

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M)

**OBTENÇÃO DE Ga-ZnO POR SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR
MICROONDAS E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Camila Stockey Erhardt

Tese de Doutorado

Porto Alegre, RS

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M)

**OBTENÇÃO DE Ga-ZnO POR SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR
MICROONDAS E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Camila Stockey Erhardt

Mestre em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutorado em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia
dos Materiais.

Porto Alegre, RS

2022

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Profa. Dr^a. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Coordenador do PPGE3M:

Prof. Dr. Afonso Reguly

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, em especial:

Ao professor Carlos Pérez Bergmann por me dar a oportunidade da realização do doutorado e pela orientação valiosa.

Aos professores e colegas do LACER, pelos ensinamentos e auxílio durante a pesquisa.

Aos meus pais, Lucio e Renata por acreditarem nos meus objetivos e incentivarem a realização deste doutorado.

A Vitória, minha irmã amada, pelo companheirismo e confiança.

A toda a minha família e amigos que me apoiaram na trajetória.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

SUMÁRIO

RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	20
4.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURADOS.....	22
4.3 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS	23
4.4 ÓXIDO DE ZINCO.....	28
4.5 ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM GÁLIO	30
4.6 FOTOCORRENTE	34
5. METODOLOGIA	37
5.1 MATERIAIS.....	38
5.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO	38
5.2.1 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO ZnO	38
5.2.2 DOPAGEM DO ÓXIDO DE ZINCO POR GÁLIO	39
5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	40
5.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	40
5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	41
5.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	41
5.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	42
5.3.5 REFLECTÂNCIA DIFUSA	42
5.3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	42
5.4 ANÁLISE DE FOTOCORRENTE.....	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	45
6.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	45
6.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52

6.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	54
6.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	57
6.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	61
6.2.1 REFLECTÂNCIA DIFUSA	61
6.2.2 FOTOLUMINESCÊNCIA	63
6.3 ESTUDO DA FOTOCORRENTE	65
6.3.1 OBTENÇÃO DOS FILMES DE GZO	65
6.2.3 ANÁLISE DE FOTOCORRENTE	68
7. CONCLUSÕES	71
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
9. TRABALHO PUBLICADO EM PERIÓDICO	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	74
ANEXO I – Curvas de refletância difusa por comprimento de onda das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.	93
ANEXO II - Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pesquisa realizada no site Science direct com os temas de busca similares aos desta tese, em número de publicações no período de 2012 a 10 de dezembro de 2022.	16
Figura 2 - Classificação dimensional de nanoestruturados, a) 0D esferas e aglomerados, (b) 1D nanofibras, fios e hastes (c) 2D filmes, placas e redes (d) nanomateriais 3D. Fonte [37].	22
Figura 3 - Métodos de obtenção de nanoestruturados: top-down e bottom-up. Modificado pela autora [54].	23
Figura 4 - Condução iônica e polarização dipolar em condições de microondas. Modificado pela autora [64].	25
Figura 5 - Diferença entre aquecimento convencional e o por microondas. Modificado pela Autora [66].	26
Figura 6 - Estruturas que o óxido de zinco pode possuir, a) rock salt, b) zinblende e c) wurtzita. [88].....	29
Figura 7 - Morfologias variadas do óxido de zinco. a) mandarin-like, b) mandarin-like sem núcleo, c) nanobastões, d) arranjo de nanocristais, e) nanocristais tetrápodes, f) nanoagulhas, g) nanofolhas e h) microesferas. Fonte [91].	30
Figura 8 - Morfologias apresentadas na dopagem de gálio em óxido de zinco por diversos métodos de síntese.....	32
Figura 9 - Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO pelo método de combustão. Modificado pela autora [96].	33
Figura 10 - Variação da fotocorrente em função do potencial aplicado do óxido de zinco e do óxido de zinco dopado com Eu. Modificado pela Autora [111].	35
Figura 11 - Fluxograma representativo do estudo experimental realizado no âmbito desta tese.....	37
Figura 12 - Aparelho de microondas utilizado na síntese para obtenção de óxido de zinco dopado com gálio.....	39
Figura 13 - Célula com os eletrodos utilizados para determinação da fotocorrente dos filmes de ZnO-Ga produzidos.....	44
Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas em 5 min de MaHS.....	46

Figura 15 - Difratoogramas de raios X das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas em 15 min de MaHS.....	47
Figura 16 - Difratoogramas de raios X das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas em 30 min de MaHS.....	47
Figura 17 - Deslocamentos da posição do pico principal do óxido de zinco em função da porcentagem de dopante Ga em ZnO, em função do tempo a) 5 min, b) 15 min e c) 30 min de MaHS.....	49
Figura 18 - Tamanhos de cristalitos das amostras de GZO, sintetizadas a 5, 15 e 30 min de MaHS.....	51
Figura 19 - Imagens por MEV das amostras ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, sintetizadas com 5 min de MaHS.....	52
Figura 20 - Imagens por MEV das amostras ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, sintetizadas com 15 min de MaHS.....	53
Figura 21 - Imagens por MEV das amostras ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, sintetizadas com 30 min de MaHS.....	54
Figura 22 - Espectros Raman na faixa de 200 a 800 cm^{-1} nas amostras sintetizadas com 5 min de MaHS.....	55
Figura 23 - Espectros Raman na faixa de 200 a 800 cm^{-1} nas amostras sintetizadas com 15 min de MaHS.....	56
Figura 24 - Espectros Raman na faixa de 200 a 800 cm^{-1} nas amostras sintetizadas com 30 min de MaHS.....	57
Figura 25 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizada nas amostras sintetizadas com a) 5 min, b)15 min e c)30 min de MaHS.....	58
Figura 26 - Espectros de XPS das amostra de ZnO e GZO, de 525 - 540 eV, sintetizadas nos tempos de a) 5 min, b)15 min e c)30 min de MaHS.....	59
Figura 27 - Espectros de XPS das amostras de ZnO e GZO, de 1000 - 1080 eV, sintetizadas nos tempos de a) 5 min, b)15 minu e c)30 min de MaHS.....	60
Figura 28 - Curvas de refletância difusa por comprimento de onda das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.....	61
Figura 29 - Variação da energia de band gap das amostras de ZnO e GZO, em função do tempo de síntese por MaHS.....	62
Figura 30 - Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.	63

Figura 31 - Imagens por microscopia óptica dos filmes de ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, obtidos a partir de amostras sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS. .66	
Figura 32 - Difractogramas dos filmes de ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, obtidos a partir de amostras sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.....67	
Figura 33 - Variação da fotocorrente em função do potencial aplicado para as amostras de ZnO e GZO, sintetizadas nos tempos de síntese: a) 5 min; b) 15 min; c) 30 min por MaHS.68	
Figura 34 - Densidade de fotocorrente vs. Ag/AgCl pela quantidade de Ga(%) para as amostras de GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.69	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese MaHS de ZnO e dopagem com gálio....	38
Tabela 2 - Denominação das amostras investigadas por parâmetro de dopagem e tempo de síntese.....	40
Tabela 3 – Parâmetros de rede obtidos após Refinamento de Rietveld.	50
Tabela 4 – Análise quantitativa dos defeitos para todas as amostras investigadas, em função do tempo de síntese por MaHS.	65

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a - Parâmetro de rede

b - parâmetro de rede

B_c - Banda de condução

BET - Método Brunauer-Emmett-Teller

B_v - banda de valência

c - Parâmetro de rede

CE – Contra-eletrodo

DRX – Difração de raios X

E_c - Energia da banda de condução

E_g - Energia da banda proibida

E_v - Energia da banda de valência

eV - Elétron Volt

(hkl) - Índices de Miller

MaHS – Síntese hidrotermal assistida por microondas (do inglês: *microwave assisted hydrothermal synthesis*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

min - Minutos

μm - Micrômetro

nm - Nanômetros

PL – Fotoluminescência (do inglês: *photoluminescence*)

Qd - Pontos quânticos (do inglês: *quantum dots*)

PEC – Processo fotoeletroquímico (do inglês: *photoelectrochemical process*)

RE – Eletrodo de referência (do inglês: *reference electrode*)

UV – Ultravioleta

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*)

WE – Eletrodo de trabalho (do inglês: *working electrode*)

λ - Comprimento de onda

Γ - ponto na zona de Brillouin

RESUMO

A inserção de nanoestruturados na área industrial estimula o desenvolvimento de técnicas de obtenção que visam a simplicidade e rapidez das sínteses. O óxido de zinco amplamente utilizado em aplicações tecnológicas, busca-se o aprimoramento de suas propriedades ópticas por meio da dopagem com gálio. Para entender defeitos dos parâmetros utilizados na síntese hidrotermal assistida por microondas do Ga-ZnO, foi realizada a obtenção de óxido de zinco dopado com gálio com diferentes tempos (5, 15 e 30 min) e concentrações de Ga (1, 3 e 6%), no intuito de aprimorar suas propriedades de fotocorrente. Os difratogramas de raios X, os espectros de Raman e análise por *XPS* sugerem a inserção de Ga na rede de ZnO. O tamanho do cristalito obtido está entre 36 e 50 nm, modificado em função da dopagem e do tempo de síntese. As amostras de óxido de zinco dopado com gálio obtiveram a morfologia de nanobastões, mesmo no reduzido espaço de tempo da síntese. Os parâmetros de rede determinados pelo refinamento de Rietveld confirmaram a formação de uma estrutura hexagonal wurtzita. A faixa de *band gap* encontrada foi de 3,12 – 3,22 eV, o que confirma o potencial do ZnO para aplicações ópticas. A presença de defeitos resultantes da dopagem foi confirmada por PL em virtude da análise quantitativa. As alterações microestruturais do ZnO são modificadas pela dopagem com Ga, fazendo com que a fotocorrente aumente de 0,002 para 0,012 mA/cm² no ZnO dopado. O tempo de síntese e a dopagem com Ga facilitaram a produção de ZnO nanoestruturado com propriedades aprimoradas para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: óxido de zinco; dopagem de gálio; microondas; nanobastões; fotocorrente.

ABSTRACT

The insertion of nanostructured materials in the industrial area encourages the development of obtaining techniques aimed at the simplicity and speed of syntheses. Zinc oxide, widely used in technological applications, seeks to improve its optical properties through doping with gallium. To understand defects in the parameters used in the microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ga-ZnO, gallium-doped zinc oxide was obtained at different times (5, 15, and 30 min) and Ga concentrations (1, 3, and 6%) in order to improve its photocurrent properties. X-ray diffractograms, Raman spectra, and XPS analyses suggested the inclusion of Ga in the ZnO lattice. The crystallite size obtained was between 36 and 50 nm, modified as a function of doping and synthesis time. The samples of ZnO doped with Ga exhibited nanorod morphology, even at reduced synthesis times. The lattice parameters determined by the Rietveld refinement confirmed the formation of a hexagonal wurtzite structure. The band gap range found was 3.12 – 3.22 eV, which confirms the potential of ZnO for optical applications. PL confirmed the presence of defects resulting from doping due to the quantitative analysis. The microstructural changes of ZnO were modified by doping with Ga, causing the photocurrent to increase from 0.002 to 0.012 mA/cm² in doped ZnO. The synthesis time and Ga doping facilitate the production of nanostructured ZnO with improved properties for technological applications.

Key words: Zinc oxide; gallium doping; microwave; nanorods; photocurrent.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados tem potencializado a sua utilização e o aumento de seu desempenho, sendo a busca de um conjunto inusitado de propriedades em novos materiais fator determinante do crescente avanço tecnológico no mundo atual. O aprimoramento das propriedades dos nanoestruturados pode ser proporcionada por novas técnicas de fabricação que constituem um avanço na área de materiais.

Dentre os diversos métodos de síntese de materiais nanoestruturados, persiste o foco em sínteses com menor custo e simplicidade, e relativamente rápidas para que amplie a sustentabilidade das mesmas. Desta forma, a síntese hidrotérmal assistida por microondas (*MaHS*) extensivamente pesquisada [1–4], ganha ênfase devido a sua extrema simplicidade e rapidez em produzir nanomateriais [5]. O método de síntese *MaHS* possui um grande diferencial na possibilidade de formar novas morfologias de partículas nanoestruturadas, com elevada homogeneidade [6]. O tempo e a temperatura são parâmetros críticos, considerando o rápido processo de cristalização das nanoestruturas. Isto ocorre devido à taxa de aquecimento rápida e aquecimento diferente do convencional. O aquecimento normal aquece de fora para dentro, e muitas vezes não aquece o núcleo do material. O aquecimento via microondas é homogêneo, e pode acontecer por polarização e indução. Por possuir essas vantagens, existem inúmeros estudos que obtêm nanopartículas de óxido de zinco pela síntese *MaHS* [7–9].

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo II-VI com estrutura hexagonal chamada de wurtzita [10]. Possui um *band gap* de 3,37 eV e energia de excitação de ligação de 60 meV [11]. Sua estrutura favorece e permite a dopagem com outros elementos que podem modificar e aprimorar as propriedades de interesse do material, e conseqüentemente a sua aplicação tecnológica.

O óxido de zinco do tipo *n* é facilmente dopado, já o do tipo *p* possui um processo mais difícil [12,13]. Existem múltiplas pesquisas de dopagem de ZnO [14–17]. A maioria acerca da dopagem de ZnO com o grupo III (escândio; o ítrio; os lantanídeos e os actinídeos), que pode obter um material transparente com alta condutividade [18]. A dopagem com Ga pode melhorar a estrutura do óxido de zinco,

ocorrendo uma diminuição do tamanho de cristalito e do *band gap* [19]. A dopagem de Ga em ZnO pode ser realizada por *sputtering* [20,21], co-precipitação [22], sol-gel [23], *spray-pyrolysis* [24], entre outras.

Foi realizada uma pesquisa quantitativa do número de publicações nos últimos 10 anos na plataforma *Science direct*. Os temas pesquisados na plataforma são os abordados nesta tese - óxido de zinco, síntese hidrotermal assistida por microondas e dopagem de gálio. Os tópicos foram relacionados entre si, para um melhor entendimento da pesquisa.

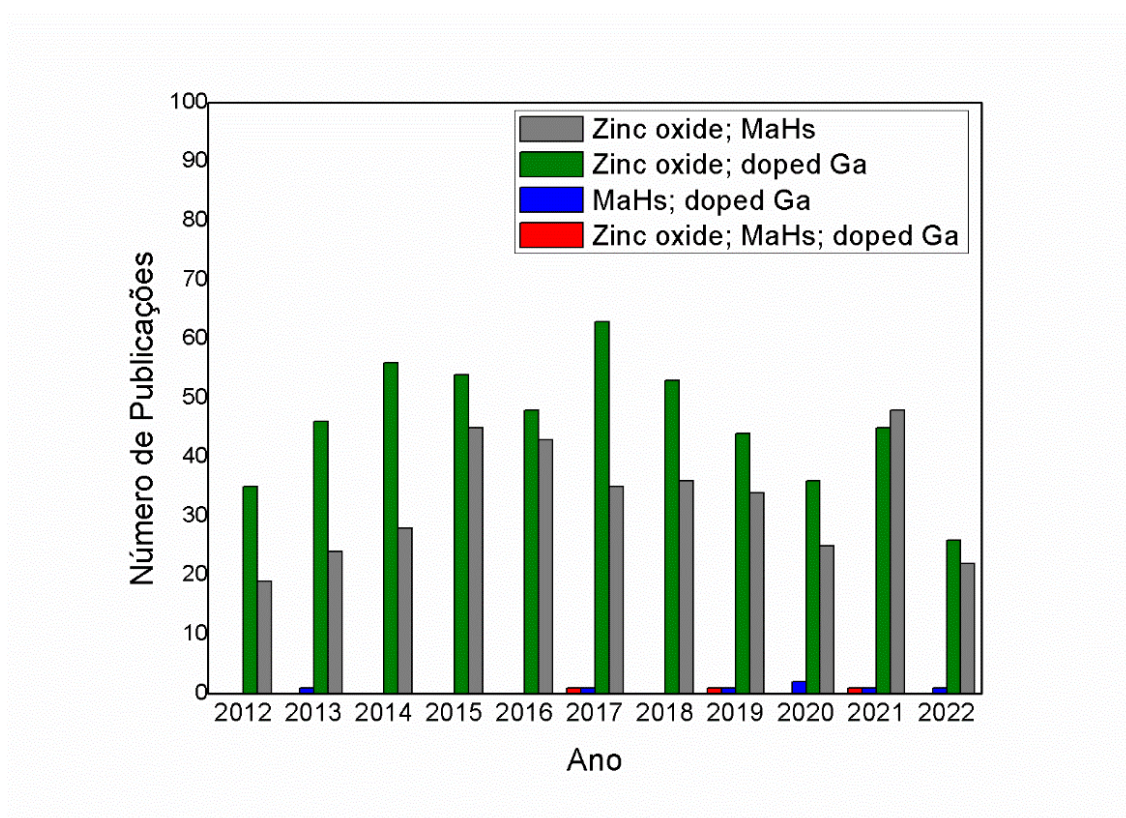


Figura 1 - Pesquisa realizada no site *Science direct* com os temas de busca similares aos desta tese, em número de publicações no período de 2012 a 10 de dezembro de 2022.

Observa-se um grande número de publicações com a relação ZnO e dopagem de gálio. Entretanto as técnicas utilizadas para a obtenção deste nanoestruturado são mais antigas, como combustão e co-precipitação. Existem pesquisas do óxido de zinco por *MaHS*, entretanto, quando combinados, a dopagem de gálio com a síntese, ou relacionando os três temas, não existem muitas publicações no período pesquisado. As publicações chegam a ser nulas em alguns anos, mostrando a

relevância da presente pesquisa. Portanto, este é outro ponto relevante para a presente pesquisa em que realiza o estudo com o ZnO-Ga nanoestruturado em formato de pó. Os resultados encontrados também evidenciam a escassez de estudos quanto aos parâmetros utilizados na *MaHS* com relação a dopagem.

Alguns métodos de obtenção de nanoestruturados proporcionam uma redução do tempo de síntese, mantendo a qualidade destes e proporcionando o desenvolvimento e inserção dos nanoestruturados na indústria. Um caminho para o avanço da utilização de nanoestruturados seria investigar a relação entre os parâmetros de síntese *MaHS* e sua rapidez. A obtenção do óxido de zinco dopado com gálio e a associação às propriedades de interesse das partículas nanoestruturadas sintetizadas é essencial para a sua otimização na busca de aplicações tecnológicas de ponta, em especial, as com base em fotocorrente. É nesse contexto que se insere a presente tese.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta tese é investigar a obtenção de óxido de zinco dopado com gálio por síntese hidrotermal assistida por microondas e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotofísicas, em particular, a fotocorrente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a obtenção do objetivo geral, é necessário atingir-se os seguintes objetivos específicos:

- i. Investigar a obtenção do óxido de zinco dopado com gálio com diferentes concentrações e diferentes tempos de síntese hidrotermal assistida por microondas;
- ii. Confirmar a dopagem do óxido de zinco com gálio por meio da caracterização estruturais que demonstrem claramente a dopagem e modificação das propriedades ópticas;
- iii. Produzir e caracterizar os filmes finos de óxido de zinco dopado com gálio preparados por *dip-coating* e avaliar o potencial do material para fotocorrente.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação e avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa devem considerar as seguintes limitações experimentais:

i) na síntese do óxido de zinco dopado com gálio, as variações de temperatura ambiente, umidade e pressão atmosférica não foram consideradas;

ii) a técnica para a determinação do tamanho do cristalito por meio do alargamento dos picos de difração de raios x corresponde a um método simplificado e indireto. Os valores obtidos devem ser considerados de forma comparativa, e não em termos de absolutos ou de referência;

iii) Os parâmetros utilizados nos processos de síntese hidrotermal assistida por microondas são peculiares ao do equipamento utilizado. A utilização de outro equipamento pode levar a resultados diferentes aos obtidos nesta tese;

iv) Da mesma forma, os tratamentos térmicos utilizaram fornos elétricos que têm peculiaridades como tipo de resistência elétrica, dimensões das câmaras de aquecimento e controle de temperatura. A utilização de outros fornos, com outras características, pode levar a resultados diferentes aos obtidos nesta tese.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Conceitualmente os materiais nanoestruturados possuem pelo menos uma das dimensões até 100 nm, diferentemente dos materiais convencionais que possuem dimensões maiores que 100 nm [25]. Por meio de suas dimensões diminutas é possível controlar e manipular em escala atômica. Além disso, os nanoestruturados possuem propriedades diferenciadas, associadas a sua dimensões, em relação a outros materiais.

Os materiais nanoestruturados podem possuir diferentes morfologias, inclusive um mesmo material pode variar de morfologia conforme seu processo de obtenção. Sendo o material em formato de *bulk* o material primário, composto de grãos e poros. Estes grãos podem ser chamados de cristalito, que são o menor domínio de um material nanoestruturado.

Os materiais nanoestruturados em formato de pó, devido ao seu tamanho, possuem a tendência de se aglomerar, para a redução da energia livre associada à superfície dessas partículas. Estas nanopartículas que formam o aglomerado se mantêm unidas devido as forças de *van der Waals*, e podem ser separadas. Ao contrário do aglomerado, os agregados formam uma estrutura que não pode ser separada.

Os nanomateriais diferem dos materiais de *bulk* em função do tamanho, morfologia, área superficial e reatividade. Estas diferenças aumentam via-de-regra o potencial de aplicação dos materiais nanoestruturados [26]. As maiores vantagens em utilizar nanomateriais decorrem do seu tamanho de grão, elevada área superficial e maior reatividade química, em alguns casos. Devido a isso, podem surgir aplicações diferentes das dos materiais convencionais [27].

Existem duas razões principais para a mudança das propriedades nos nanomateriais, o aumento da área superficial e o efeito quântico, pois um átomo na superfície de uma partícula é energeticamente diferente de átomo interno à mesma partícula [28]. Os átomos da superfície interagem com os átomos do material e também do ambiente 'externo', desta forma, conforme a localização do átomo sua

propriedades será diferente. A superfície dos nanomateriais pode alterar as propriedades, como solubilidade, estabilidade e afinidade de ligação.

Primeiramente deve-se entender que a física quântica está ligada ao comportamento dos sistemas físicos de dimensões reduzidas, desta forma ele faz parte do estudo dos nanoestruturados. O efeito quântico está diretamente relacionado ao tamanho da partícula, e pode ser responsável por modificações na energia de transição e, desta forma, alterações nas propriedades ópticas. Os pontos quânticos (Qd), apresentam portadores de carga (elétrons e buracos) em um estado de forte confinamento quântico [29]. Os Qd são partículas muito pequenas, menores que o raio de *Borh* do éxciton, que tem dimensões entre 1 a 10 nm. O efeito quântico acontece quando há um comportamento descontínuo devido a efeitos de confinamento quântico em materiais com elétrons deslocalizados [30].

Existe uma classificação para os tipos de nanoestruturados conforme suas dimensões. Podem ser classificados em 0D, 1D, 2D, 3D como demonstrado na Figura 2.

- Materiais nanoestruturados 0D possuem todas as dimensões nanométricas, e são constituídos por partículas uniformes (pontos quânticos), nanopartículas *core-shell*, nanoesferas [31].
- Materiais nanoestruturados 1D podem possuir 1 dimensão na escala nanométrica, são formados pelos nanofios, nanobastões, nanotubos, nanocintas, nanofitas, e nanoestruturas hierárquicas [32].
- Materiais nanoestruturados 2D podem possuir duas das suas dimensões fora da escala nanométrica, e são formadas por junções (ilhas contínuas), estruturas ramificadas, nanoprismas, nanoplacas, nanofolhas e nanodiscos [33,34].
- Materiais nanoestruturados 3D são estruturas onde todas as suas 3 dimensões são superiores a 100 nm, entretanto estes materiais pertencem a categoria de *bulk*, como dito anteriormente, em que seus grãos são nanométricos [35,36].

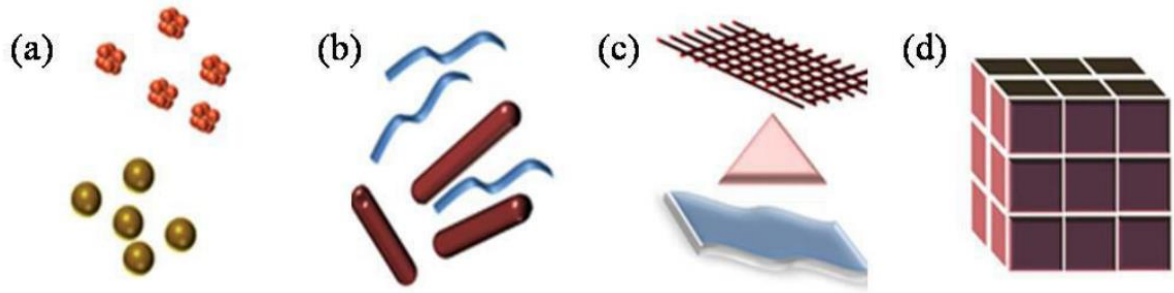


Figura 2 - Classificação dimensional de nanoestruturados, a) 0D esferas e aglomerados, (b) 1D nanofibras, fios e hastes (c) 2D filmes, placas e redes (d) nanomateriais 3D. Fonte [37].

Os nanomateriais possuem um grande impacto na indústria, trazendo como por exemplo, soluções em eletrônicos [38], biomateriais para área médica [39] e problemas ambientais [40], impactando assim a sociedade.

4.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURADOS

Existem duas maneiras de obtenção de nanomateriais, *top-down* e *bottom-up*, como demonstrado na Figura 3. Na obtenção do tipo *top-down* (de cima pra baixo), o material no formato de *bulk* é transformado em nanomaterial [41]. Este tipo de método de síntese tem grande viabilidade por procedimentos já bastante consolidados. Alguns exemplos de *top-down* são: moagem mecânicas [42], evaporação térmica [43], ablação a laser [44] e *sputtering* [45].

Na obtenção do tipo *bottom-up* (de baixo para cima), as nanoestruturas são criadas a partir de átomos, moléculas ou ainda menores unidades. Esta montagem de átomos a partir de uma síntese geralmente ocorre devido a uma reação química. As vantagens deste tipo de obtenção são o controle de tamanho de nanopartículas, composição química homogênea e poucos defeitos na estrutura. Alguns exemplos desse tipo de obtenção são: síntese de sol-gel [46], síntese hidrotermal [47], coprecipitação [48], síntese verde [49] e deposição química em fase de vapor (CVD) [50].

Existe um número significativo e crescente de métodos de obtenção de nanoestruturados. Muitos métodos têm a mesma origem, e se diferenciam ao associar

etapas novas ou modificadas. Estes métodos de obtenção são intensamente investigados[51–53] , muitos ainda pouco conhecidos.

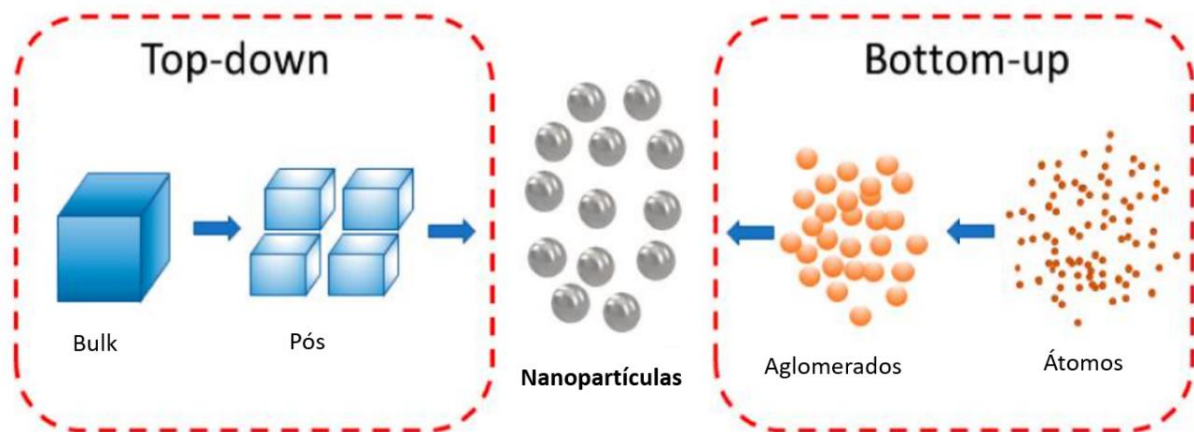


Figura 3 - Métodos de obtenção de nanoestruturados: top-down e bottom-up. Modificado pela autora [54].

4.3 SÍNTESE HIDROTÉRMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS

Os métodos de tratamento hidrotérmico referem-se às reações heterogêneas para a síntese de nanomateriais inorgânicos acima da temperatura e pressão ambiente em meio aquoso [55]. Logo, este método associado ao microondas dá origem à síntese hidrotérmica assistida por microondas. Este método de síntese é classificado como obtenção de nanopartículas *bottom-up*.

A síntese hidrotérmica se refere à obtenção de material por meio de uma reação química que se faz dentro de um recipiente fechado com pressão e temperatura controlada [56]. A síntese hidrotérmica sempre envolve H₂O e sua realização originalmente é realizada em autoclaves, com capacidade de atingir temperaturas e pressões elevadas.

No qual o aumento da temperatura o objetivo e a pressão o modo empregado, onde a radiação de microondas aumenta a temperatura e o vapor aumenta a pressão. A temperatura máxima está ligada a vários fatores relacionados às partes do equipamento, i.e., vaso, válvulas, rotor e paredes de proteção. O equipamento com vaso de Teflon, por exemplo, pode atingir 200 °C. Para temperatura acima de 260 °C deve-se utilizar vasos de quartzo ou borossilicato [57].

O material obtido é formado diretamente da solução, podendo-se controlar o tamanho e o formato da partícula a partir da modificação da temperatura [58]. Ainda com grandes vantagens, a síntese poderia durar grandes períodos de tempo.

No começo, a energia de microondas foi utilizada em várias aplicações, principalmente no processamento de alimentos [59]. Atualmente, as pesquisas em diferentes áreas vêm avançando, sendo amplamente utilizado na área de Ciência dos Materiais, devido ao seu aquecimento rápido e homogêneo.

A grande maioria dos microondas utiliza a frequência de 2,45 GHz. Entretanto, dentro do espectro eletromagnético do microondas, o comprimento de onda do microondas é de 1 mm a 1 m (0,3 a 300 GHz). E somente entre as frequências de 0,915 GHz a 2,45 GHz ocorre o aquecimento [60].

O funcionamento do microondas se deve ao magnetron que gera uma onda magnética, sendo que esta gera uma energia de aquecimento que é absorvida pelo material [61].

Pela teoria de absorção de microondas, a energia incidente se divide em três partes quando a onda eletromagnética chega em material, reflexão, absorção e transmissão [62]. Deste modo, existem materiais que refletem microondas (metais e ligas), materiais transparentes às microondas, que não interagem com microondas e não ocorre aquecimento (*Teflon*, quartzo), e materiais que absorvem microondas (água, ácido nítrico e outros líquidos polares) que são os materiais para síntese de microondas [63]. Assim, o microondas é composto por paredes reflectivas e seus acessórios utilizados dentro são de materiais transparentes.

A síntese por microondas é utilizada para aquecimento rápido e homogêneo, onde na maioria das vezes a água é utilizada como material solvente para a reação. O microondas pode interagir com o material de duas maneiras, polarização ou condução, como consta na Figura 4.

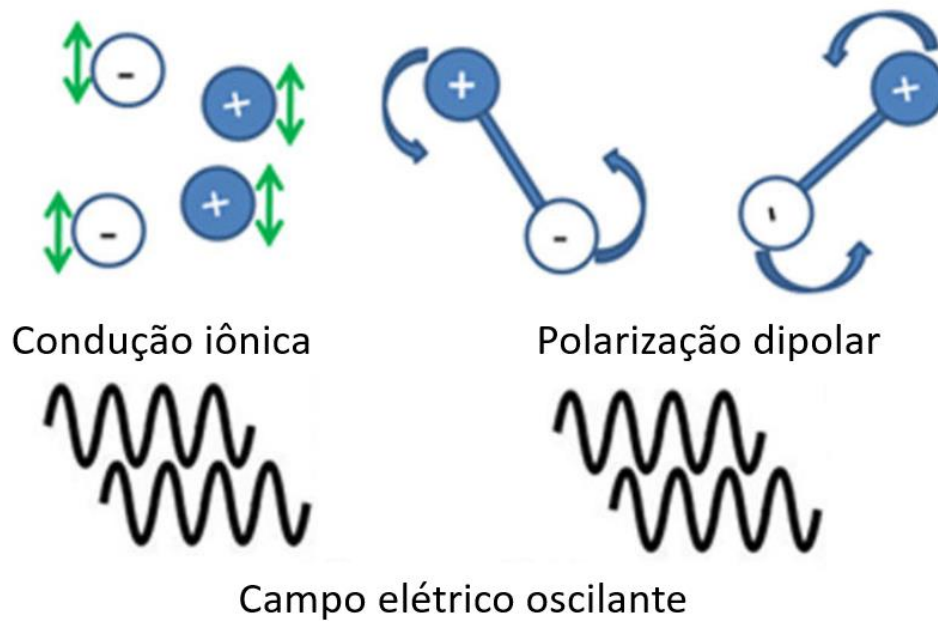


Figura 4 - Condução iônica e polarização dipolar em condições de microondas. Modificado pela autora [64].

No mecanismo de polarização dipolar, a água presente na reação de síntese absorve as microondas, devido a água possuir uma polaridade muito forte. Conforme o campo elétrico se altera, os momentos de dipolo giram e tentam se realinhar [65]. Esta alternância de direção dos dipolos é responsável pela perda de energia na forma de energia térmica. Já o mecanismo de condução iônica acontece devido às partículas carregadas oscilarem e colidirem com as vizinhas, gerando calor [65].

O tempo e a temperatura são parâmetros muito importantes para entender a formação da partícula nanoestruturada na síntese hidrotermal assistida por microondas. A cristalização na *MaHS* é muito mais rápida do que em outros métodos de síntese. A reação rápida é o efeito do superaquecimento, que produz partículas menores e distribuição homogênea.

Ao contrário de outros processos, as microondas fazem com que o aquecimento surja de dentro do material, e é instantâneo, diferente do aquecimento convencional que transfere calor de fora para dentro da partícula. A Figura 5 expõe essa diferença entre aquecimento convencional e o por microondas. Essa possibilidade o diferencia de outros processos de síntese convencionais que duram longos períodos. Com a alta temperatura e pressão que podem ser alcançadas em

uma síntese assistida por microondas, surgem materiais com um conjunto de propriedades inusitado, via-de-regra.

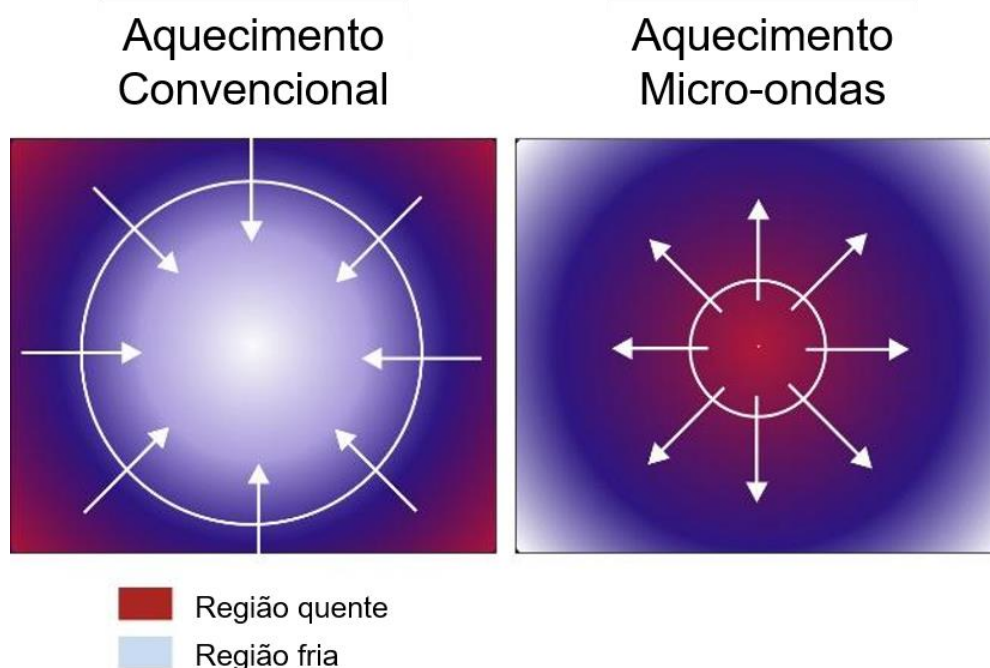


Figura 5 - Diferença entre aquecimento convencional e o por microondas. Modificado pela Autora [66].

As vantagens da síntese hidrotermal assistida por microondas estão diretamente ligadas a diminuição do tempo de síntese. O microondas permite o aquecimento direto no interior da reação, que resulta em uma síntese mais rápida. [67].

O conjunto de vantagens ocasionadas pela síntese assistida por microondas tem a possibilidade de ajustar as propriedades das nanoestruturas. Os principais efeitos da síntese são a homogeneidade da distribuição de tamanho e a modificação da morfologia. Com o controle dos parâmetros, pode-se obter a melhoria desejada das propriedades.

O mecanismo de formação dos cristais se dá por duas etapas, nucleação do cristal e crescimento do cristal. O tempo de reação é um agente importante na síntese, pois interfere no aparecimento de diferentes morfologias na mesma amostra [68]. Desta forma, na síntese hidrotermal assistida por microondas os principais fatores são o tempo e a temperatura. Sabendo que todas as propriedades estão relacionadas, pode ocorrer a melhora de uma propriedade e comprometimento de outra.

O uso de microondas como parte de um método de síntese pode modificar de forma interessante a microestrutura do nanomaterial, afetando por exemplo as propriedades ópticas, melhorando a transparência da cerâmica, podendo ser utilizada como lente óptica infravermelha [69]. Uma das melhorias na síntese assistida por microondas é a modificação do *band gap* em nanomateriais [70]. A redução do *band gap* em nanomateriais traz a possibilidade de funcionar na região do espectro de luz visível, tornando desnecessário o uso de uma fonte de luz alternativa, como a luz UV, para ativar o nanomaterial na fotocatalise [71].

Em alguns materiais, à medida que o tamanho da partícula diminui, há um aumento no *band gap*. No material *bulk*, a energia coesiva aumenta e conseqüentemente o *band gap* aumenta [72], o que demonstra que nem sempre o *band gap* diminui.

A *MaHS* pode baixar a temperatura de sinterização e assim influenciar em propriedades de interesse. A síntese produz pós altamente reativos a baixas temperaturas, diminuindo o efeito de bloqueio de íons relacionado a fronteira de grãos. Desta maneira, a condutividade iônica é maior em nanomateriais que em materiais convencionais [73]. A *MaHS* pode modificar o comportamento elétrico do material devido a sua ação sobre a morfologia das partículas sintetizadas. A diminuição das vacâncias de oxigênio é relacionada à morfologia. Outro fator que pode modificar o comportamento elétrico é a homogeneidade da distribuição de tamanho de cristalito [74].

O pH também é um parâmetro importante na síntese de microondas *MaHS*. Ele influencia a microestrutura do nanoestruturado, entretanto esta correlacionado a outros parâmetros - taxa de aquecimento, temperatura e tempo de síntese. Na realização da síntese é necessário alcalinizar solução precursora para que ocorra a precipitação do material (óxido e hidróxidos). A alcalinização da solução precursora afeta a cristalinidade do material, e afeta os parâmetros de rede. O aumento do pH em conjunto com a irradiação de microondas impacta no crescimento do plano cristalino [75]. No caso de *MaHS* do óxido de zinco, Krishnan *et al.* (2022)[76] comenta que o aumento de pH pode causar um aumento na concentração de defeitos de zinco intersticial e vacâncias de oxigênio.

4.4 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor, com muitas propriedades com potencial para uso em aplicações tecnológicas, muitas delas já conhecidas há mais de 100 anos [77]. Exemplos são suas aplicações biomédicas, principalmente pelo seu potencial antibacteriano, antioxidante, antidiabético e agente regenerador de tecido [55]; odontologia [78], aplicações na indústria de tintas [79] e de vidros [80], em células solares [81], sensores de gás [82] e processos fotoeletroquímicos [83].

O óxido de zinco é um material tipicamente de cor branca, no formato de pó. Tem sua origem na reação do zinco com o oxigênio presente na atmosfera. Tem *band gap* de 3,37 eV, e energia de ligação de 60 meV [11]. Algumas vantagens são: baixa resistência, alta transparência, translucidez e condutividade, baixo custo e não tóxico.

A estrutura do óxido de zinco é hexagonal, do tipo wurtzita (grupo P63mc), como mostra a Figura 6. A estrutura do tipo wurtzita quando analisada por DRX possui picos em 31,61°, 34,26°, 36,10°, 47,37°, 56,40°, 62,68° e 67,72°, sendo os planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), e (112), respectivamente [84].

A estrutura possui duas subredes interconectadas por Zn^{2+} e O^{2-} ; desta forma, cada íon de zinco é rodeado por um tetraedro de quatro íons de oxigênio. A estrutura do tipo wurtzita possui uma célula unitária hexagonal com três parâmetros de rede $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal são $a = 3,2495 \text{ \AA}$ e $c = 5,2069 \text{ \AA}$ [85], na razão de $c/a = (8/3)^{1/2} = 1,633$, sendo a densidade igual a $5,605 \text{ g.cm}^{-3}$ [86].

Além da fase tipo wurtzita, o óxido de zinco também pode aparecer no formato de *rocksalt* e *zincblende*, estas estruturas se encontram na Figura 6. Em condições ambientes, o óxido de zinco só cristaliza na estrutura de wurtzita. A estrutura *rock-salt* só é estável em pressão superior a 2 GPa e a estrutura *zincblende* é metaestável e só pode ser estabilizada por crescimento epitaxial em substratos cúbicos [87].

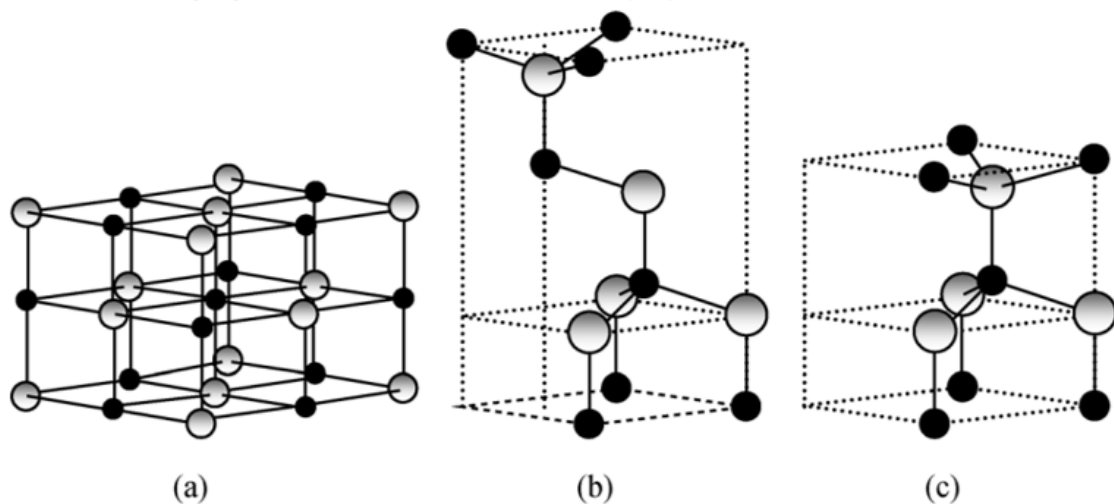


Figura 6 - Estruturas que o óxido de zinco pode possuir, a) rock salt, b) zincblende e c) wurtzita. [88]

Os semicondutores, como o ZnO, têm ganho grande ênfase devido ao avanço tecnológico, pois são o principal material que constitui os *chips* (circuito integrado). Os semicondutores são importantes pela sua propriedade elétrica, pois podem ser isolantes e condutores, devido a sua banda 'proibida' intermediária.

Existem os semicondutores com elementos intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores com elementos intrínsecos são os de material 'puro'. Já os de semicondutores com elementos extrínsecos são os com adição de impurezas, papel desempenhado pelos dopantes. Existem dois tipos de dopantes nos semicondutores, os do tipo *p* e os do tipo *n* [89].

O ZnO é semicondutor tipo-*n* devido a sua não estequiometria que está diretamente ligada às vacâncias de oxigênio e à presença de zinco intersticial. Os defeitos pontuais presentes na estrutura também estão ligados a não-estequiometria do ZnO. A estrutura do ZnO pode acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos [90].

O ZnO é um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área superficial e estrutural. A grande variedade de morfologias do óxido de zinco pode ser atribuída ao controle e ajuste dos parâmetros de síntese, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida.

O óxido de zinco pode ser obtido em diversas morfologias. Quando realizada a síntese hidrotermal geralmente surge a morfologia de *nanoflower* e nanobastões. A Figura 7 mostra a variedade de morfologias que pode se obter com o ZnO. No caso da morfologia *mandarin-like* (a e b) é realizada a síntese solvotermal, os nanobastões por sonoquímica (c), arranjo de nanocristais e nanofolhas por sol-gel (d e g), nanocristais tetrápodes por deposição química em fase de vapor (e), nanoagulhas por difusão do estado sólido (f) e microesferas por precipitação homogênea sob condições solvotérmicas (h).

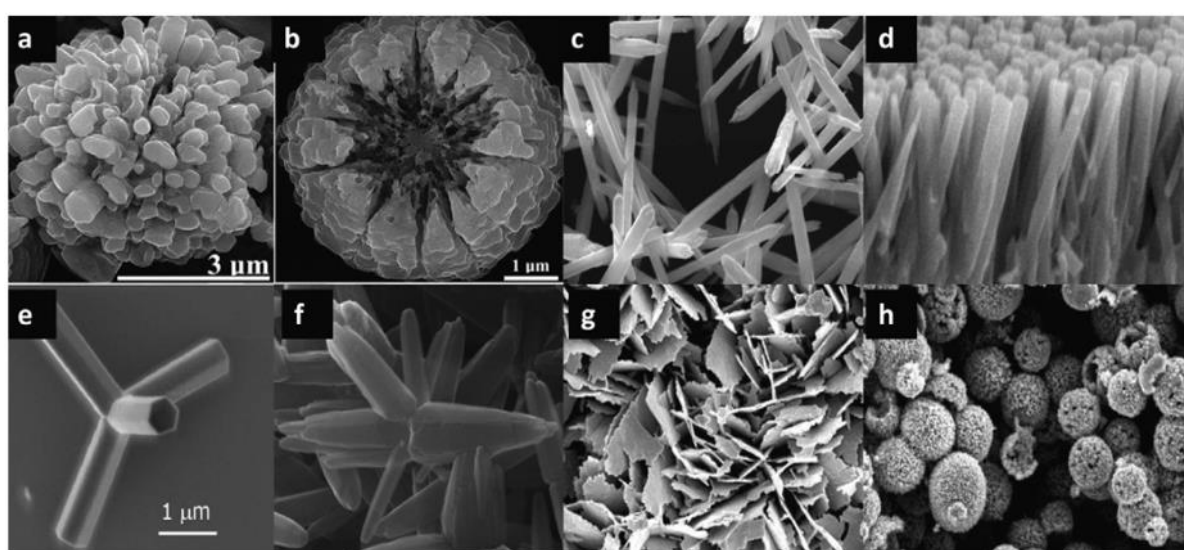


Figura 7 - Morfologias variadas do óxido de zinco. a) mandarin-like, b) mandarin-like sem núcleo, c) nanobastões, d) arranjo de nanocristais, e) nanocristais tetrápodes, f) nanoagulhas, g) nanofolhas e h) microesferas. Fonte [91].

4.5 ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM GÁLIO

A maioria dos trabalhos que realizam a dopagem do gálio em óxido de zinco (GZO) possuem o foco em produzir filmes finos. A dopagem de gálio pode melhorar as propriedades ópticas, elétricas e estruturais, sendo a principal aplicação para células fotovoltaicas [92]. A obtenção desse filme fino pode ser realizada através de diversas técnicas, como: deposição por *spray* [92], aquecimento a vácuo [93], *magnetron sputtering* [94], entre outras.

Nos filmes de GZO, ocorre a diminuição do *band gap* com a dopagem combinada ao aumento da temperatura. Também com a dopagem de elementos do grupo-III da Tabela Periódica, ocorre a redução de resistividade elétrica. Mesmo com a dopagem de gálio e utilização de diferentes métodos de síntese, o óxido de zinco mantém sua estrutura hexagonal wurtzita [95].

O gálio é um dopante muito eficiente do tipo *n*. Sendo um átomo metálico dopante do grupo III, ele consegue ser incorporado facilmente na rede do óxido de zinco. O gálio possui alta estabilidade térmica, eletronegatividade e resistência a oxidação. [96]. Ele pode substituir átomos de Zn, isto ocorre pois existe uma semelhança entre o raio iônico do gálio (0,62 Å) e o raio iônico de Zn (0,74 Å).

Existem diversas técnicas de dopar ZnO com Ga. Os diversos métodos de síntese de ZnO dopado com gálio podem apresentar diferentes morfologias. Na Figura 8 encontram-se algumas morfologias apresentadas nos artigos citados nesta revisão. Como encontrado em Swami *et al.* (2021)[92] onde o filme de ZnO dopado com Ga apresenta diferentes morfologias conforme a voltagem utilizada para sua formação (Figura 8-d). No trabalho de Xu *et al.* (2022)[97], a amostra com 1% de dopagem de Ga obteve a melhor cristalização e propriedades fotoelétricas. Quanto à cristalização pode-se afirmar que os íons de Ga entram na rede, sendo a intensidade do pico característico desta amostra maior que as outras, indicando maior orientação da rede cristalina. Esta qualidade de cristalização também é vista em PL, que indica um menor número de defeitos na amostra. Quanto à morfologia, com o aumento da dopagem de Ga, ocorre o aumento do diâmetro dos nanofios, e a presença de nanobastões (Figura 8-f).

A dopagem de Ga no ZnO pode ser feita por co-precipitação, como demonstra Zhang *et al.* (2022)[98]. Neste método é obtido um pó, que possui diferentes morfologias, como esférica ou elipsoidal (Figura 8-a). Neste trabalho os defeitos intersticiais aumentam quando o material foi fabricado em atmosfera deficiente de oxigênio, aumentando o potencial de condutividade do ZnO dopado com Ga. Também possui tamanho de cristalito maior que as outras metodologias (73,1 a 78,6 nm).

O método de combustão também é muito utilizado na síntese de nanoestruturados. Em Sathish *et al.* (2021)[96], este método foi utilizado para a obtenção de ZnO dopado com Ga. Este método de síntese obteve nanopartículas com morfologia esférica (Figura 8-b), sendo o potencial antimicrobiano também analisado

nesse trabalho. Esta análise mostrou que os parâmetros importantes do material para o comportamento antibiótico são: a liberação de íons de Zn^{2+} , produção de espécies reativas de oxigênio e a redução do tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito diminuiu com o aumento de dopante de 42,5 nm (ZnO) para 21,3 nm (ZnO dopado com gálio).

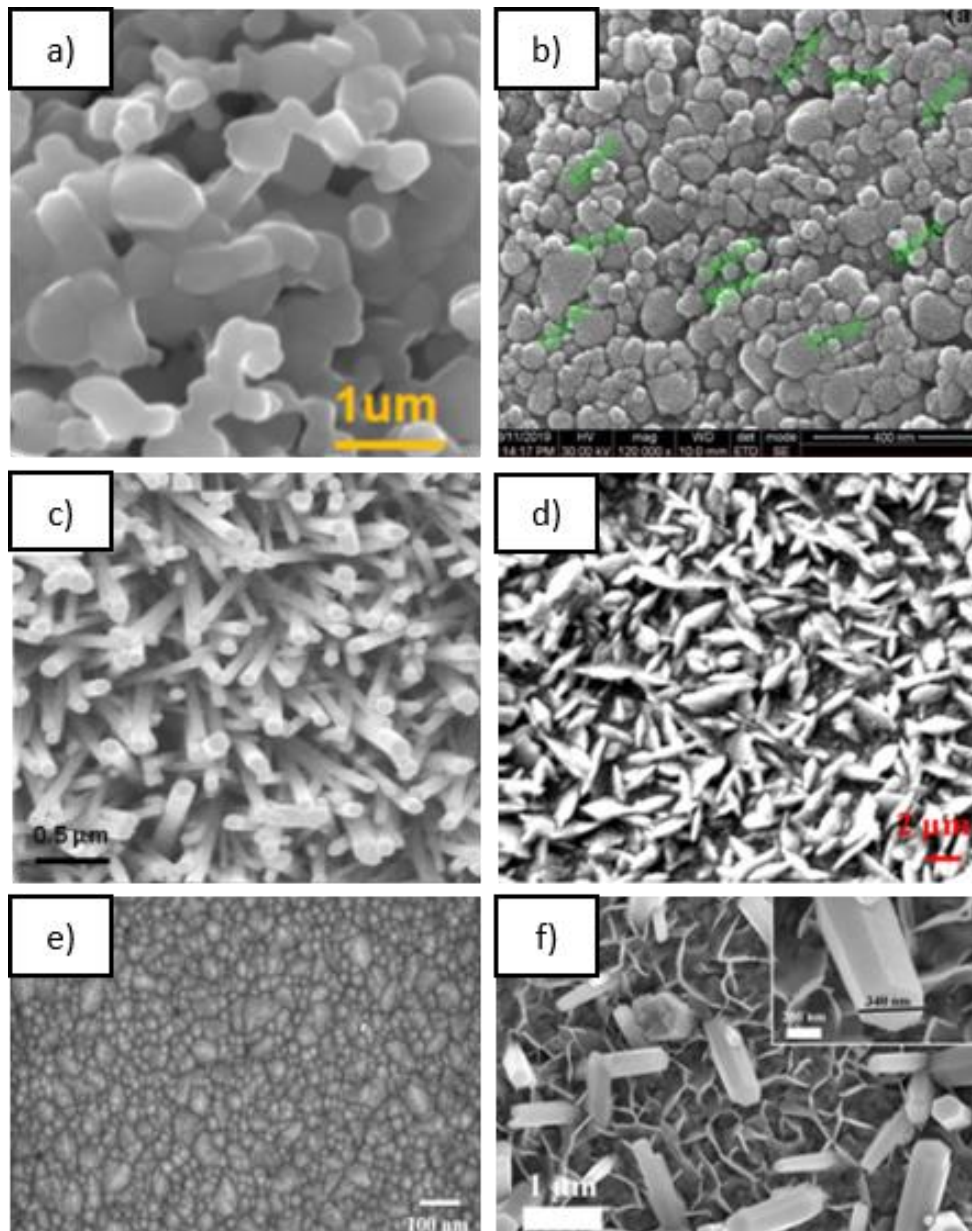


Figura 8 - Morfologias apresentadas na dopagem de gálio em óxido de zinco por diversos métodos de síntese.

Na Figura 9 se encontra o espectro de fotoluminescência de ZnO com diferentes teores que Ga, exemplificando um espectro PL de Ga:ZnO. Onde ocorre um pico na região UV, e após 400 nm na região visível não se encontra picos significativos.

A síntese de ZnO e dopagem com gálio pode ser realizada com a assistência de microondas. A solução precursora foi preparada, depositada por *spray* sobre um vidro, e este passou pelo processo de microondas. A dopagem não interferiu na estrutura hexagonal wurtzita, com partículas na forma de nanobastões (Figura 8-c). Ainda nesse trabalho, a dopagem com 1% Ga mostrou os resultados mais interessantes do ponto de vista da absorção de luz visível. As propriedades ópticas de maneira geral foram intensificadas, conforme o aumento da dopagem [99].

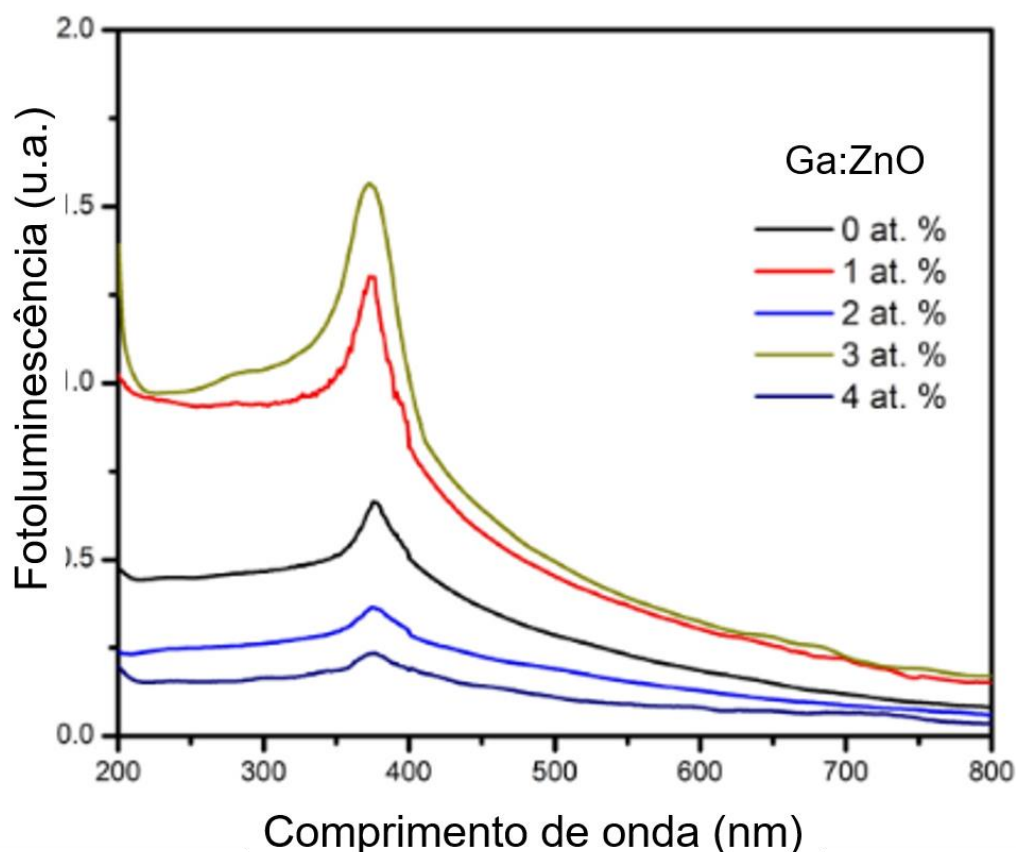


Figura 9 - Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO pelo método de combustão. Modificado pela autora [96].

Narayanan et al. (2018) [100] realiza a síntese e dopagem de Ga em ZnO no formato de filmes preparados por spray pirólise. Neste trabalho ocorre um aumento do band gap com o aumento de Ga em ZnO, de 3,505 eV (ZnO) para 3,589 eV (4% Ga dopado em ZnO). Conforme Appani *et al.* (2022)[101], o ZnO dopado com gálio pode ser obtido pelo método de síntese por *sputtering* por radiofrequência (RF) de filmes finos. Outro trabalho que obteve por *sputtering* filmes de ZnO dopado com gálio foi Lee *et al.* (2022)[102], no qual constatou-se um aumento do potencial fotoelétrico com a dopagem de gálio. Neste trabalho encontrou-se grãos com estrutura granular (Figura 8-e).

A maioria dos estudos recentes em ZnO como nanomaterial foca na mudança das propriedades fotoelétricas do nanoestruturado, sendo que a grande maioria das pesquisas são realizadas para obtenção de filmes finos de ZnO dopado com Ga. Todos os métodos de síntese via-de-regra têm tempos de processamento elevados, muito maiores do que potencialmente o *MaHS* apresenta, sendo que com este método pode se obter em geral as mesmas características/propriedades.

4.6 FOTOCORRENTE

A fotocorrente é um fator importante principalmente nos dispositivos fotovoltaicos baseados em semicondutores, como células solares [103], células fotovoltaicas internas [104] e fotodetectores [105]. Estes dispositivos são uma grande promessa para energia sustentável e tecnologias de coleta de luz solar [106].

A fotocorrente é uma corrente elétrica que é produzida quando uma energia de irradiação tem contato com um dispositivo fotosensível. Desta forma, quando a luz visível irradia um material, elétrons são emitidos da matéria como consequência da absorção de energia da luz visível. Basicamente existem dois fenômenos na geração de fotocorrente; por irradiação de luz e geração de um par elétron-buraco. Na análise de fotocorrente, uma radiação excita o semicondutor promovendo elétrons à banda de condução (*Bc*) e gerando buracos de elétrons na banda de valência (*Bv*).

Para avaliar a fotocorrente, utiliza-se uma célula fotoeletroquímica (PEC). Esta célula consiste em 3 eletrodos, de referência, contra eletrodo e de trabalho. O eletrodo de referência (*RE*), que predominante é Ag/AgCl. O contra eletrodo (*CE*), geralmente um fio de platina. E o eletrodo de trabalho (*WE*) é o material a ser analisado. Nesta

composição, é muito importante a fixação da posição dos 3 eletrodos: *CE* e *RE* ficam nas laterais e o *WE* é inserido no porta-amostras. A célula é preenchida com um eletrólito que se faz necessário para a técnica [107].

A escolha de eletrólito, e sua concentração, para o ensaio de fotocorrente é de muita importância. Na literatura, encontra-se a utilização de diversos eletrólitos como: hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) [108], sulfato de sódio (Na_2SO_4) [109] e fosfato de monopotássico (KH_2PO_4) [110]. Características importantes do eletrólito são a condutividade e a estabilidade química, para que não ocorra a deterioração dos eletrodos.

O processo fotoeletroquímico ocorre na interface do eletrodo/eletrólito. Para o ensaio, é utilizada uma fonte de luz, geralmente uma lâmpada de xenônio, que incide no material a ser testado (eletrodo de trabalho). Na análise, faz-se uma curva de fotocorrente versus potencial, onde se escolhe a faixa de potencial a ser utilizado. A Figura 10 mostra um exemplo de gráfico de fotocorrente versus potencial aplicado.

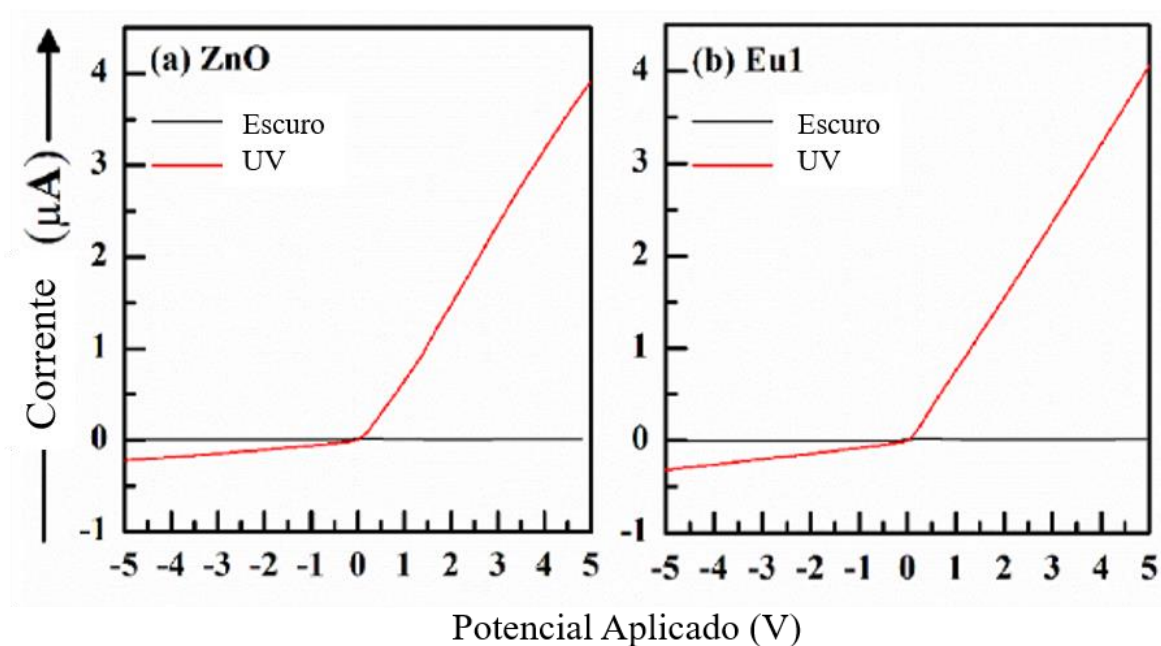


Figura 10 - Variação da fotocorrente em função do potencial aplicado do óxido de zinco e do óxido de zinco dopado com Eu. Modificado pela Autora [111].

Na eletrólise utilizando um fotoeletrodo (quando não há fonte de luz), um potencial é aplicado entre WE e RE, e a corrente que flui entre WE e CE é registrada. Após, é acesa a luz, e se observa um aumento da corrente [107]. Assim, quando não há fonte de luz, a corrente cai, e quando incide a radiação da fonte de luz, a corrente aumenta novamente. Segundo Kumar *et al.* (2022) [111], a corrente se limita a zero durante o escuro, e quando incide uma luz UV, ocorre o aumento da corrente conforme, aumenta o potencial aplicado.

5. METODOLOGIA

A Figura 11 apresenta um fluxograma representativo do estudo experimental realizado no âmbito desta tese.

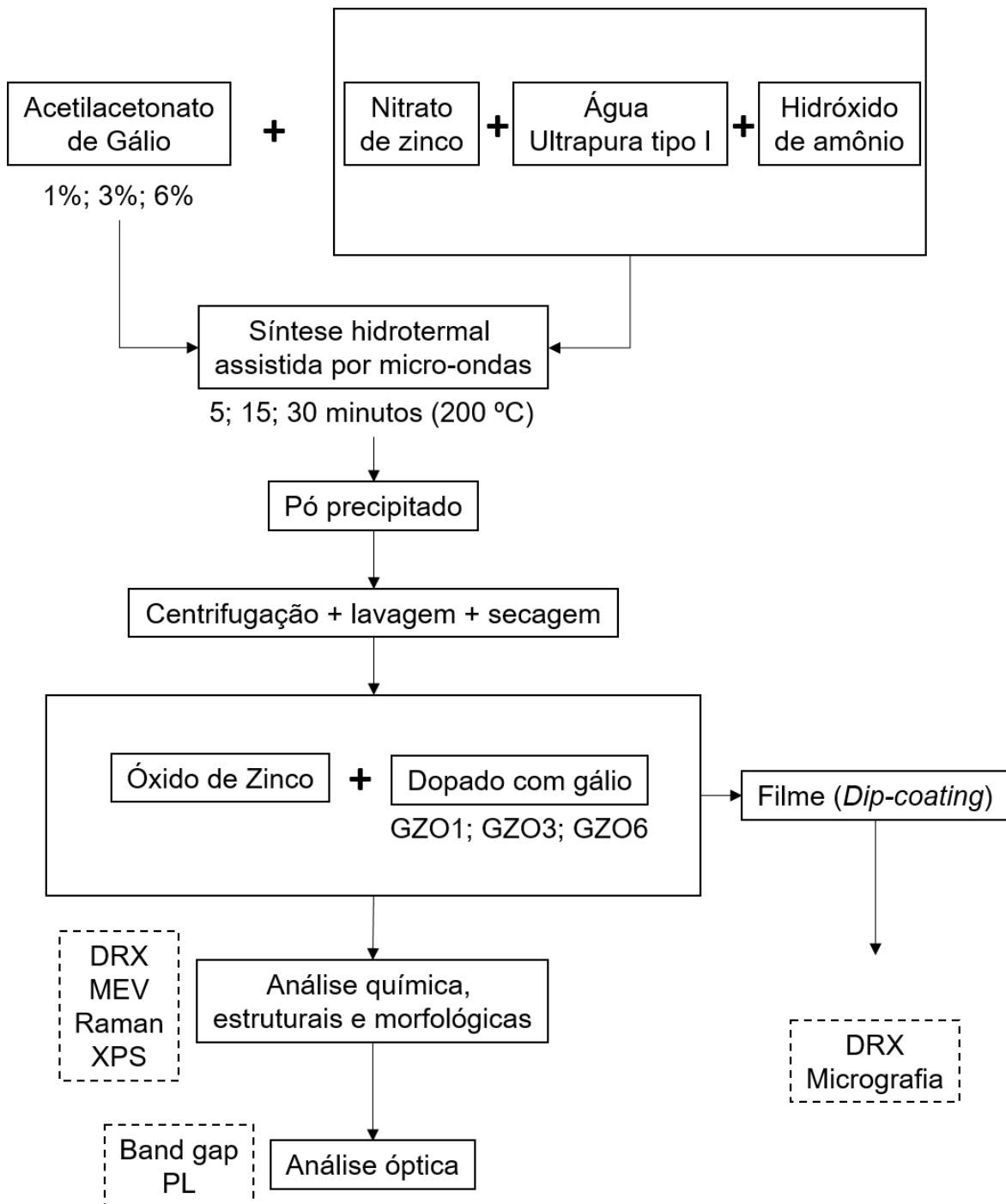


Figura 11 - Fluxograma representativo do estudo experimental realizado no âmbito desta tese.

5.1 MATERIAIS

A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados na obtenção do óxido de zinco dopado com gálio por meio da síntese hidrotermal assistida por microondas foram o nitrato de zinco hexahidratado e acetilacetonato de gálio (III). Também foi utilizado o hidróxido de amônio para aumentar o pH da solução precursora.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese *MaHS* de ZnO e dopagem com gálio.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Nitrato de zinco hexahidratado	$[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$	<i>Sigma-Aldrich</i>	98%
Acetilacetonato de gálio (III)	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3Ga$	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,99%
Hidróxido de Amônio	(NH_4OH)	<i>Dinâmica</i>	98%

5.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO

Como metodologia do trabalho, foi realizada a síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco dopado com gálio, a caracterização por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de Raman, fotoluminescência, e análise do *band gap*. Após foi avaliada a fotocorrente dos filmes de Ga-ZnO.

5.2.1 SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO ZnO

A solução aquosa utilizada na síntese possuía concentração de 0,1 M de nitrato de zinco hexahidratado em 30 mL de água ultrapura tipo I (Milli-Q). Esta solução foi posicionada em agitador mecânico e permaneceu por 10 min em agitação constante. Após, ajustou-se o pH da solução para 8, com a finalidade de precipitar o material formado, por adição de hidróxido de amônio à solução sob agitação constante [112].

A solução foi depositada dentro dos tubos do Teflon do microondas (Sineo, MDS- 8G) utilizado (Figura 12), com frequência de 2,45 GHz. No microondas, a solução permaneceu pelo tempo programado (5, 15, 30 min) a 200°C. A pressão

máxima dentro do reator de Teflon pode chegar a 2 GPa durante o processo (segundo observado no equipamento).



Figura 12 - Aparelho de microondas utilizado na síntese para obtenção de óxido de zinco dopado com gálio.

O precipitado produzido foi então retirado do reator e passou por lavagem com água ultrapura tipo I em centrífuga (QUIMIS). Este processo foi repetido três vezes, sendo retirada a solução líquida e permanecendo somente o produto precipitado. Após, o material é depositado em vidro relógio e passa por secagem em estufa (DeLeo) à temperatura de 110 °C.

5.2.2 DOPAGEM DO ÓXIDO DE ZINCO POR GÁLIO

A dopagem utiliza o mesmo método de síntese descrito no item 5.2.1. A variação está na adição de acetilacetonato de gálio após 10 min de agitação magnética, e que permanece mais 10 min, ou até a homogeneização da solução.

As porcentagens de dopagem foram realizadas por porcentagem de massa em relação a massa de nitrato de zinco hexahidratado. Assim, foram realizadas adições com concentração de 1, 3 e 6% em massa de acetilacetonato de gálio. A Tabela 2

apresenta as amostras investigadas, sua nomenclatura utilizada neste trabalho e os parâmetros utilizados na síntese por *MaHS*.

Tabela 2 - Denominação das amostras investigadas por parâmetro de dopagem e tempo de síntese.

Amostra	Concentração de dopagem de gálio (%)	Tempo de síntese (min)
ZnO_5	0	5
GZO1_5	1	
GZO3_5	3	
GZO6_5	6	
ZnO_15	0	15
GZO1_15	1	
GZO3_15	3	
GZO6_15	6	
ZnO_30	0	30
GZO1_30	1	
GZO3_30	3	
GZO6_30	6	

5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi realizada para confirmação da obtenção de óxido de zinco. Esta análise foi feita em difratômetro PHILIPS, modelo X'Pert MPD (tubo de Raios X com radiação Cu-K α). Nesta primeira análise, foi utilizada a condição padrão, onde a medida vai de $2\theta = 5-75^\circ$, passo $0,05^\circ$ por 1 s e fendas $\frac{1}{2}^\circ$. Os dados obtidos foram analisados pelo programa X'Pert HighScore.

Desta forma foi possível determinar as fases e o surgimento de segunda fase. Também foi observado o deslocamento do pico principal, para a análise da dopagem de gálio no óxido de zinco.

O tamanho de cristalino de cada amostra foi calculado pela Equação de Scherrer (Equação 1):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

D = tamanho médio do cristalito;

k = fator de forma (0,9);

λ = comprimento de onda dos raios x (Cu- $\kappa\alpha$; $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$);

β = largura a meia altura (em radianos);

θ = ângulo do pico de difração.

A mesma análise de difração com os parâmetros: $2\theta = 5-75^\circ$, passo $0,02^\circ$ por 10 s e fendas $\frac{1}{2}^\circ$ permitiu realizar o refinamento de Rietveld, também com o auxílio do programa X'Pert HighScore, tendo como princípio o método dos quadrados. Desta forma pode-se achar os parâmetros de rede das amostras e volume.

5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise da morfologia das amostras, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio do equipamento EVO MA10 (marca Carl Zeiss). As amostras foram depositadas em fita adesiva dupla-face de carbono no *stub*, em porta-amostra de alumínio. As imagens foram obtidas realizadas em 10 kV.

5.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro microRaman, marca RENISHAW modelo inVia, com um laser de comprimento de onda de 785 nm, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x, em temperatura ambiente. O intervalo de medida foi de 200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} .

A análise de espectroscopia Raman tem por objetivo mostrar os modos vibracionais do material em função da estrutura química da rede cristalina. O óxido de zinco possui 12 modos vibracionais, nem todos são ativos [113], sendo 6 modos ativos

do Raman, e se encontra no ponto Γ na zona de *Brillouin* como demonstrado pela Equação 2 [114]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

onde os modos B_1 são silenciosos. Os modos A_1 e E_1 são polares e o modo E_2 é não-polar.

5.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica quantitativa. Esta análise conta os elétrons ejetados da superfície da amostra quando irradiados por raios X. Para a realização da análise, foi utilizado um espectrômetro OmicronSPHERA com radiação Al K α (1486,6 eV). Para a análise de dados foi utilizado o *software* CasaXPS.

5.3.5 REFLECTÂNCIA DIFUSA

A energia da banda 'proibida' (*band gap energy*) das amostras foi determinada pela aplicação da teoria de Kubelka-Munk nas curvas de reflectância de luz UV-Visível, obtidas por espectroscopia de reflectância difusa no equipamento Cary 5000 - Agilent) com uma esfera integradora (DRA – 1800).

5.3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A análise de fotoluminescência é importante no estudo dos semicondutores que tem por finalidade caracterizar a qualidade óptica para eventuais aplicações tecnológicas. No caso dos materiais nanoestruturados dopados, esta técnica tem grande relevância, pois permite descobrir os defeitos existentes na estrutura da rede cristalina como vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco, zinco intersticial e oxigênio intersticial.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro da marca Shimadzu, modelo RF5301. Todas as amostras analisadas encontravam-se em forma de pó.

5.4 ANÁLISE DE FOTOCORRENTE

Para esta análise foi preciso transformar os pós em filmes. Para esta transformação, foi obtida uma solução de etanol com 0,1 M de cada amostra. Como substrato para a deposição, foi utilizada uma lâmina de vidro com FTO (óxido de estanho dopado com flúor), com dimensões de 15 mm x 25 mm. Estes vidros foram limpos em ultrassom por 30 min, e secos em ambiente aberto. Para a deposição, utilizou-se a técnica de *dip-coating*, onde o vidro era imerso na solução com velocidade 5 cm.min⁻¹. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a 600 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min⁻¹ com patamar de 1 hora. Para caracterizar os filmes, foram realizadas análises de difração de raios X e microscopia óptica.

A fotocorrente foi medida com um potenciostato (AUTOLAB, PGSTAT 101N) e um simulador de luz solar (LOT Quantum Design, GmbH). O eletrólito utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH) em concentração 0,2 M. As medições foram realizadas na região de potencial entre 0,1 a 1 V *versus* Ag/AgCl. O eletrodo de referência foi o eletrodo Ag/AgCl (RE) e o contraeletrodo, um fio de platina (CE). Os eletrodos de trabalho (WE) foram os filmes de ZnO-Ga. A Figura 13 apresenta imagem do sistema utilizado para medir a fotocorrente como acima descrito.

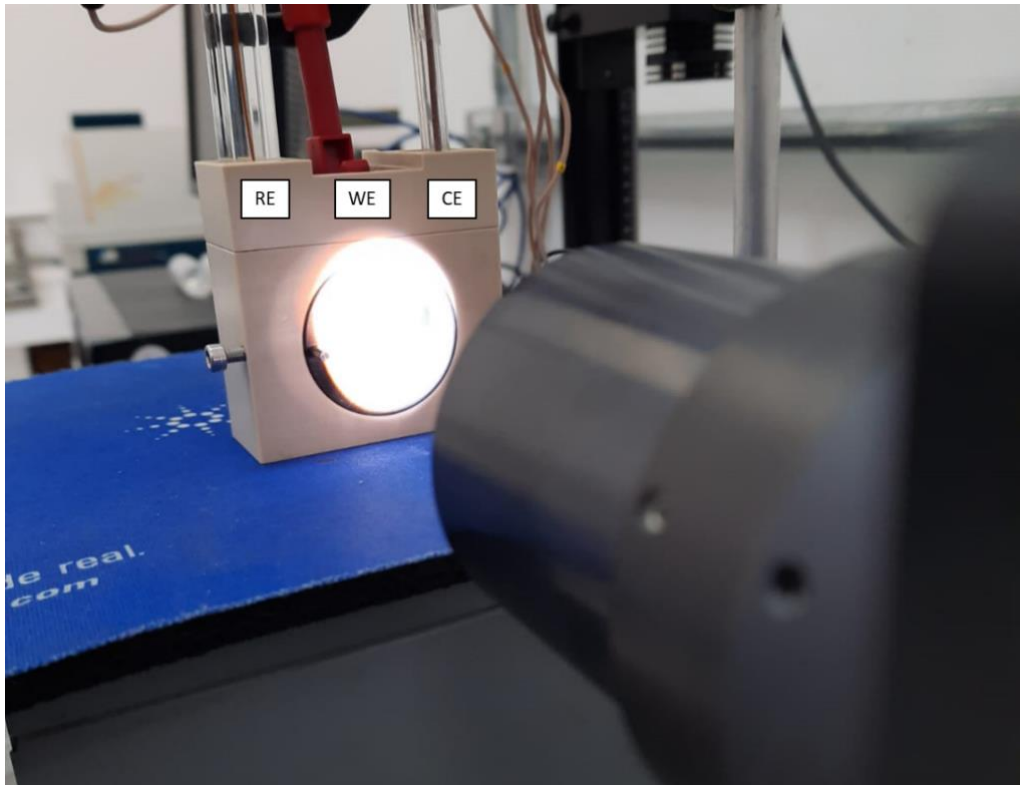


Figura 13 - Célula com os eletrodos utilizados para determinação da fotocorrente dos filmes de ZnO-Ga produzidos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a análise estrutural foram realizados os ensaios de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

6.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A amostras obtidas nos três tempos de síntese hidrotermal assistida por microondas (5, 15 e 30 min) foram analisadas por difração de raios X. Os difratogramas das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas por microondas na duração de 5 min, se encontram na Figura 14. A fase característica de óxido de zinco foi encontrada em todas as amostras. Com o *software* X'Pert, foi utilizada a ficha cristalográfica ICDD 01-075-0576 (♦), que confirmou a formação das nanopartículas de ZnO de grupo espacial $P6_3mc$ [115]. As reflexões características de óxido de zinco são referentes à estrutura hexagonal wurtzita [84,116].

A cristalinidade aparente das partículas nanoestruturadas pode ser confirmada de forma qualitativa pela intensidade das reflexões apresentadas no difratograma [117]. Não há grande diferença de intensidade das reflexões, visto que as partículas foram sintetizadas à mesma temperatura. Desta forma, não há uma variação identificável da cristalinidade no que se refere ao tempo do processo de microondas.

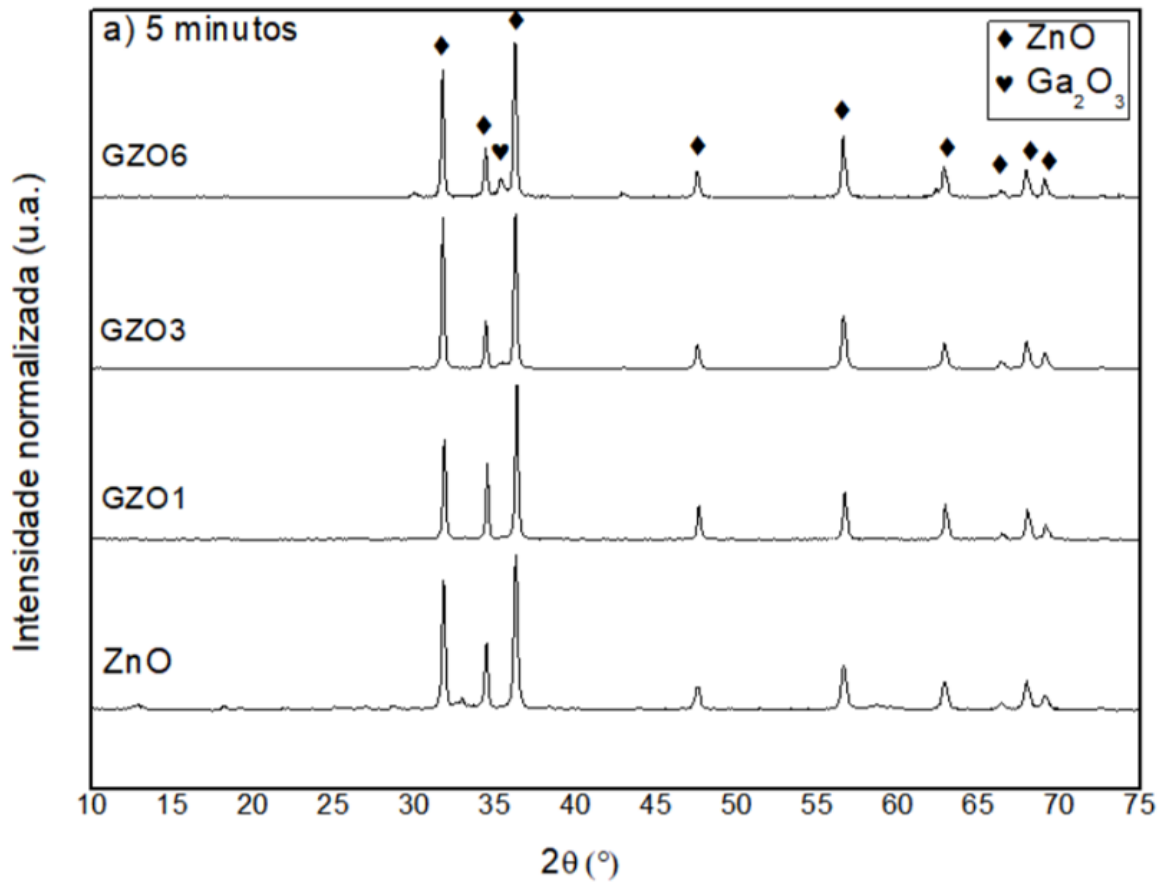


Figura 14 - Difratoogramas de raios X das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas em 5 min de *MaHS*.

A Figura 15 e Figura 16 apresentam respectivamente os difratogramas das amostras obtidas com 15 min e com 30 min de síntese hidrotérmica assistida por microondas. Para ambos os tempos de processo, evidencia-se a presença de uma segunda fase (♥) em $2\theta = 35,3^\circ$ (ICDD 041-1103) nas amostras GZO6, e que pode caracterizar a formação de óxido de gálio. Esta segunda fase é formada devido provavelmente ao excesso de dopagem no óxido de zinco, sem modificar, entretanto, significativamente a estrutura cristalina do ZnO.

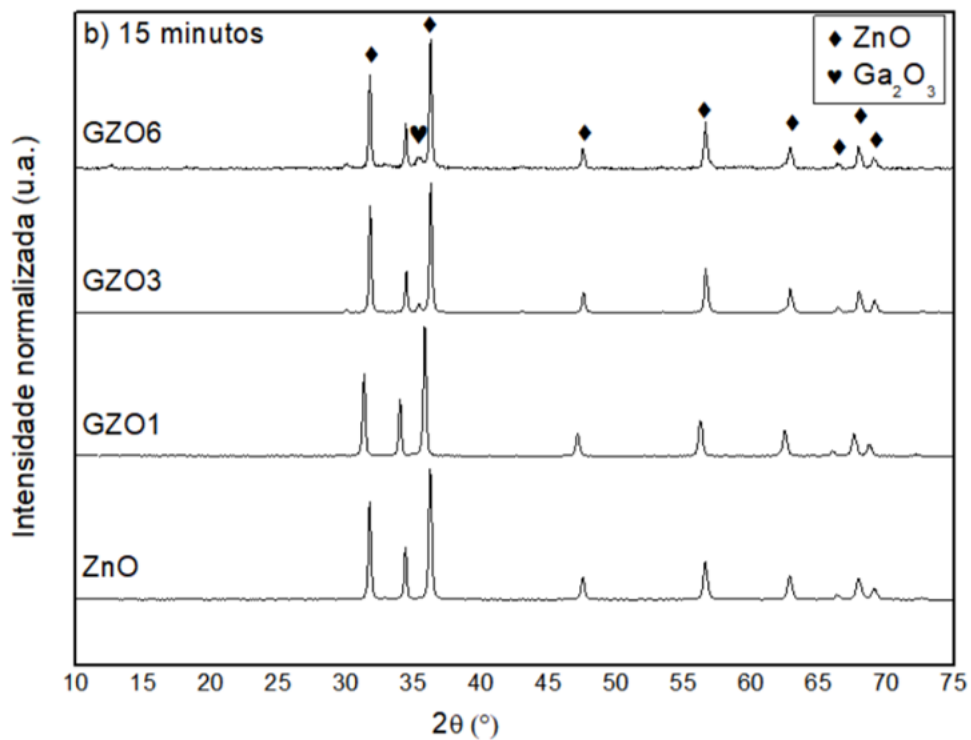


Figura 15 - Difratomogramas de raios X das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas em 15 min de *MaHS*.

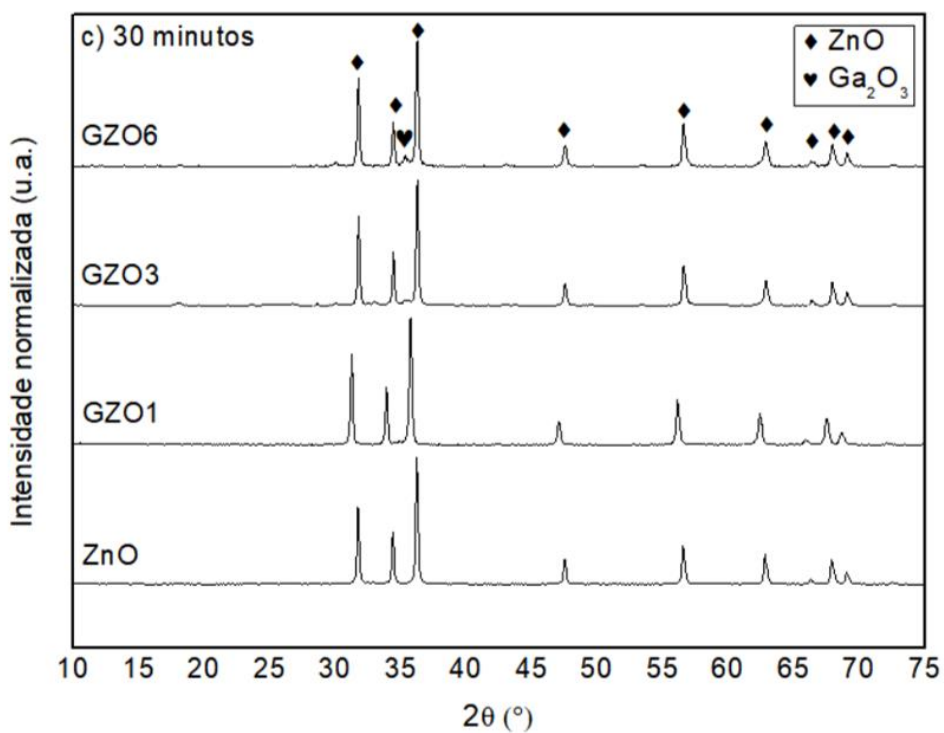


Figura 16 - Difratomogramas de raios X das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas em 30 min de *MaHS*.

Nas amostras dopadas, ocorre um deslocamento das reflexões para diferentes comprimentos de onda. Isto é visível na reflexão característica (101), posicionado em $2\theta = 36,6^\circ$. Ambos os deslocamentos estão relacionados à variação da rede cristalina.

A dopagem nas demais amostras pode ser confirmada em função do não-aparecimento de mais fases e do deslocamento da principal reflexão característica do óxido de zinco. Os deslocamentos podem ser vistos na Figura 17, divididos pelo tempo, com a reflexão característica de $2\theta = 36,3^\circ$, evidenciada para mostrar o deslocamento. Este deslocamento de reflexão pode ocorrer devido à substituição de Zn^{2+} por Ga^{3+} dentro da rede cristalina de óxido de zinco [118].

Ga também pode ser inserido em um sítio intersticial entre átomos de zinco e átomos de oxigênio [119]. O deslocamento da reflexão característica não é evidente no tempo de síntese de 5 min, porém, no tempo de 15 e 30 min de síntese, o deslocamento da reflexão é maior. O maior deslocamento visível da reflexão é encontrado nas amostras com 1% de dopagem Ga. O deslocamento da reflexão pode acontecer para ambos os lados, para ângulos menores (esquerda) e ângulos maiores (direita). No caso do desvio para ângulos maiores, Zn^{2+} é substituído por Ga^{3+} , com relaxamento na rede cristalina [120].

O deslocamento para ângulos menores da reflexão causa tensão na estrutura. Essa tensão pode ser devido ao espaço ocupado pelo gálio dentro da estrutura do óxido de zinco em função da dopagem. Também, é possível ver que o óxido de zinco dopado com 1% de gálio teve os maiores deslocamentos, tanto para a esquerda quanto para a direita.

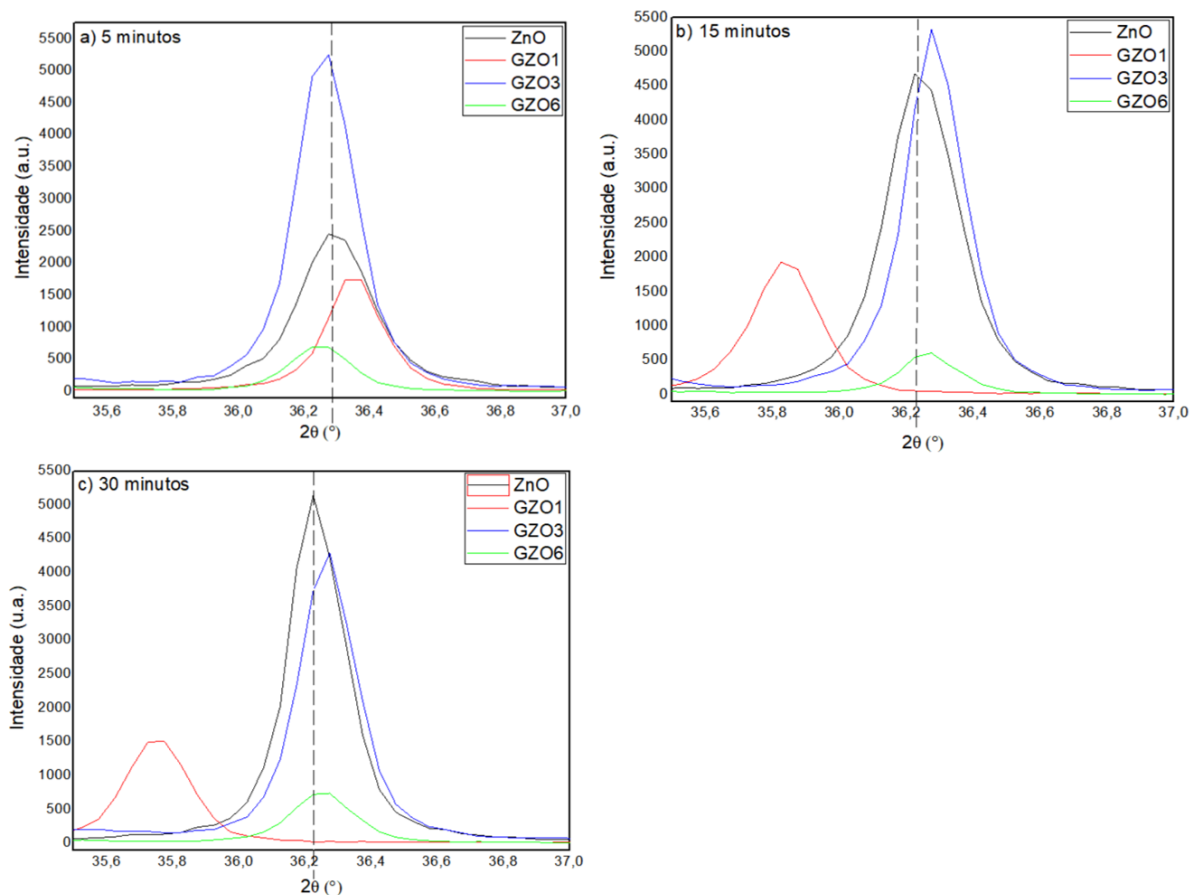


Figura 17 - Deslocamentos da posição do pico principal do óxido de zinco em função da porcentagem de dopante Ga em ZnO, em função do tempo a) 5 min, b) 15 min e c) 30 min de MaHS.

A Tabela 3 mostra os parâmetros estruturais de óxido de zinco dopado com gálio e óxido de zinco não dopado. Esses parâmetros foram obtidos via refinamento de Rietveld. Entre esses parâmetros de rede, estão a e b que são iguais devido à estrutura hexagonal da wurtzita, e c . O volume da célula unitária foi analisado após o refinamento. Os dados coletados a partir do refinamento das amostras estão de acordo com a literatura [121–123], onde $a=b$ e tem valor de $3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,2 \text{ \AA}$, e com um volume da célula unitária de 47 \AA^3 [124].

As amostras apresentam volume de célula unitária semelhante, isso só muda ao atingir o percentual de 6% de gálio em 30 min, que modifica o volume de 47 \AA para 57 \AA . Isso pode ocorrer devido ao surgimento de uma segunda fase referente ao óxido de gálio, como visto anteriormente no DRX.

Tabela 3 – Parâmetros de rede obtidos após Refinamento de Rietveld.

Amostra	a=b (Å)	c (Å)	Volume (Å³)
ZnO_5	3,24	5,20	47,5
GZO1_5	3,24	5,20	47,5
GZO3_5	3,24	5,20	47,6
GZO6_5	3,25	5,18	47,5
ZnO_15	3,24	5,20	47,5
GZO1_15	3,24	5,20	47,4
GZO3_15	3,24	5,20	47,3
GZO6_15	3,26	5,21	47,6
ZnO_30	3,24	5,19	47,4
GZO1_30	3,24	5,20	47,6
GZO3_30	3,18	5,17	47,6
GZO6_30	3,37	5,43	57,3

A estrutura do óxido de zinco pode ser modificada devido à diferença no raio iônico de Zn⁺² (0,74 Å) e Ga⁺³ (0,62 Å) [125]. Como o raio do Ga⁺³ é menor que o do Zn⁺², a substituição destes, dentro do ZnO ocorre facilmente, promovendo uma menor distorção da rede [22]. Como resultado do aumento da dopagem de Ga em ZnO, pode ocorrer um aumento no volume do cristal [126].

O restante das amostras tem volume semelhante porque a porcentagem de dopante é muito pequena para que haja uma modificação considerável da rede cristalina do material. Também não há grande modificação porque, como mencionado anteriormente, o raio iônico do gálio é menor que o raio iônico do zinco, portanto não há alargamento dessa rede cristalina.

Os tamanhos dos cristalitos das amostras de óxido de zinco dopadas com gálio foram determinados pelo método de *Scherrer* de acordo com os difratogramas de raios X. Na Figura 18, pode ser vista a variação do tamanho do cristalito em função da concentração de gálio como dopado no óxido de zinco. As amostras obtiveram tamanhos de cristalitos entre 35 nm e 50 nm, resultados que corroboram a literatura para este método de síntese [127,128]. Nas amostras com 1% de gálio em óxido de

zinco, houve diminuição do tamanho do cristalito em todos os tempos de síntese. O pico característico de óxido de zinco, identificado pela análise por DRX, varia de intensidade à medida que a porcentagem de dopagem de Ga aumenta, o que faz com que o tamanho de grão diminua [129].

Nas amostras GZO1, com o aumento do tempo de síntese, ocorre a diminuição do tamanho do cristalito. Apenas as amostras GZO3 não seguem uma tendência. Em todos os tempos de síntese com a adição de 6% de gálio em óxido de zinco ocorre uma diminuição do tamanho do cristalito. Isto pode estar ligado a formação do óxido de gálio, que forma uma segunda fase e não interfere na rede cristalina como as amostras com 1 e 3% da concentração de gálio.

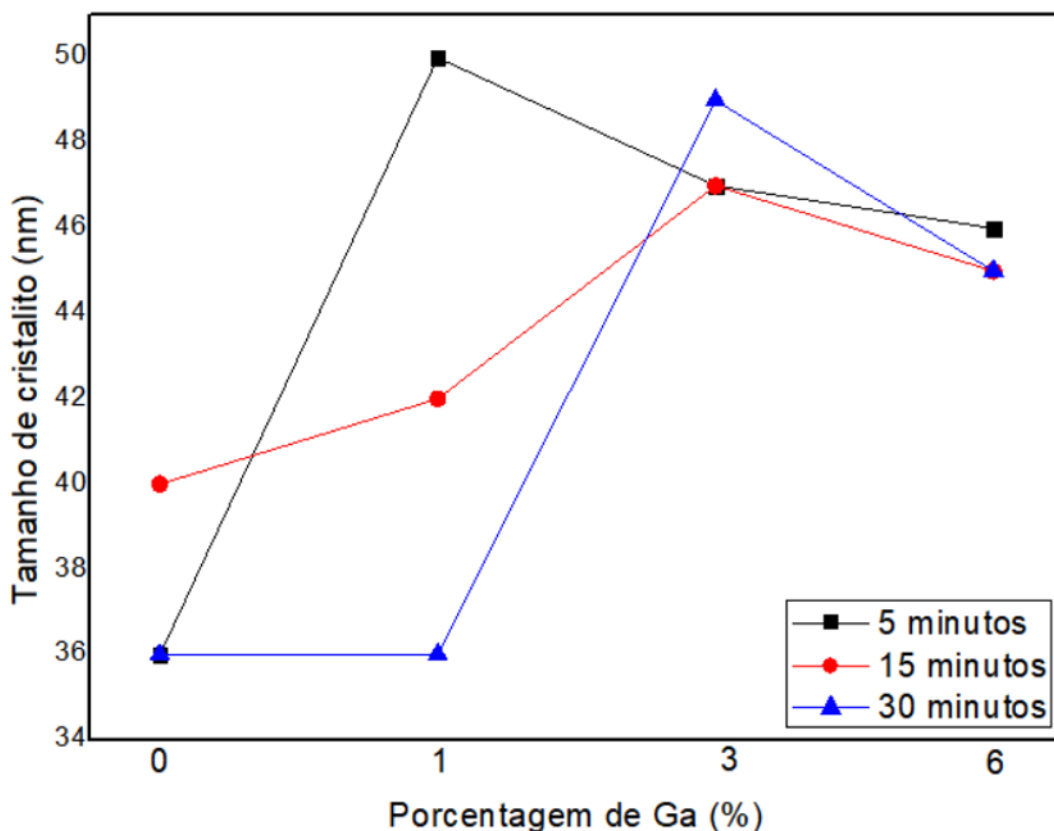


Figura 18 - Tamanhos de cristalitos das amostras de GZO, sintetizadas a 5, 15 e 30 min de MaHS.

6.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Por intermédio do microscópio eletrônico de varredura foi possível obter imagens da morfologia das amostras de ZnO puro e de ZnO dopado com gálio. Nas Figuras 19, 20 e 21, pode-se ver as partículas de ZnO e GZO.

A morfologia das partículas obtidas com o tempo de 5 min do processo de microondas se encontra na Figura 19. Primeiramente, foi observada a morfologia de ZnO, chamada de hexagonal colunar [130]. A morfologia das amostras de ZnO com dopagem de Ga mostra-se diferente das amostras de ZnO. Com a dopagem de gálio, as partículas de GZO passam a ter a morfologia de nanobastões [131]. Esta morfologia pode ser constatada em todas as amostras com diferentes concentrações de gálio. Também fica visível que as partículas possuem uma homogeneidade de tamanho, e de morfologia.

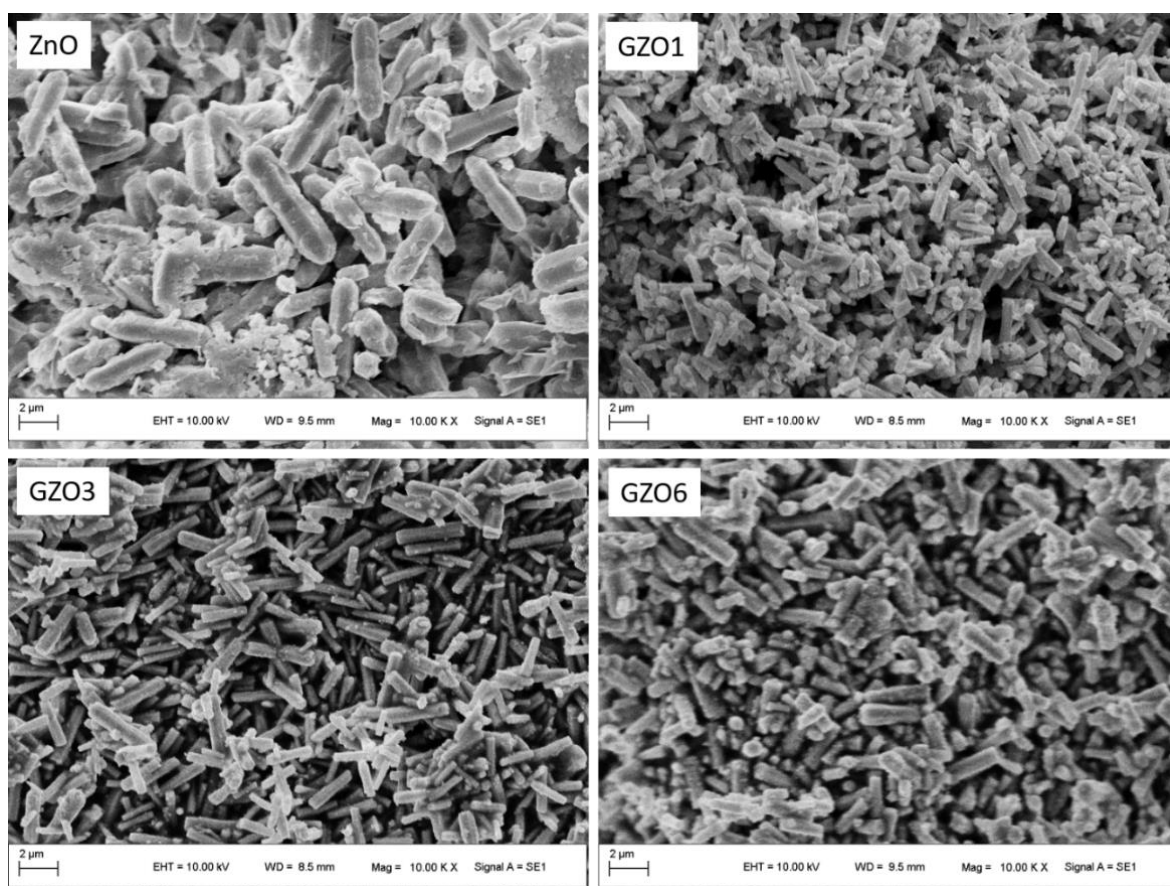


Figura 19 - Imagens por MEV das amostras ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, sintetizadas com 5 min de *MaHS*.

Na Figura 20, encontra-se as imagens por MEV das amostras de ZnO e GZO no tempo do processo de microondas de 15 min, onde fica evidenciada a morfologia hexagonal colunar do óxido de zinco puro. Esta morfologia apresenta pontas mais arredondadas em relação aos nanobastões. Já, as amostras com dopagem de gálio (GZO) possuem a morfologia de nanobastões nos quais as pontas são retas com faceta hexagonal. Outro detalhe importante é a homogeneidade das partículas, tanto no tamanho, como quanto à morfologia, conforme mencionado na literatura anteriormente [132].

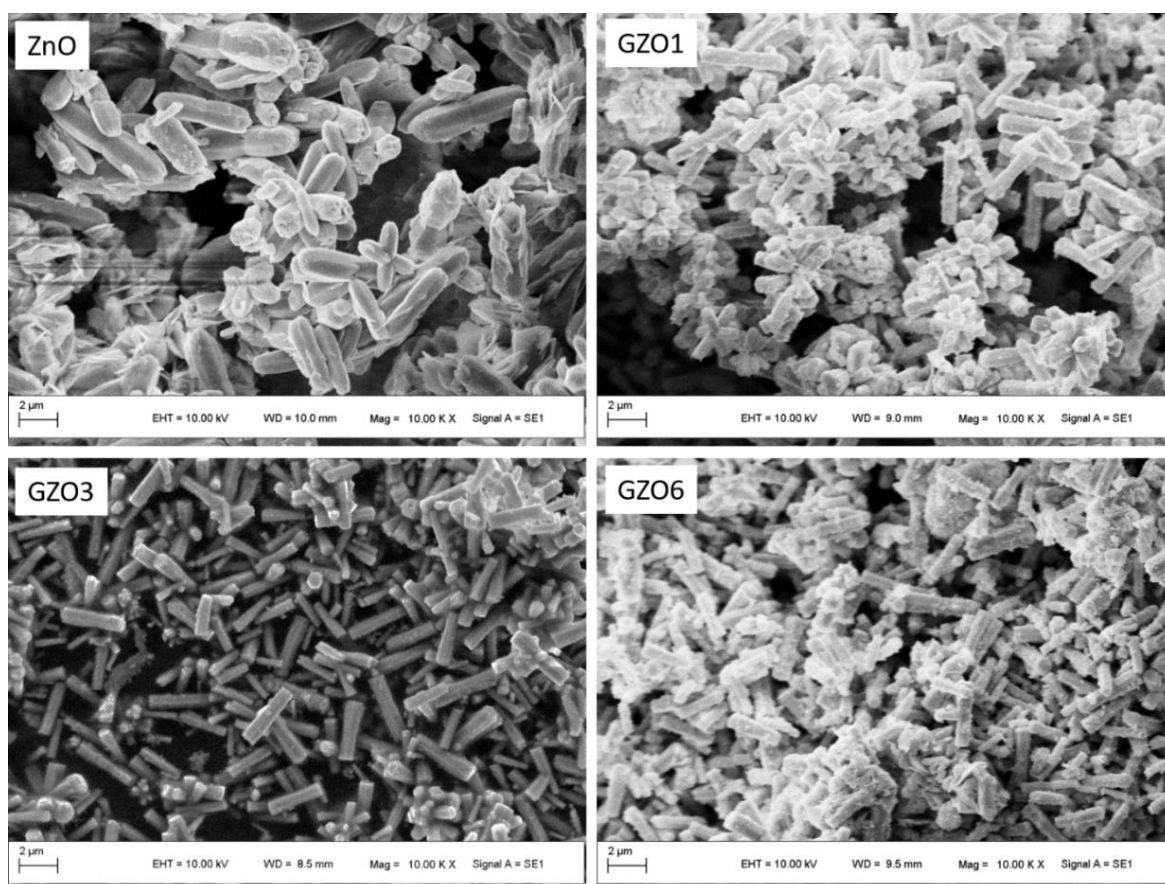


Figura 20 - Imagens por MEV das amostras ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, sintetizadas com 15 min de *MaHS*.

A Figura 21 apresenta imagens de ZnO e GZO no tempo do processo de microondas de 30 min. Neste tempo de síntese, a morfologia hexagonal columnar para ZnO não é evidente como nos outros tempos de síntese. As partículas se encontram aglomeradas, que já previsto conforme literatura [133]. Já as amostras de GZO ainda possuem a morfologia de nanobastões, com a mesma homogeneidade apresentada anteriormente.

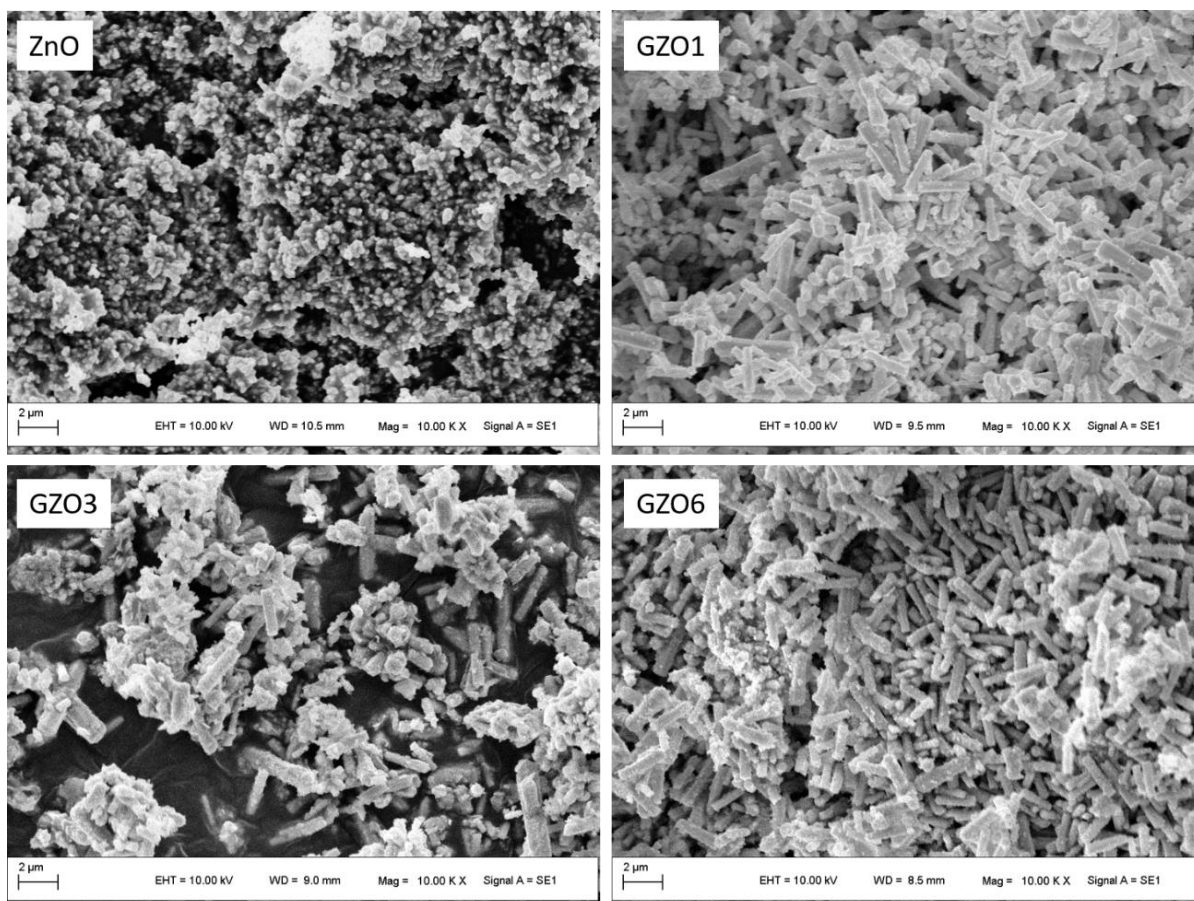


Figura 21 - Imagens por MEV das amostras ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, sintetizadas com 30 min de *MaHS*.

6.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os espectros obtidos pela análise por microRaman das amostras com 5, 15 e 30 min do processo de microondas, respectivamente. Os modos vibracionais presentes confirmam a formação da estrutura hexagonal wurtzita. Os modos vibracionais E_1 , E_2 e A_1 foram indicados nos espectros [134]. Os modos vibracionais E_2^{high} e $A_1(\text{TO})$ são atribuídos a estrutura wurtzita, onde E_2^{high} se encontra em 437 cm^{-1} e $A_1(\text{TO})$ em 380 cm^{-1} . O modo vibracional $E_1(\text{TO})$ se encontra em 440 cm^{-1} e $E_1(\text{LO})$ em 583 cm^{-1} . Ainda, o modo vibracional $A_1(\text{LO})$ se encontra em 574 cm^{-1} .

A intensidade E_2 de maior proporção está ligada à desordem da rede, ao contrário dos picos A_1 e E_1 que são o oposto de E_2 , e se dividem em longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO). O modo vibracional E_2^{high} é atribuído à vibração do oxigênio [134]. Como pode ser observado nos três tempos de síntese, há um pequeno

deslocamento do modo vibracional e uma diminuição da intensidade deste modo Raman com a adição de gálio.

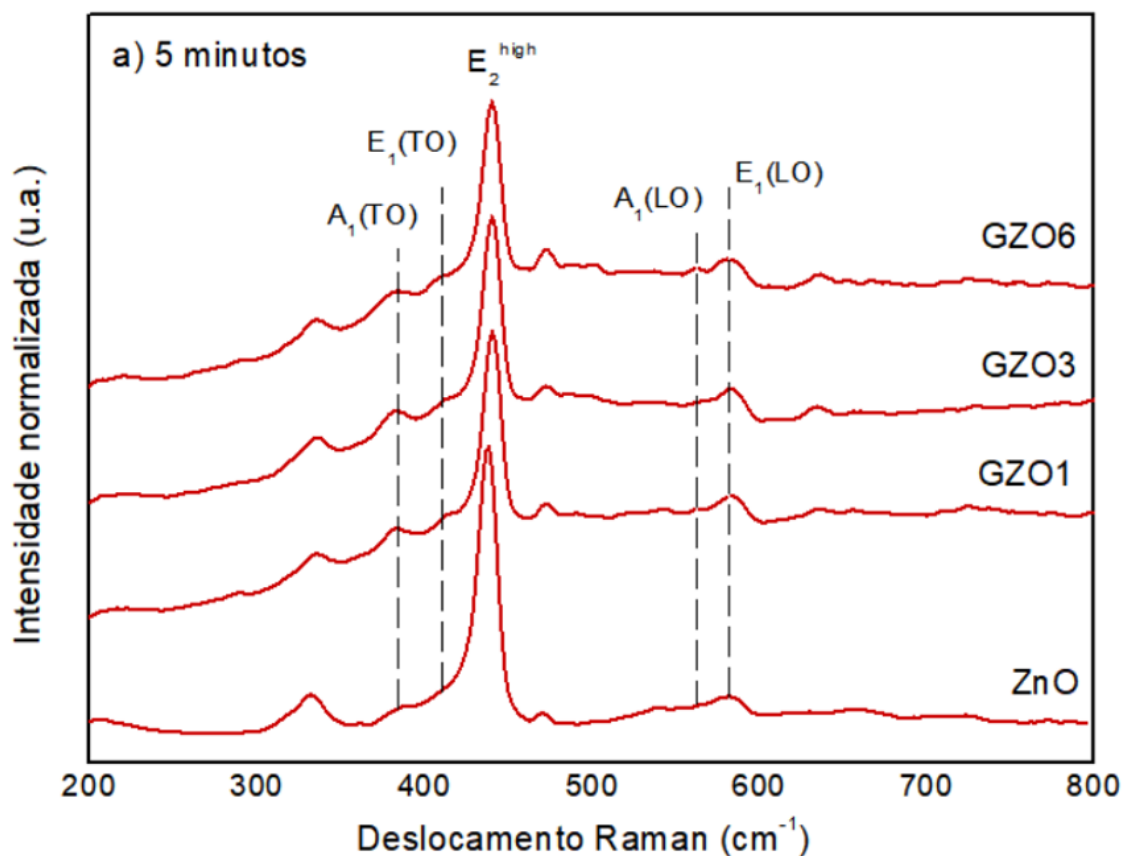


Figura 22 - Espectros Raman na faixa de 200 a 800 cm^{-1} nas amostras sintetizadas com 5 min de *MaHS*.

A intensidade deste pico (E_2^{high}) diminui à medida que o dopante aumenta, indicando a perda de cristalinidade nas nanopartículas [135]. O oposto acontece com os picos A_1 e E_1 , que aumentam a intensidade à medida que o dopante aumenta. Na Figura 23, fica evidente a perda de intensidade de E_2^{high} , onde o pico em ZnO tem maior intensidade que GZO6. Também pode se verificar que GZO6 de 15 min possui um espectro bem irregular, que demonstra a desordem da rede cristalina com o excesso de gálio. Este excesso, como visto no DRX, ocasiona a formação de uma segunda fase (óxido de gálio), e conseqüentemente a diminuição da cristalinidade.

Existem picos evidentes que foram apresentados nos espectros, entretanto estes tem origem da deconvolução dos modos vibracionais de Raman. Para o ZnO

ainda existem muitas divergências quanto a sua deconvolução e os autores discordam de posição e nomenclatura.

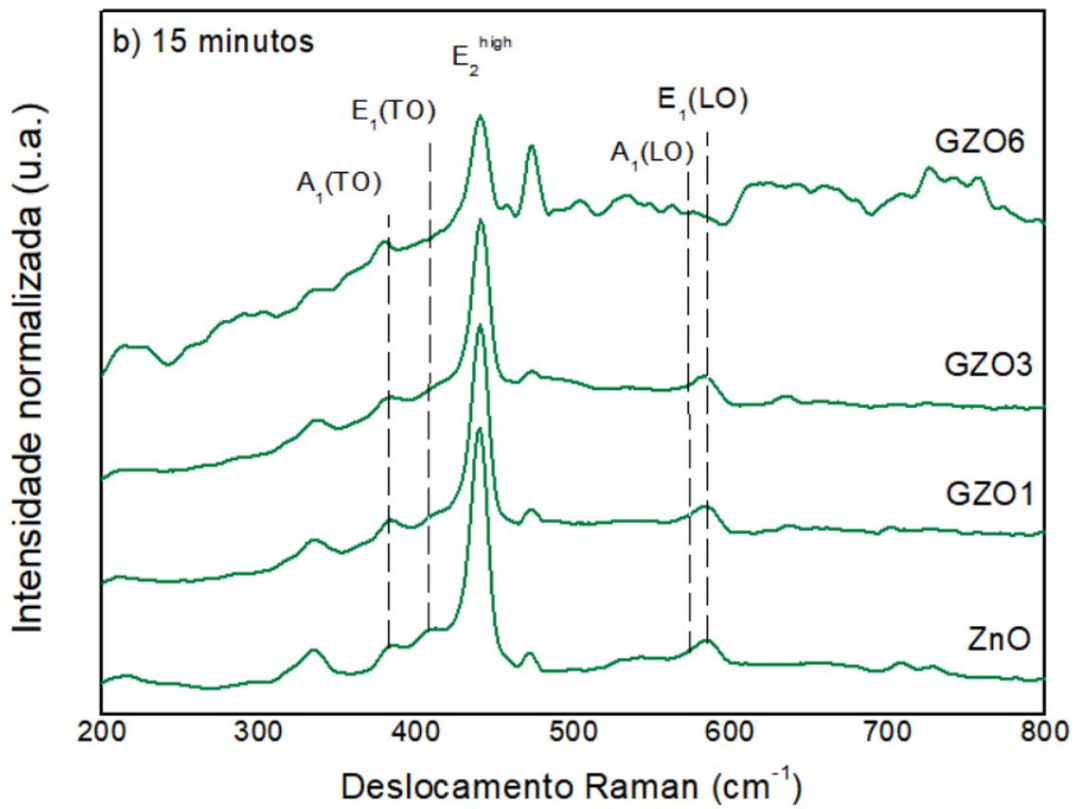


Figura 23 - Espectros Raman na faixa de 200 a 800 cm⁻¹ nas amostras sintetizadas com 15 min de *MaHS*.

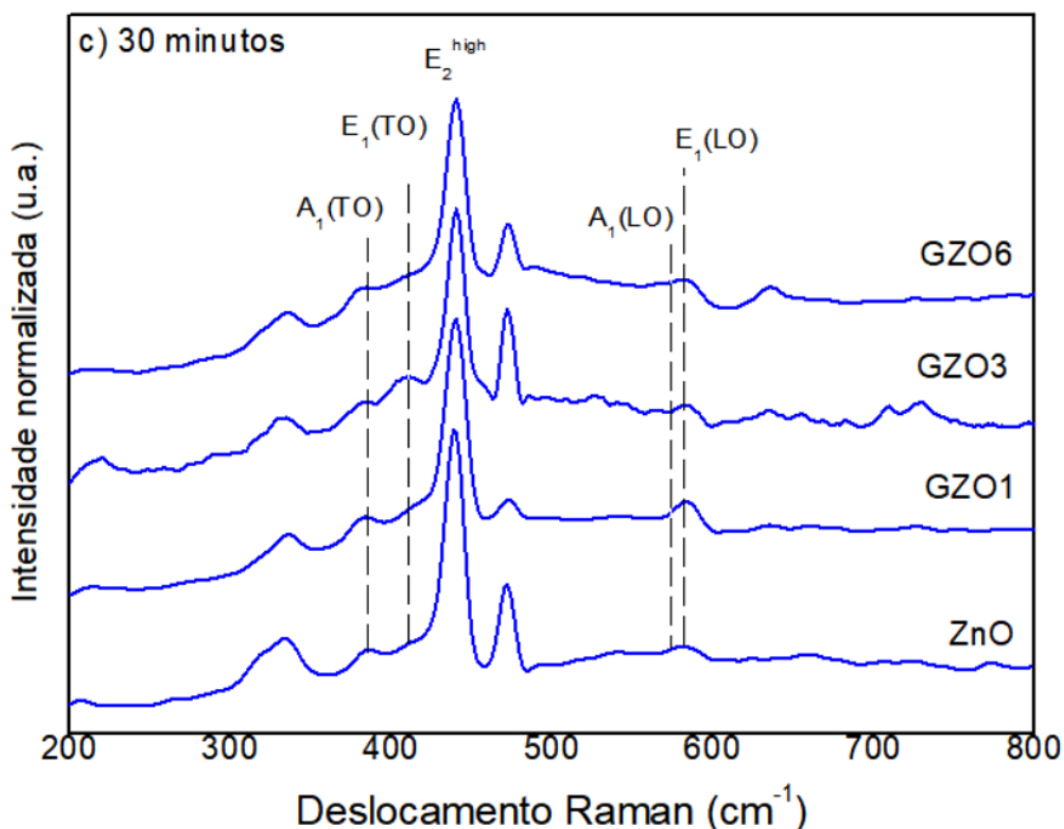


Figura 24 - Espectros Raman na faixa de 200 a 800 cm^{-1} nas amostras sintetizadas com 30 min de *MaHS*.

6.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Com intuito de investigar a mudança na estrutura química do óxido de zinco foi realizado a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Com esta técnica é possível analisar a rede cristalina e as ligações químicas de ZnO. Os espectros das amostras de 5 min, 15 e 30 min estão apresentados na Figura 25, e detectam os elementos Zn e O. Todas as amostras em todos os tempos apresentaram as bandas características conforme a literatura [95]. Os picos relativos a dopagem de gálio se encontram entre 1115 and 1145 eV [136]. Entretanto devido ao ruído, ao baixo teor de dopagem e ao XPS ser uma análise superficial, não fica evidente os picos referentes a dopagem de Ga [137].

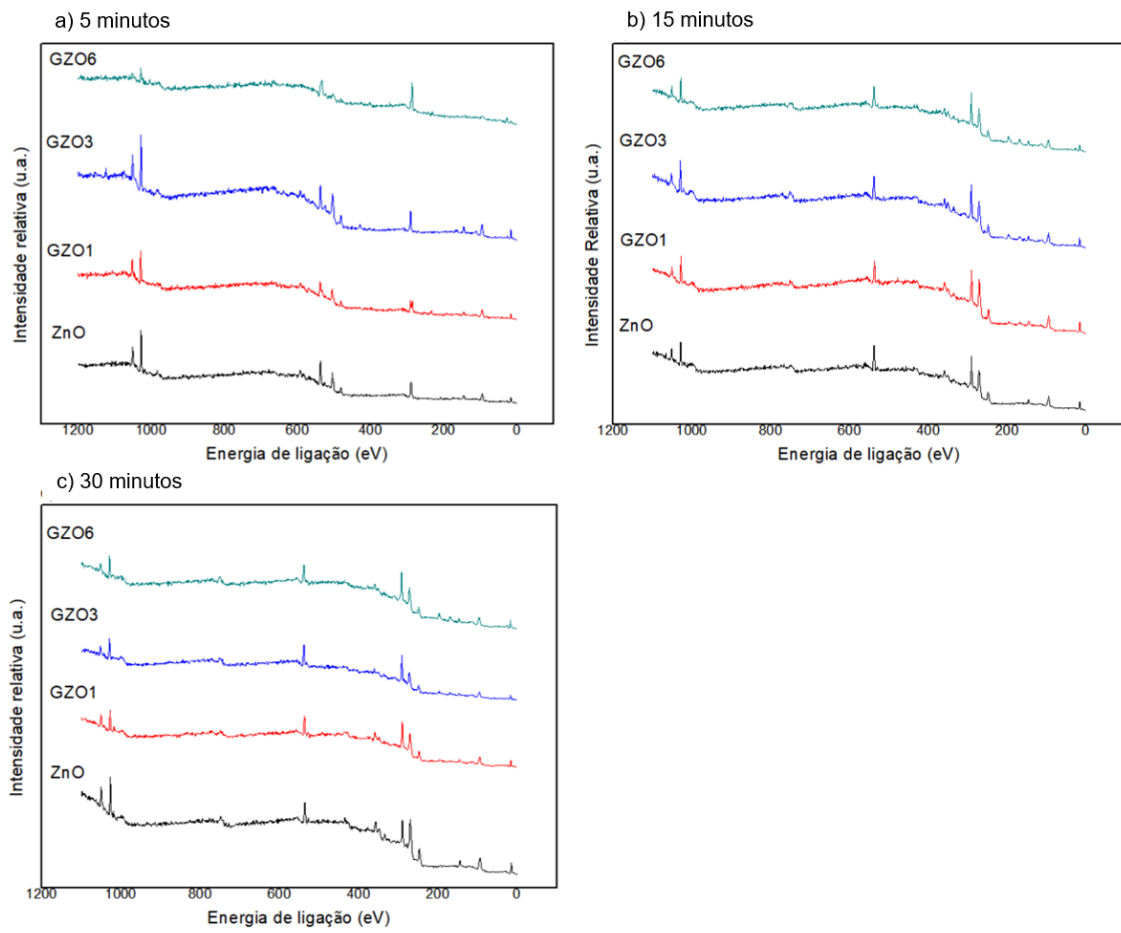


Figura 25 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizada nas amostras sintetizadas com a) 5 min, b)15 min e c)30 min de *MaHS*.

Na Figura 26 se encontram o espaço de 525 a 540 eV de energia de ligação que corresponde a banda característica de O 1s. Os espectros apresentam linhas de curva similares [138]. As amostras de 5 min possuem pico em 537 eV, onde existe o pico na amostra de ZnO puro. As amostras de 15 min possuem pico característico em 538 eV, e as de 30 min possuem em 536 eV.

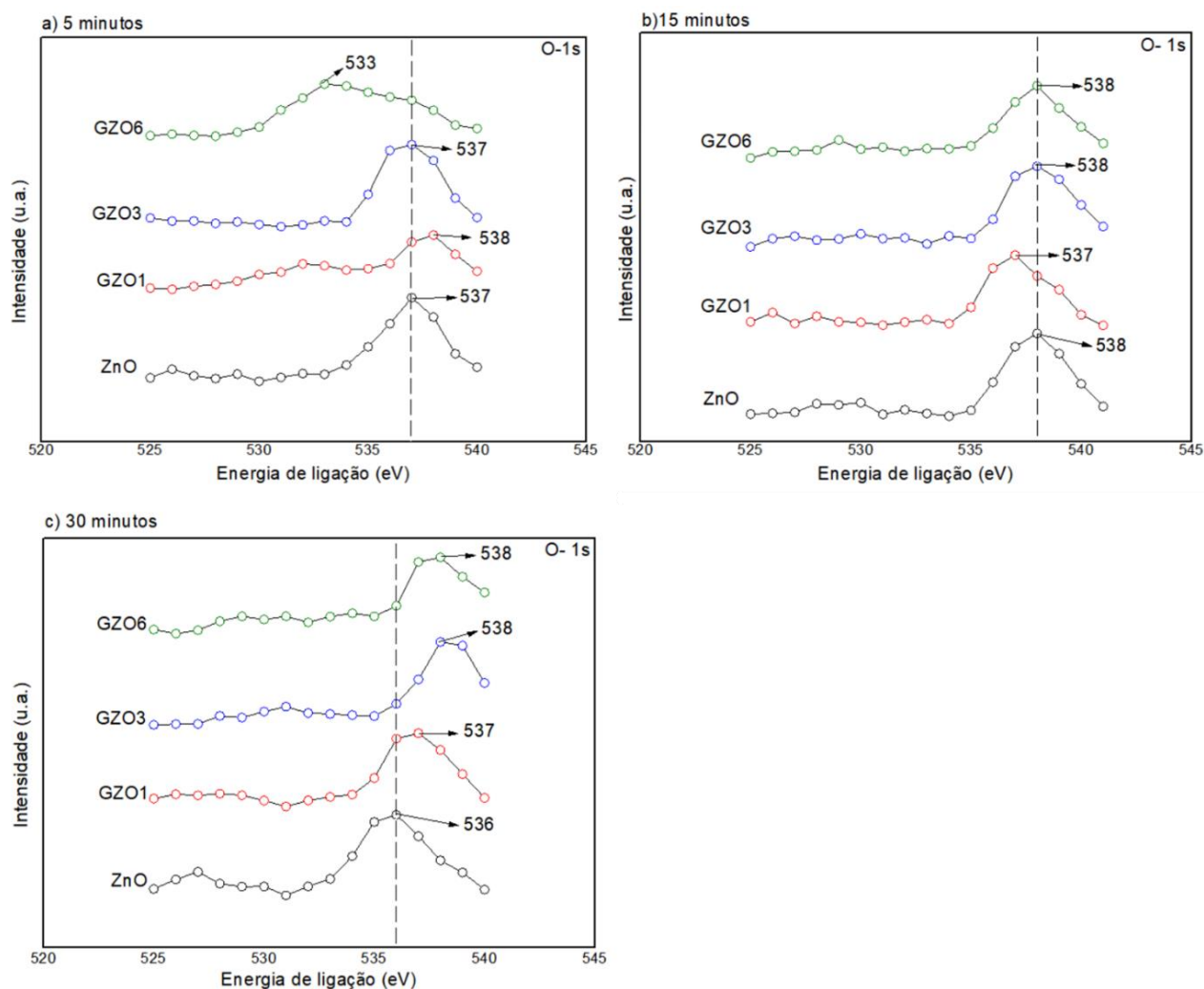


Figura 26 - Espectros de XPS das amostra de ZnO e GZO, de 525 - 540 eV, sintetizadas nos tempos de a) 5 min, b)15 min e c)30 min de *MaHS*.

Nas amostras de 30 min todos os picos possuem energia de ligação maior comparado ao ZnO. Nas amostras de 15 min, somente a amostra GZO1 possui energia de ligação maior que ZnO. Nas amostras de 5 min, a amostra GZO6 possui uma energia de ligação menor, e a amostra GZO1 possui energia de ligação maior em relação ao ZnO. Todas estas constatações sugerem a substituição de Ga^{2+} dentro da rede de ZnO que pode provocar uma variação no número de vacâncias de oxigênio, deslocando os picos. As vacâncias de oxigênio aumentam diretamente com o aumento da dopagem de gálio. Esta variação na energia de ligação pode estar associada também a mudança de morfologia em comparação a ZnO [139].

Na Figura 27, encontra-se a faixa de 1000 a 1075 eV que corresponde à energia de ligação de Zn-O nos tempos de a) 5 min, b) 15 min e c) 30 min. Os picos

característicos se encontram em 1025 eV para Zn $2p_{3/2}$ e 1050 eV para Zn $2p_{1/2}$ [99]. Os picos de energia de ligação Zn- $2p_{3/2}$ e Zn- $2p_{1/2}$ são vistos em todas as amostras. Dentre todos os picos, a energia de ligação do Zn $2p_{3/2}$ permanece em 1050 eV, sendo a maior intensidade na amostra de ZnO puro. Khorsand et al. (2016)[136] comenta que com o aumento do dopante ocorre um aumento da intensidade nestes picos. Os picos aumentam de intensidade em todos os tempos, entretanto as amostras de GZO6 diminuem a intensidade em relação a todos os picos, em todos os tempos de síntese. Esta mudança de intensidade de GZO6 sugere a formação da segunda fase já comentada no DRX e Raman.

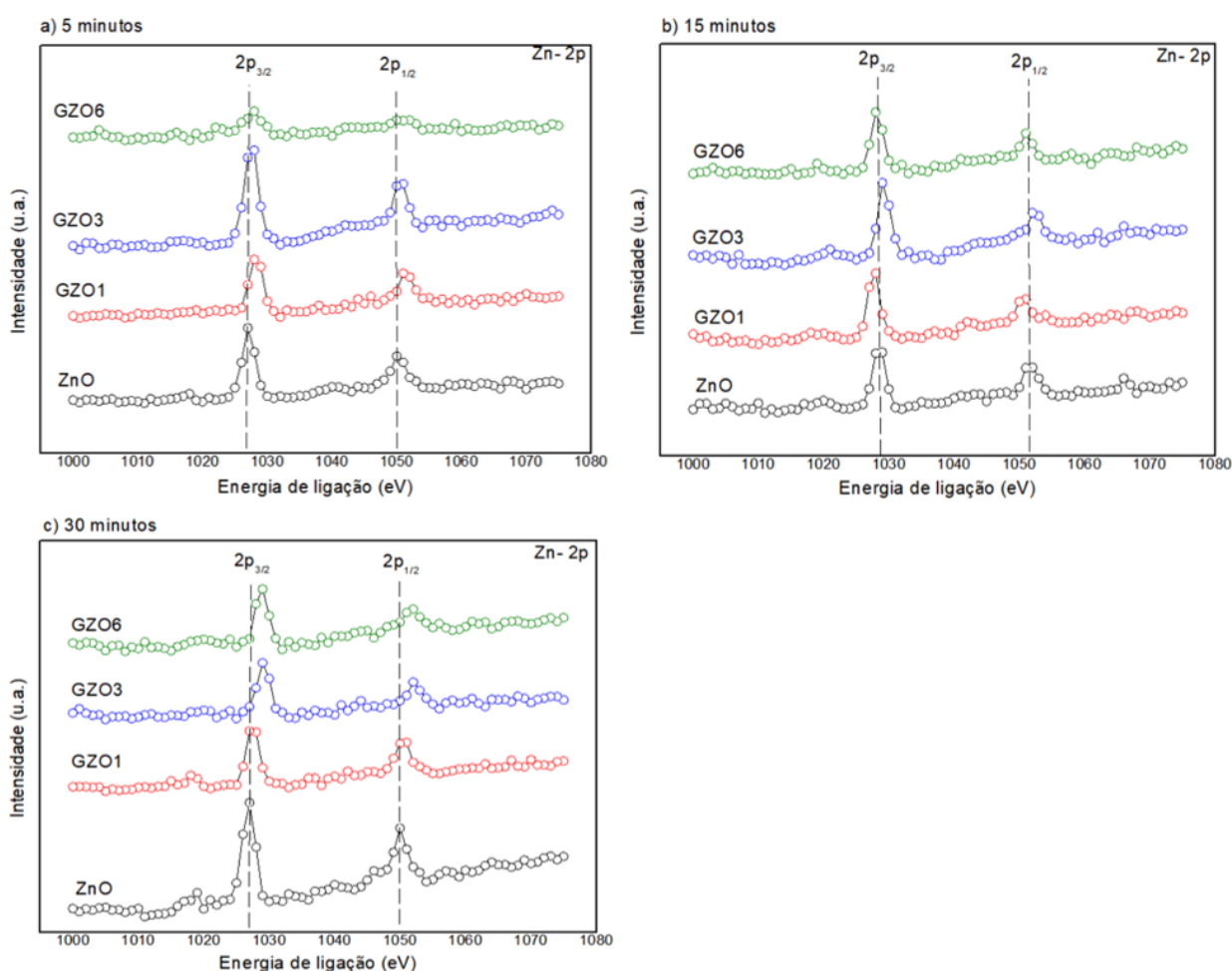


Figura 27 - Espectros de XPS das amostras de ZnO e GZO, de 1000 - 1080 eV, sintetizadas nos tempos de a) 5 min, b)15 min e c)30 min de *MaHS*.

6.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

6.2.1 REFLECTÂNCIA DIFUSA

O teste de reflectância difusa foi realizado para analisar as propriedades ópticas das amostras. Pelo método de Kubelka-Munk, foram obtidos os *band gaps* dessas amostras. Os espectros de refletância difusa se encontram no Anexo I. A Figura 28 mostra as curvas de refletância difusa por comprimento de onda (350 nm a 450 nm). Todas as amostras têm intensidade semelhante. Mesmo assim, à medida que o *doping* aumenta, essa intensidade diminui. Essa tendência é encontrada em todas as amostras.

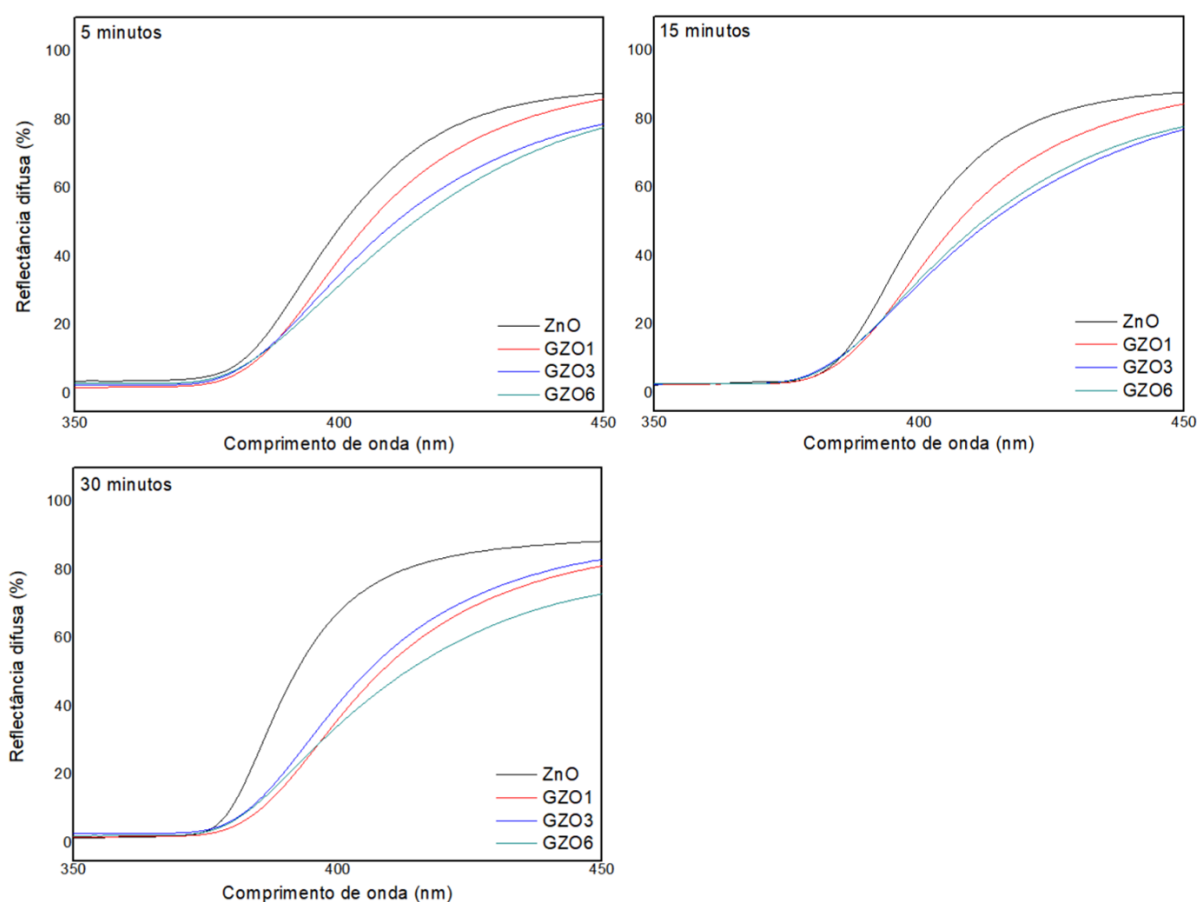


Figura 28 - Curvas de refletância difusa por comprimento de onda das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de *MaHS*.

Os *band gaps* encontrados são muito semelhantes, variando de 3,12 a 3,22 eV, como indica a Figura 29. Essa semelhança pode vir da estabilidade estrutural alcançada durante a síntese devido ao seu curto tempo. O óxido de zinco sem dopagem possui um *band gap* de 3,37 eV conforme literatura [140]. Este resultado por

si só é significativo e demonstra o potencial da síntese hidrotermal assistida por microondas.

As amostras com 15 min de síntese têm um *band gap* menor. As amostras com 30 min têm *band gaps* maiores. Há uma tendência nas amostras com 1% Ga, em que o *band gap* aumenta com o aumento do tempo.

O que geralmente acontece com o aumento da dopagem de nanopartículas é uma diminuição no *band gap* [19]. No entanto, com excesso de concentração de dopante, o oposto pode ocorrer [100]. A variação do *band gap* de acordo com a dopagem e o tempo de síntese confirma os resultados encontrados em outras análises, como DRX e espectroscopia Raman. Este fato está relacionado à estrutura da rede cristalina que está sendo modificada devido à presença do dopante. Outro fator importante na distorção da rede cristalina e que influencia o material é a criação de vacâncias, tanto por dopagem quanto pelo processo de síntese assistida por microondas [141].

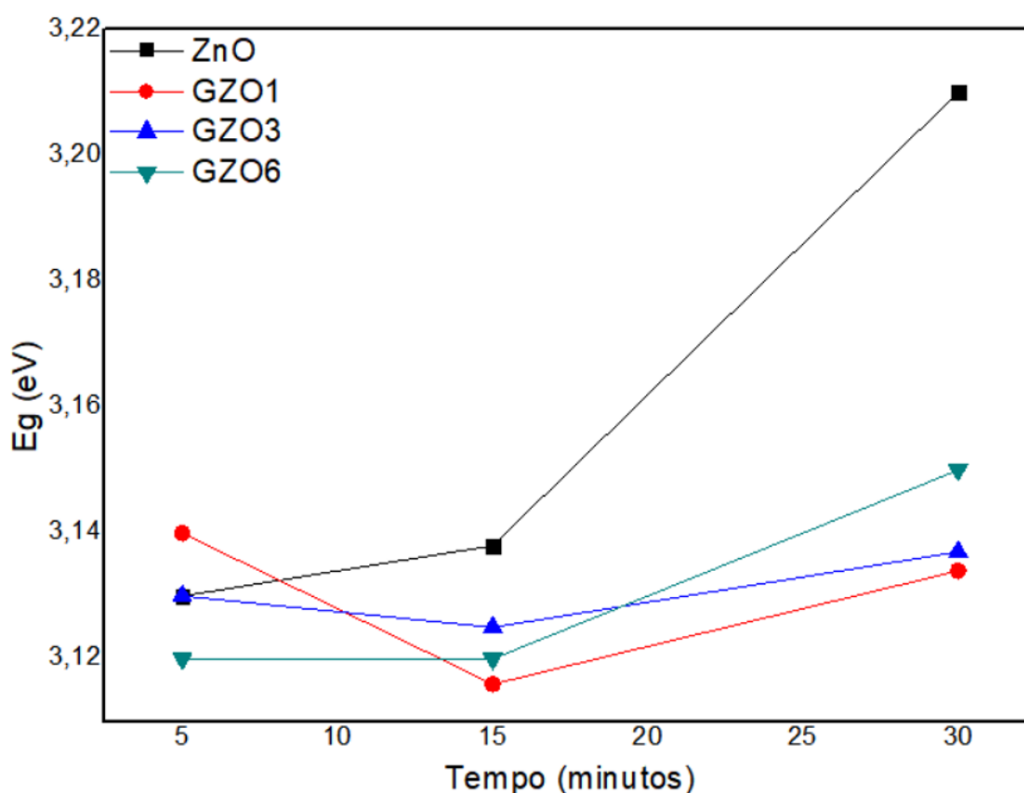


Figura 29 - Variação da energia de band gap das amostras de ZnO e GZO, em função do tempo de síntese por *MaHS*.

6.2.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

A Figura 30 apresenta os espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO (360 nm a 400 nm), sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de *MaHS*. Os espectros de fotoluminescência completos se encontra no Anexo II.

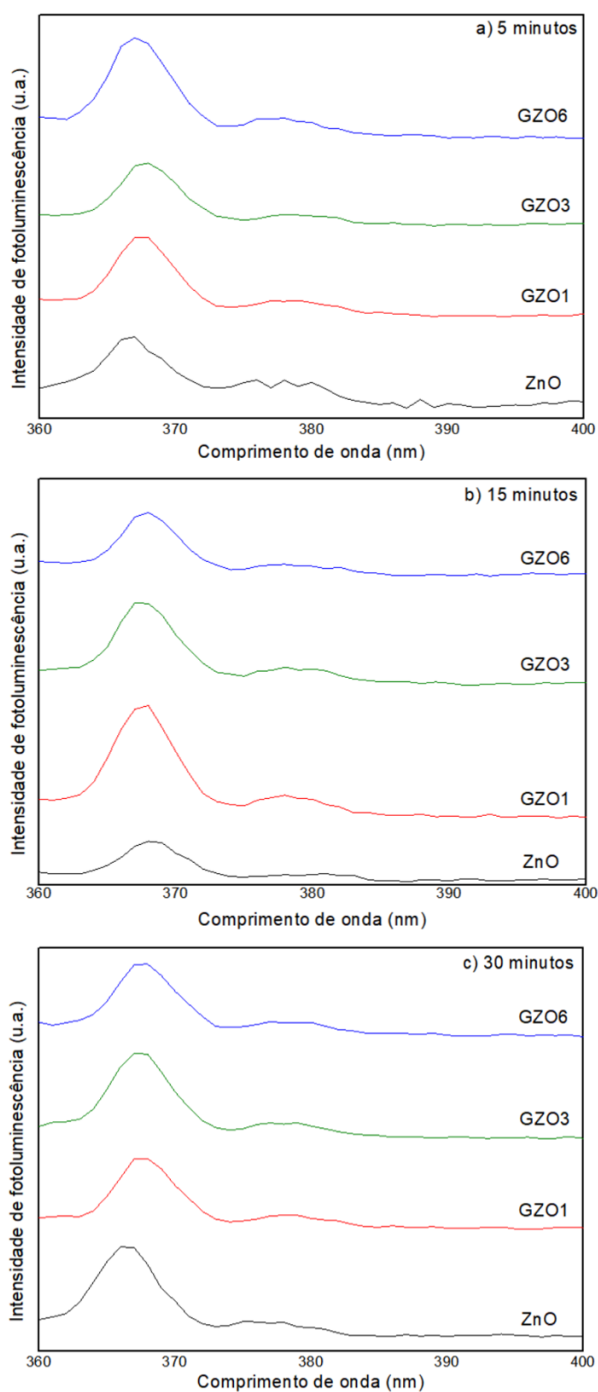


Figura 30 - Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de *MaHS*.

Primeiramente, nota-se que existem dois picos que são referentes à região UV, 370 e 380 nm. Não existem picos significativos na região de comprimento de onda visível, após 400 nm. Os picos na região UV podem ser resultado de defeitos intrínsecos como Zn intersticial, vacâncias de Zn e vacâncias de oxigênio [142]. Também com o aumento da dopagem de Ga em ZnO ocorre um aumento na região de comprimento de onda visível, que é resultantes da recombinação de portadores de carga nos níveis de defeito . Este aumento de dopante faz com que ocorra um aumento de Zn intersticial, além disso quanto mais átomos de gálio substituem os sítios de Zn, maior o número de átomos de zinco em sítios intersticiais [143].

Para realizar a análise quantitativa de defeitos na estrutura cristalina, é necessário fazer a razão entre a área de fotoluminescência UV e a visível $\left(A \frac{PL_{UV}}{PL_{vis}}\right)$. A Tabela 4 lista os valores encontrados para a razão entre a área de fotoluminescência UV pela área de fotoluminescência de UVvis. Quanto menor for o valor encontrado na análise quantitativa, maior a concentração de defeitos intrínsecos [144].

O óxido de zinco puro possui uma tendência de aumentar o valor da análise quantitativa com o aumento do tempo de síntese. O mesmo acontece com as amostras de GZO1. Isto sugere que o tempo de síntese afeta a formação de defeitos intrínsecos, entretanto com o aumento de concentração de dopante (maior que 1% de Ga) o tempo não interfere nesta tendência.

Nos espectros de fotoluminescência do tempo de 15 min de síntese, o óxido de zinco dopado com 1% de gálio é o com maior intensidade de emissão em UV Já o óxido de zinco puro é o que possui menor intensidade de emissão no tempo de 15 min.

No tempo de 30 min, o óxido de zinco é o que possui maior intensidade. Nas amostras com 30 min, a amostra GZO3 possui o menor valor da relação entre as áreas de PL_{UV} e PL_{vis} , de 0,3812. Desta forma, a amostra GZO3 de 30 min é a que possui maior número de defeitos intrínsecos. Comparando com o que foi analisado anteriormente, esta amostra possui um tamanho de cristalito elevado em comparação as outras amostras.

Tabela 4 – Análise quantitativa dos defeitos para todas as amostras investigadas, em função do tempo de síntese por *MaHS*.

Amostra	Tempo	$A \frac{PL_{UV}}{PL_{vis}}$
ZnO	5 min	0,9155
	15 min	1,1056
	30 min	1,2670
GZO1	5 min	0,6968
	15 min	0,8173
	30 min	0,9023
GZO3	5 min	0,8639
	15 min	0,8649
	30 min	0,3812
GZO6	5 min	0,8397
	15 min	0,4181
	30 min	0,8429

6.3 ESTUDO DA FOTOCORRENTE

6.3.1 OBTENÇÃO DOS FILMES DE GZO

A Figura 31 apresenta imagens por microscopia óptica em aumento de 20X das nanopartículas depositadas em substrato de vidro com FTO. É possível ver que todas as amostras foram depositadas. Entretanto, a amostra GZO1 no tempo de 30 min formou aglomerados. As outras amostras possuem homogeneidade na deposição das nanopartículas no formato de filme. Os nanobastões estão aglomerados e não seguem uma única direção. Mesmo assim, alguns pontos estão mais homogêneos e outros mais aglomerados.

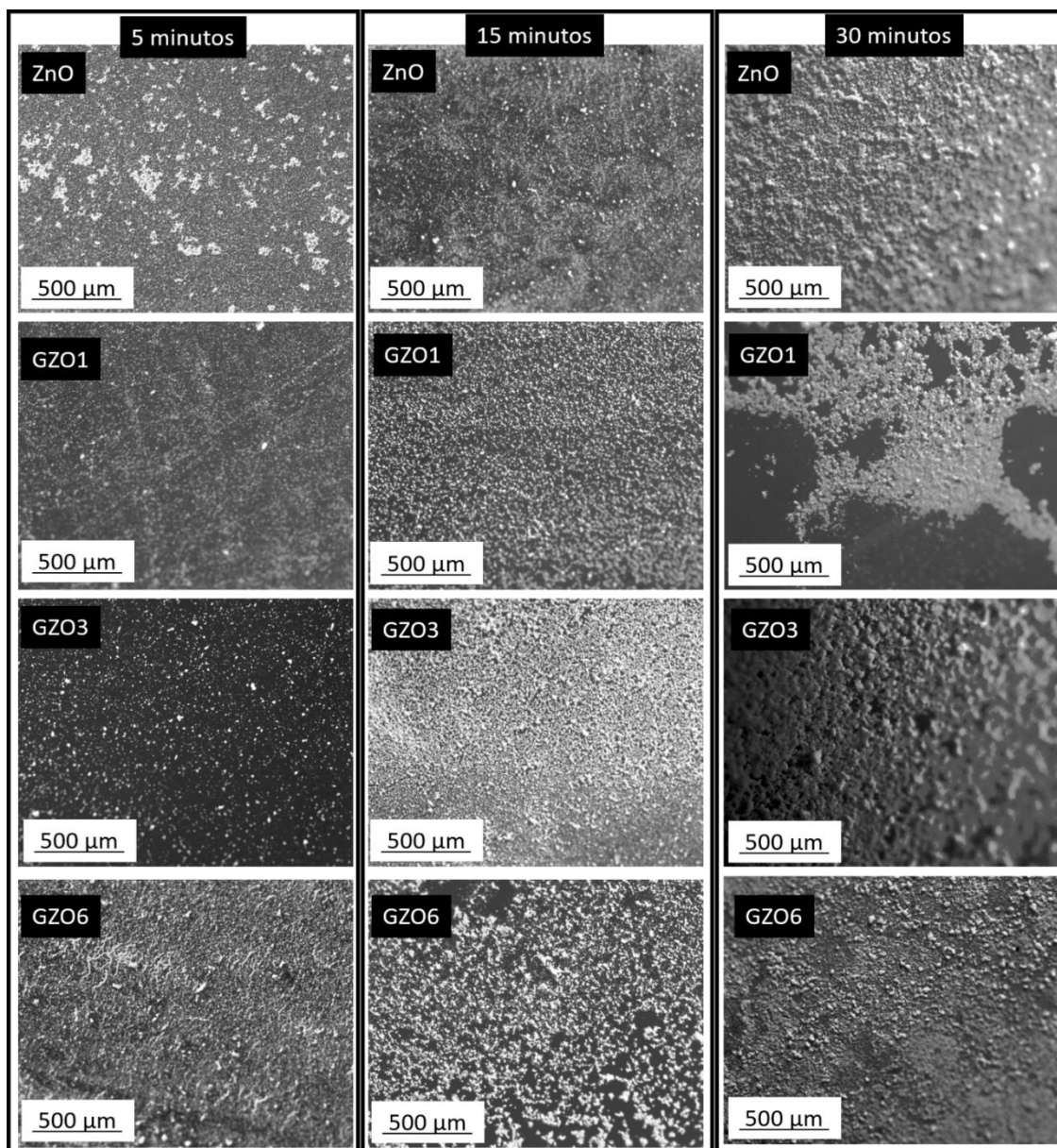


Figura 31 - Imagens por microscopia óptica dos filmes de ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, obtidos a partir de amostras sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.

A Figura 32 apresenta os difratogramas dos filmes, conforme tempo de síntese por *MaHS*. Todos os difratogramas contêm os picos característicos do óxido de zinco, como visto na análise por DRX dos pós. Na análise foi realizada a comparação com o trabalho de Iyengar et al. (2007) [145] onde filmes de ZnO foram depositados em vidro com FTO. A ficha cristalográfica utilizada no *software* X'Pert foi JCPDS 003-0891. A deposição ocorreu com sucesso, sendo possível ver os picos característicos de ZnO.

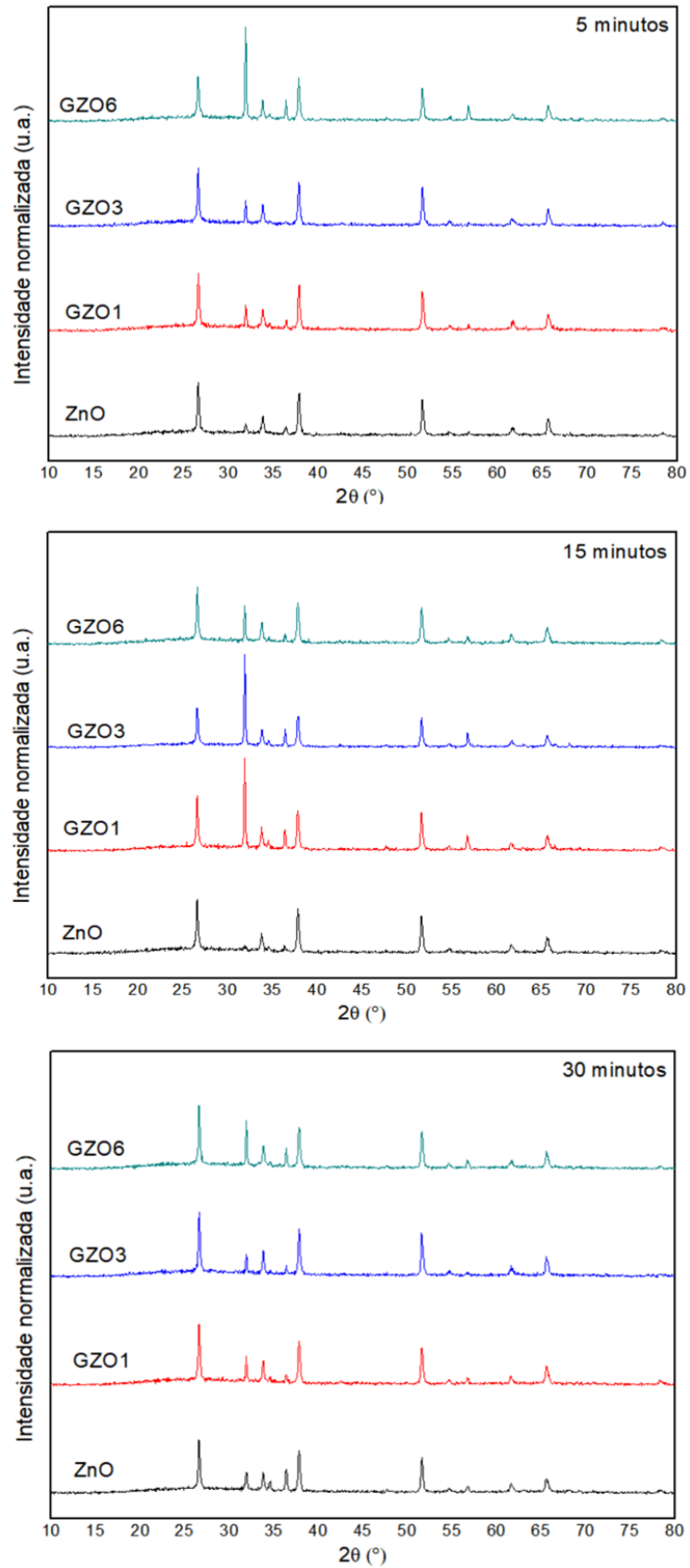


Figura 32 - Difratoigramas dos filmes de ZnO, GZO1, GZO3 e GZO6, obtidos a partir de amostras sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.

6.2.3 ANÁLISE DE FOTOCORRENTE

A fotocorrente foi medida para demonstrar o efeito da dopagem com óxido de zinco e gálio. A Figura 33 mostra os valores da fotocorrente pelo potencial aplicado em todas as amostras com os três tempos de síntese.

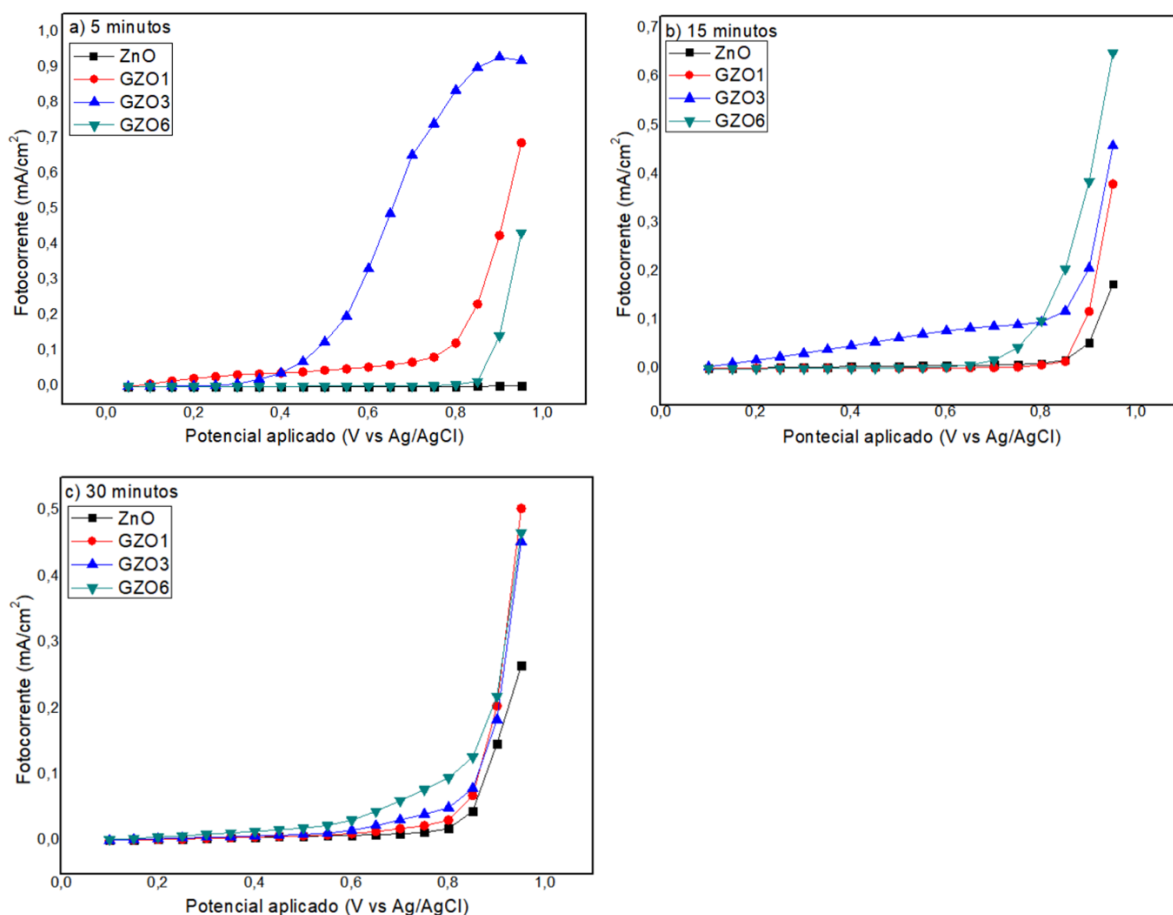


Figura 33 - Variação da fotocorrente em função do potencial aplicado para as amostras de ZnO e GZO, sintetizadas nos tempos de síntese: a) 5 min; b) 15 min; c) 30 min por MaHS.

Os resultados encontrados estão dentro do esperado para a fotocorrente de ZnO [146,147]. Com a dopagem do gálio em ZnO, a fotocorrente do material aumenta. A dopagem do material na nanopartícula faz com que o semicondutor gere pares elétron-buraco como consequência da exposição de fótons com comprimento de onda maior que o *band gap* do material.

Além disso, todas as amostras dopadas têm densidade de fotocorrente maior do que o ZnO puro. Esses resultados corroboram os resultados encontrados na refletância difusa, onde o ZnO puro possui um *band gap* maior que o material dopado. Isso sugere que o aumento da concentração do dopante acarreta uma maior fotocorrente [111].

A Figura 34 mostra os valores da fotocorrente (mA/cm^2) com base na concentração do dopante Ga para os três tempos de síntese. Essas variações de potencial de fotocorrente estão ligadas ao tempo e percentual de dopagem do material, e isso se deve aos defeitos introduzidos no óxido de zinco que modificam as propriedades do material. A fotocorrente também é influenciada por defeitos como Zn^{2+} intersticial e vacâncias de oxigênio [148]. Assim, com a fotocorrente alta ocorre um *band gap* menor, determinado pelo tempo de síntese e dopagem do material.

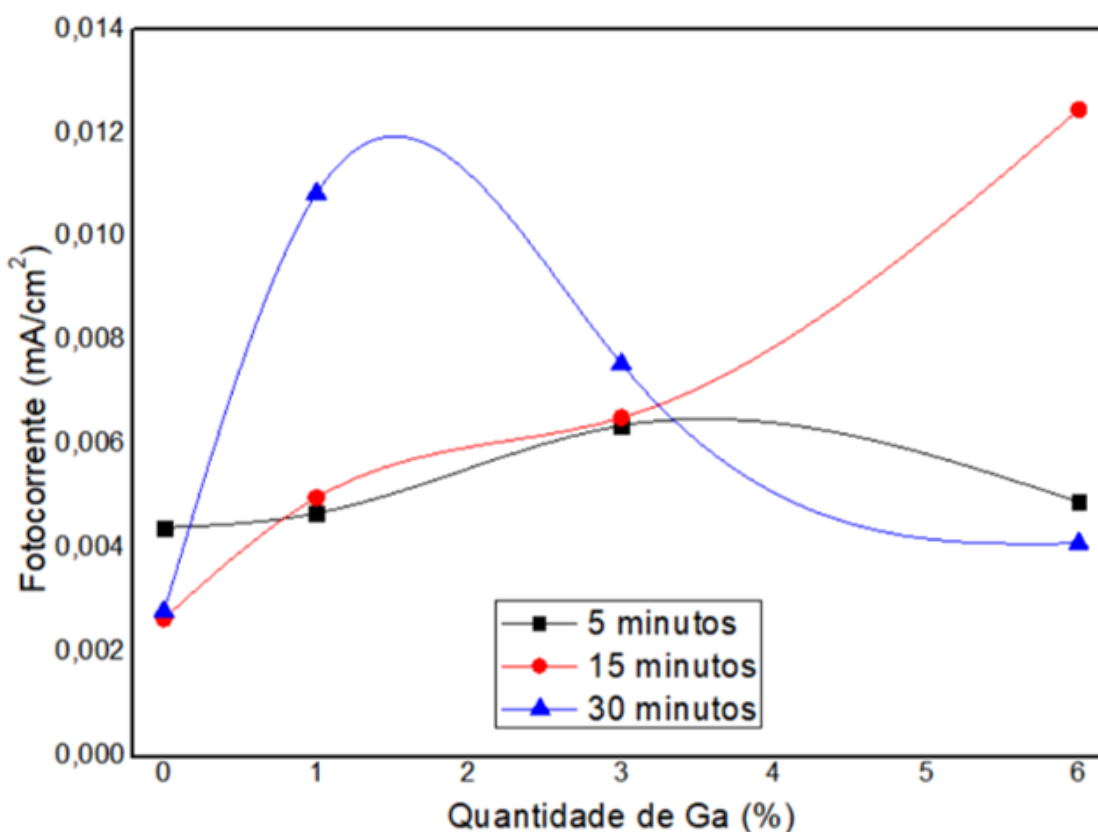


Figura 34 - Densidade de fotocorrente vs. Ag/AgCl pela quantidade de Ga(%) para as amostras de GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.

A densidade de fotocorrente aumentou com o tempo de síntese. As amostras com 15 min de síntese por *MaHS*, de acordo com o aumento da concentração de Ga, tenderam a apresentar aumento da fotocorrente, e a amostra de ZnO dopada com 6% de Ga apresentou a maior densidade de fotocorrente (0,012 mA/cm²). Esta tendência também foi parcialmente repetida nas amostras de 5 min e 30 min. No entanto, houve uma diminuição na fotocorrente das amostras de ZnO dopadas com 6% Ga, nestes tempos (5 e 30 min). Essa diminuição na fotocorrente pode ser consequência da incorporação de Ga³⁺ ou da presença de Ga₂O₃, causando muitas impurezas/defeitos nos níveis entre a valência e banda de condução.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta tese, é possível inferir as seguintes conclusões:

O óxido de zinco foi obtido com sucesso via síntese hidrotermal assistida por microondas. A dopagem de gálio em ZnO em diferentes concentrações também foi confirmada com sucesso por meio das técnicas de caracterização. As propriedades resultantes do ZnO dopado com Ga dependem da quantidade de dopagem e dos parâmetros de síntese.

A análise por MEV mostrou a formação de nanobastões, mesmo com um curto tempo de síntese. Os difratogramas de raios X e os espectros de Raman sugerem a inserção bem-sucedida de Ga na rede de ZnO. O tamanho do cristalito obtido por dopagem ficou entre 36 e 50 nm. Os parâmetros de rede determinados pelo refinamento de Rietveld confirmaram a formação da estrutura hexagonal wurtzita. A faixa de *band gap* encontrada foi de 3,12 – 3,22 eV, o que aumenta o potencial do ZnO para aplicações ópticas. A presença de defeitos foi alterada de acordo com esses parâmetros (tempo e dopagem).

Com a dopagem de Ga em ZnO, a fotocorrente aumentou 60% em comparação com ZnO sem dopagem. O tempo de síntese e a dopagem com Ga facilitaram a produção de nanopartículas de ZnO com propriedades aperfeiçoadas, indicando um potencial de aplicações tecnológicas.

Resumindo, este trabalho mostrou a possibilidade de sintetizar nanopartículas de ZnO usando um método de síntese hidrotérmica assistida por microondas. Além disso, mesmo em um curto período de tempo, é possível dopar o gálio em óxido de zinco. Embora fosse um processo de síntese rápido, demonstrou a capacidade de formar uma morfologia *nanorod*. Ainda, é possível reduzir o tamanho do cristalito e o *band gap* dessas nanopartículas em comparação com outros métodos de síntese que utilizam um tempo de processo mais prolongado. Desta forma, conclui-se que este método apresenta vantagens como rapidez e respeito ao meio ambiente por não demandar muita energia. Além disso, apresentam vantagens para aplicações futuras em dispositivos fotossensíveis.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Avaliar e aplicar outros métodos de deposição para filmes finos de Ga-ZnO;
- Sintetizar e caracterizar óxido de zinco dopado com outros elementos da Tabela Periódica;
- Aplicar e avaliar o potencial do óxido de zinco dopado com gálio em processos fotocatalíticos, como nos processos de fotodegradação de poluentes orgânicos emergentes;

9. TRABALHO PUBLICADO EM PERIÓDICO

ERHARDT, Camila Stockey et al. Ultra-rapid microwave-assisted synthesis of gallium doped zinc oxide for enhanced photocurrent generation. **Ceramics International**, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.075>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] A.C. Marques, T. Pinheiro, M. Morais, C. Martins, A.F. Andrade, R. Martins, M.G.F. Sales, E. Fortunato, Bottom-up microwave-assisted seed-mediated synthesis of gold nanoparticles onto nanocellulose to boost stability and high performance for SERS applications, *Appl Surf Sci.* 561 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150060>.
- [2] A.L. Gurgel, A.E. Martinelli, O.L. de A. Conceição, M.M. Xavier, M.A. Morales Torres, D.M. de Araújo Melo, Microwave-assisted hydrothermal synthesis and magnetic properties of nanostructured cobalt ferrite, *J Alloys Compd.* 799 (2019) 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.309>.
- [3] M.M. González-Barrios, M. Tabuyo-Martínez, V. Cascos, Ó. Juan Durá, J.A. Alonso, D. Ávila-Brandé, J. Prado-Gonjal, Microwave-assisted synthesis of thermoelectric oxides and chalcogenides, *Ceram Int.* 48 (2022) 12331–12341. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.096>.
- [4] Y. Zhou, J. Li, Y. Yang, B. Luo, X. Zhang, E. Fong, W. Chu, K. Huang, Unique 3D flower-on-sheet nanostructure of NiCo LDHs: Controllable microwave-assisted synthesis and its application for advanced supercapacitors, *J Alloys Compd.* 788 (2019) 1029–1036. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.328>.
- [5] A.S. Hashimi, R.T. Ginting, S.X. Chin, K.S. Lau, M.A. Nazhif Mohd Nohan, S. Zakaria, C.C. Yap, C.H. Chia, Fast microwave-assisted synthesis of copper nanowires as reusable high-performance transparent conductive electrode, *Current Applied Physics.* 20 (2020) 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.006>.
- [6] V.H. Nguyen, J.J. Shim, Microwave-assisted synthesis of porous nickel cobaltite with different morphologies in ionic liquid and their application in supercapacitors, *Mater Chem Phys.* 176 (2016) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.019>.
- [7] Y. Köseoğlu, A simple microwave-assisted combustion synthesis and structural, optical and magnetic characterization of ZnO nanoplatelets,

Ceram Int. 40 (2014) 4673–4679.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.008>.

- [8] M. Rajaram, S. Subramanian, S. Subramanian, J. Krishnamoorthy, S. Ganapathy, J. Ramasamy, Microwave-assisted synthesis of ZnO nanostructures for organic solar cell applications, in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2019: pp. 2130–2133.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.022>.
- [9] B.J. Lee, S. il Jo, S.G. Heo, W.Y. Lee, G.H. Jeong, Structure-controllable synthesis of ZnO nanowires using water vapor in an atmospheric-pressure microwave plasma system, *Current Applied Physics*. 28 (2021) 52–58.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.05.004>.
- [10] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*. 605 (2016) 2–19.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>.
- [11] D. Chu, Y.P. Zeng, D. Jiang, Hydrothermal synthesis and optical properties of Pb²⁺ doped ZnO nanorods, *Mater Lett*. 60 (2006) 2783–2785. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.089>.
- [12] V. Gurylev, T.P. Perng, Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies, *J Eur Ceram Soc*. 41 (2021) 4977–4996.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031>.
- [13] F.M. Sanakousar, C. Vidyasagar, V.M. Jiménez-Pérez, K. Prakash, Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Mater Sci Semicond Process*. 140 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106390>.
- [14] A. Nevar, N. Tarasenko, M. Nedelko, N. Tarasenko, Plasma assisted synthesis of cobalt-doped ZnO nanoparticles in liquid, *Mater Today Proc*. 52 (2022) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.281>.
- [15] A. Badawi, M.G. Althobaiti, E.E. Ali, S.S. Alharthi, A.N. Alharbi, A comparative study of the structural and optical properties of transition

metals (M = Fe, Co, Mn, Ni) doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis technique for optoelectronic applications, *Opt Mater (Amst)*. 124 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112055>.

- [16] T. Pandiyarajan, R. v. Mangalaraja, B. Karthikeyan, R. Udayabhaskar, D. Contreras, S. Sepulveda-Guzman, M.A. Gracia-Pinilla, Influence of RE (Pr³⁺, Er³⁺, Nd³⁺) doping on structural, vibrational and enhanced persistent photocatalytic properties of ZnO nanostructures, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 268 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120679>.
- [17] X.F. Jia, Q.Y. Hou, Z.C. Xu, L.F. Qu, Effect of Ce doping on the magnetic and optical properties of ZnO by the first principle, *J Magn Magn Mater.* 465 (2018) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.037>.
- [18] Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton - Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures_ Processing, Properties, and Applications-Elsevier Science (2006), (n.d.).
- [19] C. Stockey Erhardt, Tuning Nanostructured Materials Properties Through Microwave-Assisted Synthesis, in: A. Kopp Alves (Ed.), *Technological Applications of Nanomaterials*, Springer International Publishing, Cham, 2022: pp. 207–216. https://doi.org/10.1007/978-3-030-86901-4_13.
- [20] G. Zheng, J. Song, J. Zhang, J. Li, B. Han, X. Meng, F. Yang, Y. Zhao, Y. Wang, Investigation of physical properties of F-and-Ga co-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering for perovskite solar cells applications, *Mater Sci Semicond Process.* 112 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105016>.
- [21] A.T.T. Pham, D. van Hoang, T.H. Nguyen, O.K. Truong Le, D.P. Wong, J.L. Kuo, K.H. Chen, T.B. Phan, V.C. Tran, Hydrogen enhancing Ga doping efficiency and electron mobility in high-performance transparent conducting Ga-doped ZnO films, *J Alloys Compd.* 860 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158518>.
- [22] W. Zhang, X. Yang, Z. Qu, Z. Liu, Y. Zheng, X. Zhao, X. Wang, Influence of annealing atmosphere on optical and electrical properties of Ga-doped

- ZnO powders, *Physica B Condens Matter*. 634 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413818>.
- [23] K.Y. Cheong, N. Muti, S.R. Ramanan, Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique, 2002.
- [24] C. Moditswe, C.M. Muiva, A. Juma, Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Optik (Stuttg)*. 127 (2016) 8317–8325. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.033>.
- [25] M. Sajid, Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns, *Curr Opin Environ Sci Health*. 25 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100319>.
- [26] M. Sajid, Nanomaterials: Types, properties, synthesis, emerging materials, and toxicity concerns, *Curr Opin Environ Sci Health*. 25 (2021) 100319. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100319>.
- [27] M.G. Lines, Nanomaterials for practical functional uses, *J Alloys Compd*. 449 (2008) 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.082>.
- [28] E. Roduner, Size matters: Why nanomaterials are different, *Chem Soc Rev*. 35 (2006) 583–592. <https://doi.org/10.1039/b502142c>.
- [29] C.I.L. Santos, J.C.A. Ferreira, L.R.C. Cunha, R. Vaz, M.A. Schiavon, Síntese E Caracterização De Pontos Quânticos Ambientalmente Amigáveis, Um Meio Simples De Exemplificar E Explorar Aspectos Da Nanociência E Nanotecnologia Em Cursos De Graduação, *Quim Nova*. 43 (2020) 813–822. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170558>.
- [30] C. Buzea, I.I. Pacheco, K. Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases*. 2 (2007) MR17–MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.
- [31] J.H. Markna, P.K. Rathod, Review on the efficiency of quantum dot sensitized solar cell: Insights into photoanodes and QD sensitizers, *Dyes and Pigments*. 199 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110094>.
- [32] Y. Gu, L. Ma, M. Yan, C. He, J. Zhang, J. Mou, D. Wu, Y. Ren, Strategies for Improving Friction Behavior Based on Carbon Nanotube Additive

- Materials, Tribol Int. (2022) 107875.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107875>.
- [33] R. Balu, S. Krishna Sundaram, S. Rameshkumar, K. Aravinth, P. Ramasamy, Controlled growth of 2D structured Cu₂WS₄ nanoflakes for high-performance all-solid-state supercapacitors, Journal of Electroanalytical Chemistry. (2022) 116718.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116718>.
- [34] S.P. Choudhury, U.T. Nakate, Study of improved VOCs sensing properties of boron nitride quantum dots decorated nanostructured 2D-ZnO material, Ceram Int. 48 (2022) 28935–28941.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.068>.
- [35] F. Shen, N. Cao, H. Li, S. Xie, Structure characterization of interior invisible single grain boundary by nanorobot pick-and-place grain in bulk ZnO under SEM, Mater Lett. 324 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132777>.
- [36] H. Li, W. Zheng, W. Liu, Q. Zhu, Intrinsically and extrinsically anisotropic heat transport in bulk materials and nanostructures: A review, Int J Heat Mass Transf. 196 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123307>.
- [37] R. Singh, R.K. Singh, A Review on Nano Materials of Carbon, IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP. 9 (n.d.) 42–57.
<https://doi.org/10.9790/4861-0906034257>.
- [38] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, Electronic applications of oxide nanostructures, 2019.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811512-1.00005-9>.
- [39] H.B. Ahmed, H.E. Emam, Overview for multimetallic nanostructures with biomedical, environmental and industrial applications, J Mol Liq. 321 (2021) 114669. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114669>.
- [40] M. Bilal, T. Rasheed, S. Mehmood, H. Tang, L.F.R. Ferreira, R.N. Bharagava, H.M.N. Iqbal, Mitigation of environmentally-related hazardous pollutants from water matrices using nanostructured materials – A review,

Chemosphere. 253 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126770>.

- [41] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv Colloid Interface Sci.* 300 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [42] S.S. Bishoyi, S.K. Behera, Synthesis and structural characterization of nanocrystalline silicon by high energy mechanical milling using Al₂O₃ media, *Advanced Powder Technology.* 33 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103639>.
- [43] S.R. Bae, D.Y. Heo, S.Y. Kim, Recent progress of perovskite devices fabricated using thermal evaporation method: Perspective and outlook, *Mater Today Adv.* 14 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100232>.
- [44] F. Seifikar, S. Azizian, M. Eslamipanah, B. Jaleh, One step synthesis of stable nanofluids of Cu, Ag, Au, Ni, Pd, and Pt in PEG using laser ablation in liquids method and study of their capability in solar-thermal conversion, *Solar Energy.* 246 (2022) 74–88. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.09.040>.
- [45] A. Mahmoodi, M. Ghoranneviss, S. Asgary, Effect of different sputtering time on the formation of copper and copper oxide nano particles by magnetron sputtering system, *Journal of Structural Chemistry.* 58 (2017) 1245–1250. <https://doi.org/10.1134/S0022476617060245>.
- [46] H. Wang, Y. Sun, L. Fang, L. Wang, B. Chang, X. Sun, L. Ye, Growth and characterization of high transmittance GZO films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films.* 615 (2016) 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.048>.
- [47] W. Liu, S. Wang, J. Wang, B. Zhang, L. Liu, H. Liu, J. Yang, Supercritical hydrothermal synthesis of nano-zinc oxide: Process and mechanism,

- Ceram Int. 48 (2022) 22629–22646.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.094>.
- [48] R.E. Adam, G. Pozina, M. Willander, O. Nur, Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH, *Photonics Nanostruct.* 32 (2018) 11–18.
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005>.
- [49] S. Owais Mushtaq, R. Sharma, A. Agrawal, A. Sharma, S. Kumar, K. Awasthi, C.S. Yadav, A. Awasthi, Green synthesis of ZnO nanoparticles from saffron corm extract and their bactericidal activity, *Mater Today Proc.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.613>.
- [50] J. Ding, S. Chen, N. Han, Y. Shi, P. Hu, H. Li, J. Wang, Aerosol assisted chemical vapour deposition of nanostructured ZnO thin films for NO₂ and ethanol monitoring, *Ceram Int.* 46 (2020) 15152–15158.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.051>.
- [51] J. Vieira, N. Maurmann, J. Venturini, P. Pranke, C.P. Bergmann, PCL-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Production, characterization and viability on stem cells, *Mater Today Commun.* 31 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103416>.
- [52] W. Campos Guaglianoni, A.P. Garcia, T.M. Basegio, M.A. Arcari Bassani, S. Arcaro, C. Pérez Bergmann, Influence of CVD parameters on Co-TiO₂/CNT properties: A route to enhance energy harvesting from sunlight, *Int J Appl Ceram Technol.* 18 (2021) 1297–1306.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13773>.
- [53] C.G. Kaufmann Junior, R.Y.S. Zampiva, M.J. Anzanello, A.K. Alves, C.P. Bergmann, S.R. Mortari, One-step synthesis of carbon nanoflowers by arc discharge in water, *Ceram Int.* 46 (2020) 26229–26232.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.071>.
- [54] H. Lu, S.Y. Tang, G. Yun, H. Li, Y. Zhang, R. Qiao, W. Li, Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review, *Biosensors* (Basel). 10 (2020).
<https://doi.org/10.3390/BIOS10110165>.

- [55] T.A. Singh, A. Sharma, N. Tejwan, N. Ghosh, J. Das, P.C. Sil, A state of the art review on the synthesis, antibacterial, antioxidant, antidiabetic and tissue regeneration activities of zinc oxide nanoparticles, *Adv Colloid Interface Sci.* 295 (2021) 102495. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102495>.
- [56] S. Feng, R. Xu, New materials in hydrothermal synthesis, *Acc Chem Res.* 34 (2001) 239–247. <https://doi.org/10.1021/ar0000105>.
- [57] É. Marlon de Moraes Flores, L. New York, S. Diego San Francisco, Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination, 2014. <http://elsevier.com/locate/permissions>.
- [58] S. So -Miya, R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, 2000.
- [59] S. Chandrasekaran, S. Ramanathan, T. Basak, Microwave food processing-A review, *Food Research International.* 52 (2013) 243–261. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.02.033>.
- [60] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, R. Savu, S.A. Moshkalev, Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review, *Mater Today Chem.* 12 (2019) 282–314. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.001>.
- [61] S.A. Galema, Microwave chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 1997,26, 233-238. <https://doi.org/10.1039/CS9972600233>
- [62] M.F. Elmahaishi, R.S. Azis, I. Ismail, F.D. Muhammad, A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance, *Journal of Materials Research and Technology.* 20 (2022) 2188–2220. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.140>.
- [63] V.G. Gude, P. Patil, S. Deng, Microwave energy potential for large scale biodiesel production, *World Renewable Energy Forum, WREF 2012, Including World Renewable Energy Congress XII and Colorado Renewable Energy Society (CRES) Annual Conferen.* 1 (2012) 751–759.

- [64] V. Gnanaswar Gude, P. Patil, E. Martinez-Guerra, S. Deng, N. Nirmalakhandan, Microwave energy potential for biodiesel production, 2013. <http://www.sustainablechemicalprocesses.com/content/1/5/5>.
- [65] X. Zeng, X. Hu, H. Song, G. Xia, Z.Y. Shen, R. Yu, M. Moskovits, Microwave synthesis of zeolites and their related applications, *Microporous and Mesoporous Materials*. 323 (2021) 111262. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111262>.
- [66] P.P. Falciglia, P. Roccaro, L. Bonanno, G. de Guidi, F.G.A. Vagliasindi, S. Romano, A review on the microwave heating as a sustainable technique for environmental remediation/detoxification applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 95 (2018) 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.031>.
- [67] C.O. Kappe, D. Dallinger, The impact of microwave synthesis on drug discovery, *Nat Rev Drug Discov*. 5 (2006) 51–63. <https://doi.org/10.1038/nrd1926>.
- [68] A. Hezam, K. Namratha, Q.A. Drmosh, B.N. Chandrashekar, K.K. Sadasivuni, Z.H. Yamani, C. Cheng, K. Byrappa, Heterogeneous growth mechanism of ZnO nanostructures and the effects of their morphology on optical and photocatalytic properties, *CrystEngComm*. 19 (2017) 3299–3312. <https://doi.org/10.1039/c7ce00609h>.
- [69] Z. Tang, Z. Huang, W. Han, J. Qi, N. Ma, Y. Zhang, T. Lu, Microwave-assisted synthesis of uranium doped Y₂Zr₂O₇ transparent ceramics as potential near-infrared optical lens, *Scr Mater*. 178 (2020) 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.007>.
- [70] T.L. Ruwer, J. Venturini, S. Khan, C.P. Bergmann, Quick synthesis of homogeneous Nb₂O₅ nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method, *Mater Lett*. 265 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127429>.
- [71] M. Parthivarman, S. Sathishkumar, M. Jayashree, R. BoopathiRaja, Microwave Assisted Synthesis of Pure and Ag Doped SnO₂ Quantum Dots as Novel Platform for High Photocatalytic Activity Performance, *J*

- Clust Sci. 30 (2019) 351–363. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-01493-5>.
- [72] O. Reyes, M. Pal, J. Escorcía-García, R. Sánchez-Albores, P.J. Sebastian, Microwave-assisted chemical synthesis of Zn₂SnO₄ nanoparticles, *Mater Sci Semicond Process.* 108 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104878>.
- [73] J.D.C. Carregosa, J.P.F. Grilo, G.S. Godoi, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, R.M.P.B. Oliveira, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ceria (CeO₂): Microstructure, sinterability and electrical properties, *Ceram Int.* 46 (2020) 23271–23275. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.021>.
- [74] A.C. Ferrel-Alvarez, M.A. Domínguez-Crespo, H. Cong, A.M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, J.T.S. Irvine, Microwave irradiation synthesis to obtain La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO₃ perovskites: Electrical and electrochemical performance, *J Alloys Compd.* 851 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156882>.
- [75] A. Kubiak, S. Żółtowska, E. Gabała, M. Szybowicz, K. Siwińska-Ciesielczyk, T. Jesionowski, Controlled microwave-assisted and pH-affected growth of ZnO structures and their photocatalytic performance, *Powder Technol.* 386 (2021) 221–235. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.051>.
- [76] R. Krishnan, S.N. Shibu, D. Poelman, A.K. Badyal, A.K. Kunti, H.C. Swart, S.G. Menon, Recent advances in microwave synthesis for photoluminescence and photocatalysis, *Mater Today Commun.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103890>.
- [77] C. Jagadish, S.J. Pearton, Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications, Elsevier, 2011.
- [78] S.K. Mohd Bakhori, S. Mahmud, D. Mohamad, S.M. Masudi, A. Seeni, Cytotoxicity determination of nano-zinc oxide eugenol on human gingival fibroblast cells, *Mater Chem Phys.* 268 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124649>.

- [79] G. Arrabito, Y. Aleeva, R. Pezzilli, V. Ferrara, P.G. Medaglia, B. Pignataro, G. Prestopino, Printing zno inks: From principles to devices, *Crystals (Basel)*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/cryst10060449>.
- [80] H. Masai, T. Toda, T. Ueno, Y. Takahashi, T. Fujiwara, ZnO glass-ceramics: An alternative way to produce semiconductor materials, *Appl Phys Lett*. 94 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3120282>.
- [81] J. Huang, Z. Yin, Q. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy Environ Sci*. 4 (2011) 3861–3877. <https://doi.org/10.1039/c1ee01873f>.
- [82] S. Ananthi, M. Kavitha, E. Ranjith Kumar, T. Prakash, R. Vandamar Poonguzhali, B. Ranjithkumar, A. Balamurugan, Ch. Srinivas, D.L. Sastry, Investigation of physicochemical properties of ZnO nanoparticles for gas sensor applications, *Inorg Chem Commun*. 146 (2022) 110152. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110152>.
- [83] M. Tayebi, A. Tayyebi, Z. Masoumi, B.K. Lee, Photocorrosion suppression and photoelectrochemical (PEC) enhancement of ZnO via hybridization with graphene nanosheets, *Appl Surf Sci*. 502 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144189>.
- [84] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism, *Adv Colloid Interface Sci*. 249 (2017) 37–52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>.
- [85] H. Soni, A. Singh, A.K. Mishra, Biaxial strain induced tunable electronic properties study of ZnO nanoparticles via first-principles density functional theory, *Materials Science and Engineering: B*. 288 (2023) 116186. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116186>.
- [86] N. Khelifi, N. Ihzaz, S. Mrabet, A. Alyamani, L. el Mir, X-ray peaks profile analysis, optical and cathodoluminescence investigations of cobalt-doped ZnO nanoparticles, *J Lumin*. 245 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118770>.

- [87] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*. 185–186 (2012) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
- [88] Hadis. Morkoç, U. Özgür, Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology, Wiley-VCH, 2009.
- [89] X. Peng, F. Ai, L. Yan, E. Ha, X. Hu, S. He, J. Hu, Synthesis strategies and biomedical applications for doped inorganic semiconductor nanocrystals, *Cell Rep Phys Sci*. 2 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100436>.
- [90] A. Janotti, C.G. van de Walle, Native point defects in ZnO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 76 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>.
- [91] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*. 185–186 (2012) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
- [92] S.K. Swami, N. Chaturvedi, A. Kumar, V. Kumar, A. Garg, V. Dutta, Spray deposited gallium doped zinc oxide (GZO) thin film as the electron transport layer in inverted organic solar cells, *Solar Energy*. 231 (2022) 458–463. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.002>.
- [93] O.R. Alobaidi, P. Chelvanathan, B. Bais, K. Sopian, M.A. Alghoul, M. Akhtaruzzaman, N. Amin, Vacuum annealed Ga:ZnO (GZO) thin films for solar cell integrated transparent antenna application, *Mater Lett*. 304 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130551>.
- [94] S. Peng, T. Yao, Y. Yang, K. Zhang, J. Jiang, K. Jin, G. Li, X. Cao, G. Xu, Y. Wang, Influences of the RF power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature, *Physica B Condens Matter*. 503 (2016) 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.09.027>.
- [95] S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*. 513 (2006) 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.051>.

- [96] P. Sathish, N. Dineshababu, K. Ravichandran, T. Arun, P. Karuppasamy, M. SenthilPandian, P. Ramasamy, Combustion synthesis, characterization and antibacterial properties of pristine ZnO and Ga doped ZnO nanoparticles, *Ceram Int.* 47 (2021) 27934–27941. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.224>.
- [97] N. Xu, Z. Yuan, F. Nie, J. He, X. Wang, S. You, Hydrothermal growth and ultraviolet sensing performance of well-aligned Ga-doped ZnO nanowire arrays, *Opt Mater (Amst)*. 133 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112995>.
- [98] W. Zhang, X. Yang, Z. Qu, Z. Liu, Y. Zheng, X. Zhao, X. Wang, Influence of annealing atmosphere on optical and electrical properties of Ga-doped ZnO powders, *Physica B Condens Matter*. 634 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413818>.
- [99] S.S.A. al Ghafry, M.Z. Al-Abri, B. al Farsi, F. al Marzouqi, L.M. al Farsi, N.A. Roslan, A. Supangat, Ga-doped ZnO nanorods: The photocatalytic performance of methylene blue under solar irradiation, *Opt Mater (Amst)*. 126 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112139>.
- [100] N. Narayanan, N.K. Deepak, GA Dopant induced band gap broadening and conductivity enhancement in spray pyrolysed Zn_{0.85}CA_{0.15}O Thin films, *Materials Research*. 21 (2018). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0034>.
- [101] S.K. Appani, D. Singh, R. Nandi, D.S. Sutar, S.S. Major, Influence of oxygen partial pressure on the strain behaviour of reactively co-sputtered Ga doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*. (2022) 139624. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139624>.
- [102] P.C. Lee, Y.C. Ou, R.C. Wang, C.P. Liu, Enhanced output performance of ZnO thin film triboelectric nanogenerators by leveraging surface limited ga doping and insulating bulk, *Nano Energy*. 89 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106394>.

- [103] O.O. Bello, M.E. Emeteri, Progress and limitation of lead-free inorganic perovskites for solar cell application, *Solar Energy*. 243 (2022) 370–380. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.08.018>.
- [104] I. Mathews, S.N. Kantareddy, T. Buonassisi, I.M. Peters, Technology and Market Perspective for Indoor Photovoltaic Cells, *Joule*. 3 (2019) 1415–1426. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.026>.
- [105] J. Wang, C. Chen, M. Jin, Y. Zhu, N. Zhang, The carbon dots modified ZnO films photodetector with broadband and fast photoresponse, *Opt Mater (Amst)*. 135 (2023) 113341. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113341>.
- [106] S. Zeiske, W. Li, P. Meredith, A. Armin, O.J. Sandberg, Light intensity dependence of the photocurrent in organic photovoltaic devices, *Cell Rep Phys Sci*. 3 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101096>.
- [107] S.L. Suib, A. Boston, Heidelberg, London, P. San, D. San, F. Singapore, S. Tokyo, NEW AND FUTURE DEVELOPMENTS IN CATALYSIS SOLAR PHOTOCATALYSIS, 2013. <http://elsevier>.
- [108] K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, T. Yao, Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 6 (2009). <https://doi.org/10.1002/pssc.200880814>.
- [109] F.Z. Nouasria, D. Selloum, A. Henni, D. Zerrouki, S. Tingry, Gradient doping of Cu(I) and Cu(II) in ZnO nanorod photoanode by electrochemical deposition for enhanced photocurrent generation, *Ceram Int*. 47 (2021) 19743–19751. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.312>.
- [110] S.J. Green, L.S.A. Mahe, D.R. Rosseinsky, C.P. Winlove, Potential and pH dependence of photocurrent transients for boron-doped diamond electrodes in aqueous electrolyte, *Electrochim Acta*. 107 (2013) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.153>.
- [111] P. kumar, V. Chauhan, R. Singh, P.C. Pandey, Lithium activated enhancement in UV-photo response of europium doped ZnO thin film,

Mater Chem Phys. 291 (2022) 126661.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126661>.

- [112] T. Prakash, G. Neri, A. Bonavita, E. Ranjith Kumar, K. Gnanamoorthi, Structural, morphological and optical properties of Bi-doped ZnO nanoparticles synthesized by a microwave irradiation method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 26 (2015) 4913–4921. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3002-7>.
- [113] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li, *Appl Phys Lett*. 83 (2003) 1974–1976. <https://doi.org/10.1063/1.1609251>.
- [114] B. Kharroubi, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Akriche, R. Naceur, M. Guezzoul, K.B. Bensassi, K. Zahafi, A. Zoukel, M. Abdelkrim, M. Bedrouni, M. Bouslama, Photocatalytic efficiency of undoped and Cu-doped ZnO thin films coated inside transparent glass tube as one-piece photoreactor, *Appl Surf Sci*. 601 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154121>.
- [115] S. Thakur, M. Kaur, W.F. Lim, M. Lal, Fabrication and characterization of electrospun ZnO nanofibers; antimicrobial assessment, *Mater Lett*. 264 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127279>.
- [116] V. Srivastava, D. Gusain, Y.C. Sharma, Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO), *Ceram Int*. 39 (2013) 9803–9808. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.110>.
- [117] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H.R. Zargar, M.R. Bayati, S.K. Sadrnezhad, Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures, *J Alloys Compd*. 497 (2010) 325–329. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.057>.
- [118] H. Wang, Y. Sun, L. Fang, L. Wang, B. Chang, X. Sun, L. Ye, Growth and characterization of high transmittance GZO films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*. 615 (2016) 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.048>.

- [119] L. Sun, Q. Shao, Y. Zhang, H. Jiang, S. Ge, S. Lou, J. Lin, J. Zhang, S. Wu, M. Dong, Z. Guo, N self-doped ZnO derived from microwave hydrothermal synthesized zeolitic imidazolate framework-8 toward enhanced photocatalytic degradation of methylene blue, *J Colloid Interface Sci.* 565 (2020) 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.107>.
- [120] H. Saadi, F.I.H. Rhouma, Z. Benzarti, Z. Bougrioua, S. Guermazi, K. Khirouni, Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnO nanopowders, *Mater Res Bull.* 129 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110884>.
- [121] B. Duan, Y. Li, J. Li, Y. Gao, P. Zhai, J. Yang, Z. Lu, H. Yang, H. Wang, G. Li, Regulation of oxygen vacancy and reduction of lattice thermal conductivity in ZnO ceramic by high temperature and high pressure method, *Ceram Int.* 46 (2020) 26176–26181. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.115>.
- [122] A. Katiyar, N. Kumar, R.K. Shukla, A. Srivastava, Synergistic effect of Fe and Ag co-doping on the persistent photoconductivity of vertical ZnO nanorods, *Ceram Int.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.277>.
- [123] R. Nasser, W.B.H. Othmen, H. Elhouichet, Effect of Sb doping on the electrical and dielectric properties of ZnO nanocrystals, *Ceram Int.* 45 (2019) 8000–8007. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.089>.
- [124] J. Sahu, S. Kumar, V.S. Vats, P.A. Alvi, B. Dalela, S. Kumar, S. Dalela, Lattice defects and oxygen vacancies formulated ferromagnetic, luminescence, structural properties and band-gap tuning in Nd³⁺ substituted ZnO nanoparticles, *J Lumin.* 243 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118673>.
- [125] P. Sikam, P. Moontragoon, Z. Ikonik, T. Kaewmaraya, P. Thongbai, The study of structural, morphological and optical properties of (Al, Ga)-doped ZnO: DFT and experimental approaches, *Appl Surf Sci.* 480 (2019) 621–635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.255>.

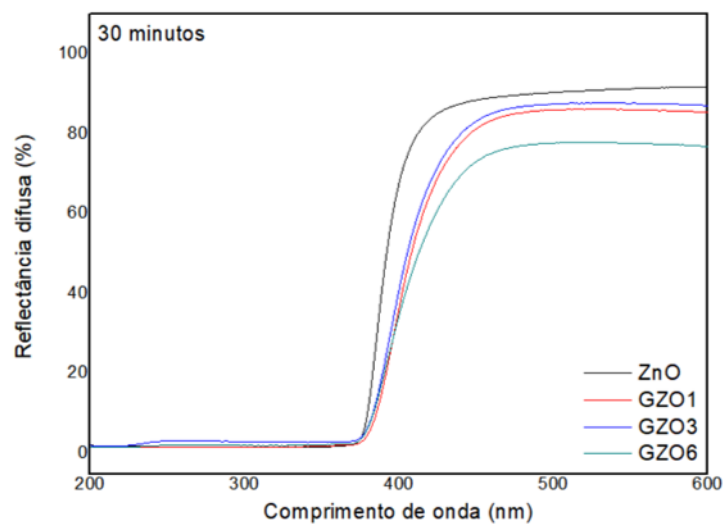
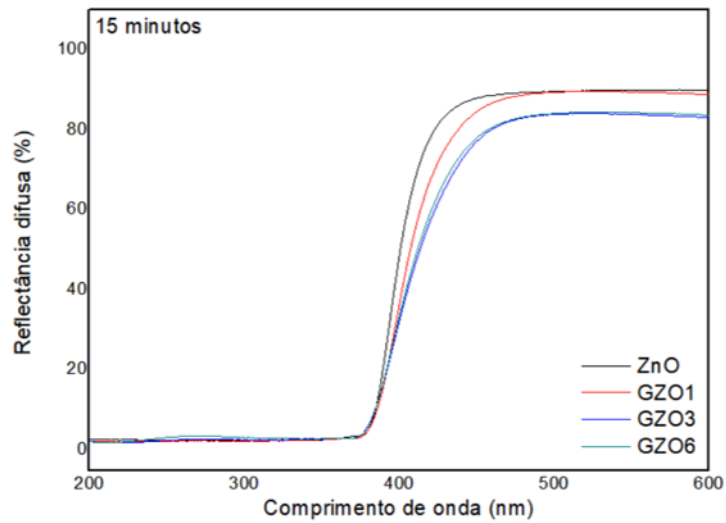
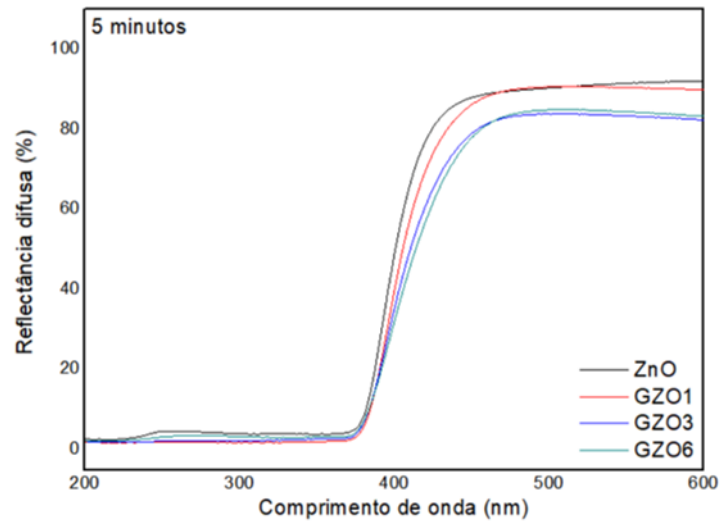
- [126] H.C. Wu, Y.C. Peng, C.C. Chen, Effects of Ga concentration on electronic and optical properties of Ga-doped ZnO from first principles calculations, *Opt Mater (Amst)*. 35 (2013) 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.022>.
- [127] P. Ščajev, R. Durena, P. Onufrijevs, S. Miasojedovas, T. Malinauskas, S. Stanionyte, A. Zarkov, A. Zukuls, I. Bite, K. Smits, Morphological and optical property study of Li doped ZnO produced by microwave-assisted solvothermal synthesis, *Mater Sci Semicond Process*. 135 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106069>.
- [128] N. Salah, W.M. AL-Shawafi, A. Alshahrie, N. Baghdadi, Y.M. Soliman, A. Memic, Size controlled, antimicrobial ZnO nanostructures produced by the microwave assisted route, *Materials Science and Engineering C*. 99 (2019) 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.077>.
- [129] X. Li, Z. Hu, J. Liu, D. Li, X. Zhang, J. Chen, J. Fang, Ga doped ZnO photonic crystals with enhanced photocatalytic activity and its reaction mechanism, *Appl Catal B*. 195 (2016) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.002>.
- [130] G.Z. Wang, Y. Wang, M.Y. Yau, C.Y. To, C.J. Deng, D.H.L. Ng, Synthesis of ZnO hexagonal columnar pins by chemical vapor deposition, *Mater Lett*. 59 (2005) 3870–3875. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.023>.
- [131] S.S.A. al Ghafry, M.Z. Al-Abri, B. al Farsi, F. al Marzouqi, L.M. al Farsi, N.A. Roslan, A. Supangat, Ga-doped ZnO nanorods: The photocatalytic performance of methylene blue under solar irradiation, *Opt Mater (Amst)*. 126 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112139>.
- [132] J.L. López-Miranda, B.L. España Sánchez, R. Esparza, M. Estévez, Self-assembly of ZnO nanoflowers synthesized by a green approach with enhanced catalytic, and antibacterial properties, *Mater Chem Phys*. 289 (2022) 126453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126453>.
- [133] S.K. Satpathy, U.K. Panigrahi, R. Biswal, P. Mallick, Investigation on the Microstructural, Optical and Magnetic Properties of Ce Doped ZnO

Nanorods, *Materialia* (Oxf). (2022) 101536.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101536>.

- [134] G.G. Miranda, R.L. de Sousa e Silva, H.V. dos Santos Pessoni, A. Franco, Raman spectroscopy study of Ga-doped ZnO ceramics: An estimative of the structural disorder degree, *Physica B Condens Matter*. 606 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412726>.
- [135] X.B. Wang, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, Luminescence and Raman scattering properties of Ag-doped ZnO films, *J Phys D Appl Phys*. 39 (2006) 4992–4996. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/23/014>.
- [136] A. Khorsand Zak, N.S. Abd Aziz, A.M. Hashim, F. Kordi, XPS and UV–vis studies of Ga-doped zinc oxide nanoparticles synthesized by gelatin based sol-gel approach, *Ceram Int*. 42 (2016) 13605–13611.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.155>.
- [137] F.C. Correia, N. Bundaleski, O.M.N.D. Teodoro, M.R. Correia, L. Rebouta, A. Mendes, C.J. Tavares, XPS analysis of ZnO:Ga films deposited by magnetron sputtering: Substrate bias effect, *Appl Surf Sci*. 458 (2018) 1043–1049. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.135>.
- [138] S. Kinra, M.P. Ghosh, S. Mohanty, R.K. Choubey, S. Mukherjee, Manganese ions substituted ZnO nanoparticles: Synthesis, microstructural and optical properties, *Physica B Condens Matter*. 627 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413523>.
- [139] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceram Int*. 39 (2013) 2283–2292.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>.
- [140] W. Feng, P. Huang, L. Jiang, Preparation of highly ordered ZnO nanowire arrays by paired-cell deposition, *Ceram Int*. 40 (2014) 6383–6387.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.122>.
- [141] V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan, Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO, *Appl Phys Lett*. 88 (2006) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2165281>.

- [142] A. Kumawat, S. Chattopadhyay, R.K. Verma, K.P. Misra, Eu doped ZnO nanoparticles with strong potential of thermal sensing and bioimaging, *Mater Lett.* 308 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131221>.
- [143] H. Gupta, J. Singh, R.N. Dutt, S. Ojha, S. Kar, R. Kumar, V.R. Reddy, F. Singh, Defect-induced photoluminescence from gallium-doped zinc oxide thin films: Influence of doping and energetic ion irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 21 (2019) 15019–15029. <https://doi.org/10.1039/c9cp02148e>.
- [144] G. Kenanakis, M. Androulidaki, E. Koudoumas, C. Savvakis, N. Katsarakis, Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique, *Superlattices Microstruct.* 42 (2007) 473–478. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.04.037>.
- [145] P. Iyengar, C. Das, K.R. Balasubramaniam, Photoelectrochemical performance of NiO-coated ZnO-CdS core-shell photoanode, *J Phys D Appl Phys.* 50 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5875>.
- [146] Y. Wei, L. Wang, C. Chen, Yttrium doping enhances the photoelectrochemical water splitting performance of ZnO nanorod array films, *J Alloys Compd.* 896 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163144>.
- [147] G.Z. Wang, Y. Wang, M.Y. Yau, C.Y. To, C.J. Deng, D.H.L. Ng, Synthesis of ZnO hexagonal columnar pins by chemical vapor deposition, *Mater Lett.* 59 (2005) 3870–3875. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.023>.
- [148] D.H. Vieira, M. da Silva Ozório, G.L. Nogueira, L. Fugikawa-Santos, N. Alves, UV-photocurrent response of zinc oxide based devices: Application to ZnO/PEDOT:PSS hybrid Schottky diodes, *Mater Sci Semicond Process.* 121 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105339>.

ANEXO I – Curvas de refletância difusa por comprimento de onda das amostras de ZnO e GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.



ANEXO II - Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de GZO, sintetizadas nos tempos de 5, 15 e 30 min de MaHS.

