$), ($^4F_{9/2}$) e o estado fundamental ($^4I_{15/2}$).^{7,20,21}

Figura 6 – Refletância difusa para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22, ZEC25 e ZEC27



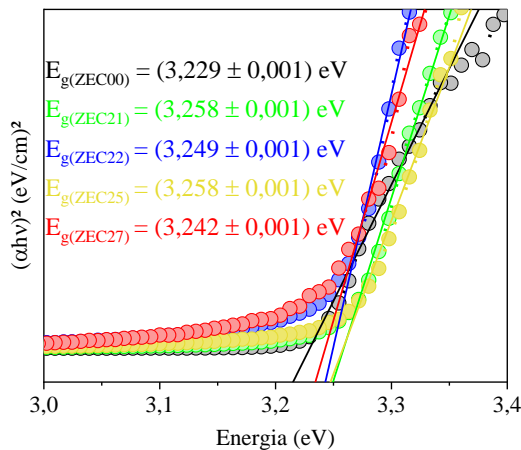
Fonte: elaborado pelo próprio autor

A partir das equações 5 e 6 foi possível calcular as bandas de energia (E_g) para cada amostra, como pode ser observado na figura 7. Porém, em comparação com estudos presentes na literatura para o ZnO Bulk¹⁴, o valor do E_g para a amostra ZEC00 apresentou dimensão menor que a esperada, cerca de $3,229\text{ eV}$. Uma hipótese para a diferença pode ser a existência de defeitos associados à estrutura cristalina do ZnO. Outro parâmetro que

pode corroborar com a diferença da banda de energia são as modificações no método de síntese.²²⁻²⁵

Para as amostras dopadas, pôde ser notado flutuação no tamanho das bandas de condução. A amostra ZEC21 apresenta $E_g = 3,258$ eV, quanto que o ZEC22 demonstra $E_g = 3,249$ eV. Essa diferença energética pode ter sido consequência do estresse provado pela dopagem na estrutura wurtzita, influenciado pela deformação de rede e tensões internas.⁷ O mesmo comportamento é observado para a amostras ZEC25 e ZEC27, com $E_g = 3,258$ eV e $E_g = 3,242$ eV, respectivamente.

Figura 7 – Gráfico de Tauc e banda de energia para cada amostras



Fonte: elaborado pelo próprio autor

A partir da equação 7 pode-se reescrever a dependência da absorção óptica em função da energia do fóton da seguinte forma:

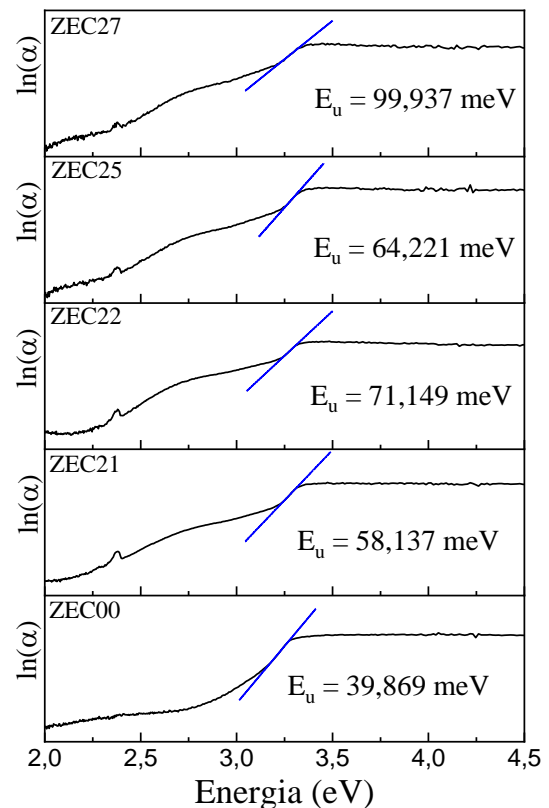
$$\ln[\alpha(E)] = \ln(\alpha_0) + \frac{E}{E_u} \quad (10)$$

Ao plotar o gráfico $\ln[\alpha(E)]$, é possível identificar uma dependência linear cuja a inclinação da reta corresponde à $1/E_u$. A partir do ajuste linear dos dados experimentais, faz-se possível calcular a energia de Urbach, como ilustrado na figura 8.

A energia de Urbach está relacionada com o grau de desordem estrutural na estrutura cristalina. A adição

de cátions dopantes, como o Er^{3+} e o Cr^{3+} , à matriz do ZnO provoca distorções estruturais que resultam em desordem.²⁵ Como pode ser visto ao decorrer desse estudo, a partir de análises feitas por DRX, Raman e UV-Vis, a inserção de íons à rede provocou maior grau de desordem, variando os parâmetros estruturais e ópticos, evidenciando a presença de defeitos sendo gerados e suavizados.

Figura 8 – Energia de Urbach calculada para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22, ZEC25 E ZEC27



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nas amostras analisadas, observa-se que, em comparação ao ZEC00, os demais materiais apresentaram um aumento na energia de Urbach à medida que a concentração de íons Cr foi incrementada na rede cristalina, indicando um aumento na desordem estrutural. Notavelmente, a amostra ZEC25 apresentou um valor de $E_u = 64,221$ meV, inferior ao observado para a amostra ZEC22 ($E_u = 72,149$ meV), o que sugere uma acomodação mais eficiente dos íons dopantes na matriz, resultando em

menor densidade de defeitos e desordem. Por outro lado, a amostra ZEC27 apresentou um novo aumento na energia, atingindo $E_u = 99,937$ meV, indicando intensificação da desordem estrutural em níveis mais elevados de dopagem.

Morfologia

A figura 9 apresenta as microscopias eletrônicas obtidas para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22, ZEC25 e ZEC27 e ao lado de cada imagem é possível encontrar o espectro de energia dispersiva (EDS) correspondendo a cada amostras. A partir do controle do controle do pH, método de síntese, tempo e temperatura de secagem, temperatura de calcinação e concentração de dopantes, podemos obter diferentes morfologias para o ZnO.^{2,17,26,27}

A amostra ZEC00 (figura 9a) demonstrou aglomerados esféricos com bastões hexagonais. Essa variedade de geometrias em uma mesma microestrutura pode estar atrelado ao método de síntese e à temperatura de calcinação, aparentando uma transformação microestrutural incompleta.²⁷

As amostras ZEC21, ZEC22 e ZEC25 (figura 9b, 9c e 9d, respectivamente) mostraram formato irregular, com o surgimento gradativo de agulhas conforme aumenta-se a dopagem de cromo na rede, enquanto o ZEC27 (figura 9e) apresenta aglomerados maiores com formatos esféricos.

O mapeamento EDS ao lado das microscopias mostra que os elementos Zn e O foram encontrados para a amostra pura, enquanto que as dopadas demonstraram a inclusão de Er e Cr, os quais tornam-se mais evidentes à medida que o percentual de Cr^{3+} é adicionado à rede.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O composto $Zr_{1-x-y}Er_xCr_yO$, com estrutura wurtzita, foi sintetizado com

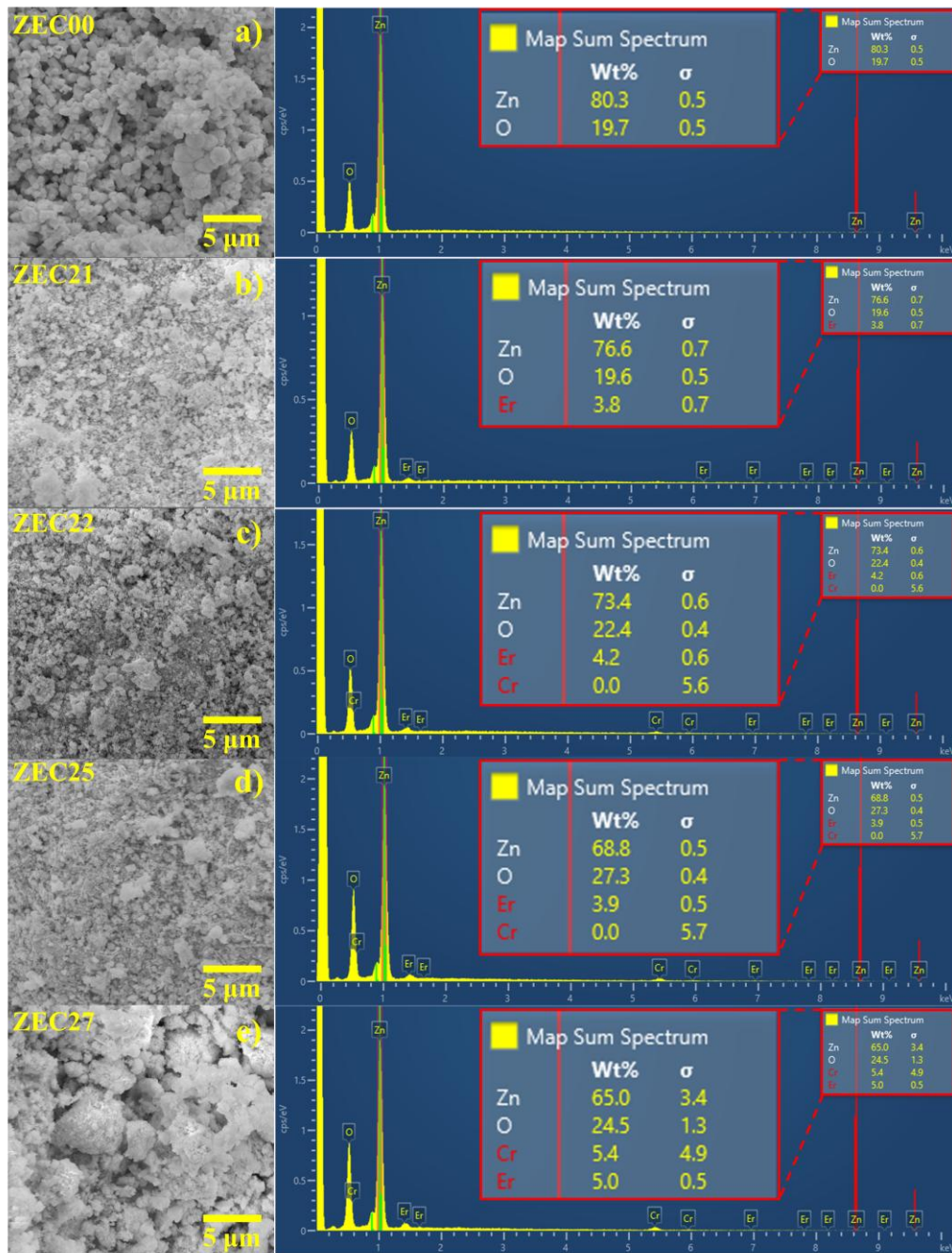
sucesso por meio do método de coprecipitação para os percentuais desejados de dopantes. As fases secundárias dos cátions dopantes não foram identificadas, sugerindo que as concentrações utilizadas não excederam o limite de solubilidade na rede do ZnO. A substituição de íons de Zn^{2+} por Er^{3+} e Cr^{3+} modificaram os parâmetros estruturais, influenciando diferentes parâmetros, como tamanho de cristalito, distorção de rede, parâmetros de rede e posição dos planos cristalográficos.

O espectro vibracional mostrou que com o acréscimo de Cr na rede cristalina intensificou o surgimento dos modos vibracionais $A_1(TO)$ e $E_2^{Alto} - E_2^{Baixo}$, enquanto a região de defeitos localizada entre 500 e 700 cm^{-1} foi suavizada. Em comparação com o estudo previamente feito sem tratamento térmico, as amostras demonstraram menor intensidade do modo E_2^{Alto} , indicando menor densidade de vacâncias de oxigênio. Transições eletrônicas provenientes do Er emergem no espectro de refletância difusa do ZnO, evidenciando sua incorporação à rede. Pode-se constatar diminuição da banda de condução em comparação entre ambos os trabalhos, enquanto que a energia de Urbach aumentou em todas as amostras, sugerindo maior grau de desordem estrutural proveniente da dopagem.

Com relação à morfologia, observou-se aglomerados irregulares com agulhas emergentes conforme o percentual de cromo é elevado

As modificações estruturais e ópticas foram compatíveis com dados relatados na literatura, denotando potencial para aplicações do material aplicado à sistemas piezoelétricos, processos fotocatalíticos, compósitos com matriz polimérica de ação antimicrobiana e à massas de engobe, coberturas cerâmicas e fritas.

Figura 9 – Microscopia e espectro de energia dispersiva para cada amostras



Fonte: elaborado pelo próprio autor

REFERÊNCIAS

1 MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü, **Zinc Oxid:** Fundamentals, Materials and Device Technology. 1. ed. British: Wiley-VCH, 2009, cap 1. ISBN: 978-3-527-40813-9.

2 SHARNA, P. *et al.* 92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community since the 1930s- An overview.

Sensors International, [s.l.], v. 3, 2022. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.sintl.2022.100182>

. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666351122000274>. Acesso em: 21 maio 2025.

3 KLINGSHIRN, C. F. *et al.* **Zinco Oxid:** From Fundamental Properties Towards

Novel Applications. 1. ed. Berlin: Springer, 2010, cap 1. ISBN 978-3-642-10576-0.

4 MARADPOOR, H. *et al.* An overview of recent progress in dental applications of zinc oxide nanoparticles. **RSC Advances**, [s.l.], v. 11, n. 34, p. 21189-21206, 9 jun. 2021. DOI:

<https://doi.org/10.1039/d0ra10789a>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/org/science/article/pii/S2046206921007774>. Acesso em: 21 maio 2025.

5 YU, Z.; HU J.; MENG, H. A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel. **Frontiers in Materials**, [s.l.], v. 7, n. 74, p. 1-19, 15 abr. 2020. DOI:

<https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00074>.

Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2020.00074/full>.

Acesso em: 16 maio 2025.

6 HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass Ceramic Technology.** 1 ed. Ohio: The American Ceramic Society, 2002, cap 2. ISBN: 1-57498-107-2.

7 FRANÇA, R. *et al.* Effect of Cr cations addition on the structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of Er-doped ZnO structures. **Materials Today Communications**, [s.l.], v. 37, 27 out. 2023. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107419>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492823021104>. Acesso em: 21 maio 2025.

8 FRANÇA, R. *et al.* Photoresponsive Activity of the Zn_{0.94}Er_{0.02}Cr_{0.04}O Compound with Hemisphere-like Structure Obtained by Co-Precipitation. **Materials**, Sabileia, v. 16, 2023. DOI:

<https://doi.org/10.3390/ma16041446>.

Disponível em:

<https://www.mdpi.com/1996-1944/16/4/1446>. Acesso em: 21 mai 2025.

9 MENG, A. *et al.* Cr-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Adsorption Property, and Recyclability. **ASC Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 7, n. 49, p. 27449-27457, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b09366>.

Disponível: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b09366>. Acesso em: 21 maio 2025.

10 LINS, A. *et al.* Facile Synthesis of Ni-Doped ZnO Nanoparticles Using Cashew Gum: Investigation of the Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. **Molecules**, Basileira, v. 28, n. 23, p. 1-22, 25 nov. 2023. DOI:

[10.3390/molecules28237772](https://doi.org/10.3390/molecules28237772). Disponível em:

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10708073/>. Acesso em: 21 maio 2025.

11 SHANNON, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, Wilmington, v. 32, n. 5, p. 751-767, set. 1976. DOI:

<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0567739476001551?msocid=26107c3f77dc6c2c289869f076f06da8>. Acesso em: 21 maio 2025.

12 PENÃ-GARCIA, R. R. *et al.* Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. **Optical Material**, [s.l.], v. 98, dez. 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109427>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719306470>. Acesso em: 21 maio 2025.

13 MARTINS, E. *et al.* Influence of Al cations insertion on the structural,

morphological, optical properties, and methyl orange photocatalytic removal of Pr-doped ZnO system. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 318, 1 mai. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129300>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058424004255>. Acesso em: 21 maio 2025.

14 SINGH, S. *et al.* Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 40, n. 20, p. 6312-6327, 5 out. 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S15>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/40/20/S15#references>. Acesso em: 21 maio 2025.

15 AKHTAR, J. *et al.* Improved photocatalytic performance of Gd and Nd co-doped ZnO nanorods for the degradation of methylene blue. **Ceramics International**, [s.l.], v. 46, p. 11955-11961, 1 jun. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.234>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220302546>. Acesso em: 21 maio 2025.

16 HANNACHI, E. *et al.* Synthesis, characterization, and evaluation of the photocatalytic properties of zinc oxide co-doped with lanthanides elements. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.], v. 170, nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2022.110910>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369722003353#preview-section-references>. Acesso: 21 maio 2025.

17 SOARES, A. S. *et al.* The role of pH on the vibrational, optical and electronic properties of the Zn_{1-x}Fe_xO compound

synthesized via sol gel method. **Solid States Sciences**, [s.l.] v. 128, jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106880>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255822000759>. Acesso em: 21 maio 2025.

18 CUSCÓ, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physics Review B**, [s.l.], v. 75, n. 16, p. 1-11, 6 abr. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.75.165202>. Acesso em: 21 maio 2025.

19 ŠĆEPANOVIĆ, M. *et al.* Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 41, n. 9, p. 914-921, 18 nov. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.2546>. Acesso em: 21 maio 2025.

20 JAYACHANDRAIAH, C.; KRISHNAIAH, G. Erbium induced raman studies and dielectric properties of Er-doped ZnO nanoparticles. **Advanced Materials Letters**, [s.l.], v. 6, n. 8, p. 743-748, ago. 2015. DOI: https://www.researchgate.net/publication/282682046_Erbium_Induced_Raman_Studies_And_Dielectric_Properties_Of_Er-Doped_ZnO_Nanoparticles. Acesso em: 21 maio 2025.

21 JI, S. *et al.* Synthesis of Rare Earth Ions-Doped ZnO Nanostructures with Efficient Host-Guest Energy Transfer. **The Journal of Physical Chemistry C**, Hefei, v. 113, n. 37, p. 16439-16444, 18 ago. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp906501n>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp906501n>. Acesso em 17 maio 2025.

22 FABBIYOLA, S. *et al.* Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanostructures synthesised by co-precipitation method. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 1, p. 1588-1596, jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.110>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884215018180>. Acesso em: 21 maio 2025.

23 HE, R.; HOKING, R. K.; TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Material Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 132, n. 2-3, p. 1035-1040, 15 fev. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.061>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058411010893>. Acesso em 21 maio 2025.

24 HE, R. *et al.* Physical structure and optical properties of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation. **Journal of Nanoparticle Research**, [s.l.], v. 15, n. 2030, p. 1-8, 6 out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2030-6>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-013-2030-6#citeas>. Acesso em 17 maio 2025.

25 COSTA-SILVA, M. *et al.* Photocatalytic, structural and optical properties of Ce-Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures. **Material Chemistry and Physics**, [s.l.] v. 292, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126814>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422011208#:~:text=In%20this%20work%2C%20we%20present%20a%20study%20on,self-assembled%20structures%20synthesized%](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422011208#:~:text=In%20this%20work%2C%20we%20present%20a%20study%20on,self-assembled%20structures%20synthesized%20by%20the%20sol%20gel%20process)

[20by%20the%20sol%20gel%20process](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422011208#:~:text=In%20this%20work%2C%20we%20present%20a%20study%20on,self-assembled%20structures%20synthesized%20by%20the%20sol%20gel%20process).

Acesso em: 21 maio 2025.

26 TRUND, D. Q. *et al.* Synthesis, structural and optical properties of ZnS/ZnO heterostructure-alloy hexagonal micropylamids. **Optical Materials**, [s.l.], v. 125, p. 112077, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112077>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346722001112>. Acesso em: 21 maio 2025.

27 SANGEETHA, A. *et al.* Correlation between calcination temperature and optical parameter of zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s.l.], v. 91, [S.I.], p. 261-272, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05000-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-019-05000-8>. Acesso em: 17 maio 2025.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que sempre me iluminou e me protegeu nessa trajetória; aos meus pais por todo o apoio e incentivo; à minha noiva por estar ao meu lado em momentos de dificuldade e desânimo; aos meus amigos e colegas pelos momentos de descontração e pela ajuda nos estudos; aos docentes da universidade que sempre estiveram dispostos a orientar e ajudar e ao meu orientador por ser um exemplo a ser seguido de professor e cientista.