UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE FÍSICA - IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

Adenilson França dos Santos

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS DE FERRO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS, MAGNÉTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO

Maceió
2024

Adenilson França dos Santos

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS DE FERRO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS, MAGNÉTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO

Defesa de dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Anielle Christine Almeida Silva
Coorientador: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

Maceió
2024

Catalogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237e Santos, Adenilson França dos.
Efeito da incorporação de íons de ferro nas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e fotocatalíticas de nanocristais de óxido de zinco / Adenilson França dos Santos. – 2024.
63 f. : il. color.

Orientadora: Anielle Christine Almeida Silva.
Co-orientador: Nelson Orlando Moreno Salazar.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 56-63.

1. Nanopartículas. 2. Óxido de zinco. 3. Semicondutores - Dopagem. 4. Semicondutores magnéticos diluídos. 5. Nanocompósitos. 5. Óxido de zinco dopado com Fe/Fe2O3. I. Título.

CDU: 53

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas simples coisas, por me carregar em seus braços quando me senti sozinho, por colocar pessoas incríveis em minha vida, por ter me concedido a capacidade de sonhar e a força para lutar.

Aos meus pais, Denilza e Antônio, saibam que essa conquista é nossa e que sem vocês nada disso seria possível, vocês que sempre acreditaram em mim e nunca mediram esforços para me ajudar sempre que precisei. Eu amo vocês.

Aos meus irmãos caçulas, Adeilson e José Miguel, vocês são o motivo de tudo isso. Saibam que o seu irmão ama muito vocês e quero que contém comigo durante toda a vida. Um dia será a vez de vocês, estarei ansioso por isso.

A minha companheira, Emannuela, que ficou ao meu lado nos dias bons e nos dias difíceis. Quando pensei que não iria conseguir, ao tempo que me afundava em ansiedade e pensamentos destrutivos, com seu amor, sempre me acolheu e me ajudou a enxergar a realidade. Obrigado, meu amor. Eu te amo.

A Profª. Drª. Anielle Christine de Almeida Silva, pela orientação e conhecimentos repassados, indispensáveis para minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar, pela coorientação e conhecimentos repassados durante todos esses anos.

A banca avaliadora pela disponibilidade e contribuição nas correções, Dr. Jeferson Marques Santos, Profª. Drª. Maria Socorro Seixas Pereira e Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho.

Aos meus amigos de graduação, Rosalvo, Andre, Emerson e Gean, pelo apoio de sempre e por todos os momentos compartilhados durante essa longa jornada que é a vida. Vocês sempre terão um lugar especial em meu coração.

Aos amigos que a vida me deu durante esses anos, Matheus Santana, Gabriel, Janaína e Carol, vocês são muito especiais para mim. Obrigado por sempre estarem disponíveis para ouvir minhas alegrias e frustrações durante todos esses anos.

As amizades que fiz em Maceió, especialmente ao Denisson e ao Flávio pelo companheirismo e suporte nos estudos. Ao Messias, pela constante ajuda e amizade. Ao Matheus Oliveira e ao Yure, pela parceria. E à Catharina, por ser uma fonte de inspiração e um exemplo de força.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais Estratégicos (LME), grupo de pesquisa do qual faço parte. Agradeço especialmente à Amanda e à Adriana pelo suporte fornecido.

Ao Instituto de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas.

Aos órgãos financiadores CNPq, CAPES, FAPEAL e à UFAL pelo apoio financeiro.

Muito obrigado!

– Quando as nuvens escuras aparecem...
...continue seguindo em frente.
– A tempestade vai passar.
O menino, a Toupeira, a Raposa e o Cavalo, Charlie Mackesy

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados nanocristais de óxido de zinco (ZnO) puros e com diferentes concentrações de ferro (Fe) utilizando um método de síntese controlada para investigar a influência da incorporação/saturação dos íons de ferro nas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e fotocatalíticas do ZnO. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios-X (DRX), revelando a formação de uma estrutura cristalina hexagonal wurtzita em todas as amostras, com alteração nos parâmetros de rede em função do aumento da concentração de ferro, confirmando a incorporação dos íons de Fe na rede do cristal de ZnO. Além disso, em concentrações iguais e acima de 1,0%, ocorreu a formação de nanocristais de óxido de ferro, formando um nanocompósito. A análise morfológica, realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), confirmou a incorporação de ions de Ferro na estrutura do ZnO favorecendo o crescimento no comprimento dos bastões de ZnO. As propriedades magnéticas foram avaliadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM), onde foi observada a transição de comportamento diamagnético, típico do ZnO puro, para um comportamento ferromagnético em amostras dopadas com ferro, especialmente em concentrações mais elevadas. Além disso, as propriedades fotocatalíticas dos nanocristais foram testadas na degradação de corantes orgânicos sob irradiação de luz ultravioleta (UV). Os resultados indicaram que nesta metodologia a dopagem com ferro piorou a eficiência fotocatalítica do ZnO. Este estudo evidencia a importância da investigação do efeito da concentração de ferro na modificação e aprimoramento das propriedades de nanocristais de ZnO, mostrando seu potencial para aplicações em dispositivos de spintrônica e magnéticos. Os resultados apresentados fornecem uma base sólida para futuras pesquisas sobre a otimização das propriedades funcionais de nanocristais de ZnO com ferro, demonstrando a faixa em que ocorre apenas dopagem e outra que favorece a formação do nanocompósito contendo oxido de ferro.

Palavras-chave: Nanocristais, ZnO; Dopagem; SMD; Nanocompósito; ZnO dopado com Fe/Fe_2O_3

ABSTRACT

In this work, pure zinc oxide (ZnO) nanocrystals and those with varying concentrations of iron (Fe) were synthesized using a controlled synthesis method to investigate the influence of iron ion incorporation/saturation on the structural, morphological, magnetic, and photocatalytic properties of ZnO. Structural characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), revealing the formation of a hexagonal wurtzite crystal structure in all samples, with alterations in lattice parameters corresponding to increased iron concentrations, confirming the incorporation of Fe ions into the ZnO crystal lattice. Moreover, at concentrations above 1.0%, the formation of iron oxide nanocrystals was observed, resulting in the creation of a nanocomposite. Morphological analysis, performed using scanning electron microscopy (SEM), confirmed that the incorporation of iron ions into the ZnO structure promotes an increase in the length of ZnO rods. Magnetic properties were evaluated through vibrating sample magnetometry (VSM), where a transition from diamagnetic behavior, typical of pure ZnO, to ferromagnetic behavior was observed in iron-doped samples, especially at higher concentrations. Furthermore, the photocatalytic properties of the nanocrystals were tested in the degradation of organic dyes under ultraviolet (UV) light irradiation. The results indicated that, in this methodology, iron doping diminished the photocatalytic efficiency of ZnO. This study underscores the importance of investigating the effect of iron concentration for the modification and enhancement of ZnO nanocrystal properties, highlighting their potential for applications in spintronic and magnetic devices. The results presented provide a solid foundation for future research on the optimization of the functional properties of Fe-doped ZnO nanocrystals, demonstrating the concentration range in which only doping occurs and the range that favors the formation of a nanocomposite containing iron oxide.

Keywords: Nanocrystals, ZnO; Doping; DMS; Nanocomposite; Fe doped ZnO /Fe_2O_3

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Áreas de aplicação do ZnO. 15
Figura 2 - Estrutura cristalina wurtzita do ZnO. 19
Figura 3 - Dopagem intersticial e dopagem substitucional. 21
Figura 4 - (a) Diferentes respostas magnéticas de diferentes tipos de materiais. (b) Curva de histerese para materiais que apresentam magnetização permanente. 24
Figura 5 - Ilustração do experimento de degradação fotocatalítica: (1) Fonte de radiação; (2) Solução composta por azul de metileno, água milli-Q e nanopartículas; (3) Agitador magnético. 31
Figura 6 – (a) Padrão de difração de raios-X para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5. (b) Estrutura de ZnO criada com o padrão ICSD-65119 por meio do software livre VESTA. 33
Figura 7 - Gráficos W-H para as amostras de ZnO:xFe onde (a) x = 0,0; (b) x = 0,05 e (c) x = 0,5. 35
Figura 8 - Comparação de tamanhos obtidos via método de Scherrer e Williamson-hall em função da concentração. 37
Figura 9 - Microscopias eletrônicas de varredura e resultados de EDS das amostras de ZnO:xFe com (a) x = 0,0 e (b) x = 0,05. 38
Figura 10 - M-H das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5. 39
Figura 11 - Padrão de difração de raios-X para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0. 42
Figura 12 - Gráficos de Williamson-Hall para amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0. 45
Figura 13 - (a) Tamanho de cristalito por Rietveld, Williamson-Hall e Scherrer em função da concentração. (b) Tamanho de cristalito e microdeformação por Rietveld em função da concentração. (c) Distância de ligação e fator de empacotamento em função da concentração. 46
Figura 14 - Microscopias eletrônicas de varredura, resultados de EDS e histogramas de distribuição de tamanho do diâmetro das amostras de ZnO:xFe com (a) x = 0,0 (b) x = 1,0 (c) x = 5,0 (d) x = 11,0. 48
Figura 15 - M-H das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0; e 11,0. 50

Figura 16 - Taxa de degradação do azul de metileno dos nanocompositos de ZnO:xFe com x = 0,05; 0,5; 1,0; 5,0; e 11,0. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos envolvendo ZnO dopados com metais de transição. 22
Tabela 2 - Cristalinidade, tamanho médio de cristalito (D), microdeformçaõ (ε) e densidade de deslocamento (δ) das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5. 36
Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0, 1,0, 5,0 e 11,0. 43
Tabela 4 - Cristalinidade e parâmetros obtidos via Scherrer para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5. 44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 OBJETIVOS 17

2.1 Geral 17

2.2 Específicos 17

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 18

3.1 Óxido de Zinco (ZnO) 18

3.2 Dopagem em Materiais 20

3.2.1 ZnO dopado com metais de transição 21

3.3 Magnetização em Materiais 23

3.3.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) 25

3.3.2 Medindo a magnetização de nanomateriais 26

3.4 Técnicas de Análise de Propriedades Estruturais 26

3.4.1 Método de Scherrer e Williamson-Hall 26

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 29

4.1 Síntese dos Nanocristais de ZnO Puros e Dopados 29

4.2 Técnicas de Caracterização 29

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 29

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX) 29

4.2.3 Medidas de Magnetização (VSM) 30

4.2.4 Medidas de fotocatalíse 30

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 32

5.1 O Efeito da Dopagem de Íons de Ferro em Nanocristais de ZnO 32

5.1.1 Propriedades estruturais 32

5.1.2 Propriedades morfológicas 37

5.1.3 Propriedades magnéticas 39

5.2 Efeito do Sinergismo de Nanocristais de ZnO Dopado com Ferro/Óxido de Ferro 41

5.2.1 Propriedades estruturais 41

5.2.2 Propriedades morfológicas 47

5.2.3 Propriedades magnéticas 49

5.3 Propriedades Fotocatalíticas 51

6 CONCLUSÕES 54

PERSPECTIVAS FUTURAS 55

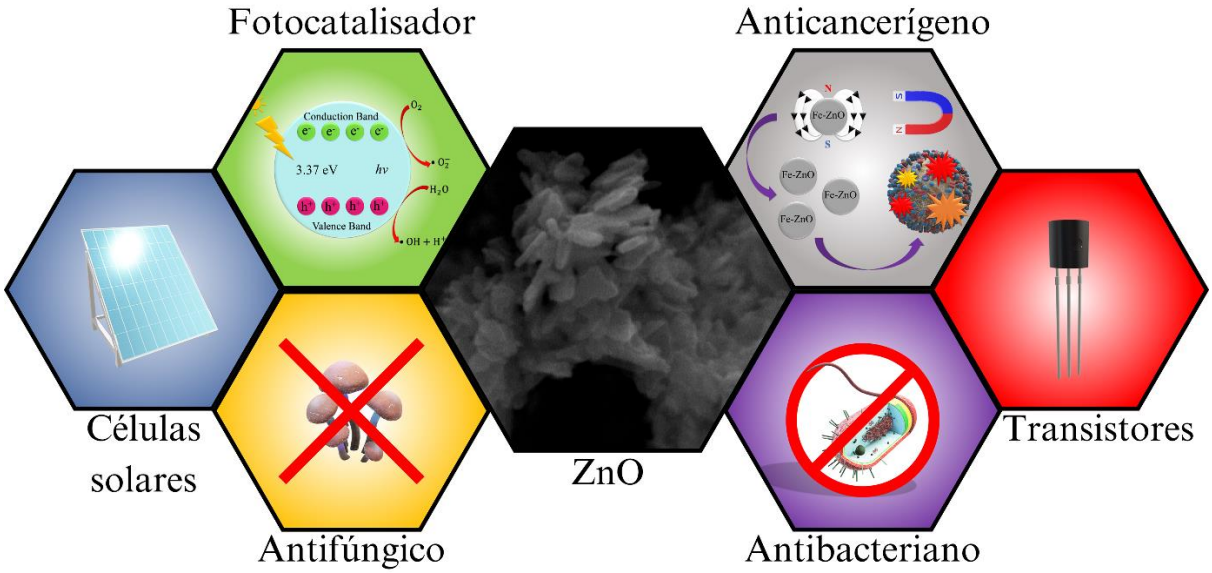
REFERÊNCIAS 56

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se observado um crescente interesse no desenvolvimento de pesquisas focadas em óxidos metálicos, com especial ênfase no óxido de zinco (ZnO). Esse material tem se destacado pela sua vasta gama de aplicações, sendo considerado de grande relevância tecnológica (BHARAT et al., 2019; GHADERI et al., 2023; LIU et al., 2024). Suas propriedades físicas e químicas, têm possibilitado avanços significativos em diversas áreas, tais como dispositivos acústicos, fotocatálise, dispositivos piezoelétricos, medicamentos, transistores, produtos de borracha, diodos emissores de luz, células solares, detectores/fotodetectores UV, embalagens de alimentos, sensores químicos, biossensores e como agente antibacteriano e antifúngico (KHAN et al., 2023; SILVA et al., 2021a; SILVA et al., 2021b).

As nanopartículas de ZnO podem ser utilizadas como carreadores de fármacos ou como materiais fotocatalíticos operando na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). Além disso, essas nanopartículas têm contribuído significativamente na recuperação de solos contaminados (ALVIN et al., 2024; DO VALLE et al., 2021; JUNG et al., 2018; VALLE et al., 2021). Outro aspecto relevante é o seu potencial eficaz como inibidor de vírus, incluindo influenza, herpes simplex, rinovírus e coronavírus (ABBASI et al., 2023; GHAFFARI et al., 2019; READ et al., 2019; TAVAKOLI et al., 2018). Essas aplicações são favorecidas pela baixa toxicidade do ZnO, sua efetividade em termos de custo, além de sua estabilidade química e óptica (XUE; ZOU, 2018). A Figura 1 apresenta algumas das aplicações em que os nanocompósitos de ZnO são utilizados.

Figura 1 - Áreas de aplicação do ZnO.



Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2024.

Em 1954, foi demonstrado pela primeira vez que o ZnO é um semicondutor do tipo n, o que ampliou sua versatilidade devido às suas propriedades intrínsecas, como um band gap de aproximadamente 3,37 eV, energia de ligação de éxcitons de 60 meV, alta velocidade de saturação, além de ser acessível, biocompatível e de baixo custo (HARRISON, 1954; KESHARI; GUPTA; SINGH, 2021; ROGUAI; DJELLOUL, 2021).

Para melhorar as propriedades existentes no ZnO ou atribuir novas características ao material, a dopagem com elementos metálicos tem sido uma abordagem amplamente explorada (SHARMA et al., 2022; SHENOY et al., 2022). Em particular, a incorporação de metais de transição (MT) como manganês (Mn), ferro (Fe), vanádio (V), cobalto (Co), níquel (Ni), cromo (Cr), entre outros, em nanocristais de ZnO é uma estratégia eficaz na engenharia de materiais, permitindo o ajuste e a otimização de suas propriedades (CAROFIGLIO et al., 2021; NARZARY et al., 2023; ROGUAI; DJELLOUL, 2021; SALEM; BOUSSAID; HAMIDA, 2023). Especificamente, a dopagem com MT pode induzir comportamento ferromagnético em temperatura ambiente, resultando em materiais conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (SMD), que combinam propriedades semicondutoras e magnéticas (XIA et al., 2011).

Os metais de transição, localizados no bloco d da tabela periódica, possuem configurações eletrônicas singulares que podem alterar substancialmente o desempenho de

semicondutores dopados (SILVA et al., 2021c). A dopagem com íons magnéticos viabiliza a geração de portadores polarizados por spin, permitindo a manipulação desses estados e ampliando as possibilidades de aplicação em áreas como computação quântica, spintrônica, dispositivos de armazenamento, além de potenciais usos médicos, como em sistemas de liberação controlada de fármacos e hipertermia magnética (CAROFIGLIO et al., 2021; GUPTA; HASSAN; BARICK, 2021; KHAN et al., 2023b; LIU et al., 2021a; RAJAN; KOMMANDUR, 2019). O Fe, sendo um metal de transição ferromagnético com uma temperatura de Curie (T_C) elevada, acima de 300 K, desempenha um papel fundamental na indução da fase ferromagnética no ZnO dopado (DIETL et al., 2000). Adicionalmente, os estados d parcialmente ocupados do Fe têm uma contribuição relevante para o ferromagnetismo à temperatura ambiente nas amostras de Fe/ZnO (SAIKIA; KUMAR; BORAH, 2020).

A proposta deste trabalho foi investigar o efeito da concentração de íons de ferro nas propriedades físicas de nanocristais de ZnO. Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: a seção de Fundamentos Teóricos abordará sobre os nanocristais de ZnO, o impacto da incorporação de íons nesses materiais, além de discutir a magnetização dos materiais e as técnicas utilizadas para a análise das propriedades estruturais. Na seção de Procedimentos Experimentais, serão abordadas as metodologias utilizadas para investigar as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e fotocatalíticas das amostras. A seção de Resultados e Discussões apresentará e analisará os dados obtidos, abordando como as propriedades das amostras foram afetadas. Finalmente, a Conclusão enfatizará que a concentração de íons de ferro nos nanocristais de ZnO tem um impacto significativo nas suas propriedades físicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar o efeito da concentração de íons de ferro nas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e fotocatalíticas dos nanocristais de ZnO.

2.2 Específicos

- Realizar a síntese de nanocristais de ZnO puro e com concentrações crescentes de íons de Ferro.
- Realizar medidas de difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), magnetômetria de amostra vibrante (VSM) e ensaios de fotocatálise.
- Analisar a morfologia e tamanho das nanopartículas a partir das micrografias eletrônicas de varredura.
- Analisar a estrutura cristalina, formação de subprodutos e parâmetros cristalográficos a partir dos difratogramas de raios-X e modelos físicos.
- Avaliar as propriedades magnéticas utilizando magnetômetro de amostra vibrante.
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas utilizando degradação de azul de metileno via UV-VIS.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO apresenta propriedades ainda mais promissoras quando suas partículas são reduzidas à escala nanométrica, o que amplia suas possibilidades de aplicação e o torna um material de grande interesse. A síntese do ZnO em nanopartículas pode ser realizada por uma variedade de técnicas, tais como co-precipitação, sol-gel, hidrotérmicos e de decomposição térmicas são as formas mais comuns. Além destas, técnicas como ultrassom, combustão assistida por micro-ondas e síntese química-termal em dois passos estão sendo utilizadas (ROTTE et al., 2023).

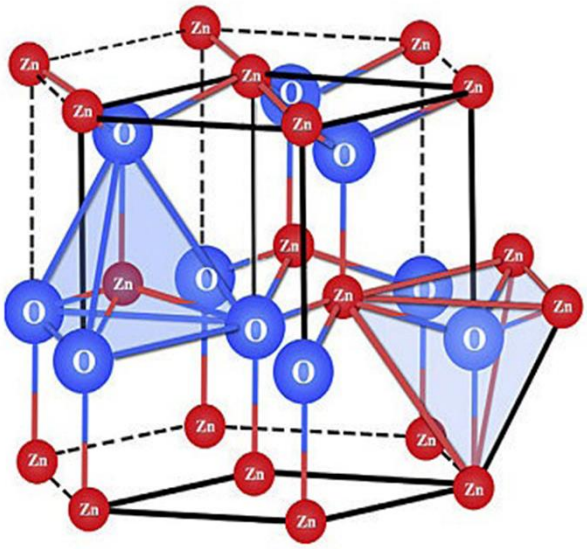
É bem conhecido que a morfologia de uma partícula ou nanopartícula pode estar diretamente relacionada com as propriedades físicas de um determinado material. No caso das nanopartículas de ZnO, a morfologia típica aparece na forma de bastões, conhecidos como nanobastões. Essa forma particular de nanopartícula é especialmente atraente devido às suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas, além da alta relação entre área de superfície e volume, bem como a disponibilidade em vários tamanhos (MISHRA; SATPATI, 2022).

No entanto, é possível sintetizar nanopartículas de ZnO com diversos tipos morfológicos para atender a uma determinada necessidade. Por exemplo, partículas com formato hexagonal demonstraram uma atividade fotocatalítica 5 vezes maior do que as partículas em formato de bastão quando expostas à degradação de laranja de metileno (LIN; HU; HU, 2020). Além disso, dependendo da finalidade de aplicação das nanopartículas de ZnO, pode ser necessário realizar ajustes em seu tamanho. Para isso, diversos processos são empregados para obter essas mudanças. Por exemplo, os processos de dopagem podem ser utilizados com o objetivo de reduzir ou aumentar o tamanho das nanopartículas, como descrito nos trabalhos de Xinmei Liu e colaboradores, onde foi observado que a dopagem de ferro (Fe) alterou o tamanho das nanoflores de ZnO (LIU et al., 2021b).

Adicionalmente, o óxido de zinco é um semicondutor que apresenta um bandgap direto bem definido, aproximadamente 3,37 eV em temperatura ambiente e uma grande energia de ligação de éxcitons (60 meV) (ROTTE et al., 2023) (MUHAMMAD; KIM, 2023). Esses fatores tornam o ZnO um bom candidato como material de laser devido na recombinação de éxciton em temperatura ambiente (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007). O ZnO pode ser encontrado comumente em uma estrutura cristalina do tipo hexagonal e grupo espacial $P6_3mc$ com parâmetros de rede a = b = 3,24 Å e c = 5,21 Å

(JEON; LINDBERG, 2023; MCCLUSKEY; JOKELA, 2009). A Figura 2 ilustra a distribuição dos átomos de zinco (Zn) e oxigênio (O) na estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO. Para construção da figura foi utilizado o padrão ICSD-65119 fornecido no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database*. A imagem foi construída por meio do software livre *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA).

Figura 2 - Estrutura cristalina wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptado de ADEGOKE et al., 2018.

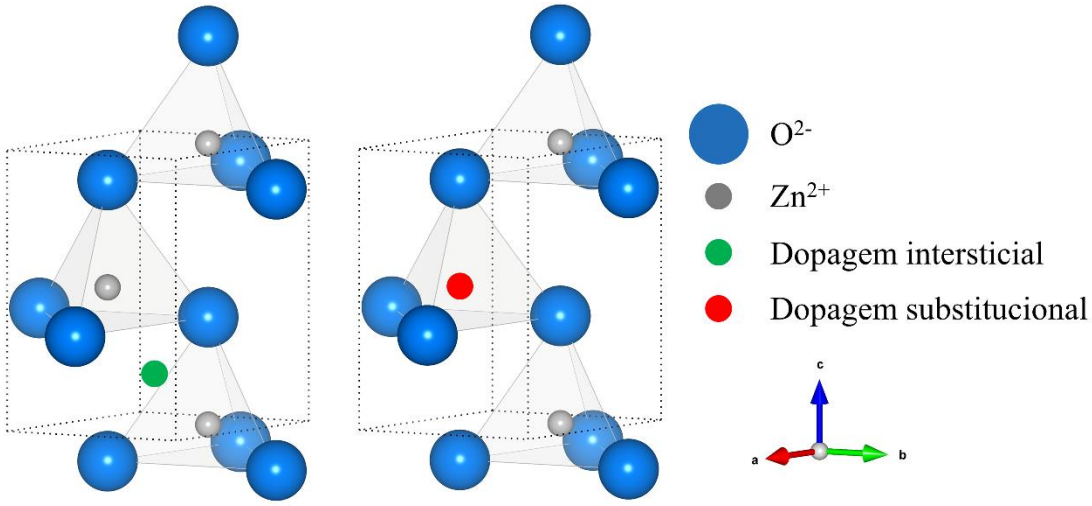
Devido à sua estrutura cristalina, o ZnO pertence a um sistema cristalino específico, por conta disso, apresenta planos cristalográficos bem definidos, descritos pelos índices de Miller (*hkl*). Entre os principais planos identificados na estrutura estão: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104), (203), (210), (211) e (214) (PRASAD; WALCK; ZABINSKI, 2000). Embora todos esses planos estejam presentes na composição estrutural cristalina do ZnO, alguns se destacam em termos de ocorrência. Um bom exemplo é o plano (101), que é considerado um dos planos característicos da estrutura, pois geralmente corresponde ao pico de difração mais intenso dentre o conjunto de picos de difração, uma abordagem que será discutida mais adiante.

3.2 Dopagem em Nanomateriais

Os materiais em nanoescala são classificados dessa forma por serem compostos por elementos básicos denominados nanopartículas, cujo tamanho varia entre 1-100 nm (BHARAT et al., 2019). A dopagem de um material ou nanomaterial refere-se à introdução controlada de impurezas, como íons ou átomos, em sua estrutura, com o objetivo de adicionar ou aprimorar propriedades físico-químicas, como elétricas, ópticas, magnéticas, biológicas e estruturais, ou até mesmo controlar a nanoescala de uma determinada nanoestrutura (SHARMA et al., 2022; SHENOY et al., 2022). Através da dopagem, é possível conferir às nanopartículas uma maior versatilidade em relação às aplicações. Dessa forma, as nanopartículas dopadas têm sido amplamente aplicadas em campos como medicina, biotecnologia, energia, ciências ambientais, entre outros (ADELEYE et al., 2018). Na prática, observa-se que a dissolução e a toxicidade das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe são significativamente reduzidas (ADELEYE et al., 2018).

A substituição dos íons ou átomos dopantes na rede do material pode resultar em grandes mudanças estruturais, como a geração de deformidades na rede e imperfeições. Por exemplo, a substituição de um íon de raio iônico menor do que os íons do hospedeiro resulta em uma contração da rede, enquanto a substituição de um íon com raio iônico maior ocasiona a expansão da rede (dopagem de íons homovalentes) (SHARMA et al., 2022). Além disso, a introdução desses elementos pode ocorrer nos espaços intersticiais da rede (dopagem de átomo intersticial), podendo gerar inclusive, impurezas (SHARMA et al., 2022). Tanto a dopagem por substituição (homovalentes) quanto a dopagem intersticial estão representadas na Figura 3. Para construção da Figura 3 foi utilizado o padrão ICSD-65119 fornecido no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A imagem foi construída por meio do software livre *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA).

Figura 3 - Dopagem intersticial e dopagem substitucional.



Fonte: AUTOR, 2024.

A dopagem do tipo n é aquela à qual é fornecido à rede hospedeira elétrons adicionais por meio dos dopantes, também chamados de doadores de carga. Por outro lado, a dopagem do tipo p é aquela responsável pela introdução de lacunas na rede cristalina do material (YAN; MA, 2022). No estudo dos semicondutores, a dopagem do tipo n é frequentemente utilizada para aumentar a condutividade de um determinado material. No caso do óxido de zinco, a dopagem do tipo n é geralmente realizada utilizando alumínio (Al), gálio (Ga) ou índio (In), o que proporciona condutividade elétrica adicional ao material (RISSI et al., 2021).

Normalmente, A quantidade de material dopante utilizado para dopar uma determinada rede hospedeira varia de acordo com a finalidade de aplicação e a composição específica do nanomaterial em questão. Em termos práticos, a proporção de 1 átomo de impurezas para 10.000 átomos em materiais semicondutores é considerada uma dopagem pesada (SHARMA et al., 2022). No entanto, em outros nanomateriais, essa proporção pode atingir até 50%. De maneira geral, não existe uma quantidade especificada para alcançar a dopagem de um nanomaterial (SHARMA et al., 2022).

3.2.1 ZnO dopado com metais de transição

Nos últimos anos, houve um aumento significativo na síntese de nanopartículas de ZnO dopadas com MT. Este fenômeno é motivado pela busca contínua por novos materiais com potencial em diversas aplicações, como as mencionadas anteriormente. Especificamente, as nanopartículas de ZnO dopadas com MT têm recebido grande atenção dos pesquisadores

devido à sua utilidade em diversas áreas da tecnologia. Isso é especialmente evidente no desenvolvimento de nanomateriais para aplicações em dispositivos spintrônicos, semicondutores magnéticos diluídos e sistemas fotocatalíticos (fotocatálise heterogênea) (LAGE et al., 2023). A Tabela 1 apresenta exemplos de estudos envolvendo amostras de ZnO dopadas com metais de transição, destacando os métodos de síntese utilizados e suas respectivas aplicações.

Tabela 1 - Estudos envolvendo ZnO dopados com metais de transição.

Dopante	Metodologia de síntese	Técnicas de caracterização	Aplicação	Referências
Co	Precipitação química. Filmes de PMMA/PEMA preparados usando um método de moldagem.	DRX, FTIR, DSC, TGA, TEM, medições de condutividade e dielétricas.	Dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica.	(RAJEH; RAGAB; ABUTALIB, 2020)
Cu	Síntese verde com precursores de zinco e cobre adicionada aos extratos (extratos de folhas de Synadium grantii).	DRX, TEM, FTIR, XPS e PL.	Remoção de poluentes orgânicos em águas residuais devido à sua atividade fotocatalítica superior.	(KARTHIK et al., 2022)
Ni	Pulverização catódica e deposição química (CBD) em substratos de vidro.	FE-SEM HR-TEM, EDX, DRX e PL.	Monitoramento ambiental e aplicações de segurança UV.	(CHU et al., 2020)
Mn	Síntese verde usando extrato de Withania como agente redutor.	UV-VIS, DRX, MEV e EDX.	Embalagens sustentáveis, tratamento de água e aplicações biomédicas para combater bactérias e poluentes orgânicos.	(HASAN et al., 2024)
Fe	Co-precipitação química.	DRX, MEV, FTIR, Raman, UV-VIS, resposta dielétrica e condutividade.	Dispositivos de armazenamento de alta energia.	(SAADI et al., 2020)

Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2024.

A introdução de Fe é preferida em relação a outros metais de transição para dopagem do ZnO devido às suas propriedades ferromagnéticas e sua elevada temperatura de Curie, acima de 300 K, o que permite o ferromagnetismo à temperatura ambiente, ampliando o leque de aplicações (DIETL et al., 2000). Além disso, os estados d parcialmente preenchidos do ferro facilitam a geração e manipulação de portadores de carga polarizados por spin, o que o

torna um dopante altamente eficiente para induzir a fase ferromagnética no ZnO. Outro fator vantajoso é a abundância do Fe na crosta terrestre, o que garante sua fácil aquisição e menor custo.

3.3 Magnetização em Materiais

A origem do magnetismo está relacionada ao movimento de partículas eletricamente carregadas, como os elétrons, seja pelo movimento orbital ao redor do núcleo ou pelo spin. O campo magnético aplicado externamente é denominado intensidade do campo magnético, representado por **H**. A magnitude do campo magnético gerado no interior do material, chamada indução magnética ou densidade de fluxo magnético, é descrita pela Eq. 1. Tanto **B** quanto **H** são vetores de campo, o que significa que possuem magnitude e direção espacial (WILLIAM JR, 2012).

$$\boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H} \tag{1}$$

Na Eq. 1, μ é a permeabilidade, que depende do material ao qual o campo está aplicado. Na ausência de matéria, deve-se considerar a permeabilidade do vácuo μ_0. Na presença de um campo **H**, os momentos magnéticos dentro do material magnético se alinham com o campo, podendo aumentar ainda mais o campo magnético interno, exceto nos materiais diamagnéticos. Essa contribuição é conhecida como magnetização do material, representada por **M**, como é mostrado na Eq. 2 (WILLIAM JR, 2012).

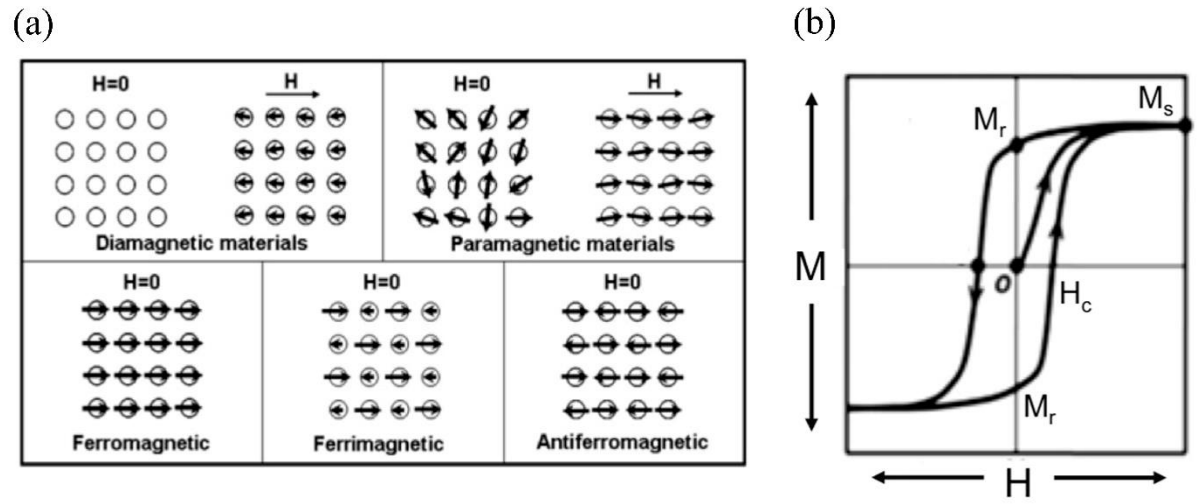
$$\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) \tag{2}$$

A maneira como o material magnético responde ao campo magnético externo aplicado determina sua classificação, que são denominadas como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos ou ainda antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos (CULLITY; GRAHAM, 2008; JEONG et al., 2007; KOLHATKAR et al., 2013). O comportamento magnético de cada um desses materiais é ilustrado na Figura 4a. Nesta figura, é possível perceber como os momentos magnéticos destes materiais respondem ao campo **H** aplicado.

Os materiais diamagnéticos são aqueles que não apresentam momento magnético quando intrínseco H = 0. No entanto, ao serem expostos a um campo magnético externo, eles apresentam uma fraca resposta magnética, sempre na direção oposta ao campo aplicado. Em contra partida, os materiais paramagnéticos são aqueles que possuem momentos magnéticos orientados de forma aleatória quando H = 0, que tendem a se alinhar ao campo externo quando este é aplicado. A magnetização nos paramagnéticos só persiste enquanto o campo externo estiver presente, devido a fraca interação entre os momentos magnéticos (JEONG et al., 2007).

Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos se alinham na mesma direção do campo magnético externo. Além disso, esses materiais mantêm a magnetização mesmo após a remoção do campo magnético **H**. Materiais ferrimagnéticos apresentam uma magnetização total resultante de momentos magnéticos de menor magnitude alinhados antiparalelamente a momentos de maior magnitude. Apesar do alinhamento antiparalelo, há uma magnetização líquida devido à diferença nas magnitudes. Por fim, nos materiais antiferromagnéticos, ao contrário dos ferrimagnéticos, os momentos magnéticos possuem a mesma magnitude e se cancelam mutuamente, resultando em uma magnetização líquida zero JEONG et al., 2007).

Figura 4 - (a) Diferentes respostas magnéticas de diferentes tipos de materiais. (b) Curva de histerese para materiais que apresentam magnetização permanente.



Fonte: Adaptado de JEONG et al., 2007 e FREY et al., 2009.

A Figura 4b ilustra o comportamento de um ciclo de histerese, que representa como a magnetização **M** de um material com magnetização espontânea responde a um campo externo

H aplicado. Inicialmente, o campo **H** é aplicado, nesse primeiro momento, os momentos magnéticos do material tendem a se alinhar com o campo, gerando uma magnetização no material que cresce à medida que a intensidade de **H** aumenta. Para um determinado valor de **H**, a magnetização permanece constante, esse ponto é conhecido como magnetização de saturação (M_s). Para continuar o ciclo de histerese, o campo **H** é reduzido para menores valores, em H = 0, o material continua magnetizado, esse ponto é chamado de magnetização remanente (M_r). Em seguida, o campo magnético é invertido, e à medida que a intensidade de **H** cresce no sentido oposto, há um ponto em que a magnetização **M** é anulada, embora **H** ainda seja diferente de zero, esse ponto é conhecido como campo coercitivo (H_c). Continuando o aumento de **H** no sentido oposto, a magnetização atinge novamente um ponto de saturação. O processo se repete ao diminuir **H** e inverter novamente o campo, completando o ciclo de histerese. (CHEN et al., 2017).

3.3.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

Semicondutores magnéticos diluídos são semicondutores em que uma fração considerável dos íons componentes é substituída por íons de metais de transição ou terras raras, levando a uma variedade de efeitos cooperativos. Em especial, o estado de magnetização altera as propriedades eletrônicas (e vice-versa) por meio da interação de troca de spin entre momentos magnéticos locais e portadores de carga (MUNEKATA et al., 1989). Essa interação causa uma modificação na mobilidade dos portadores de carga, resultando em mudanças nas características elétricas do material.

Um SMD é comumente obtido por dopagem de um semicondutor não magnético com elementos que fazem parte do grupo dos metais de transição por exemplo: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu (PAN et al., 2008). São obtidos semicondutores a partir dos elementos dos grupos III e V (GaAs e InAs) dopados com metais de transição (JUNGWIRTH et al., 2006; MACDONALD; SCHIFFER; SAMARTH, 2005; MUNEKATA et al., 1989; OHNO et al., 1996), com semicondutores a partir dos elementos dos grupos II–VI (CdTe) (VON MOLNÁR; READ, 2002) ou do grupo IV (Ge e Si) (PARK et al., 2002).

Entretanto, em geral, os SMD possuem uma baixa T_C, o que limita seu uso em aplicações práticas, spintrônicas (COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; DIETL et al., 2000). Mas, recentemente, os óxidos dopados com metais de transição demonstraram

grande potencial como SMD com elevadas T_C, em torno de 300 K (KHAN et al., 2021), aumentando o interesse no desenvolvimento de pesquisas nesta área.

3.3.2 Medindo a magnetização de nanomateriais

Dentre as técnicas mais utilizadas para caracterização magnética de um material e, em outras palavras, medir a sua magnetização, está o Magnetômetro de Amostra Vibrante, também conhecido como *Vibrating Sample Magnetometer* ou VSM, em siglas. O VSM possibilita a realização e caracterização magnética em materiais, inclusive, materiais nanoestruturados. Além disso, é uma técnica de alta sensibilidade magnética, o que possibilita que o usuário consiga extrair informações das propriedades magnéticas da amostra no que diz respeito ao seu volume magnético (SILVA, 2015).

O funcionamento do VSM ocorre da seguinte forma: primeiramente, a amostra, juntamente com o porta-amostra, é fixada em uma haste, esse sistema (porta amostra-amostra-haste) é anexado a um módulo que é encarregado de vibrar o sistema de forma perpendicular ao campo **H**. Quando o campo **H** é aplicado, os momentos magnéticos da amostra respondem ao campo **H**, gerando uma magnetização. A vibração da amostra magnetizada induz uma variação no fluxo de indução magnética **B**, consequentemente, uma voltagem em um conjunto de bobinas sensoras é detectada conforme é descrito pela Lei de Faraday (SILVA, 2015).

A voltagem induzida é diretamente proporcional ao momento magnético da amostra. A calibração do VSM é realizada através da comparação da voltagem induzida por uma amostra padrão com seu momento magnético conhecido, estabelecendo assim um fator de calibração.

3.4 Técnicas de Análise de Propriedades Estruturais

3.4.1 Método de Scherrer e Williamson-Hall

Para caracterizar os padrões estruturais de materiais, especialmente os cristalinos, são usados métodos tradicionalmente aceitos. Entre eles, a técnica de Scherrer é amplamente aplicada para determinar o tamanho dos cristalitos (D) (BRAIEK et al., 2015). Os cristalitos são pequenas regiões em um material sólido que apresentam um ordenamento simétrico em uma direção tridimensional específica. Na prática, os resultados da difração de raios-X são utilizados para essa análise. Em um difratograma de raios-X, os picos indicam áreas onde

ocorre interferência construtiva da radiação incidente, ou seja, regiões que obedecem à Lei de Bragg (Eq. 3). Na Eq. 3, n representa o número de ordem de difração (usualmente n = 1), λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre os planos e θ o ângulo de incidência.

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{3}$$

O alargamento dos picos de difração está associado tanto ao tamanho dos cristalitos quanto a deformações na rede, que podem surgir devido a deslocamentos na estrutura (YOGAMALAR et al., 2009). O método de Scherrer se baseia na ideia de que, quando o cristalito é muito pequeno, o pico de difração se alarga. Para melhorar a precisão da análise, introduz-se um fator de forma K, que é uma constante que depende da geometria do cristalito, de forma aproximativa, o valor geralmente adotado é de 0,94 que corresponde ao valor corresponde a forma esférica, usualmente utilizado quando se sabe a geometria do cristalito. Assim, o alargamento angular β, também conhecido como largura total à meia altura (FWHM), é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito D, como descrito pela Eq. 4.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D cos\theta} \tag{4}$$

No caso do método de Williamson-Hall, a microdeformação (ε) da rede também é levada em consideração (KHORSAND ZAK et al., 2011). Dessa forma, o alargamento dos picos de difração é atribuído a duas contribuições principais (Eq. 5): o alargamento devido ao tamanho dos cristalitos (conforme descrito pela Eq. 4) e a contribuição das microdeformações (Eq. 6) (BINDU; THOMAS, 2014).

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon \tag{5}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_\varepsilon}{4tan\theta} \tag{6}$$

Assim, o método de Williamson-Hall pode ser expresso conforme a Eq. 7. Esse método nos permite plotar uma reta de βcosθ (eixo y) por 4senθ (eixo x) nos resultados

obtidos por difração de raios-X (onde FWHM e θ são conhecidos). Para determinar os valores de D e de ε, basta ajustar uma reta aos pontos do gráfico. O intercepto da reta com o eixo y fornece o valor de Kλ/D.

$$\beta cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon sen\theta \quad (7)$$

Além disso, a densidade de deslocamento (δ), definida como o comprimento das linhas de discordância por unidade de volume do cristal, pode ser calculada usando a Eq. 8 (RAMESH et al., 2013).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (8)$$

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Síntese dos Nanocristais de ZnO Puros e Dopados

Nanopartículas de ZnO puro e em concentrações de ZnO:xFe (x = 0,05; 0,5; 1,0; 5,0 e 11,0 em % de Fe) foram sintetizadas no Laboratório de Materiais Estratégicos localizado no prédio de Microtecnologias do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. Toda a síntese foi realizada seguindo os protocolos detalhados por Silva et al., conforme descrito no documento BR10201800771. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich Company e apresentam pureza de aproximadamente 99%.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as análises de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10 localizado no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, operando sob uma tensão de 25 kV e à temperatura ambiente. O diâmetro médio das nanopartículas foi determinado utilizando o software livre Image Pro Plus. A análise dos dados e a construção dos histogramas foram feitas com o software Origin95. Para obter o valor médio do diâmetro dos nanobastões, foi aplicada a função Lognormal aos histogramas.

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X (XRD) foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, com radiação Cu-Kα (λ = 1,5406 Å), operando a um passo angular de 0,02º. O equipamento fica localizado no Laboratório de Novos Materiais, localizado no Campus de Itabaiana da Universidade Federal de Sergipe. Os resultados da difração XRD das amostras com x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0% foram refinados utilizando o método de análise de perfil de Rietveld com o conjunto de programas de acesso livre *General Structure Analysis System* (GSAS) com a interface EXPGUI. Com os parâmetros encontrados no refinamento, o parâmetro posicional (u), distância de ligação (L) e

o fator de empacotamento (*Atomic Packing Factor* ou APF) (KHERA; CHAND, 2019), foram calculados através das Eq. 9, 10 e 11 respectivamente.

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0{,}25 \tag{9}$$

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \tag{10}$$

$$APF = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{a}{c} \tag{11}$$

O método de Williamson-Hall foi aplicado para encontrar os valores de tamanho médio de cristalito, microdeformação da rede e densidade de deslocamento. O método de Scherrer também foi aplicado para encontrar o tamanho médio de cristalito.

4.2.3 Medidas de Magnetização (VSM)

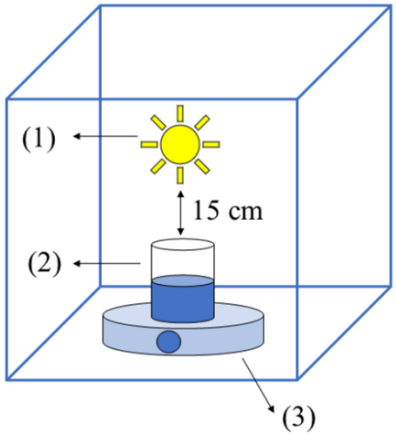
As medidas de magnetização foram conduzidas com um Magnetômetro de Amostra Vibrante da LakeShore, modelo 7407, operado à temperatura ambiente, em um intervalo de campo externo H entre -10 kOe a 10 kOe. Esses experimentos foram realizados pelo Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras (GNMS) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.4 Medidas de fotocatalíse

Para avaliar as propriedades fotocatalíticas das nanopartículas de ZnO:xFe com x = 0,05; 0,5; 1,0; 5,0 e 11,0% em Fe, foram utilizadas soluções com azul de metileno como composto alvo (1 ml de azul de metileno em 50 ml de água milli-Q). Inicialmente, a solução com água milli-Q e azul de metileno foi preparada. Em seguida, 8 mg da nanopartícula foi adicionada à solução e posteriormente inserida em uma caixa escura contendo uma fonte de radiação UV-VIS (inicialmente desligada) a uma distância de 15 cm da solução. Todo o procedimento foi realizado sob constante agitação magnética, como mostra a Figura 5. Com o auxílio de um espectrômetro de absorção, os resultados de absorbância foram obtidos. Todas

as medidas foram realizadas sob monitoramento do pico de intensidade 664 nm, relatado na literatura como pico característico de absorção do azul de metileno (SMAZNA et al., 2019).

Figura 5 - Ilustração do experimento de degradação fotocatalítica: (1) Fonte de radiação; (2) Solução composta por azul de metileno, água milli-Q e nanopartículas; (3) Agitador magnético.



Fonte: AUTOR, 2024.

A primeira medida de absorbância foi realizada após os primeiros 30 minutos. Em seguida, a fonte de radiação foi ligada, fornecendo a energia necessária para a formação de pares elétron-buraco, desencadeando as reações de oxidação e redução. As nanopartículas foram expostas à radiação por 5 horas em cada experimento. Durante esse período, sete alíquotas da substância foram coletadas para medir a absorbância: quatro a cada 30 minutos e as três últimas em intervalos de 1 hora. Esse procedimento possibilitou a avaliação da eficácia da degradação fotocatalítica do azul de metileno ao longo do tempo. O experimento foi realizado no Laboratório de Materiais Estratégicos localizado no prédio de Microtecnologias do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. A Eq. 12 foi utilizada para calcular a eficiência na degradação do azul de metileno.

$$\%\, Degradação = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \qquad (12)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

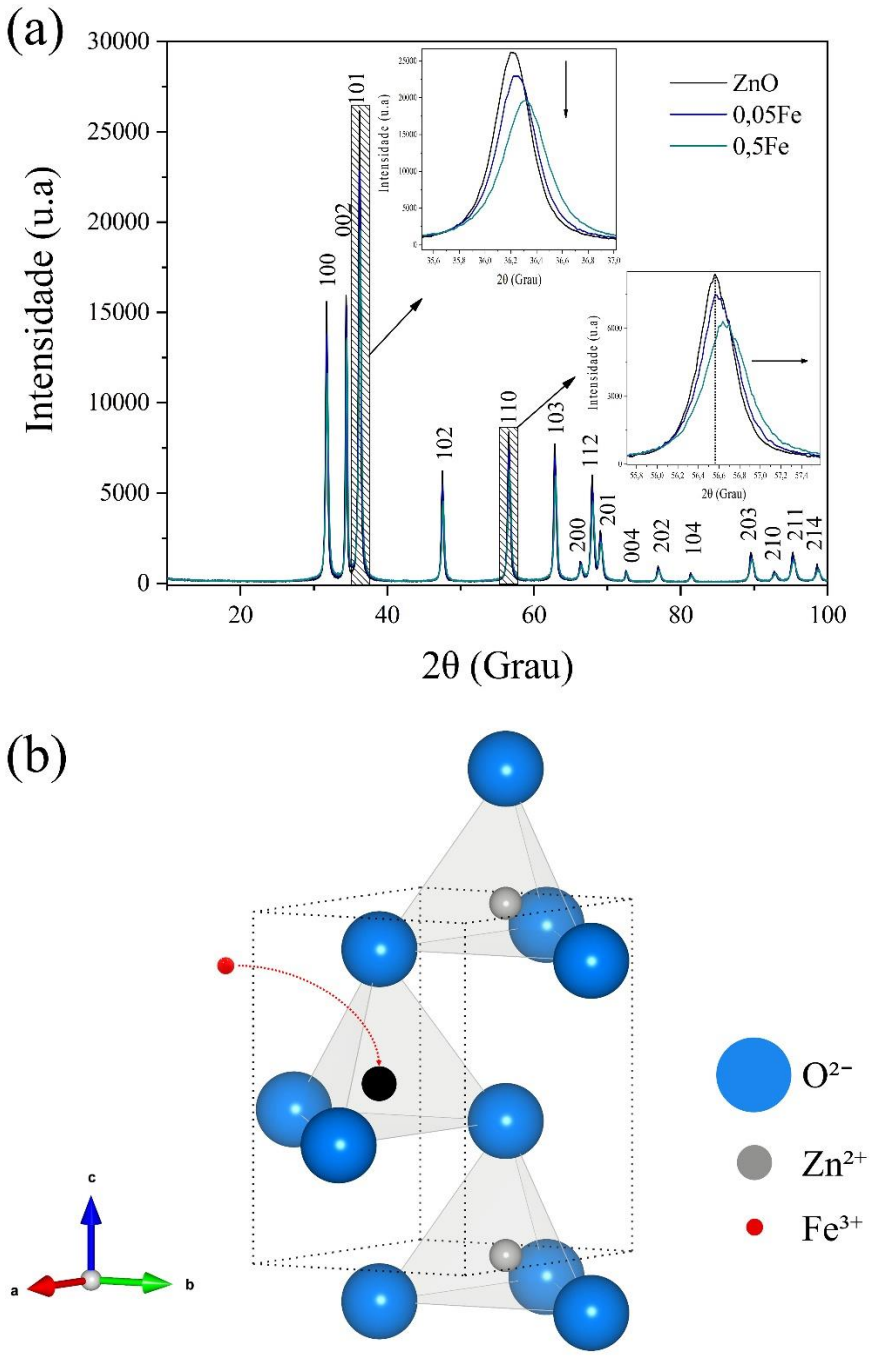
5.1 O Efeito da Dopagem de Íons de Ferro em Nanocristais de ZnO

Nestes resultados foram verificadas a ausência de fases adicionais, dando forte indícios que os íons de ferro foram incorporados totalmente nos nanocristais de ZnO, assim formando ZnO dopado com ferro. A seguir, será comentado os efeitos das concentrações abaixo de 1% nas propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas.

5.1.1 Propriedades estruturais

A Figura 6a mostra o padrão de difração das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5%. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 6a, relevam boa concordância entre os picos característicos das amostras de ZnO pura e com x = 0,05 e 0,5, com os planos característicos da fase cristalina da estrutura típica de óxido de zinco. No estudo de materiais semicondutores, é bem conhecido que o ZnO apresenta uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, e grupo espacial $P6_3mc$, com parâmetros de rede bem definidos como a = b = 3,24 Å e c = 5,21 Å (JEON; LINDBERG, 2023; MCCLUSKEY; JOKELA, 2009). Vale ressaltar que, não foram observados picos adicionais em nenhum dos difratogramas. Isso pode indicar que não houve a formação de fases secundárias durante a síntese das nanopartículas, ou que, se ocorreram impurezas, a concentração foi suficientemente baixa para não resultar em picos detectáveis pelo equipamento.

Figura 6 – (a) Padrão de difração de raios-X para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5. (b) Estrutura de ZnO criada com o padrão ICSD-65119 por meio do software livre VESTA.



Fonte: AUTOR, 2024.

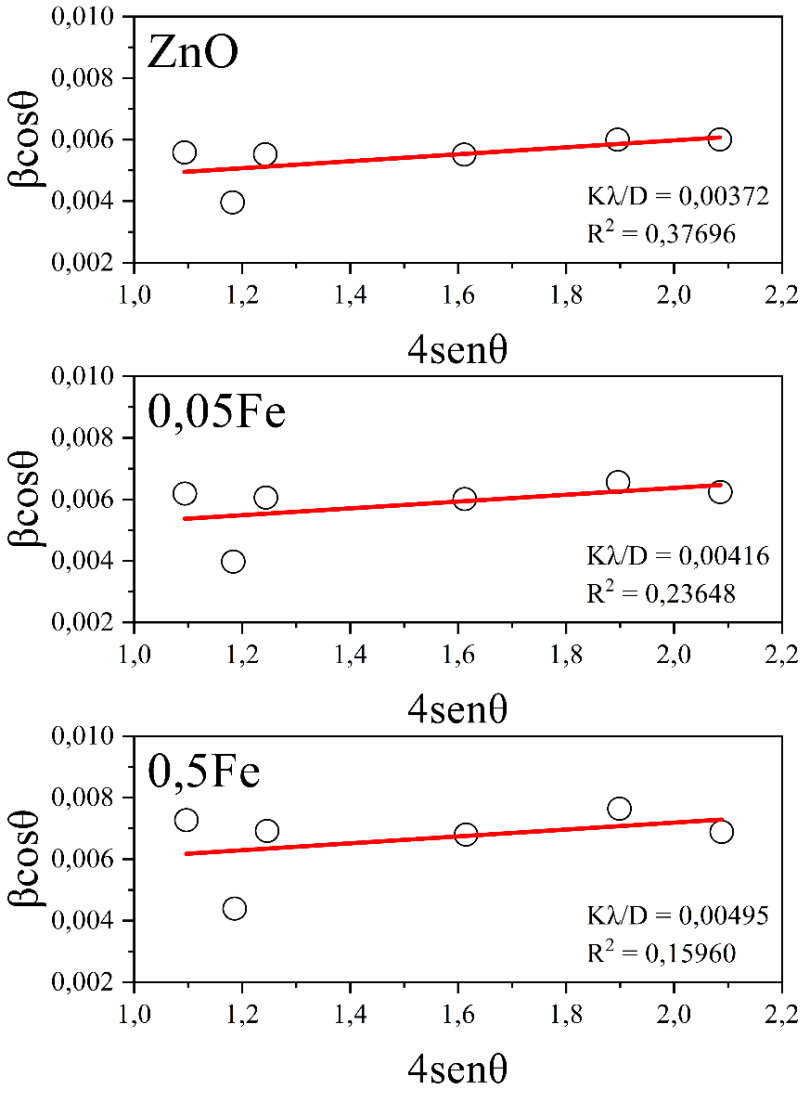
Analisando os difratogramas das amostras ilutradas na Figura 6a, dois fenômenos são facilmente observados. São eles, o deslocamento dos picos de difração para maiores valores do ângulo theta e a redução da intensidade dos picos, ambos associados a inserção dos íons de Fe na matriz hospedeira do ZnO. É conhecido da literatura que na coordenação quádrupla o

raio iônico do zinco (Zn^{2+}) é da ordem de aproximadamente 0,60 Å, por outro lado, o raio iônico do Fe^{2+} e do Fe^{3+}, na mesma configuração quádrupla, são de aproximadamente 0,63 Å e 0,49 Å, respectivamente (ARAGÓN et al., 2023). Como os íons de ferro podem existir tanto nos estados Fe^{2+} quanto no estado Fe^{3+} devido aos processos de oxidação, ambos podem substituir o Zn^{2+} durante o processo de síntese. A substituição de íons de Fe^{2+} por Zn^{2+} não provoca mudanças significativas na estrutura, pois o raio iônico de Fe^{2+} é muito semelhante ao de Zn^{2+}. Em contraste, quando íons de Fe^{3+} substituem os de Zn^{2+}, ocorrem deformações estruturais notáveis devido à diferença de tamanho entre os íons.

A deformação da rede também ocorre devido a diferença entre as cargas, no caso dos íons de Fe^{3+}, estes possuem carga maior que os íons O^{2-}, o que resulta na deformação da estrutura afim de compensar a carga (CHENG; MA, 2009). O aumento da concentração de ferro resulta em um aumento da população dos íons de Fe^{3+}, à medida que estes íons se agregam a matriz de ZnO, o grau de ordem estrutural tende a reduzir, devido a diferença dos raios iônicos do material dopante (Fe^{3+}) e do Zn^{2+}. À medida que o grau de desordem aumenta, a cristalinidade da fase de óxido de zinco tende a diminuir, o que resulta na diminuição da intensidade dos picos de difração (ARAGÓN et al., 2023). A Figura 6b apresenta a estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita e demonstra como a substituição de um íon de ferro (nesse caso o Fe^{3+}) pode ocupar a posição originalmente ocupada pelos íons Zn^{2+}. A incorporação de Fe^{3+} na estrutura causa distorções significativas na rede cristalina, tanto devido a diferença dos raios iônicos quanto para compensar a diferença de cargas.

O método de Williamson-Hall (Eq. 7) foi aplicado para encontrar o valor do tamanho médio do cristalito (D), a microdeformação da rede (ε) e a densidade de deslocamento (δ) (Eq. 8). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2 e na Figura 7. Pra construção dos gráficos, foram considerados os picos mais intensos do padrão de difração de cada amostra. A investigação do tamanho médio de cristalito via Williamson-Hall relevou valores de D que variam de aproximadamente 40 nm a 30 nm, com uma leve tendência redutiva à medida que a concentração de ferro aumenta. Além disso, a inclinação de todas as curvas no sentido positivo indica uma deformação do tipo tração (SENTHILKUMAR et al., 2010). Somado a isso, os valores de δ indicam que a densidade de deslocamento tende a aumentar com o aumento da concentração.

Figura 7 - Gráficos W-H para as amostras de ZnO:xFe onde (a) x = 0,0; (b) x = 0,05 e (c) x = 0,5.



Fonte: AUTOR, 2024.

O cálculo de D também foi realizado pelo método de Scherrer (Eq. 4). Os resultados, apresentados na Tabela 2 e na Figura 8, sugerem que D tende a diminuir com o aumento da concentração de ferro na rede hospedeira, resultado semelhante ao obtido via Williamson-Hall. Os valores de D encontrados via Williamson-Hall e Scherrer são comparados na Figura 8, demonstrando boa concordância. Os valores obtidos por Williamson-Hall são maiores, uma vez que este método considera as microdeformações na rede. A cristalinidade associada a fase de óxido de zinco foi calculada partindo dos padrões de difração de cada amostra, os valores estão representados na Tabela 2.

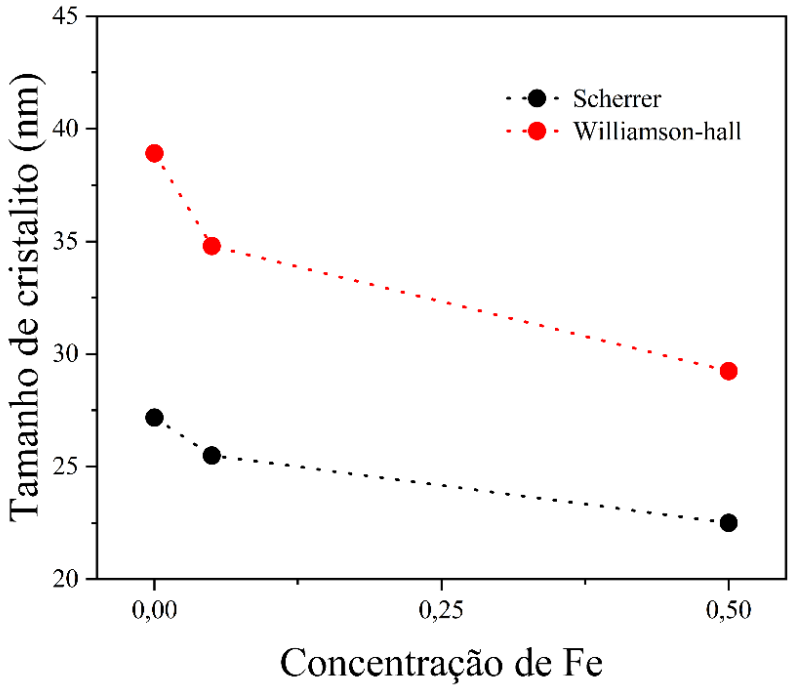
Tabela 2 - Cristalinidade, tamanho médio de cristalito (D), microdeformação (ε) e densidade de deslocamento (δ) das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5.

Amostras	Cristalinidade (%)	D (nm) Scherrer	D (nm) W-H	ε (10^{-3}) W-H	δ (nm^{-2}) (10^{-3}) W-H
ZnO	82,10	27,2	38,91	1,13	0,66
0,05Fe	74,89	25,5	34,80	1,11	0,83
0,5Fe	75,42	22,5	29,24	1,12	1,17

Fonte: AUTOR, 2024.

Os resultados sugerem uma redução na cristalinidade do material à medida que o teor de ferro aumenta na estrutura do ZnO. Esses achados estão em concordância com a análise dos picos de difração. Em outras palavras, à medida que o teor de ferro aumenta na estrutura do material, a população de íons Fe^{3+} também cresce. Conforme esses íons se incorporam na rede hospedeira, a deformidade da rede aumenta, por conta da diferença dos raios iônicos. Devido ao seu curto raio iônico, a presença do Fe^{3+} na célula unitária resulta em maiores impactos na estrutura cristalina em comparação ao Fe^{2+}, resultando em uma redução do tamanho médio do cristalito acompanhada do deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores nos espectros de XRD, que sugere uma redução da distância entre os planos, segundo a Lei de Bragg (Eq. 3).

Figura 8 - Comparação de tamanhos obtidos via método de Scherrer e Williamson-hall em função da concentração.

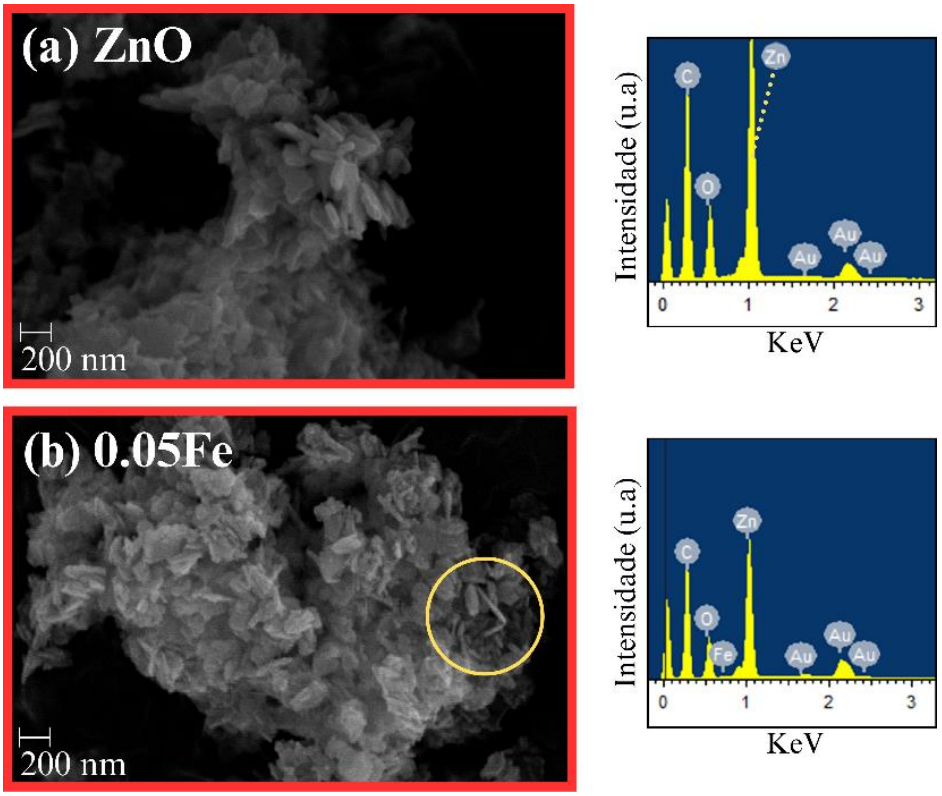


Fonte: AUTOR, 2024.

5.1.2 Propriedades morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada principalmente para investigar a influência da introdução das concentrações de Fe nas dimensões e forma das nanoestruturas de ZnO. A Figura 9 dispõe as micrografias eletrônicas de varredura das nanopartículas de ZnO pura e com concentração de x = 0,05% de Fe, além dos gráficos obtidos por meio da espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados demostram dois tipos morfológicos homogêneos de nanoestruturas, ambos presentes em todas as duas amostras: uma do tipo plaqueta e outra do tipo haste. A Figura 9 (a e b) revela que tanto a amostra de ZnO pura quanto a amostra com 0,05 de Fe apresentam as duas morfologias, sendo que a morfologia em haste é menos proeminente na amostra pura e se torna mais evidente com a introdução do Fe, conforme observado nos destaques da Figura 9b. A formação de nanohastes pode ser explicada pela anisotropia cristalina do ZnO wurtzita. Neste caso, o eixo c se destaca como a direção preferencial para o crescimento. Os locais de nucleação podem promover um crescimento em camadas ao longo desse eixo, resultando na formação das nanohastes (XIE; DING; MU, 2019).

Figura 9 - Microscopias eletrônicas de varredura e resultados de EDS das amostras de ZnO:xFe com (a) x = 0,0 e (b) x = 0,05.



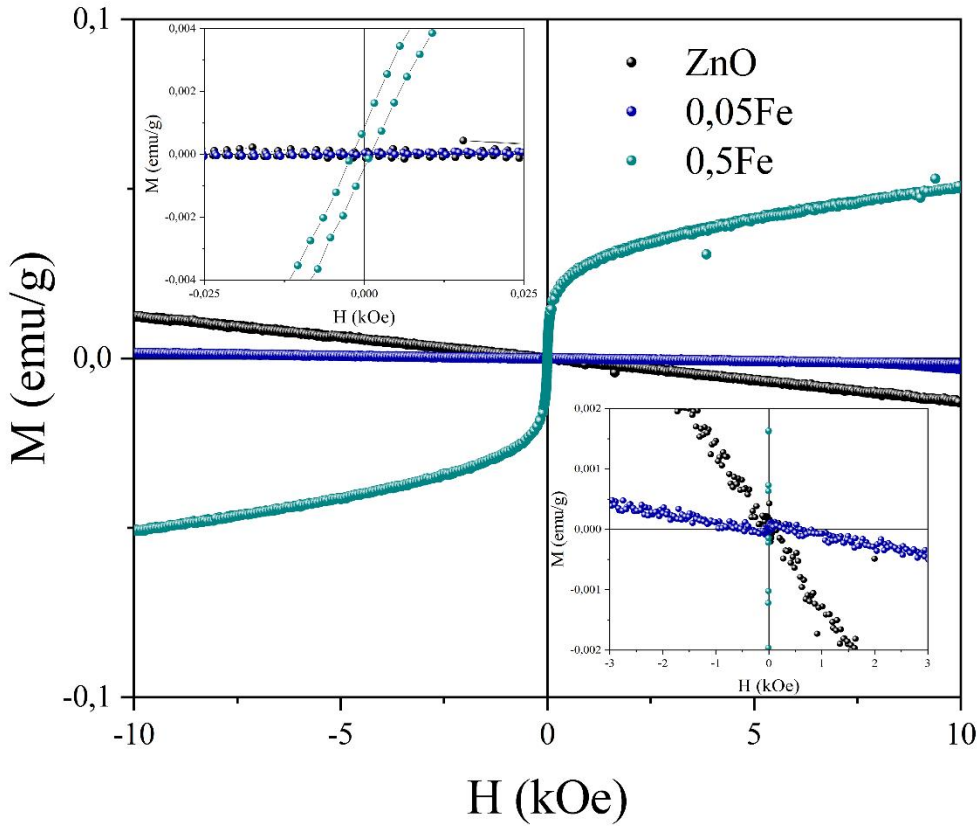
Fonte: AUTOR, 2024.

Em outras palavras, esse resultado sugere que a introdução dos íons de Fe na estrutura do material resulta em um favorecimento acentuado ao longo do eixo c. Além disso, foi observado nas micrografias que as partículas estão distribuídas em pequenos aglomerados, o que pode ser atribuído ao fato de que o tamanho de uma partícula é inversamente proporcional à sua energia superficial. Como as partículas de ZnO e Fe/ZnO possuem dimensão nanométrica, tendem a se agrupar para minimizar sua energia superficial total (AHMED et al., 2023; SAADI et al., 2020). A Figura 9 também apresenta os resultados de EDS, que permitem verificar os elementos presentes em cada estrutura. O carbono (C) e o ouro (Au) detectados são atribuídos ao preparo das amostras para as medições, correspondendo à fita de carbono usada para a fixação do material e à metalização com ouro. Na Figura 9b, é possível observar um pequeno pico de Fe na amostra de 0,05, o que confirma a presença do ferro.

5.1.3 Propriedades magnéticas

A Figura 10 apresenta os resultados de magnetização das amostras de ZnO:xFe com x = 0.0; 0,05 e 0,5% obtidos por VSM medidas em um intervalo de -10 kOe a 10 kOe, sob variação de campo H a temperatura ambiente. Como pode ser observado na da Figura 10, nenhuma das amostras apresentou magnetização de saturação (M_s). A amostra de ZnO apresentou um comportamento típico de um material diamagnético, conforme esperando (QI; ÓLAFSSON; GÍSLASON, 2017). O comportamento diamagnético do ZnO a temperatura ambiente também é relatada por outros pesquisadores (ROY; GHOSH; MUKHERJEE, 2021; TAHA et al., 2022).

Figura 10 - M-H das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5.



Fonte: AUTOR, 2024.

Com a introdução do ferro na rede hospedeira do ZnO, foi possível verificar mudanças no comportamento magnético do material. No caso da amostra com 0,05 de Fe, a magnetização em resposta ao campo H apresentou inclinação negativa semelhante ao

resultado da amostra pura, entretanto, com uma inclinação menos acentuada, conforme o inset. No caso da amostra de 0,5 de Fe, esta apresentou curva de magnetização ferromagnética bem definida, com curva de histerese relativamente estreita, e baixo valor do campo coercitivo (Hc) e de magnetização remanente (M_r), de aproximadamente 1,8 Oe e 8,02E-4 emu/g. Comportamento característico de um material ferromagnético fraco. É bem conhecido da literatura que, o surgimento do comportamento ferromagnético pode ser atribuído a duas fontes possíveis: uma extrínseca, associada a fases adicionais que surgem no material durante o processo de síntese, e uma intrínseca, caso em que a magnetização é gerada pelo próprio material (TAHA et al., 2022).

Na discussão de DRX foi visto que os picos de difração estão livres de impurezas, esse resultado sugere que a magnetização vista na Figura 10 não se relaciona com fontes extrínsecas. Desse modo, o resultado de magnetização a temperatura ambiente é de fonte majoritariamente intrínseca do material. Entretanto, o surgimento do ferromagnetismo a temperatura ambiente nos chamados SMD continua sendo um assunto ainda não muito bem resolvido na comunidade científica (TAHA et al., 2022). Nos estudos de Changzhen Liu et al (LIU et al., 2012), a proposta utilizada para explicar o surgimento do ferromagnetismo a temperatura ambiente foi utilizada a teoria de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) (RUDERMAN; KITTEL, 1954; YOSIDA, 1957).

Um dos principais desafios para explicar o ferromagnetismo em SMD é o grande afastamento entre os átomos magnéticos. O modelo RKKY propõe uma solução para esse problema, sugerindo que os elétrons de condução atuam como mediadores nas interações magnéticas entre os íons magnéticos. De acordo com o modelo RKKY, a interação de troca entre os íons magnéticos (com spins localmente polarizados) e os elétrons de condução resulta na polarização magnética dos elétrons de condução. Essa polarização pode levar ao alinhamento dos spins dos elétrons de condução de maneira paralela ou antiparalela em relação aos spins dos íons magnéticos (PUREUR, 2023; YOUSSEF; YAKOUT, 2021). Uma vez polarizados, os elétrons de condução (ou o gás de elétrons) podem transmitir informações sobre a orientação dos spins de um íon magnético para outro íon magnético adjacente (LIU et al., 2012).

Nesse caso, como foi analisado na discussão de DRX, os íons de Zn^{2+} estão sendo substituídos por íons de Fe^{2+} e Fe^{3+}, o desemparelhamento dos spins dos elétrons dos íons de ferro gera um momento magnético local, que pode polarizar paralelamente os elétrons de condução no material, resultando em uma magnetização. Esse efeito é evidenciado pelo

aumento do caráter ferromagnético observado na curva de magnetização versus campo magnético (Figura 10). A polarização dos elétrons de condução cria uma rede de interações magnéticas ao longo do material, resultando em uma magnetização líquida total.

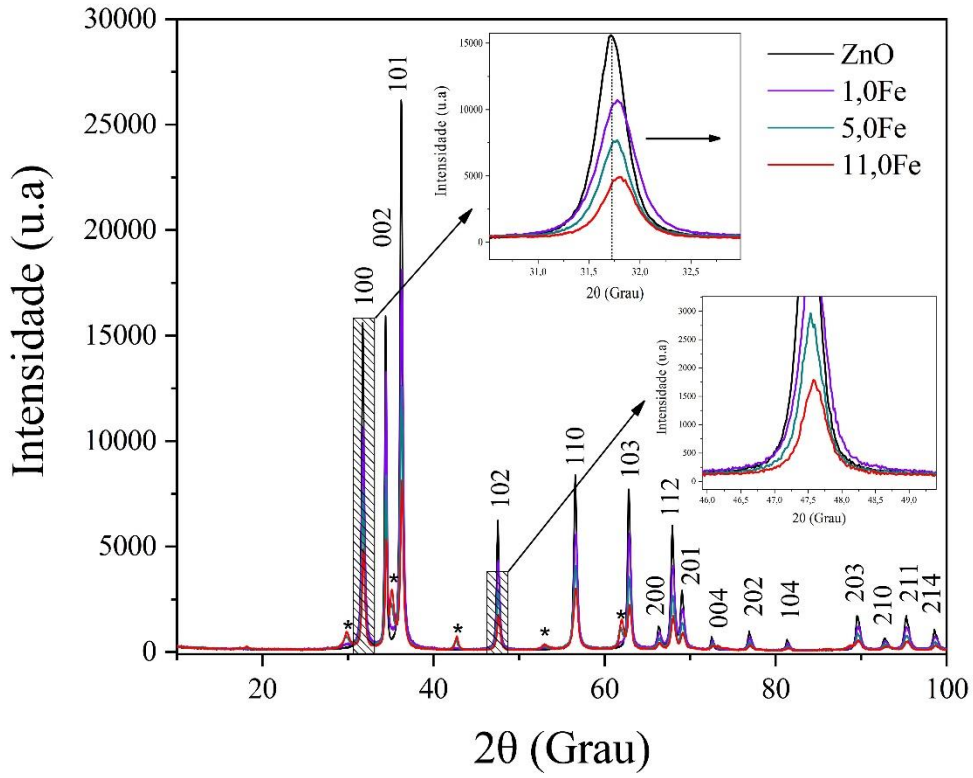
5.2 Efeito do Sinergismo de Nanocristais de ZnO Dopado com Ferro/Óxido de Ferro

Nos resultados a seguir, foi verificado a presença da fase de óxido de ferro (y-Fe_2O_3) para todas as concentrações de Fe igual/acima de 1,0%, confirmando a formação de um nanocompósito constituído de nanocristais de ZnO dopados com ferro e nanocristais de óxido de ferro. As propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e magnéticas são fortemente influenciadas neste sinergismo.

5.2.1 Propriedades estruturais

A Figura 11 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras de ZnO:xFe (onde x = 0,0, 1,0, 5,0 e 11,0%). Os resultados de difração revelam um comportamento consistente quando comparados com os picos caraterísticos dos cristais de ZnO. Esses resultados também apresentaram boa concordância em todas as concentrações, indicando a presença da fase wurtzita com grupo espacial $P6_3mc$ em todos eles.

Figura 11 - Padrão de difração de raios-X para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0.



Fonte: AUTOR, 2024.

Diferentes dos resultados obtidos para os valores com x = 0,5 e 0,05%, picos adicionais (*) tornam-se evidentes nestes padrões de difração à medida que o teor de ferro aumenta, indicando a presença de uma fase extra compatível com maghemita (γ-Fe_2O_3) com uma célula unitária do tipo espinélio inverso. A confirmação desta fase é obtida através do processo de refinamento. Mariani et al., também observou a formação da fase maghemita na síntese de nanopós de ZnO pelo método sol-gel (CICILIATI et al., 2015), o que sugere que a fase de Fe_2O_3 pode ser encontrada em diferentes rotas de síntese. Além disso, como foi visto anteriormente, a incorporação de íons de ferro na estrutura cristalina do tipo wurtzita altera significativamente a morfologia da rede. Estas alterações podem ser observadas nas ampliações fornecidas na Figura 11, onde é possível observar uma mudança na posição dos picos para ângulos maiores à medida que a concentração de ferro aumenta, acompanhada por uma redução na intensidade. Este fenomeno de redução da intensidade sugere que a cristalinidade diminui com o aumento da concentração de dopante (ARAGÓN et al., 2023).

Para investigar as alterações estruturais resultantes da substituição de íons na rede cristalina, os resultados de difração foram refinados utilizando o método de Rietveld,

utilizando o software livre GSAS e os padrões ICSD - 065119 (fase ZnO) e AMCSD - 0020585 (fase Fe_2O_3). Os parâmetros obtidos no refinamento estão descritos na Tabela 3, e mostram boa concordância com os padrões, que correspondem a a = b = 3,250 Å, c = 5,207 Å, e V = 47,63 $Å^3$ (ARAGÓN et al., 2023). Os parâmetros de confiabilidade Rwp, Rp, Rbragg e χ^2 indicam que o refinamento está bem ajustado e produz resultados aceitáveis. Na amostra correspondente a 1,0% de Fe, o padrão teórico demonstrou uma concordância de 74%, onde os 26% restantes correspondentes à fase Fe_2O_3. A amostra com 5,0% de Fe apresentou um ajuste de 79% para a fase ZnO e 21% para a fase Fe_2O_3. Por fim, a amostra com 11,0% de Fe apresentou um ajuste de 60% para a fase ZnO e 40% para a fase maghemita.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0, 1,0, 5,0 e 11,0.

Amostra	Parâmetros da célula			Rwp (%)	Rp (%)	Rbragg (%)	χ^2
	a = b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)				
ZnO	3,2509	5,2075	47,6630	6,15	4,44	0,83	2,37
1,0 Fe	3,2510	5,2061	47,6520	5,32	3,93	2,78	1,68
5,0 Fe	3,2509	5,2068	47,6550	5,74	4,17	1,56	1,49
11,0 Fe	3,2500	5,2047	47,6090	8,08	5,57	2,37	2,36

Fonte: AUTOR, 2024.

O volume da célula unitária sofreu alterações significativas para as diferentes concentrações: diminuiu na amostra com 1,0% de Fe, aumentou na amostra com 5,0% e diminuiu posteriormente na amostra com 11,0% de Fe. Estes resultados são semelhantes aos resultados obtidos por de H. Saadi (SAADI et al., 2020). Estas variações estão diretamente relacionadas com as substituições com os íons localizados nos sítios tetraédricos da estrutura wurtzita. Como foi visto, os íons Zn^{2+} possuem um raio iônico de 0,60 Å na configuração quádrupla, os íons Fe^{2+} possuem um raio iônico de 0,63 Å na mesma configuração, já os íons Fe^{3+} possuem um raio iônico de 0,46 Å (ARAGÓN et al., 2023).

Quando ocorre a substituição de íons Zn^{2+} por íons Fe^{2+}, o volume da célula unitária tende a um leve aumento, resultando em um deslocamento dos picos de difração para ângulos menores. Por outro lado, quando os íons Zn^{2+} são substituídos por íons Fe^{3+}, que têm um raio iônico menor, o volume da célula unitária tende a diminuir, fazendo com que os picos de

difração se desloquem para ângulos maiores (CICILIATI et al., 2015; KEJELA TOLOSSA; TADDESSE SHIBESHI, 2022; SAADI et al., 2020).

Como se pode ver na ampliação da Figura 11, o deslocamento dos picos de difração (100) ocorre para ângulos maiores, indicando uma predominância de Fe^{3+} no ZnO. O comportamento do volume pode ser explicado da seguinte forma: Os íons Fe^{3+} têm um raio iônico menor, o que leva a uma diminuição do volume da célula à medida que os íons Zn^{2+} são substituídos, tal como observado a 1,0% e 11,0% de concentrações de ferro. Além disso, a diminuição do raio iônico em concentrações específicas pode resultar na ocupação descentralizada dos íons Fe^{3+} na estrutura hexagonal.

Em resumo, os íons Zn^{2+} são inicialmente substituídos por íons Fe^{2+} e Fe^{3+}. À medida que a concentração destes íons aumenta, a rede cristalina atinge a saturação na aceitação destes íons, altura em que se inicia a formação da fase γ-Fe_2O_3 detectada no refinamento. A substituição por Fe^{3+} e Fe^{2+} provoca distorções significativas na rede cristalina, o que se reflete no deslocamento dos picos de difração. Além disso, a diferença no módulo das cargas entre os íons Fe^{3+} e O^{2-} leva à criação de mecanismos de compensação, como o aparecimento de deformações na rede (CHENG; MA, 2009).

Tabela 4 - Cristalinidade e parâmetros obtidos via Scherrer para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 0,05 e 0,5.

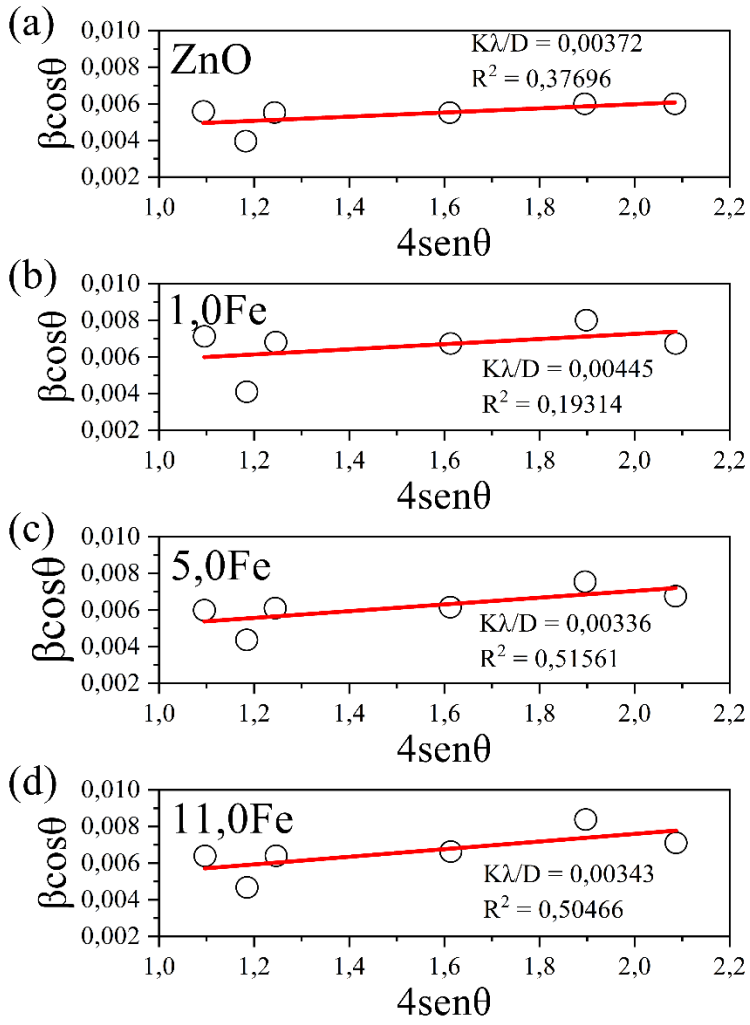
Amostra	Fase cristalina	Cristalinidade (%)	Percentual de Fe_2O_3 presente (%)	δ (nm^{-2}) (10^{-3})
ZnO	Wurtzita	82,10	0	0,38
1,0 Fe	Wurtzita + Inverse Spinel	77,42	26	1,16
5,0 Fe	Wurtzita + Inverse Spinel	66,11	21	1,12
11,0 Fe	Wurtzita + Inverse Spinel	56,51	40	0,77

Fonte: AUTOR, 2024.

A Tabela 4 apresenta informações sobre a cristalinidade da rede de ZnO, o conteúdo da fase Fe_2O_3 presente na estrutura e a densidade de deslocamento (Eq. 3). Observa-se que a cristalinidade da rede de ZnO tende a diminuir com o aumento da concentração, o que é consistente com os resultados anteriores, uma vez que a presença de íons de ferro ocupando sítios tetraédricos leva a alterações estruturais na rede cristalina. A presença da fase Fe_2O_3 é confirmada, indicando o surgimento da estrutura de espinélio invertido em concentrações de ferro de 1,0; 5,0 e 11,0%.

O método de Williamson-Hall foi empregado para determinar o tamanho médio dos cristalitos e os resultados estão representados na Figura 12. Novamente, para o ajuste, apenas os seis picos mais intensos foram considerados (representados por círculos). Os valores de D também foram calculados utilizando o método de Scherrer e posteriormente comparado com os resultados obtidos por Williamson-Hall e Rietveld. A Figura 13a ilustra o comportamento do tamanho médio dos cristalitos obtido pelas técnicas de Rietveld, Williamson-Hall e Scherrer em função da concentração de ferro. O valor de D obtido pelos três métodos é semelhante, variando de aproximadamente 50 a 20 nm.

Figura 12 - Gráficos de Williamson-Hall para amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0.

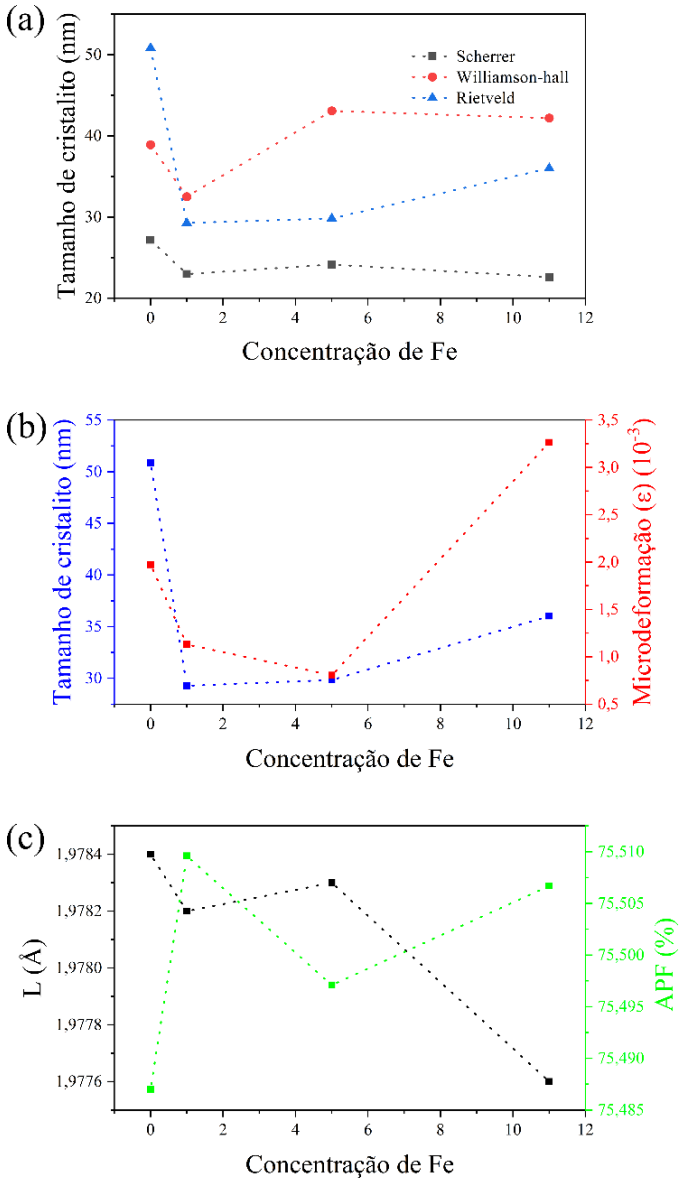


Fonte: AUTOR, 2024.

A Figura 13b mostra o comportamento do tamanho médio dos cristalitos e da microdeformação obtidos via Rietveld em função da concentração. O comportamento é

consistente, e mostra que a tensão da rede varia com o tamanho médio de cristalito. A Figura 13c representa a distância de ligação e o fator de empacotamento em função da concentração. Os resultados alinham-se com as discussões anteriores, mostrando que quando a distância de ligação aumenta (caso onde os íons de Zn^{2+} são substituídos por íons de Fe^{3+}), o APF diminui, como ocorre nas concentrações de 1,0 e 11,0%. Entretanto, quando os íons de Zn^{2+} são substituídos majoritariamente por íons de Fe^{2+} (em comparação com as demais amostras), a distância de ligação tende a diminuir e o APF aumentar.

Figura 13 - (a) Tamanho de cristalito por Rietveld, Williamson-Hall e Scherrer em função da concentração. (b) Tamanho de cristalito e microdeformação por Rietveld em função da concentração. (c) Distância de ligação e fator de empacotamento em função da concentração.

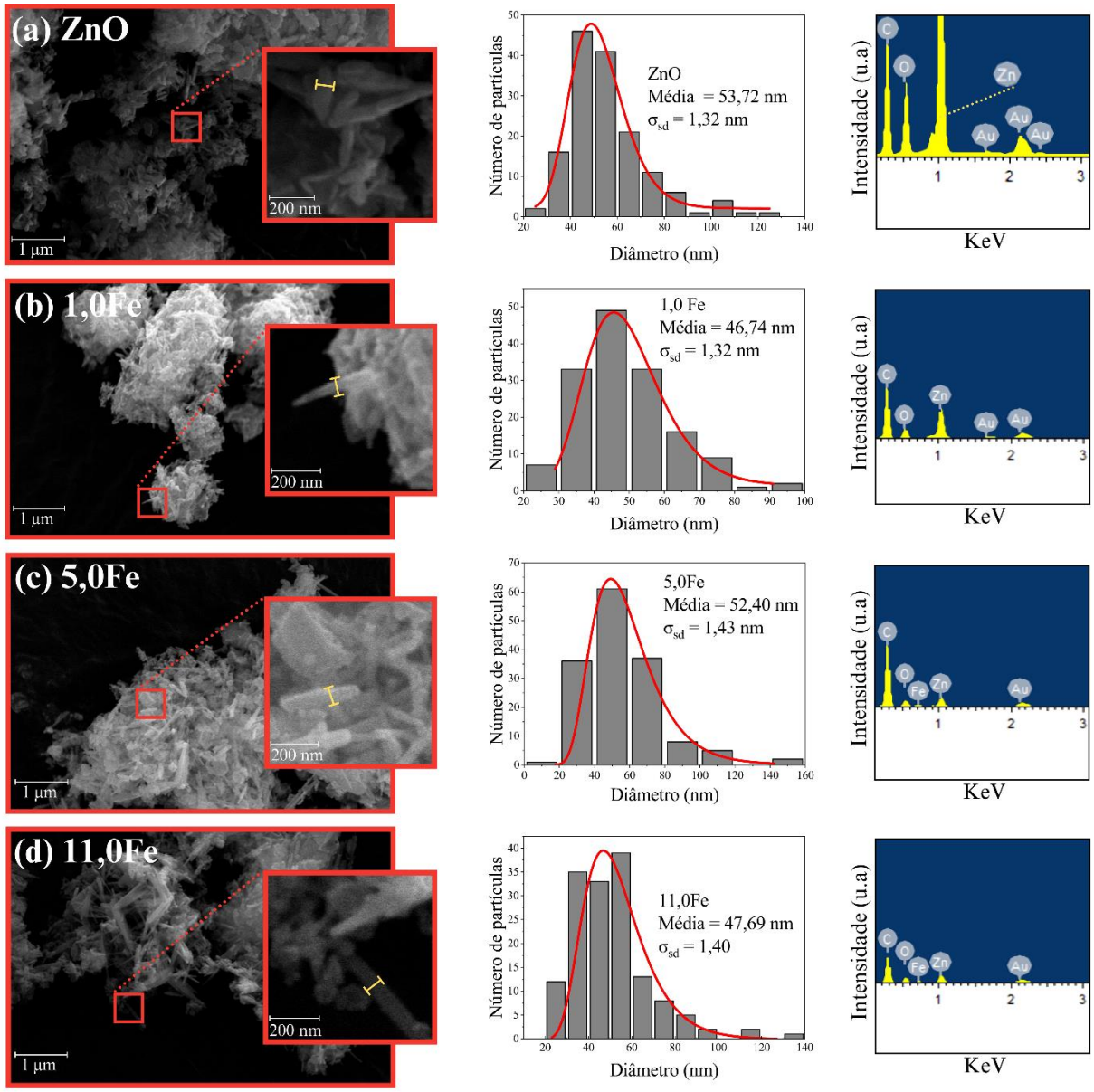


Fonte: AUTOR, 2024.

5.2.2 Propriedades morfológicas

A Figura 14 ilustra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0%. Além disso, são apresentados os gráficos de histogramas que representam a distribuição do tamanho médio do diâmetro dos nanobastões, bem como os dados obtidos por espetroscopia de energia dispersiva. A Figura 14a mostra a existência de duas morfologias nanoestruturais, uma em forma de placa e outra em forma de bastão. Este padrão de crescimento em forma de bastonete é caraterístico de soluções aquosas essenciais (BATISTA et al., 2021). Como mostram as Figuras 14b, 14c e 14d, o aumento da concentração de ferro na matriz estrutural do ZnO favorece a predominância da estrutura em forma de bastão, como pode ser visto nas Figuras 14b, 14c e 14d. Além disso, é possível observar o surgimento de nanoesferas agrupadas (Fig. 14d).

Figura 14 - Microscopias eletrônicas de varredura, resultados de EDS e histogramas de distribuição de tamanho do diâmetro das amostras de ZnO:xFe com (a) x = 0,0 (b) x = 1,0 (c) x = 5,0 (d) x = 11,0.



Fonte: AUTOR, 2024.

Para investigar a possível influência do ferro nas nanopartículas em forma de bastão, o diâmetro médio dos nanobastões foi analisado a partir dos histogramas (Figura 14), e o ajuste da função Lognormal indica uma largura média de 53,72 nm para a amostra x = 0,0, seguida de valores de 46,74 nm, 52,40 nm e 47,69 nm para as amostras x = 1,0; 5,0 e 11,0% em Fe. Esses resultados indicam que, embora a inserção de íons de ferro na estrutura do ZnO promova uma maior predominância da morfologia em forma de bastão, não há variações significativas no diâmetro médio das partículas. No entanto, como foi observado

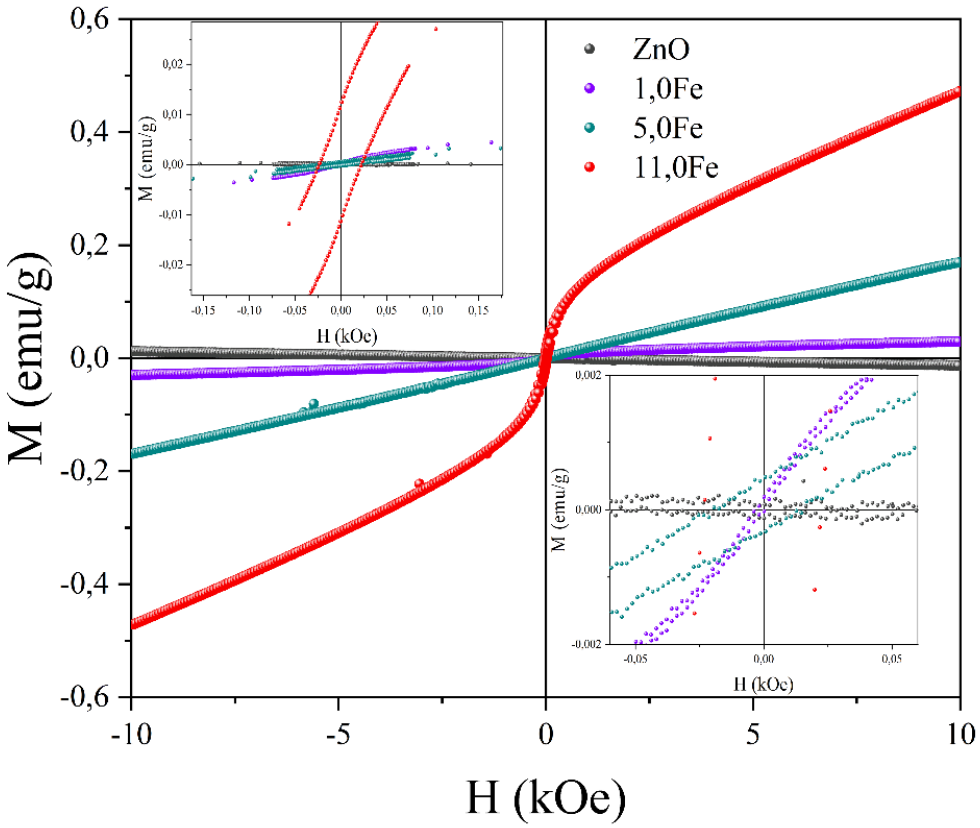
anteriormente, os íons de ferro promovem o crescimento dos nanobastões em uma direção preferencial. Isso pode ser observado na Figura 14, onde, apesar do diâmetro dos nanobastões não ser afetado pelos íons de ferro, o comprimento apresenta um aumento substancial.

Os resultados de EDS na Figura 14 identificam os elementos presentes na composição de cada amostra. Novamente, a presença de carbono (C) e ouro (Au) é atribuída à preparação prévia das medidas, correspondendo à fita de carbono e ao revestimento de ouro durante o processo de metalização. Nas Figuras 14c e 14d, o ferro é observado e associado à alta concentração na rede. Como observado anteriormente, a formação da fase maghemita, confirmada na análise de DRX, pode ser responsável pelo surgimento das nanoesferas, que se agregam devido à alta energia de superfície (SAADI et al., 2020).

5.2.3 Propriedades magnéticas

Na Figura 15, são apresentados os resultados de magnetização das nanopartículas de ZnO:xFe, onde x = 0,0; 1,0; 5,0 e 11,0%, medidas a temperatura ambiente com campo H variando de -10 kOe a 10 kOe. Como foi visto, a curva correspondente à amostra de ZnO (x = 0) apresenta um comportamento típico de um material diamagnético, como previsto na literatura (ROY; GHOSH; MUKHERJEE, 2021). À medida que a concentração de íons de ferro aumenta no material, observa-se uma mudança no comportamento magnético do material.

Figura 15 - M-H das amostras de ZnO:xFe com x = 0,0; 1,0; 5,0; e 11,0.



Fonte: AUTOR, 2024.

A curva de magnetização da amostra pura e da amostra sintetizada com concentração de ferro de 1,0% passam pela origem das coordenadas, indicando que a magnetização remanente (Mr) e o campo coercitivo (Hc) são nulos. No entanto, as amostras sintetizadas com concentrações de 5,0% e 11,0% de Fe apresentam um comportamento caraterístico de materiais ferromagnéticos, como mostram as aproximações da Figura 15. A magnetização remanente e o campo coercitivo apresentam valores de aproximadamente 4,63E-4 emu/g e 15,4 Oe para a amostra de 5,0% Fe, enquanto que para a amostra de 11,0% Fe, a curva de histerese é mais acentuada, com Mr e Hc da ordem de 1,18E-2 emu/g e 23,5 Oe. É importante notar que em nenhum dos casos as amostras apresentaram magnetização de saturação na faixa de campo H -10 kOe a 10 kOe.

Como discutido anteriormente, o aparecimento do ferromagnetismo à temperatura ambiente pode ser entendido considerando as contribuições de fontes extrínsecas e intrínsecas. A origem extrínseca está relacionada com a formação de fases adicionais,

enquanto as interações de troca que ocorrem no interior do material são consideradas fontes intrínsecas de magnetismo (WU et al., 2014).

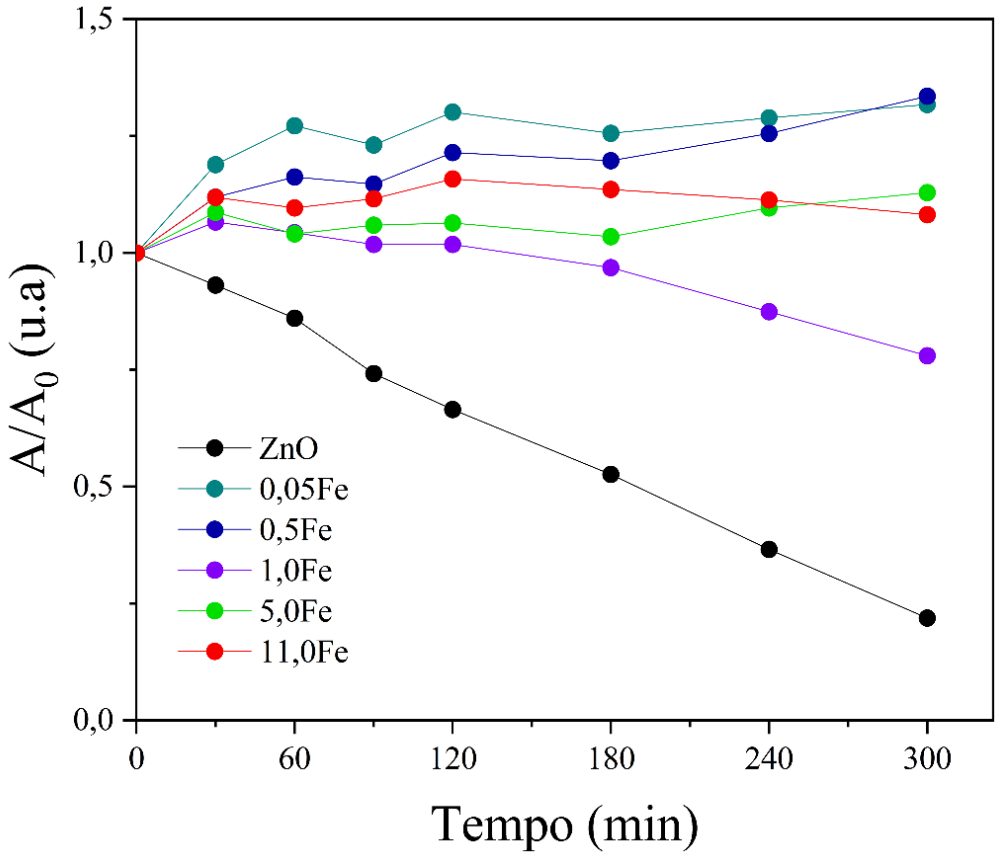
O ferromagnetismo à temperatura ambiente dos compósitos III-V tem sido bem explicado pela teoria RKKY (RUDERMAN; KITTEL, 1954; YOSIDA, 1957). Esta teoria explica que a incorporação de íons de ferro na estrutura do material permite o aparecimento de interações de troca entre os spins localmente polarizados pertencentes ao Fe^{2+} e Fe^{3+} com os elétrons condutores. Estas interações resultam na polarização dos elétrons condutores na estrutura ZnO:xFe (ELILARASSI; CHANDRASEKARAN, 2012; WU et al., 2014). Assim, após sucessivas interações de troca ao longo da rede, o ferromagnetismo líquido resultante destas interações é observado.

Além disso, a presença de γ-Fe_2O_3, confirmada na análise de difração de raios-X, contribui para o resultado observado, pois naturalmente apresenta um comportamento ferrimagnético. Portanto, é esperado que o resultado observado possua contribuições de ambas as fases.

5.3 Propriedades Fotocatalíticas

Partindo dos resultados obtidos durante o experimento de degradação, foi possível construir o gráfico da Figura 16. No gráfico é possível observar a evolução da degradação do azul de metileno em função do tempo para as amostras de ZnO:xFe com x = 0,05; 0,5; 1,0; 5,0; e 11,0%. Os resultados estão de acordo com os encontrados na literatura, e apontam as nanopartículas de ZnO como expressivos agentes degradantes do azul de metileno pelos radicais oxidativos $OH^{\cdot}$ e $O_2^{\cdot -}$ (MENG et al., 2018). As nanopartículas de ZnO apresentaram uma eficiência de aproximadamente 78%, enquanto que, as nanopartículas com concentrações variadas de íons de Fe, com exceção da amostra de 1,0%, não apresentaram atividade fotocatalítica no MB. Os resultados confirmam que as nanopartículas de ZnO atuam como bons fotocatalisadores, entretendo, perdem eficiência significativa com a incorporação dos íons de Fe.

Figura 16 - Taxa de degradação do azul de metileno dos nanocompositos de ZnO:xFe com x = 0,05; 0,5; 1,0; 5,0; e 11,0.



Fonte: AUTOR, 2024.

A literatura aponta que fatores como a morfologia e a cristalinidade de um material desempenham um papel fundamental em suas propriedades fotocatalíticas (LI; ZOU; HOU, 2011; TIAN et al., 2008; ZHOU et al., 2011). Os resultados discutidos anteriormente indicam que a incorporação de íons de Fe nos nanocristais de ZnO provocam alterações significativas na morfologia e na cristalinidade do material, o que indica que tais fatores podem contribuir na inibição da degradação do azul de metileno. No caso das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe (x = 0,5 e 0,05%), os mecanismos responsáveis pela baixa eficiência na degradação de azul de metileno podem ser compreendidos da seguinte forma. Inicialmente, a fonte de radiação fornece energia necessária para que os elétrons migrem da banda de valência para banda de condução, formando o par elétron-buraco (Eq. 13). Os íons de Fe^{3+} presentes na rede capturam os elétrons (armadilha de elétrons), formando os íons de Fe^{2+} (Eq. 14) (ZHOU et al., 2005).

$$ZnO + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (13)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (14)$$

$$Fe^{3+} + h^+ \rightarrow Fe^{4+} \quad (15)$$

Entretanto, os íons de Fe^{3+} também podem interagir com os buracos h^+ formando o Fe^{4+} (Eq. 15) (armadilha de buracos) (ZHOU et al., 2005). Devido à elevada concentração de íons de Fe, as armadilhas de elétrons e buracos aumentam a frequência das reações de recombinação, superando as reações redox responsáveis pela formação dos radicais oxidativos desejados. Isso resulta em uma redução da eficiência na degradação do azul de metileno. Nos nanocompósitos de ZnO dopados com Fe/Fe_2O_3, além do mecanismo de captura de elétrons e buracos que diminui a formação de espécies redox, a presença da fase γ-Fe_2O_3 também pode estar agindo como inibidor das propriedades fotocatalíticas das amostras com x = 1,0; 5,0 e 11,0% em Fe.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma investigação detalhada sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e fotocatalíticas de nanocristais de ZnO puros e com diferentes concentrações de ferro. Mediante uma síntese controlada, foi possível observar a influência significativa da incorporação e saturação de ions de ferro no comportamento físico e químico dos nanocristais de ZnO.

Os resultados confirmaram que a incorporação de íons de ferro no cristal de ZnO altera os parâmetros da rede cristalina, promovendo mudanças morfológicas, como o aumento do comprimento dos bastões de ZnO. Além disso, a dopagem com ferro induziu uma transição do comportamento magnético, de diamagnético para ferromagnético, especialmente em concentrações mais altas de ferro. Observou-se também que concentrações iguais e superiores a 1,0% levaram à formação de nanocompósitos contendo óxido de ferro (γ-Fe_2O_3), destacando a complexidade e a versatilidade do sistema estudado.

Apesar de a dopagem de ferro ter reduzido a eficiência fotocatalítica do ZnO, os resultados obtidos demonstram o potencial desses nanocristais para aplicações em dispositivos de spintrônica e magnéticos, onde a modificação das propriedades magnéticas é de particular interesse. A compreensão das faixas de concentração de ferro que promovem apenas a dopagem versus aquelas que favorecem a formação de nanocompósitos é crucial para a otimização das propriedades funcionais desses materiais.

Portanto, este trabalho não apenas amplia o conhecimento sobre o comportamento de nanocristais de ZnO dopados com ferro, mas também estabelece uma base sólida para futuras investigações voltadas para a otimização de suas propriedades para aplicações específicas, como em dispositivos eletrônicos avançados e tecnologias ambientais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para avaliar em mais detalhes a morfologia, tamanho e estrutura interna dos nanomateriais;
- Realizar síntese dos nanocristais com concentrações entre $0,5 < x < 1,0$ de ferro para investigar o ponto onde a fase de γ-Fe_2O_3 começa a ser formada;
- Realizar medidas de Mössbauer, para melhor compreensão dos estados de oxidação dos átomos de ferro.

REFERÊNCIAS

ALVIN, E. A. et al. Nanoparticles in the Field: Sowing Innovation to Harvest a Sustainable Future. **Precision Agriculture - Emerging Technologies**, 2024.

ABBASI, M. et al. Inhibitory effect of zinc oxide nanoparticles and fibrillar chitosan-zinc oxide nanostructures against herpes simplex virus infection. **The Journal of Engineering**, v. 2023, n. 6, jun. 2023.

ADELEYE, A. S. et al. Influence of nanoparticle doping on the colloidal stability and toxicity of copper oxide nanoparticles in synthetic and natural waters. **Water Research**, v. 132, p. 12–22, 1 abr. 2018.

ADEGOKE, Kayode Adesina et al. Photocatalytic conversion of CO2 using ZnO semiconductor by hydrothermal method. **Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 1–27, jun. 2018.

AHMED, S. et al. High-Performance, non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Fe and Cu Doped ZnO/rGO Based Nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 297, p. 127335, mar. 2023.

SILVA, Â. M. D. Produção e caracterização magnética quase estática e dinâmica de filmes simples e multicamada de Co2FeAl crescidos em substratos amorfos – Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Programa de pós Graduação em Física, 2015.

ARAGÓN, F. F. H. et al. Evidence of progressive Fe2+ to Fe3+oxidation in Fe2+-doped ZnO nanoparticles. **Materials Advances**, v. 4, n. 5, p. 1389–1402, 8 fev. 2023.

BATISTA, E. A. et al. Effect of the location of Mn2+ ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 850, 5 jan. 2021.

BHARAT, T. C. et al. Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 11, p. 767–775, 2019.

BINDU, P.; THOMAS, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 4, p. 123–134, 30 dez. 2014.

BRAIEK, Z. et al. Correlation between physical properties and growth mechanism of In2S3 thin films fabricated by electrodeposition technique with different deposition times. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 72, 12 ago. 2015.

CAROFIGLIO, M. et al. Iron-doped zno nanoparticles as multifunctional nanoplatforms for theranostics. **Nanomaterials**, v. 11, n. 10, 1 out. 2021.

CHEN, Y. T. et al. Biosensing Using Magnetic Particle Detection Techniques. **Sensors**, v. 17, n. 10, p. 2300, 10 out. 2017.

CHENG, W.; MA, X. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 152, p. 012039, 1 mar. 2009.

CHU, Y.-L. et al. Fabrication and Characterization of Ni-Doped ZnO Nanorod Arrays for UV Photodetector Application. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 6, p. 067506, 19 mar. 2020.

CICILIATI, M. A. et al. Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization. **Materials Letters**, v. 159, p. 84–86, 15 nov. 2015.

COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, n. 2, p. 173–179, 1 fev. 2005.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Wiley Online Library, 2008.

DIETL, T. et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 11 fev. 2000.

DO VALLE, A. L. et al. Glyphosate: ZnO Nanocrystal Interaction Controlled by pH Changes. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 18, p. 19731–19739, 15 set. 2021.

SANTOS, A. F. et al. Doping and its Impacts on the Properties of Zno Nanocrystals: A Brief Review. **International Journal of Chemical Synthesis and Chemical Reactions**, v. 10, n. 1, p. 8–25, set. 2024.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Synthesis and characterization of ball milled Fe-doped ZnO diluted magnetic semiconductor. **Optoelectronics Letters**, v. 8, n. 2, p. 109–112, mar. 2012.

FREY, N. A. et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2532, 2009.

GHADERI, A. et al. Evaluating structural, morphological, and multifractal aspects of n-ZnO/p-ZnO homojunctions and n-ZnO/p-NiO heterojunctions. **Microscopy Research and Technique**, v. 86, n. 6, p. 731–741, 28 jun. 2023.

GHAFFARI, H. et al. Inhibition of H1N1 influenza virus infection by zinc oxide nanoparticles: Another emerging application of nanomedicine. **Journal of Biomedical Science**, v. 26, n. 1, 10 set. 2019.

GUPTA, J.; HASSAN, P. A.; BARICK, K. C. Core-shell Fe3O4@ZnO nanoparticles for magnetic hyperthermia and bio-imaging applications. **AIP Advances**, v. 11, n. 2, 1 fev. 2021.

HARRISON, S. E. Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures. **Physical Review**, v. 93, n. 1, p. 52–62, 1 jan. 1954.

HASAN, M. et al. A comparative study on green synthesis and characterization of Mn doped ZnO nanocomposite for antibacterial and photocatalytic applications. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 7528, 29 mar. 2024.

JEON, J.; LINDBERG, D. Thermodynamic optimization and phase equilibria study of the MgO–ZnO, CaO–ZnO, and CaO–MgO–ZnO systems. **Ceramics International**, v. 49, n. 8, p. 12736–12744, 15 abr. 2023.

JEONG, U. et al. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33–60, 8 jan. 2007.

JUNG, H. J. et al. Enhanced photocatalytic degradation of lindane using metal–semiconductor Zn@ZnO and ZnO/Ag nanostructures. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 74, p. 107–115, 1 dez. 2018.

JUNGWIRTH, T. et al. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 78, n. 3, p. 809–864, 11 ago. 2006.

KARTHIK, K. V. et al. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. **Chemosphere**, v. 287, p. 132081, jan. 2022.

KEJELA TOLOSSA, W.; TADDESSE SHIBESHI, P. Structural, optical and enhanced antibacterial activities of ZnO and (Co, Fe) co-doped ZnO nanoparticles by sol-gel combustion method. **Chemical Physics Letters**, v. 795, 16 maio 2022.

KESHARI, A. K.; GUPTA, P.; SINGH, M. ZnO nanoparticles doping with transition metal elements in polymeric and biomacromolecular matrix and their optical evolution. **Optical Materials**, v. 111, 1 jan. 2021.

KHAN, M. et al. Investigation of Photoluminescence and Optoelectronics Properties of Transition Metal-Doped ZnO Thin Films. **Molecules**, v. 28, n. 24, p. 7963, 6 dez. 2023a.

KHAN, R. et al. Structure and magnetic properties of (Co, Ce) co-doped ZnO-based diluted magnetic semiconductor nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 19, p. 24394–24400, 5 out. 2021.

KHAN, R. et al. Structural, dielectric, and magnetic responses in Doped ZnO magnetic nanoparticles for spintronics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 3, 1 jan. 2023b.

KHERA, S.; CHAND, P. Influence of different solvents on the structural, optical, impedance and dielectric properties of ZnO nanoflakes. **Chinese Journal of Physics**, v. 57, p. 28–46, 1 fev. 2019.

KHORSAND ZAK, A. et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011.

KOLHATKAR, A. et al. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 8, p. 15977–16009, 31 jul. 2013.

LAGE, V. M. A. et al. On the vibrational properties of transition metal doped ZnO: Surface, defect, and bandgap engineering. **Acta Materialia**, v. 259, 15 out. 2023.

LI, Y.; ZOU, Y.; HOU, Y. Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures. **Crystal Research and Technology**, v. 46, n. 3, p. 305–308, mar. 2011.

LIN, Y.; HU, H.; HU, Y. H. Role of ZnO morphology in its reduction and photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 502, 1 fev. 2020.

LIU, C. et al. Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 20, p. 3356–3360, out. 2012.

LIU, X. et al. A dual-targeting Fe3O4@C/ZnO-DOX-FA nanoplatform with pH-responsive drug release and synergetic chemo-photothermal antitumor in vitro and in vivo. **Materials Science and Engineering C**, v. 118, 1 jan. 2021a.

LIU, X. et al. Novel Platycladus orientalis–shaped Fe-doped ZnO hierarchical nanoflower decorated with Ag nanoparticles for photocatalytic application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 880, p. 160501, nov. 2021b.

LIU, Z. et al. Synthesis of core–shell ZnO nanoparticles and their effect on mechanical and antibacterial properties for PLLA / ZnO nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 45, n. 4, p. 3448–3459, 10 mar. 2024.

MACDONALD, A. H.; SCHIFFER, P.; SAMARTH, N. Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As. **Nature Materials**, v. 4, n. 3, p. 195–202, 1 mar. 2005.

MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 7, 2009.

MENG, F. et al. Temperature dependent photocatalysis of g-C3N4, TiO2 and ZnO: Differences in photoactive mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 321–330, 15 dez. 2018.

MISHRA, S. M.; SATPATI, B. Morphology of ZnO nanorods and Au–ZnO heterostructures on different seed layers and their influence on the optical behavior. **Journal of Luminescence**, v. 246, 1 jun. 2022.

MUHAMMAD, W.; KIM, S.-D. Flexible Bending Sensors Fabricated with Interdigitated Electrode Structures Cross-Linked by Transition Metal Doped ZnO Nanorods. **Chemosensors**, v. 11, n. 10, p. 529, 8 out. 2023.

MUNEKATA, H. et al. Diluted magnetic III-V semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 63, n. 17, p. 1849, 1989.

NARZARY, R. et al. Influence of K/Mg co-doping in tuning room temperature d0 ferromagnetism, optical and transport properties of ZnO compounds for spintronics applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 934, 10 fev. 2023.

OHNO, H. et al. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 363–365, 15 jul. 1996.

PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 62, n. 1, p. 1–35, jun. 2008.

PARK, Y. D. et al. A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}. **Science**, v. 295, n. 5555, p. 651–654, 25 jan. 2002.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. 3. ed. São Paulo: LF Editorial, 2023.

PRASAD, S. V.; WALCK, S. D.; ZABINSKI, J. S. Microstructural evolution in lubricious ZnO films grown by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 360, n. 1–2, p. 107–117, fev. 2000.

QI, B.; ÓLAFSSON, S.; GÍSLASON, H. P. Vacancy defect-induced d0 ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: Controversial origin and challenges. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 45–74, out. 2017.

RAJAN, A.; KOMMANDUR, S. (Amazon Catalyst at ECS Grant Winner) Active Control of Heat Flow in Quantum Computing Applications through Piezoelectric Induced Mechanical Strain. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2019-02, n. 26, p. 1220–1220, 1 set. 2019.

RAJEH, A.; RAGAB, H. M.; ABUTALIB, M. M. Co doped ZnO reinforced PEMA/PMMA composite: Structural, thermal, dielectric and electrical properties for electrochemical applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1217, p. 128447, out. 2020.

RAMESH, K. et al. Growth and Characterization of Electroplated Copper Selenide Thin Films. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 16, n. 2, p. 127–132, 15 abr. 2013.

READ, S. A. et al. The Role of Zinc in Antiviral Immunity. **Advances in Nutrition**, v. 10, n. 4, p. 696-710, 2019.

RISSI, N. C. et al. Doped Plasmonic Zinc Oxide Nanoparticles with Near-Infrared Absorption for Antitumor Activity. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 9, p. 9779–9789, 24 set. 2021.

ROGUAI, S.; DJELLOUL, A. Structural, microstructural and photocatalytic degradation of methylene blue of zinc oxide and Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by simple coprecipitation method. **Solid State Communications**, v. 334–335, 1 ago. 2021.

ROTTE, N. K. et al. Morphological features and photoluminescence of ZnO and ZnO decorated S,N-doped few-layered graphene (ZnO–S, N-FLGs). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 174, 1 mar. 2023.

ROY, S.; GHOSH, M. P.; MUKHERJEE, S. Introducing magnetic properties in Fe-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 127, n. 6, 1 jun. 2021.

RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. **Physical Review**, v. 96, n. 1, p. 99–102, 1 out. 1954.

SAADI, H. et al. Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnO nanopowders. **Materials Research Bulletin**, v. 129, 1 set. 2020.

SAIKIA, D.; KUMAR, H.; BORAH, J. P. Ferromagnetic coupling and the effect of Fe-dt2g state on ferromagnetism in half-metallic ZnO:Fe. **International Nano Letters**, v. 10, n. 4, p. 263–270, 1 dez. 2020.

SALEM, M.; BOUSSAID, A.; HAMIDA, M. B. BEN. Opto-Electronic Properties Enhancement of Silicon Solar Cells by Iron Doped ZnO Nanoparticles. **Silicon**, v. 15, n. 8, p. 3543–3548, 1 jun. 2023.

SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO-nanostructures, defects, and devices. **Materials today**, v. 10, n. 5, p. 40-48, 2007.

SENTHILKUMAR, V. et al. Structural and electrical studies of nano structured Sn 1-x Sb x O 2 (x = 0.0, 1, 2.5, 4.5 and 7 at%) prepared by co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, n. 4, p. 343–348, abr. 2010.

SHARMA, B. et al. Nanomaterial Doping: Chemistry and Strategies for Agricultural Applications. **ACS Agricultural Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 240-257, 2022.

SHENOY, R. U. K. et al. The purview of doped nanoparticles: Insights into their biomedical applications. **OpenNano**, v. 8, p. 100070, 2022.

SILVA, A. C. A. et al. Synergistic effect of simonkolleite with zinc oxide: Physico-chemical properties and cytotoxicity in breast cancer cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 266, 1 jul. 2021a.

SILVA, A. C. A. et al. Transition Metals Doped Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Applications. **Transition Metal Compounds-Synthesis, Properties, and Application**, p. 1-16, 2021b.

SILVA, A. C. A. et al. Transition Metals Doped Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Applications. **Transition Metal Compounds - Synthesis, Properties, and Application**, 2021c.

SMAZNA, D. et al. Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, 1 abr. 2019.

TAHA, T. A. et al. Investigation of the iron doping on the structural, optical, and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 9, p. 6368–6379, 1 mar. 2022.

TAVAKOLI, A. et al. Polyethylene glycol-coated zinc oxide nanoparticle: An efficient nanoweapon to fight against herpes simplex virus type 1. **Nanomedicine**, v. 13, n. 21, 1 nov. 2018.

TIAN, G. et al. Preparation and Characterization of Stable Biphase TiO2 Photocatalyst with High Crystallinity, Large Surface Area, and Enhanced Photoactivity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 8, p. 3083–3089, 1 fev. 2008.

VALLE, A. L. et al. Application of zno nanocrystals as a surface-enhancer ftir for glyphosate detection. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 1–14, 1 fev. 2021.

VON MOLNÁR, S.; READ, D. Magneto-transport in magnetic compound semiconductors and metals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242–245, p. 13–20, abr. 2002.

WILLIAM JR, D. C. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

WU, X. et al. Optical and magnetic properties of Fe doped ZnO nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014.

XIA, C. et al. Room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped ZnO rod arrays. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 2, p. 388–393, fev. 2011.

XIE, H.; DING, F.; MU, H. Effects of Au nanoparticles and ZnO morphology on the photocatalytic performance of Au doped ZnO/TiO $_2$ films. **Nanotechnology**, v. 30, n. 8, p. 085708, 22 fev. 2019.

XUE, B.; ZOU, Y. High photocatalytic activity of ZnO–graphene composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 306–313, 1 nov. 2018.

YAN, H.; MA, W. Molecular Doping Efficiency in Organic Semiconductors: Fundamental Principle and Promotion Strategy. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 12, 1 mar. 2022.

YOGAMALAR, R. et al. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 149, n. 43–44, p. 1919–1923, 2009.

YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 893–898, 1 jun. 1957.

YOUSSEF, A. M.; YAKOUT, S. M. Robust Room Temperature Superparamagnetic Properties of ZnO Nanostructures: Li-Based Fe Dual Dopants. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 34, n. 11, p. 3011–3017, 30 nov. 2021.

ZHOU, M. et al. Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1, p. 159–163, 15 set. 2005.

ZHOU, W. et al. Well-ordered large-pore mesoporous anatase TiO2 with remarkably high thermal stability and improved crystallinity: Preparation, characterization, and photocatalytic performance. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 10, p. 1922–1930, 24 maio 2011.