



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TIAGO DE JESUS E CASTRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho)**

Brasília

2017

TIAGO DE JESUS E CASTRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho)**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

**Brasília
2017**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CC355e Castro, Tiago de Jesus e
Estudo das propriedades estruturais, ópticas e
magnéticas de nanopartículas de $MxZn_{1-x}O$ (M=Co, Eu e
Ho) / Tiago de Jesus e Castro; orientador Sebastião
William da Silva. -- Brasília, 2017.
113 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Física) --
Universidade de Brasília, 2017.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Óxido de zinco.
3. Método da solução de combustão. 4.
Ferromagnetismo. 5. Modos Raman adicionais. I.
Silva, Sebastião William da, orient. II. Título.

**“Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de $MxZn_{1-x}O$
($M = Co, Eu$ e Ho)”**

Por

Tiago de Jesus e Castro

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Sebastião William da Silva
IF/UnB

Prof. Fernando Pelegrini
IF/UFG

Prof. Marcelo Oliveira Rodrigues
IQ/UnB

Prof. Jorlandio Francisco Felix
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*Dedico esta tese à minha
amada esposa, Jadi.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva, por seu constante apoio e generosidade em compartilhar conhecimentos, experiências e amizadedurante estes oito anos de orientação (pibic, mestrado e doutorado).

Ao professor Dr. Pedro Augusto Matos Rodrigues pelos ensinamentos e fundamental ajuda durante a execução dos trabalhos desta tese.

Ao professor Dr. Adolfo Franco Júnior (Universidade Federal de Goiás), e seu grupo, pela síntese das amostras.

Ao professor Dr. José Antonio Huamaní Coaquira e ao Dr. John Mantilla pelas discussões, medidas de magnetização e suporte durante os processos de tratamento térmico.

Aos membros do Laboratório de Difractometria de Raios-X do IG-UnB, pelas medidas de DRX.

Aos membros do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IB – UnB pelas imagens de MEV e espectros de EDS.

Ao prof. Dr. Aderbal Carlos de Oliveira pelas medidas de Espectroscopia Fotoacústica.

Ao prof. Dr. Paulo Cesar de Moraes pelas correções e sugestões nos artigos produzidos durante a execução desta tese.

Ao Dr. Leandro Carlos Figueiredo pelas medidas de EPR.

Aos membros do grupo de discussão sobre magnetismo/EPR.

Ao Instituto Federal de Brasília (IFB) pela concessão de 12h semanais para pós-graduação. Em especial, aos meus colegas do Campus Taguatinga.

À minha esposa, Jadi Castro, pelo amor, companheirismo, carinho e compreensão. Sem o apoio dela esta tese não teria se tornado realidade.

À minha família, em especial, à minhamãe, Teresinha, pelo carinho, apoio e cuidado durante todos esses anos.

Aos meus colegas de grupo, dedoutorado e aos “habitantes” do Conjunto 3.

Aos meus amigos não-físicos de Brasília e Orizona-GO.

“Imagination will often carry us to worlds that never were. But without it we go nowhere”

Carl Sagan

RESUMO

Este trabalho dedica-se ao estudo das propriedades ópticas, estruturais e magnéticas de nanopartículas de $M_xZn_{1-x}O$ ($M = Co, Eu$ e Ho) com $0,000 \leq x \leq 0,100$. As amostras foram sintetizadas pelo método da solução de combustão (SCM) e caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), magnetometria e espectroscopias Raman e fotoacústicas. Os padrões de DRX e os espectros Raman indicaram a formação da estrutura ZnO wurtzita hexagonal (grupo espacial C^4_{6V}) em todos os conjuntos de amostras. A espectroscopia Raman, assim como os dados de EPR e de espectroscopia fotoacústica, confirmaram a presença de duas fases (wurtzita e Co_3O_4) nas amostras de $Co_xZn_{1-x}O$. Além do mais, dados de DRX evidenciaram a formação das fases Eu_2O_3 , $Eu_2O_2CN_2$ e Ho_2O_3 nas amostras $Eu_xZn_{1-x}O$ e $Ho_xZn_{1-x}O$, respectivamente. Medidas de magnetização indicaram a presença de ordenamento magnético de longo alcance, a temperatura ambiente, nas amostras de $Co_xZn_{1-x}O$, inclusive para $x = 0,000$. No entanto, foi verificado que a componente ferromagnética das amostras com $x = 0,000$ é pelo menos vinte vezes menor que a magnetização de saturação da amostra $Co_{0,100}Zn_{0,900}O$. Análises das curvas de magnetização em diferentes temperaturas mostraram que o ferromagnetismo nas amostras com $x \neq 0,000$ é resultante da formação de pequenas inclusões de Co-metálico, com raio estimado de aproximadamente 4,8 nm e temperatura de bloqueio de ~ 595 K. Em complemento, medidas de espectroscopia Raman evidenciaram a presença de modos vibracionais adicionais (*AMs*) com energias e intensidades similares aos encontrados em espectros Raman de amostras de ZnO dopadas com nitrogênio. Resultados referentes ao tratamento térmico das NPs de $M_xZn_{1-x}O$ em diferentes condições (diferentes temperaturas e em atmosfera de ar, fluxo de N_2 ou fluxo de He) mostraram-se consistentes com a formação de impurezas de N na estrutura do ZnO. Além do mais, o fato das intensidades dos *AMs* apresentarem uma relação de dependência com o teor de átomos de Eu ou Ho presentes na estrutura cristalina do ZnO sugere que estes elementos aumentam a solubilidade do nitrogênio no óxido de zinco. Por fim, os resultados pós-tratamento térmico demonstram que a origem do modo adicional em ~ 510 cm^{-1} não pode ser explicada levando-se em conta a existência de complexos de Zn_i-O_i , como é proposto atualmente na literatura. De fato, os dados aqui apresentados sugerem que os *AMs* são modos Raman ativados por desordem, promovidos pela presença de N.

Palavras-chaves: Materiais Nanoestruturados. Óxido de Zinco. Método da Solução de Combustão. Ferromagnetismo. Modos Raman Adicionais.

ABSTRACT

This work is dedicated to the study of the optical, structural and magnetic properties of $M_xZn_{1-x}O$ ($M = Co, Eu \text{ e } Ho$) nanoparticles with $0,000 \leq x \leq 0,100$. The samples were synthesized by the solution combustion method (SCM) and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), electron paramagnetic resonance (EPR), magnetometry, Raman spectroscopy and photoacoustic spectroscopy. The XRD patterns and the Raman spectra of all samples indicated the formation of the ZnO hexagonal wurtzite structure (space group C^4_{6V}). The Raman spectroscopy, as well as the EPR and photoacoustic data, confirmed the presence of two crystallographic phases (wurtzite and Co_3O_4) in the $Co_xZn_{1-x}O$ NPs. In addition, XRD data showed the formation of Eu_2O_3 , $Eu_2O_2CN_2$ and Ho_2O_3 phases in the $Eu_xZn_{1-x}O$ and $Ho_xZn_{1-x}O$ samples, respectively. Magnetization measurements indicated the existence of long-range magnetic ordering at room temperature in the $Co_xZn_{1-x}ONPs$, including in the $x = 0,000$ sample. Nevertheless, it was verified that the ferromagnetic component of the $x = 0,000$ sample is at least twenty times smaller than the saturation magnetization of the $Co_{0,100}Zn_{0,900}O$. Analysis of the magnetization curves at different temperatures showed that the ferromagnetism in the samples with $x \neq 0,000$ comes from small Co-metallic inclusions, with an estimated radius of about 4,8 nm and blocking temperature around 595 K. In addition, Raman spectroscopy measurements showed the presence of additional vibrational modes (*AMs*) with similar energies and intensities to what is found in the Raman spectra of N-doped ZnO. Results from thermal treatment of $M_xZn_{1-x}O$ NPs at different conditions (different temperatures and in air atmosphere, N_2 - or He-flow) were consistent with the formation of N-impurities in the ZnO structure. In addition, the fact that the *AMs* correlate with the Eu- and Ho-content suggest that these elements increase the solubility of nitrogen in the zinc oxide. Finally, the results concerning the post-thermal treatment demonstrated that the origin of the additional mode at $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ cannot be explained considering the existence of complexes Zn_i-O_i , as currently proposed in literature. In fact, the data presented here suggest that Raman scattering favored by N-impurities is likely to be the origin of the Raman *AMs* in the studied nanomaterials.

Keywords: Nanostructured Materials. Zinc Oxide. Solution Combustion Method. Ferromagnetism. Raman Additional Modes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1.1-Formas estruturais do ZnO: (a) sal (*rocksalt*), (b) blenda de zinco (*zinc-blende*) e (c) wurtzita. Fonte: Özgür et al. (2005). 22
- Figura 2.2.1 - Modos Raman do ZnO. O tamanho das setas cinzas é indicativo do grau de vibração do átomo em cada modo vibracional. Fonte: Lin (2011). 24
- Figura 2.2.2 - (a) Modelo de cadeia linear diatômica contendo um átomo (impureza) de menor massa (m') substituinte ao átomo de massa m . (b) Autovetores das vibrações atômicas mostrando a presença de um modo local vibracional - LVM (STAVOLA, 1999). 26
- Figura 2.5.1 - (a) Distribuição angular dos orbitais d . (b) Sítios octaédrico e tetraédrico e separação dos níveis de energia devido ao campo cristalino como ocorre com íons de cobalto em diferentes simetrias. Δ representa a separação em energia entre os níveis t_{2g} e e_g . Adaptado de Blundell (2001). 31
- Figura 3.1.1 - (a) Esquema mostrando a síntese das nanopartículas pelo método da solução de combustão (SCM). Nesta tese, o íon M^{n+} corresponde a Co^{2+} , Eu^{3+} e Ho^{3+} . A ureia ($CO(NH_2)_2$) é utilizada como combustível na reação de combustão. (b) Rota térmica utilizada no processo de recozimento das amostras de ZnO e nas NPs de $Eu_{0,01}Zn_{0,99}O$ 36
- Figura 4.1.1 - Espectro EDS e imagem de MEV de nanopartículas de $Co_{0,01}Zn_{0,99}O$ sem tratamento térmico. Os quadrados abertos com cruzeiros ao centro mostram os pontos onde os espectros de EDS foram medidos. 40
- Figura 4.1.2 - (a) Padrões de DRX de nanopartículas de $Co_xZn_{1-x}O$ com $x = 0,000, 0,030, 0,050$ e $0,100$. A inserção mostra uma ampliação do padrão de DRX da amostra $x = 0,100$ em escala logarítmica. Os índices mostram os picos de difração da estrutura wurtzita do óxido de zinco. O símbolo (*) mostra a posição de picos mais intensos da fase Co_3O_4 . Figuras (b), (c) e (d) mostram os parâmetros de rede a , c e o parâmetro interno u , respectivamente, como função do teor de cobalto (x) nas nanopartículas de $Co_xZn_{1-x}O$ 41
- Figura 4.1.3 - Espectros Raman de nanopartículas de $Co_xZn_{1-x}O$. Os modos Raman E_2^{low} , E_2^{high} , $E_2^{high} - E_2^{low}$, $A_1(TO)$, $E_1(TO)$ e $Q(LO)$ são referentes ao óxido de zinco (estrutura wurtzita). Os modos F_{2g}^1 , F_{2g}^2 , F_{2g}^3 , E_{1g} e A_{1g} são provenientes da fase extra de Co_3O_4 . Modos marcados com AM são modos Raman adicionais. 43

- Figura 4.1.4 - Espectros de fotoacústica (*photoacoustic – PA*) de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Os espectros são proporcionais ao coeficiente de absorção e foram normalizados em $\lambda = 350 \text{ nm}$ 44
- Figura 4.1.5 - Espectros EPR (derivada da absorção) de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ obtidos a $T = 90 \text{ K}$ usando a banda-X ($\nu = 9.52 \text{ GHz}$). 47
- Figura 4.1.6 - Estrutura cristalina (espinélio) do Co_3O_4 . As esferas vermelhas representando os íons O^{2-} , as esferas cinza identificam os íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos e as esferas preta representam os íons Co^{3+} nos sítios octaédricos. Detalhes dos níveis de energia do Co^{3+} e Co^{2+} (à direita) mostram as distribuições eletrônicas dos estados de *low spin* e *high spin*. Ilustração adaptada de Chen et al. (2011). 48
- Figura 4.1.7 - Espectros EPR (derivada da absorção) de nanopartículas de $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ obtidos em diferentes temperaturas usando a banda-X ($\nu = 9,52 \text{ GHz}$). 50
- Figura 4.1.8 - (a) Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para algumas das amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ medidas após $\sim 3,8$ anos da síntese. Componente paramagnética (PM) para a amostra com $x = 0,100$ é mostrada como uma linha reta. A inserção mostra a curva $M(H)$ para o óxido de zinco puro em escala expandida. (b) Curva $M(H)$ para as mesmas amostras mostradas em (a) após a subtração da componente paramagnética (PM). A inserção mostra uma ampliação da curva $M(H)$ para $x = 0,100$ e $x = 0,030$ 52
- Figura 4.1.9 - (a) Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ obtidas ~ 20 dias (quadrados), ~ 1100 dias (círculos) e ~ 1400 dias (triângulos) após a síntese. (b) Susceptibilidade paramagnética em massa, χ_m , para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ obtida de curvas $M(H)$ obtidas a diferentes temperaturas. A linha contínua em (b) é o melhor ajuste (usando a equação 4.1) para a amostra contendo duas fases paramagnéticas ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e Co_3O_4). 54
- Figura 4.1.10 - (a) Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ após a subtração da componente paramagnética (PM) em duas diferentes temperaturas. (b) Dependência do campo coercivo (H_c) com a temperatura após a subtração da componente PM das curvas $M(H)$ para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$. A linha é o melhor ajuste usando a eq. (4.5) com $H_{c0} = 266 \text{ Oe}$ e $T_B = 595 \text{ K}$ 60
- Figura 4.1.11 - Susceptibilidade em massa *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC) como função da temperatura para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ e $H = 100 \text{ Oe}$. A linha contínua vermelha é um ajuste teórico composta da susceptibilidade em massa para duas fases paramagnéticas, eq. (4.1), em adição a uma constante. O quadro mostra as curvas ZFC e FC para o intervalo $320 \text{ K} < T < 390 \text{ K}$ 61
- Figura 4.2.1 - Espectros EDS e imagens de MEV de nanopartículas de (a) ZnO and (b) $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ sem tratamento térmico. Os quadrados abertos com cruces ao centro mostram os pontos onde os espectros de EDS foram medidos. 64

- Figura 4.2.2 - (a) Padrões de DRX de nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,00, 0,01, 0,02$ e $0,03$. A inserção no canto superior da figura mostra uma ampliação da região entre 27° -e 37° , para todas as amostras. As setas e os asteriscos (*) indicam a presença de fases cristalinas relacionadas com o Eu. (b) Padrão de difração teórico com as fases ZnO , Eu_2O_3 monoclinico e $\text{Eu}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$. (c) Ajuste via método de Rietveld da amostra $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,01$ 66
- Figura 4.2.3 - Espectros Raman de nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Os modos Raman marcado em cinza são modos Raman adicionais (AM). 68
- Figura 4.2.4 - (a) Padrões de DRX de nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,00, 0,01$ e $0,02$. A inserção no canto superior do painel (a) mostra uma ampliação da região $\sim 27^\circ$ - 33° , onde é possível observar um pico pouco intenso em $\sim 29^\circ$ associado ao óxido de hólmio. (b) Ampliação das reflexões (100) das três amostras. (c) Refinamento Rietveld da amostra $x = 0,01$ 71
- Figura 4.2.5 - (a) Espectros Raman de nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Modos Raman mostrados em preto são referentes ao ZnO (estrutura wurtzita). Modos marcados em vermelhos são modos Raman adicionais (*additional modes AM*). (b) Ampliação da região em torno do modo E_2^{high} mostrando um *redshift* deste modo Raman com o aumento do teor nominal de Ho nas nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. (c) Razão entre as intensidades dos modos Raman AM_3 e E_2^{high} (círculos) e $\text{AM}_1/E_2^{\text{high}}$ (triângulos)..... 73
- Figura 4.2.6 - Espectros Raman para a amostra $\text{Ho}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ excitados com comprimentos de onda de 488 nm (azul) e 752 nm (vermelho). 74
- Figura 4.2.7 - Espectros Raman de NPs de (a) ZnO e (b) $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ NPs recozidas em atmosfera de ar em diferentes temperaturas. Em (i) são mostrados os espectros Raman das amostras como crescidas e em (ii), (iii), (iv) e (v) os espectros Raman das amostras recozidas a 700°C , 800°C , 900°C e 1000°C , respectivamente. Os rótulos AM_1 , AM_2 , AM_3 , AM_4 e $Q(\text{LO})$ mostram a posição dos modos Raman adicionais e do modo Raman *quasi-LO*. 77
- Figura 4.2.8 - (a) Imagens fotográficas das amostras de ZnO mostrando as mudanças de coloração devido ao tratamento térmico (a 800°C) em atmosfera de ar e em fluxo de N_2 . Espectros Raman (b) de NPs de ZnO e (c) $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ recozidas a 800°C em atmosfera de ar, em fluxo de N_2 e em fluxo de He..... 81
- Figura 4.2.9 - Espectros Raman da amostra de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ normalizados em relação ao modo E_2^{high} . Linha preta é referente à amostra tratada termicamente a 1000°C em atmosfera de ar. Linha vermelha se refere à mesma amostra após tratamento térmico a 800°C em fluxo de N_2 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.1 - Modos Raman de primeira e segunda-ordem associados à estrutura do óxido de zinco wurtzita.	25
Tabela 2.2.2 - Resumo da produção científica de 2001 a 2015 a respeito dos modos Raman adicionais. Nesta tabela, LVM se refere a modos locais vibracionais (<i>local vibrational modes</i>) e DARS significa espalhamento Raman ativado por impurezas (<i>disorder-activated Raman scattering – DARS</i>)	28
Tabela 4.2.1 - Parâmetros de rede a e c , volumes das células unitárias (V) e diâmetro médio (L) das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	67
Tabela 4.2.2 - Parâmetros de rede (a e c), volume da célula unitária (V) e diâmetro médio (L) das nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	71
Tabela 4.2.3 - Modos Raman de NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ como crescidas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas e sob diferentes condições.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

- AM – Modos Raman adicionais
- BMP – Modelo de pólarons magnéticos ligados
- DARS – Espalhamento Raman ativado por impurezas
- DMS – Semicondutor magnético diluído
- DRX – Difração de raios-X.
- EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
- EPR – Ressonância paramagnética eletrônica
- FM – Ferromagnético
- LVM – Modos locais vibracionais
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
- NPs – Nanopartículas
- PCM – Modelo de confinamento de fônons.
- PM – Paramagnético
- RTFM – Ferromagnetismo à temperatura ambiente
- SCM – Método da solução de combustão
- TM – Metal de transição
- VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

LISTA DE SÍMBOLOS

T_C – temperatura de Curie;

a, c, u – parâmetros de rede do ZnO;

$E_2^{low}, E_2^{high}, B_1^{low}, B_1^{high}, E_1(TO), E_1(LO), A_1(TO), A_1(LO), Q(LO)$ – modos Raman observados em ZnO;

q – vetor de onda;

ω – frequência de modo Raman;

M, m – massa;

k – constante elástica;

V_O – Vacância de oxigênio;

N_O – Nitrogênio substituindo oxigênio em rede cristalina;

$(N_2)_O$ – N_2 substituindo oxigênio em rede cristalina;

J, L, S – momento angular total, orbital e de *spin*;

d, f – níveis de energia;

M^{n+} – íon de metal M com valência $n+$;

$\theta, 2\theta$ – ângulo em experimento de difração de raios-X;

$K\alpha, K\beta$ – Radiações em experimento de difração de raios-X;

ν – frequência;

T – temperatura;

x – teor de Co, Eu ou Ho em nanopartículas de ZnO;

A_{1g}, E_{1g}, F_{2g} – modos Raman do Co_3O_4 ;

g – fator g de Landé;

B_r – campo magnético de ressonância em experimento de EPR;

V_{Zn} – vacância de zinco;

T_N – temperatura de Néel;

$M(H)$ – magnetização em função do campo magnético H ;

χ_m – susceptibilidade magnética por unidade de massa;

y – teor de íons de Co formando a fase Co_3O_4 em relação ao teor total de cobalto;

μ – momento magnético;

μ_B – magnéton de Bohr;

n – número de centros paramagnéticos por unidade de massa;

K_B – constante de Boltzmann;

θ_Z – temperatura de Curie-Weiss;

N_A – número de Avogadro;

M_{mol} – massa molar;

T_B – temperatura de bloqueio;

H_C – campo coercivo;

r – raio de nanopartícula;

L – diâmetro de nanopartícula;

β – largura total à meia altura de pico de DRX;

Γ – centro da zona de Brillouin;

Zn_i – zinco intersticial;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	17
1. INTRODUÇÃO.....	17
CAPÍTULO 2	22
2. BREVE APRESENTAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO E DE SEUS DOPANTES	22
2.1. ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO	22
2.2. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ZnO: ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	23
2.3. DEFEITOS PONTUAIS EM ZnO	29
2.4. METAIS DE TRANSIÇÃO E TERRAS-RARAS.....	29
2.5. EFEITO DO CAMPO CRISTALINO SOBRE OS NÍVEIS DE ENERGIA DO COBALTO (Co)	30
2.6. FERROMAGNETISMO EM ÓXIDO DE ZINCO.....	32
CAPÍTULO 3	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. SÍNTESE DAS NPs DE $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho).....	35
3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA.....	37
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) E MÉTODO DE RIETVELD.....	37
3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN	37
3.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA	38
3.6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	38
3.7. MAGNETOMETRIA	38
CAPÍTULO 4	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE $Co_xZn_{1-x}O$ (CASTRO et al., 2017).....	39
4.2. INVESTIGAÇÃO DOS MODOS RAMAN ADICIONAIS EM NANOPARTÍCULAS DE $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho) SINTETIZADAS PELO MÉTODO DA SOLUÇÃO DE COMBUSTÃO.	63
CAPÍTULO 5	86
5. CONCLUSÃO GERAL.....	86
CAPÍTULO 6	88

6. PERSPECTIVAS PARA NOVOS ESTUDOS	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES	104
A1 – ESTIMATIVA DO TEOR DE Co-METÁLICO CONSIDERANDO OS VALORES DE M_s EXPERIMENTAIS	104
A2 – ESTIMATIVA DA RAZÃO ENTRE O NÚMERO DE INCLUSÕES DE Co- METÁLICO E O NÚMERO DE PARTÍCULAS DE $Co_3O_4@Co_xZn_{1-x}O$	106
APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS DENTRO DO CONTEXTO DESTA TESE	108
APÊNDICE C – ARTIGOS PUBLICADOS FORA DO CONTEXTO DESTA TESE .	111

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A *spintrônica* (*spin transport electronics*) tem se mostrado como um dos ramos de pesquisa mais excitantes da atualidade, não apenas por suas contribuições para o avanço do conhecimento científico, mas principalmente por suas potenciais aplicações tecnológicas (WANG et al., 2005). Em *spintrônica* objetiva-se utilizar o grau de liberdade de *spineletrônico* para aplicações em eletrônica convencional ou em uma nova tecnologia baseada nas propriedades do *spin*, a qual pode trazer um aumento na capacidade de processamento, diminuição da potência consumida e incrementos nas capacidades integradas. Transistores mais rápidos e mais eficientes poderiam ser construídos uma vez que o *flipping* do *spin* consome de 10-50 vezes menos potência e é dez vezes mais rápido que o transporte eletrônico em um canal de um transistor de efeito de campo (*Field Effect Transistor – FET*) tradicional (ÖZGÜR et al., 2005). Os desafios que ainda precisam ser superados para a implementação deste novo tipo de tecnologia incluem principalmente a injeção eficiente e o controle de correntes de *spin*.

Uma classe de materiais particularmente estudada objetivando-se aplicações em *spintrônica* é a dos semicondutores magnéticos diluídos (*Diluted Magnetic Semiconductors - DMS*), os quais apresentam de maneira combinada propriedades magnéticas e semicondutoras (PRELLIER et al., 2003). Em DMS, íons não-magnéticos são parcialmente substituídos por íons magnéticos, mais frequentemente, metais de transição (*transition metals – TM*). Apesar do recente incremento de interesse em relação a esses materiais, o campo dos DMSs se originou no final dos anos 1970 e se desenvolveu nos anos 1980 com trabalhos sobre semicondutores II-VI. Isso ocorreu após a percepção de que uma pequena porcentagem de impurezas magnéticas introduziria grandes efeitos magnéticos, porém não deterioraria as propriedades ópticas e de transporte eletrônico do material hospedeiro. Em relação aos materiais pioneiros, o (Ga,Mn)As tornou-se central em 1996, quando Hideo Ohno e seu grupo demonstraram ordem ferromagnética neste composto com uma temperatura de Curie de $T_C = 110$ K (OHNO et al., 1996). Com melhoramentos, essa temperatura chegaria a 190 K em novas pesquisas (KLINGSHIRN et al. 2010).

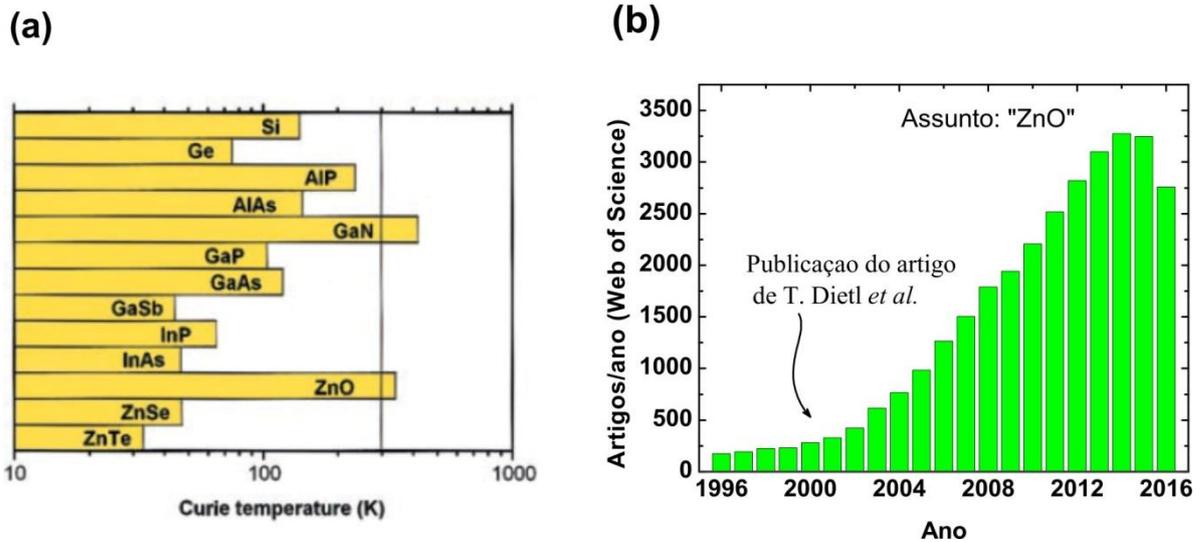


Figura 1.1 - (a) Figura publicada por T. Dietl et al. (2000) mostrando a temperatura de Curie para alguns semicondutores tipo-*p* (contendo 5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ lacunas por cm^3). (b) Número de artigos publicados por ano com o termo “ZnO” nos últimos vinte anos de acordo com a *Web of Science*(2016).

No entanto, para aplicações práticas, a existência de ferromagnetismo em temperaturas superiores à temperatura ambiente é uma característica essencial. Em abril de 2000, Tomasz Dietl e colegas publicaram um artigo teórico na revista *Science* em que, a partir do Modelo de Zener, previu-se que tanto o óxido de zinco (ZnO) quanto o nitreto de gálio (GaN), tipo-*p*, contendo 5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ lacunas por cm^3 , poderiam apresentar temperatura de Curie acima de 300 K (veja Fig. 1.1 (a))(DIETL et al., 2000). O artigo se tornou o ponto de partida para vários grupos de pesquisa que saíram à procura de evidências de ferromagnetismo à temperatura ambiente nestes materiais (NATURE MATERIALS, 2010). Como resultado, o interesse sobre o ZnO cresceu enormemente, de forma que o número de artigos publicados anualmente sobre o óxido de zinco passou de, aproximadamente, 300 artigos, no ano 2000, para mais de 3000 artigos anuais em 2013, de acordo com a *Web of Science* (2016) tornando-se um dos materiais mais pesquisados da atualidade (veja a Figura 1.1. (b)). Em dezembro de 2016, o artigo de Dietl et al. (2000) apresentava 3257 citações.

Logo após a previsão teórica feita por Dietl et al. (2000), a primeira verificação experimental de ferromagnetismo à temperatura ambiente (*Room Temperature Ferromagnetism – RTFM*) ocorreu já em 2001, com Ueda et al. (2001) observando ordenamento magnético em alguns filmes de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Desde então, um número elevado de publicações utilizando os mais diversos tipos de dopantes (outros metais de transição, íons de terras-raras, elementos não magnéticos) e métodos de síntese tem confirmado estes resultados iniciais, porém, com alto grau de controvérsia e baixa reprodutibilidade. Além do mais, ainda

não está claro se os resultados experimentais obtidos são derivados de propriedades intrínsecas das amostras resultantes da combinação de íons magnéticos com o óxido de zinco ou se devem à formação de agregados (*clusters*) de outras fases magnéticas. Em adição, discute-se também a possibilidade de que a presença de defeitos que não os íons magnéticos possam ser a fonte de magnetismo intrínseco em filmes e nanocristais de óxidos magnéticos diluídos (COEY et al., 2005a; COEY et al., 2006; COEY et al., 2012). Por fim, ainda não existe um modelo teórico que explique satisfatoriamente os mecanismos responsáveis pela possível existência de RTFM intrínseco em DMSs. Assim, do ponto de vista experimental, tanto a prevenção de contaminação quanto uma caracterização completa das amostras ainda permanecem desafiadoras (SAWICKI et al., 2013).

Apesar desse crescente interesse em relação ao óxido de zinco, os primeiros estudos buscando sua caracterização são datados da década de 1930 e suas características estruturais, como, por exemplo, seus parâmetros de rede, assim como suas propriedades vibracionais, têm sido investigados por muitas décadas (ÖZGÜR et al., 2005). Esse interesse se explica considerando a grande variedade de aplicações do ZnO (PAN et al., 2008; KLINGSHIRN et al., 2010) devido às suas características físicas únicas, das quais se destacam seu *band gap* direto largo ($\sim 3,37$ eV a 300 K) e sua grande energia de ligação de éxciton (60 meV). Dentre as principais aplicações, as mais relevantes são em condutores transparentes para células solares e *displays*, dispositivos optoeletrônicos, filmes de proteção transparentes ao ultravioleta (HADŽIĆ et al., 2012), diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos termoelétricos, etc. (ARSHAD et al., 2011).

No entanto, um importante problema que ainda precisa ser superado para a fabricação de dispositivos semicondutores à base de óxido de zinco é a produção de ZnO com ambos os tipos de condutividade: tipo-*n* e tipo-*p*. O óxido de zinco naturalmente exibe condutividade tipo-*n* devido, provavelmente, a defeitos pontuais, os quais tornam a obtenção de ZnO tipo-*p* extremamente difícil. A dopagem do óxido de zinco com nitrogênio tem sido considerada uma das melhores alternativas para a solução deste desafio, uma vez que o N tem tamanho e estrutura eletrônica compatíveis com as do oxigênio (KLINGSHIRN et al. 2010). No entanto, o nitrogênio tem baixa solubilidade em ZnO, o que tem levado ao uso de diferentes procedimentos experimentais objetivando-se a obtenção de um método de síntese eficiente e reproduzível. Dentre estes métodos, o método de solução de combustão (*Solution Combustion Method – SCM*) tem sido considerado uma alternativa promissora (HERRING et al., 2014). O SCM é uma das técnicas mais simples para síntese de ZnO dopado. Este processo usa reação rápida e alto-sustentável entre sais metálicos e um combustível orgânico, geralmente ureia

(CO(NH₂)₂). O SCM é barato e permite bom controle da composição estequiométrica do material. Além do mais, SCM não utiliza reagentes tóxicos ou, tampouco, procedimentos complexos ou altas temperaturas de reação. É apropriado para produção em larga escala e pode ser empregado com um grande número de elementos (FRANCO Jr. et al., 2014). Porém, apesar das vantagens, o teor de N que pode ser introduzido na estrutura wurtzita do ZnO usando SCM ainda não está claro (HERRING et al., 2014).

Outra vantagem do método de solução de combustão é a possibilidade de se produzir nanomateriais à base de ZnO. Nanomateriais são sistemas com uma ou mais dimensões inferiores a 100 nanômetros, podendo ser produzidos por diferentes materiais e em diferentes formas, tais como esferas, fios, tubos, etc. (LIU, 2006). Dentre estas estruturas, as nanopartículas (NPs) exibem área superficial relativa muito maior que a das formas convencionais (GUBIN, 2009) de forma que efeitos de superfície e efeitos quânticos induzem ao surgimento de propriedades físicas e químicas até então inéditas. Como resultado, melhoramentos significativos nas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, estruturais e magnéticas são comumente encontrados em materiais nanoparticulados (GAJEWICZ et al., 2012).

Outro ponto bastante debatido na literatura sobre o ZnO é a origem de modos Raman adicionais (*Additional Modes – AMs*) observados aproximadamente em ~275, ~510, ~580, ~640 e ~855 cm⁻¹ na maioria dos casos em ZnO dopado com N (EISERMANN et al., 2009; ZHU et al., 2010; KASCHNER et al. 2002), mas também encontrados ao se introduzir os elementos (Fe, Sb, Al e Ga) (BUNDESMANN et al., 2003; TZOLOV et al., 2000; TZOLOV et al. 2001; CHOOPUN et al. 2008) no óxido de zinco. Em adição ao fato de ainda não estar claro se estes modos adicionais podem se manifestar através da dopagem com outros elementos diferentes do N, muitas explicações têm sido propostas para descrever a origem desses modos Raman. Um melhor entendimento sobre o mecanismo responsável pelo aparecimento dessas estruturas é necessário devido à sua relação com o nitrogênio, o qual tem importância para a pesquisa relacionada à produção de ZnO tipo-*p*, bem como a possibilidade de se utilizar espectroscopia Raman como uma técnica sensível à presença deste átomo.

Nesta tese, as propriedades estruturais, ópticas, vibracionais e magnéticas de nanopartículas de M_xZn_{1-x}O (M = Co, Eu e Ho), sintetizadas pelo método de solução de combustão (SCM), são estudadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoacústica (PA), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e magnetometria (SQUID e VSM). No Capítulo 2 são discutidas as

características fundamentais do ZnO puro e de suas ligas (propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas, etc.). No Capítulo 3 são apresentados detalhes do processo de síntese, bem como das técnicas de caracterização. O Capítulo 4 traz os “Resultados e discussões” tratados na tese, com a subseção 4.1 apresentando estudo sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,000, 0,005, 0,010, 0,030, 0,050, 0,070$ e $0,100$) sintetizadas pelo método da solução de combustão (SCM). A subseção 4.2 apresenta os resultados obtidos do estudo sobre os modos Raman adicionais (*AMs*) em nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,000, 0,005, 0,010, 0,030, 0,050, 0,070$ e $0,100$), $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,00, 0,01, 0,02$ e $0,03$) e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,00, 0,01$ e $0,02$), com destaque para a investigação do comportamento dos *AMs* em NPs de ZnO e de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ tratadas termicamente em ar e em fluxos de He e N_2 . No Capítulo 5 encontram-se as conclusões gerais do estudo e no Capítulo 6 são apresentadas as perspectivas de novos estudos. O Apêndice A mostra detalhes sobre alguns cálculos simples executados na subseção 4.1. O Apêndice B traz as publicações dentro e fora do escopo desta tese.

decrece, u aumenta de modo que as quatro distâncias tetraédricas permanecem aproximadamente constantes (KLINGSHIRN et al., 2010).

Como outros semicondutores II-VI, ZnO wurtzita pode ser transformado na estrutura *rocksalt* (NaCl) (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) por meio de pressões hidrostáticas externas relativamente modestas. Isso ocorre porque a redução das dimensões cristalinas do material provoca o aumento da intensidade das interações Coulombianas em favor de uma maior ionicidade. No entanto, esta fase não se estabiliza por crescimento epitaxial. No caso do óxido de zinco, a transição wurtzita/*rock-salt* ocorre, aproximadamente, em 10 Gpa.

A estrutura ZnO *zinc-blende* é metaestável e pode ser estabilizada somente por crescimento heteroepitaxial sobre sub-redes cúbicas como o ZnS, GaAs/ZnS e Pt/Ti/SiO₂/Si. Esta estrutura pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e é composta de dois cubos de face centrada (*facecenteredcubic-fcc*) interpenetrantes e deslocados ao longo da diagonal por um quarto da diagonal da célula unitária. Existem quatro átomos por célula unitária e cada átomo de um tipo (grupo II) é tetraedricamente coordenado com quatro átomos de outro tipo (grupo VI) e vice-versa (ver Fig. 2.1.1 (b)).

Em relação aos parâmetros de rede, para a estrutura ZnO wurtzita à temperatura ambiente, existem diversos valores obtidos por diferentes técnicas experimentais e cálculos teóricos. O parâmetro a varia normalmente de 3,2475Å a 3,2501Å, enquanto que o parâmetro c é esperado no intervalo de 5,2042Å a 5,2075Å. A taxa c/a e o parâmetro u variam de 1,593 a 1,6035 e 0,383 a 0,3856, respectivamente. De um modo geral, essas variações estão relacionadas com (i) concentração de elétrons livres, (ii) impurezas e defeitos, (iii) deformações externas (*strain*) e (iv) temperatura (ÖZGÜR et al., 2005).

2.2. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ZnO: ESPECTROSCOPIA RAMAN

A dinâmica vibracional da estrutura cristalina do ZnO é determinada por três parâmetros: (i) estrutura cristalina uniaxial, (ii) diferença de massa elevada entre o zinco e o oxigênio e (iii) ligações químicas fortemente polarizadas (KLINGSHIRN et al., 2010).

Para o ZnO estrutura wurtzita, existem quatro átomos por célula unitária, ou seja, duas unidades moleculares ZnO. Estes quatro átomos por célula unitária levam a $3N = 12$ modos vibracionais: um longitudinal acústico (LA), dois transversais acústicos (TA), três longitudinais ópticos (LO) e seis transversais ópticos (TO) (ÖZGÜR et al., 2005) de forma que $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ representa os fônons ópticos para o ZnO estrutura wurtzita (KLINGSHIRN et al., 2010).

A Figura 2.2.1 mostra uma representação dos fônons ópticos para o óxido de zinco. Para os modos A_1 e B_1 , os deslocamentos são direcionados ao longo do eixo cristalográfico c e eles se distinguem porque o modo A_1 consiste de oscilações da sub-rede rígida, Zn vs. O. Devido à polarização da ligação, esta oscilação da sub-rede resulta em polarização oscilante. Em contraste, para os modos B_1 , uma sub-rede está essencialmente em repouso enquanto que as outras sub-redes compostas pelos átomos vizinhos se movem em sentidos opostos. Para o modo B_1 de menor energia (B_1^{low}), o deslocamento proeminente ocorre na sub-rede mais pesada (Zn), e para o modo mais energético (B_1^{high}) na sub-rede mais leve (O). No entanto, a polarização resultante induzida pelos modos B_1 é nula devido aos deslocamentos opostos dos átomos. Dessa forma, os três modos com deslocamento ao longo do eixo cristalográfico c são classificados como um modo polar (A_1) e dois modos não polares B_1 . Para os modos E , algo similar ocorre. O modo E_1 é uma oscilação de uma sub-rede rígida e consequentemente induz uma polarização oscilante. Em oposição, os modos E_2 (E_2^{low} e E_2^{high}) são não-polares devido à compensação mútua do deslocamento de cada sub-rede (CALLENDER et al., 1973).

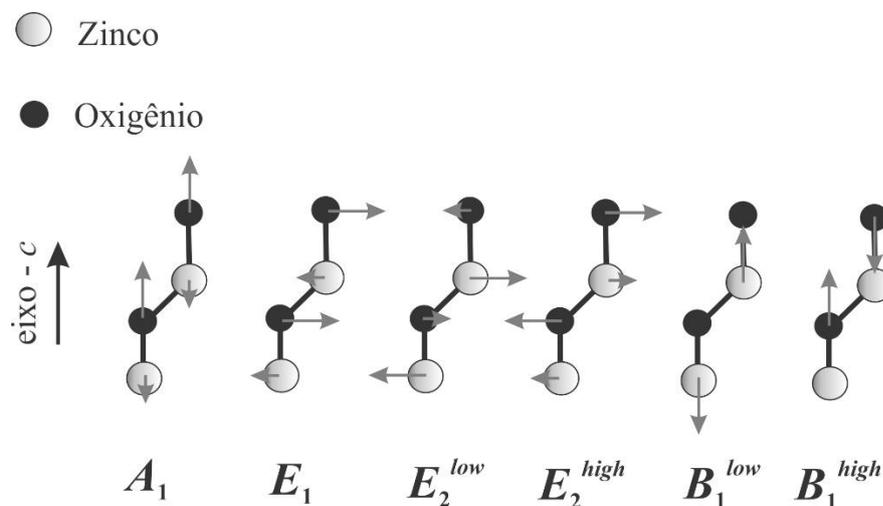


Figura 2.2.1 - Modos Raman do ZnO. O tamanho das setas cinzas é indicativo do grau de vibração do átomo em cada modo vibracional. Fonte: Lin (2011).

Enquanto a teoria de grupos se restringe a modos puramente vibracionais não propagantes, isto é, fônons com vetores de onda com $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ou no ponto Γ da zona de Brillouin, investigações experimentais sempre implicam em fônons ópticos propagantes, isto é, vetores de onda finitos \mathbf{q} na direção de propagação. Portanto, deve-se distinguir entre duas geometrias: deslocamentos iônicos paralelos ao vetor propagante \mathbf{q} (longitudinais ópticos – LO) e deslocamentos perpendiculares a \mathbf{q} (transversais ópticos - TO). Para os modos não-

polares B_1 e E_2 , esta distinção não é relevante, porém, para os modos polares A_1 e E_1 , a frequência do fônon longitudinal excede a frequência do transversal devido ao campo elétrico macroscópico induzido pela polarização, o qual age como uma força de restauração adicional para o íon oscilante. Como resultado desta separação em frequência, os modos polares se separam em LO e TO e o número de fônons se torna: $A_1(LO)$, $A_1(TO)$, $E_1(LO)$, $E_1(TO)$, B_1^{low} , B_1^{high} , E_2^{low} e E_2^{high} (KLINGSHIRN et al., 2010). Ambos os modos A_1 e E_1 são ativos via Raman e infravermelho (IR). Os dois modos E_2 não-polares são ativos somente via Raman. Já os modos B_1 são inativos por ambas as espectroscopias e por isso chamados *silent* (DAMEN et al., 1966; CUSCÓ et al., 2007).

Além dos modos vibracionais descritos acima, o espalhamento Raman de segunda-ordem também produz assinaturas nos espectros do ZnO. Uma dessas estruturas vibracionais é frequentemente observada em $\sim 333 \text{ cm}^{-1}$, a qual é assinalada com a diferença $E_2^{high} - E_2^{low}$ no centro da zona de Brillouin ($437 \text{ cm}^{-1} - 104 \text{ cm}^{-1}$). O conhecimento dos tipos de espalhamento de segunda-ordem é essencial para a procura de assinaturas da incorporação de impurezas no óxido de zinco. A Tabela 2.2.1 mostra os modos Raman de primeira-ordem e os modos Raman de segunda-ordem frequentemente observados no intervalo ($\sim 100 - 700 \text{ cm}^{-1}$) estudado nesta tese.

Tabela 2.2.1 - Modos Raman de primeira e segunda-ordem associados à estrutura do óxido de zinco wurtzita.

Simetria	$\omega_{esperado}(\text{cm}^{-1})$	
	Primeira ordem	Segunda ordem
$A_1(TO)$	~ 380	-
$E_1(TO)$	~ 410	-
$A_1(LO)$	~ 578	-
$E_1(LO)$	~ 587	-
E_2^{low}	~ 100	-
E_2^{high}	~ 440	-
B_1^{low}	Ausente	-
B_1^{high}	Ausente	-
$2E_2^{low}$	-	~ 208
$E_2^{high} - E_2^{low}$	-	~ 333
$TA + TO$	-	~ 618

Fonte: ÖZGÜR et al.(2005).

Em relação à aplicação da espectroscopia Raman para o estudo de nanomateriais, é bem estabelecido que a redução das dimensões do cristal leva ao surgimento de novos efeitos. Por exemplo, o confinamento espacial das vibrações da rede implica vetores \mathbf{q} finitos,

penetrando na zona de Brillouin muito além do que ocorre para o caso de materiais *bulk*. Esta dispersão de fônons geralmente faz com que picos Raman se desloquem para menores energias (*redshift*) (WILLANDER, 2013).

Outra característica a ser considerada para o caso das nanopartículas é a distribuição de orientações dos nanocristalitos (direção-*c*) em relação à direção de propagação e à polarização da luz. Para o caso de nanopartículas de ZnO, o espectro Raman apresentará uma distribuição de simetrias entre A_1 e E_1 . Para orientações puramente aleatórias, a frequência média resultante do modo LO , chamado de quase-modo ($Q(LO)$), será $\langle \omega_Q(LO) \rangle = \left[\frac{1}{3} (\omega_{A_1}(LO)^2 + 2\omega_{E_1}(LO)^2) \right]^{1/2}$ a qual é levemente superior a 580 cm^{-1} (KLINGSHIRN et al., 2010).

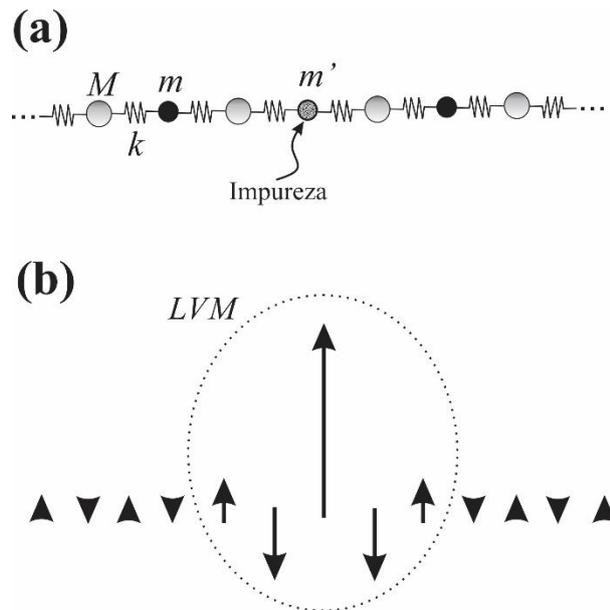


Figura 2.2.2 - (a) Modelo de cadeia linear diatômica contendo um átomo (impureza) de menor massa (m') substituindo ao átomo de massa m . (b) Autovetores das vibrações atômicas mostrando a presença de um modo local vibracional - LVM (STAVOLA, 1999).

A adição de impurezas em um cristal hospedeiro com átomos de massas superior às massas dos átomos da matriz dá origem a modos vibracionais com frequências maiores que às dos modos vibracionais do cristal puro. Modos como estes são chamados de modos locais vibracionais (*Local Vibrational Modes – LVM*). A aplicação de técnicas de espectroscopia vibracional para a compreensão destes modos de alta frequência é essencial para sondar a

presença e a estrutura de defeitos em sólidos. Supondo uma cadeia unidimensional formada por dois tipos de átomos de diferentes massas (M e m , $M > m$), com constante de força igual a k , e considerando que um átomo leve seja substituído por um isótopo ou impureza de massa m' , com $m' < m$ (veja Fig. 2.2.2 (a)), o autovetor deste modo vibracional não é senoidal e está localizado vizinhança da impureza (Fig. 2.2.2 (b)), sendo que a amplitude deste movimento decai rapidamente para vizinhos mais distantes. De outra forma, não existem modos de rede de frequência apropriada para carregar a energia de vibração para longe da impureza e observa-se por meio deste modelo que o modo local não se propaga (STAVOLA, 1999). Neste trabalho, esta descrição simplificada é importante para mostrar que a presença de impurezas de N substituintes ao O no ZnO ($M_{Zn} > m_O > m_N$) não poderia gerar modos locais vibracionais com frequências inferiores às dos modos Raman do ZnO *bulk*. Mais detalhes serão dados na seção 4.2.

Modos Raman em aproximadamente ~ 275 , ~ 510 , ~ 580 , ~ 640 e ~ 855 cm^{-1} , denominados aqui e em outros trabalhos de modos adicionais (*Additional Modes – AM*), são frequentemente observados em experimentos envolvendo ZnO dopado com N (EISERMANN et al., 2009; ZHU et al., 2010; KASCHNER et al. 2002). No entanto, também existem estudos em que esses fônons são encontrados ao se introduzir os elementos Fe, Sb, Al e Gano óxido de zinco (BUNDESMANN et al., 2003; TZOLOV et al., 2000; TZOLOV et al., 2001; CHOOPUN et al., 2008). A Tabela 2.2.2 mostra um resumo da produção científica de 2001 a 2015 a respeito desses modos extras. Como é possível observar, a explicação mais comum é a associação dessas bandas com modos locais vibracionais do nitrogênio na rede wurtzita do ZnO (MAPA; GOPINATH, 2009; KASCHNER et al., 2002; MARZOUKI et al., 2010).

O grande número de trabalhos associando os *AMs* a LVM, principalmente no início dos anos 2000, se deve majoritariamente ao fato de que se observou experimentalmente uma correlação da intensidade destes modos com o teor de nitrogênio na amostra. Por outro lado, Manjón et al. (2005) atribuiu estes modos Raman adicionais a modos *B₁silent* ativados por desordem, enquanto que Friedrich et al. (2009) descreveu os *AMs* em $273,9$ cm^{-1} e $509,5$ cm^{-1} como vibrações de um átomo de Zn intersticial ligado a um átomo de N substitucional (em relação a um átomo de O), ou seja, vibrações de $\text{Zn}_i - \text{N}_O$, e a vibrações de complexos de $\text{Zn}_i - \text{O}_i$, respectivamente. Outras explicações presentes na literatura se referem a desordem e defeitos favorecidos pela presença de nitrogênio e espalhamento-*LO* ressonante (KLINGSHIRN et al., 2010).

Tabela 2.2.2 - Resumo da produção científica de 2001 a 2015 a respeito dos modos Raman adicionais. Nesta tabela, LVM se refere a modos locais vibracionais (*Local Vibrational Modes*) e DARS significa espalhamento Raman ativado por impurezas (*Disorder-Activated Raman Scattering – DARS*)

Tipo de Amostra	Dopante	Número de onda (cm ⁻¹)					Origem segundo autores	Referência	Ano
		AM ₁	AM ₂	AM ₃	AM ₄	AM ₅			
Filme	Al	276	516	570	-	-	Modos LO, modos inativos e fônons de superfície	Tzolov et al.	2001
Filme	N	275	510	582	643	856	LVM	Kaschner, et al.	2002
Filme	Fe, Sb e						Defeitos da rede	Bundesmann et al.	2003
Filme	Al	277	511	583	644	-	Hospedeira	Reuss et al.	2004
Cristais	N	275	508	579	642	-	LVM	Lu et al.	2006
NPs	N	275	506	579	642	-	LVM		
Filme	N	275	508	581	640	854	LVM e A ₁ (LO) (581 cm ⁻¹)	Tu et al.	2006
Cristais	N ⁺	275	510	576	640	-	LVM e A ₁ (LO) (576 cm ⁻¹)	Yu et al.	2006
Monocristal	¹⁴ N e ¹⁵ N	277	512	582	-	-	Disordem/defeitos favorecidos por impurezas de N	Artús et al.	2007
Monocristal	N	275	510	577	-	-	Fônons LO ressonantes	Friedrich et al.	2007
Monocristal	N	275	510	577	-	-	DARS é descartado		
Nanobelts	Al	278	514	583	640	-	E ₁ (LO), B ₁ ativados por defeitos ou impurezas	Choopun et al.	2008
Filme	N	275	-	580	-	-	Modos B ₁	Kennedy et al.	2008
Filme	Co e N	273	-	577	639	854	LVM e A ₁ (LO) (577 cm ⁻¹)	Liu et al.	2008
Filme	N	275	510	582	643	-	LVM	Eisermann et al.	2009
Filme	N	273,9	509,5	577	-	-	Zn _i -N _O , Zn _i -O _i , LO ressonante	Friedrich et al.	2009
NPs	N	-	507	582	642	-	LVM	Mapa e Gopinath	2009
Filme	P	276	510	582	643	-	Modos <i>silent</i> ativados	Liu et al.	2010
Filme	N	275	510	578	640	-	LVM e A ₁ (LO) (578 cm ⁻¹)	Marzouki et al.	2010
Filme	N	275	-	582	640	-	LVM	Chao et al.	2010
Filme	N	275	-	-	-	-	Zn _i -N _O	Wu et al.	2012
Filme	N	271,8	-	577	-	-	Fônons LO e Clusters de Zn _i	Gluba et al.	2013
Filme	N	277	511	584	644	-	Zn _i -N _O , Zn _i -O _i , E ₁ (LO)	Wang et al.	2013
Nanofios	N	275	510	580	640	-	Não atribuído	Souissi et al.	2013
Nanofios	N	275	-	580	642	-	LVM	Zhu et al.	2013
Filme	Co	276	508	580	642	-	Modos B ₁	Cao et al.	2014
NPs	N	273	508	578	640	-	DARS	Herring et al.	2014
Filme	N, Be	275	508	-	640	-	Modos B ₁	Chen et al.	2015
Filme	N	274	509	577	642	-	Defeitos relacionados com Zn _i	Zhang et al.	2015
Filme	N, Te	275	510	581	644	-	Clusters de Zn _i	Tang et al.	2015
NPs	N	275	510	582	643	-	DARS	Söllradl et al.	2015

2.3. DEFEITOS PONTUAIS EM ZnO

Defeitos pontuais incluem defeitos nativos (vacâncias, interstícios e anti-sítios), impurezas e defeitos complexos (VAN DE WALLE, 2001). Defeitos constituem uma das áreas mais controversas em semicondutores. Em ZnO, defeitos pontuais ainda não são bem entendidos. Ao longo dos anos, acreditou-se, por exemplo, que vacâncias de oxigênio (V_O) constituíssem o doador raso (*shallow donor*) dominante em ZnO. Hoje, é aceito que estas vacâncias são formadas em concentrações mais elevadas somente após irradiação eletrônica (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009). V_O tem energia de formação extremamente alta em ZnO tipo-*n*, mesmo em ambientes ricos em Zn. Portanto, as concentrações de V_O devem ser baixas em condições de equilíbrio em ZnO não dopado. Além do mais, V_O é um doador profundo ao invés de raso e não pode ser responsável pela condutividade tipo-*n* do ZnO não dopado, ao contrário do que se imaginou por décadas (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2007). Por outro lado, vacâncias de zinco devem possuir carga -2 em ZnO tipo-*n* onde sua formação é mais favorável. Uma vez que defeitos nativos em ZnO não podem explicar a condutividade tipo-*n*, existem algumas impurezas introduzidas de forma não intencional durante o crescimento, como o hidrogênio, que podem atuar como doadores rasos (KLINGSHIRN et al., 2010).

Em relação a todos os candidatos para a produção de ZnO tipo-*p*, previu-se que o uso de nitrogênio como dopante levaria aos melhores resultados. No entanto, o N é pouco solúvel em ZnO. Além disso, enquanto N_O é um aceitador raso, $(N_2)_O$ é um doador raso duplo, e a competição entre N e N_2 durante a síntese controla o tipo de dopagem. Em adição, o uso de gases N_2 ou N_2O parece não ser efetivo para a formação de ZnO tipo-*p* devido a necessidade de suprimento de energia para quebrar as ligações N-N (YAN et al. 2001). Como argumentamos nesta tese, a utilização do método de solução de combustão (SCM) para a síntese de nanopartículas de óxido de zinco (com e sem dopagem) introduz defeitos de nitrogênio na estrutura do ZnO. Considerando o interesse na produção de ZnO dopado com N para a obtenção de material tipo-*p*, o uso do SCM pode ser uma rota alternativa em potencial.

2.4. METAIS DE TRANSIÇÃO E TERRAS-RARAS

As três colunas da tabela periódica que se estendem dos alcalinos terrosos (cálcio, estrôncio e bário) até os metais nobres (cobre, prata e ouro) contêm nove elementos de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn), nos quais o sub-nível $3d$ é parcialmente preenchido. Suas propriedades são, em grau considerável, dominadas por esses elétrons-*d*

(ASHCROFT; MERMIN, 1976). Por outro lado, entre o lantânio e o háfnio encontram-se os metais terras-raras (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Sua configuração eletrônica é caracterizada pelos sub-níveis $4f$ parcialmente preenchidos, o que, como nos sub-níveis $3d$ dos metais de transição, leva a uma variedade de efeitos magnéticos. Além do mais, as terras-raras são quimicamente bem similares entre si, devido ao ordenamento eletrônico quase idêntico nas camadas externas (CULLITY; GRAHAM, 2009). A configuração eletrônica típica das terras-raras é $[Xe]4f^n 5d^{(1 \text{ ou } 0)} 6s^2$ (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Apesar dos metais de transição e das terras-raras possuírem propriedades magnéticas, existem diferenças entre os dois grupos de elementos, uma vez que os sub-nível $4f$, responsáveis pelo paramagnetismo nas terras-raras, é mais profundo, sendo interno aos sub-níveis $5s$ e $5p$. Para os metais de transição, no entanto, os sub-níveis $3d$ estão na camada mais externa, de forma que os elétrons $3d$ experimentam um intenso campo elétrico não-homogêneo produzido pelos íons vizinhos (campo cristalino). A interação dos íons paramagnéticos com o campo cristalino resulta na quebra do acoplamento dos vetores \mathbf{L} e \mathbf{S} de forma que os estados não são mais especificados pelos valores de J . Além disso, os $2L + 1$ sub-níveis pertencentes a um dado L (degenerado no íon livre) podem ser separados pelo campo cristalino (KITTEL, 2005).

2.5. EFEITO DO CAMPO CRISTALINO SOBRE OS NÍVEIS DE ENERGIA DO COBALTO (Co)

A magnitude e a natureza do campo cristalino a que um íon em um cristal está submetido dependem fortemente da simetria local em sua vizinhança. Para o caso do cobalto, são importantes os campos cristalinos devido às simetrias tetraédricas e octaédricas, nas quais o íon Co está no centro de um tetraedro ou octaedro cujos vértices são formados por ânions, no caso mais comum, íons oxigênio.

Os orbitais d , de onde se originam as propriedades fundamentais do Co, são classificados em duas classes, os t_{2g} que apontam entre os eixos x , y e z (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e os e_g , os quais apontam ao longo dos eixos cartesianos (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$). Veja Fig. 2.5.1. No ambiente octaédrico, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 do Co e os orbitais p dos átomos vizinhos (geralmente oxigênio) terão a maior sobreposição possível e, por consequência, terão suas energias aumentadas. Por outro lado, os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , os quais apontam entre os eixos cartesianos, devido à menor sobreposição, terão suas energias diminuídas. Dessa forma, os

cinco níveis de energia serão separados como mostra a Fig. 2.5.1.(b), com os níveis t_{2g} com menor energia e os níveis e_g mais energéticos.

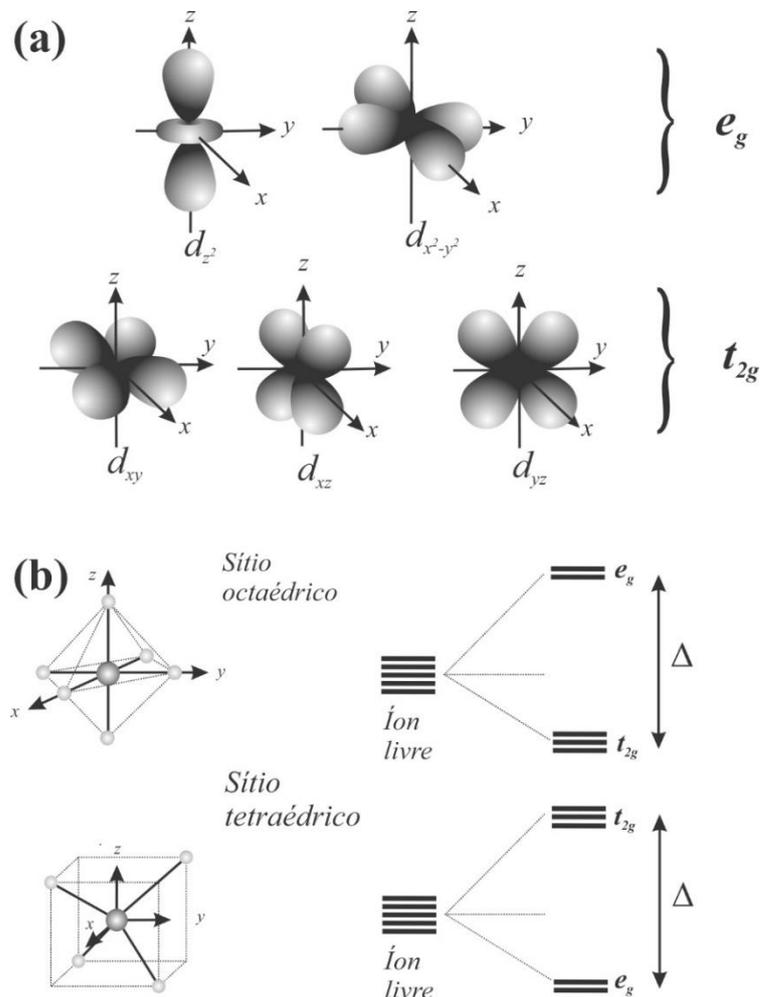


Figura 2.5.1-(a) Distribuição angular dos orbitais d . (b) Sítios octaédrico e tetraédrico e separação dos níveis de energia devido ao campo cristalino como ocorre com íons de cobalto em diferentes simetrias. Δ representa a separação em energia entre os níveis t_{2g} e e_g . Adaptado de Blundell (2001).

No caso de íons de Co em um sítio tetraédrico, a separação dos níveis de energia t_{2g} e e_g ocorre de forma análoga ao discutido para o sítio octaédrico, porém com os níveis t_{2g} tornando-se mais energéticos do que os níveis e_g . Isto se deve ao fato de que nesta simetria os orbitais ao longo das diagonais em relação aos eixos cartesianos (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) apresentarão a maior sobreposição com os orbitais p dos íons oxigênio. Assim, a simetria local e a diferença de energia Δ entre os níveis t_{2g} e e_g será fundamental para o preenchimento dos estados eletrônicos e, por consequência, para a determinação das propriedades magnéticas dos íons Co.

2.6. FERROMAGNETISMO EM ÓXIDO DE ZINCO

Numerosos estudos sobre as propriedades magnéticas do ZnO têm sido realizados durante os últimos anos, sendo que em muitos destes verifica-se a presença de ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente. Porém, a existência de ferromagnetismo por si só não permite as manipulações de *spin* desejadas. De forma a produzir um grau de polarização de *spin* no nível de Fermi para aplicações em dispositivos, o acoplamento ferromagnético desejável deve ser mediado por portadores de carga, o que é ainda um assunto bastante controverso. Os modelos teóricos mais amplamente difundidos para a explicação do ferromagnetismo observado em ZnO (na maioria dos casos dopado com metais de transição) são aqueles propostos por Dietl et al. (2000), Sato et al. (2001) e Coey et al. (2005b). Estes modelos também são aplicados para explicar o ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM) em outros tipos de semicondutores magnéticos diluídos (DMS).

Dietl et al. (2000) mostrou que as interações de dupla-troca ou RKKY (interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) não podem ser o mecanismo que resultaria no ferromagnetismo induzido por portadores em semicondutores III-V e II-VI e propôs um modelo de Zener baseado em interações ferromagnéticas mediadas por portadores livres em semicondutores. Neste modelo, a interação direta (super-troca) entre as camadas *d* dos átomos de metais de transição, neste caso, átomos de Mn, leva à configuração antiferromagnética dos *spins* das camadas *d* semi-preenchidas do Mn. Por outro lado, o acoplamento indireto entre os *spins* através dos elétrons de condução tende a alinhar os *spins* das camadas *d* incompletas de forma ferromagnética. Da mesma forma, a abordagem de campo médio assume que o ferromagnetismo ocorre através de interações entre os momentos locais de Mn mediados por lacunas livres no material (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009). No entanto, a necessidade de elevado grau de dopagem tipo-*p* (e $3,5 \times 10^{20}$ lacunas por cm^3) é um dos pontos fracos do modelo proposto por Dietl et al., uma vez que, como discutido anteriormente, o ZnO é naturalmente tipo-*n* e a produção de condutividade tipo-*p* neste material ainda permanece um desafio tecnológico (GILLILAND et al., 2010).

Sato e Katayama-Yosida (2001) realizaram cálculos *ab initio* em ZnO dopado com TM e sugeriram, a partir das densidades de estados calculadas, que o ferromagnetismo poderia se originar da competição entre a interação de dupla-troca (*double exchange*) e a interação antiferromagnética de super-troca (*superexchange*). Estes cálculos mostraram que os metais de transição V, Cr, Fe, Co e Ni quando introduzidos no ZnO podem induzir ferromagnetismo para concentrações de 5 a 25 %. No entanto, o ZnO dopado com Mn deveria exibir

ferromagnetismo somente com a introdução de lacunas. Pelos resultados de Sato e Katayama-Yoshida, obteve-se que ligas de Mn:ZnO tipo-*n* deveriam apresentar ordenamento antiferromagnético. Deve-se enfatizar também que os cálculos de Sato e Katayama-Yoshida requerem uma concentração de TM de, aproximadamente, 25% para T_C acima de RT (ÖZGÜR et al., 2005) o que não é algo simples de se obter, uma vez que a produção de DMSs com altos teores de metais de transição induz à formação de fases cristalográficas extras.

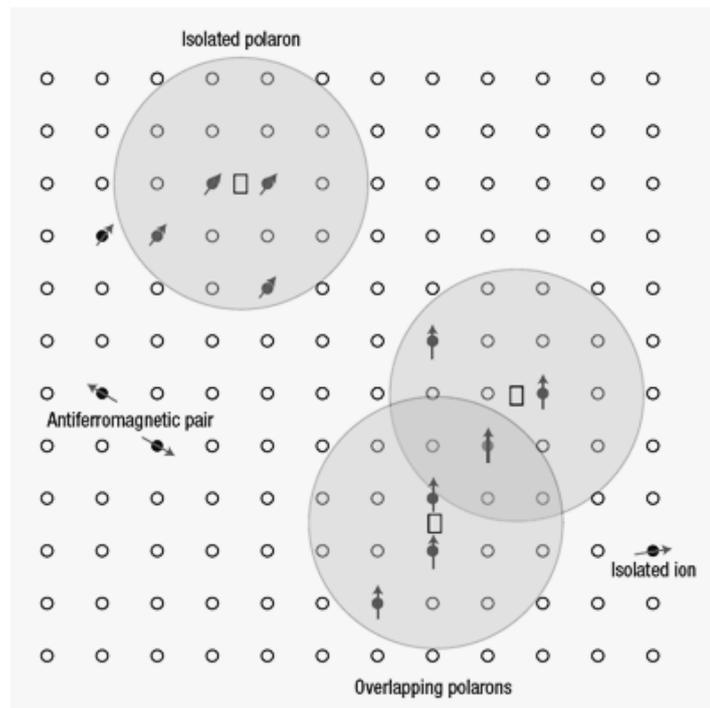


Figura 2.6.1 - Imagem extraída do artigo de Coey et al. (2005b) esquematizando o modelo de pólarons magnéticos ligados (*bound magnetic polarons – BMP*). A figura mostra um elétron doador em sua órbita hidrogeniônica com seu *spin* acoplado de forma antiparalela com impurezas com camada *3d* semi-preenchida ou com mais da metade de seus estados preenchidos. Os círculos pequenos representam os sítios cationicos e o oxigênio não é mostrado. Os retângulos representam sítios de oxigênio não ocupados.

Enquanto todos os modelos teóricos mencionados concordam que ligas de ZnO com Mn tipo-*n* não deveriam apresentar ferromagnetismo, vários resultados experimentais mostram RTFM para estes sistemas. Um modelo foi proposto por Coey et al. (2005b) para explicar o acoplamento de troca ferromagnético em DMS tipo-*n*, incluindo ZnO. Neste modelo, propõe-se que a interação de troca ferromagnética é mediada por elétrons doadores rasos, os quais formam pólarons magnéticos ligados (*Bound Magnetic Polarons – BMP*) que se sobrepõem para formar uma banda de impurezas de *spin* (*spin-split impurity band*). Para uma concentração suficiente de defeitos doadores, orbitais hidrogenóides dos elétrons associados com os defeitos podem se sobrepor para formar uma banda de impurezas não-

localizada, a qual se acopla aos momentos magnéticos $3d$ dos íons de TM. A Figura 2.6.1(extraída do artigo de Coey et al. (2005b)) mostra um esquema deste modelo, com os círculos grandes representando os orbitais hidrogenóides e as setas mostrando impurezas magnéticas. O ordenamento ferromagnético de longo alcance ocorre acima do limiar de percolação das concentrações de pólarons e cátions magnéticos. Este modelo é aplicável a materiais tipo- n e tipo- p e funciona para baixas concentrações de portadores de carga.

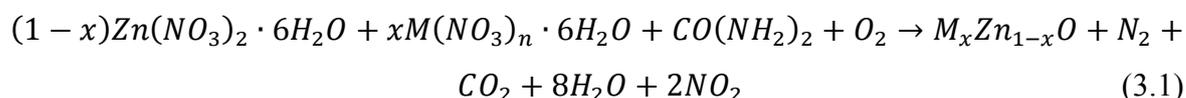
Apesar do modelo BMP conseguir explicar o ferromagnetismo observado em ligas de ZnO com íons magnéticos, mesmo com o material apresentando condutividade tipo- n , uma série de novos resultados experimentais têm desafiado a comunidade científica. Tem-se observado um número crescente de trabalhos mostrando que o ZnO mesmo sem quaisquer íons magnéticos mostra ordenamento ferromagnético (HONG et al., 2007; BANERJEE et al., 2007). Além disso, verifica-se também a existência de ferromagnetismo em óxido de zinco dopado com íons não-magnéticos, tais como C, Sc, Cu e Al (COEY, 2005; PAN et al., 2007; COEY et al., 2005; CHAKRABORTI et al., 2007). Por outro lado, alguns estudos têm mostrado correlação entre propriedades magnéticas e defeitos cristalinos. Dentre estes defeitos, alguns resultados sugerem que vacâncias de oxigênio originam a resposta ferromagnética. Além disso, alguns estudos mostram que defeitos pontuais nativos afetam as propriedades magnéticas no ZnO. Verifica-se também que defeitos tipo- p podem estabilizar o ferromagnetismo em filmes de $\text{Cr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ enquanto que vacâncias de O e Zn intersticial incrementam o acoplamento ferromagnético em filmes de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (KLINGSHIRN et al. 2010).

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DAS NPs DE $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho)

O método da solução de combustão (*Solution Combustion Method –SCM*) foi usado para sintetizar as nanopartículas de $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho) estudadas nesta tese. Para a produção das NPs de $M_xZn_{1-x}O$ foram utilizados nitratos de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$), európio ($Eu(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), hólmio ($Ho(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$) como agente redutor. Ureia ($CO(NH_2)_2$) foi usado como combustível. Todos os reagentes precursores foram produzidos pela empresa Acros (New Jersey, USA). As manipulações, bem como as reações químicas, foram realizadas em ambiente. Todos os reagentes foram misturados a mão em um recipiente de 300 mL e aquecidos a ~ 400 °C em uma manta térmica. Este processo foi realizado em uma capela e sob ventilação. Com o aumento da temperatura, os reagentes se fundem e forma-se um líquido opaco que começa a espumar. Então, inicia-se a ignição, a qual se caracteriza por um rápido aumento na temperatura e pela produção de grandes quantidades de gases. A reação dura uns poucos segundos e produz uma espuma seca e muito frágil, a qual pode se transformar em pó se levemente pressionada. As composições estequiométricas de todas as misturas foram calculadas de forma que as valências de oxidação e redução do agente oxidante e combustível foram balanceadas e o dispêndio de energia foi maximizado para cada reação. Considerando que as valências dos elementos H, C, Co, Eu, Ho, Zn, O e N são iguais, respectivamente, a +1, +4, +2, +3, +3, +2, -2 e 0, para a obtenção da amostra $Eu_{0.01}Zn_{0.99}O$, por exemplo, as valências totais para o $Eu(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (-15) e para o $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (-10) devem ser balanceadas com 1,67 mols do combustível $CO(NH_2)_2$ (+6). No método de combustão, a reação química esperada entre reagentes, combustível e oxigênio é dada por:



A Figura 3.1.1(a) mostra um esquema do processo de síntese pelo método da solução de combustão.

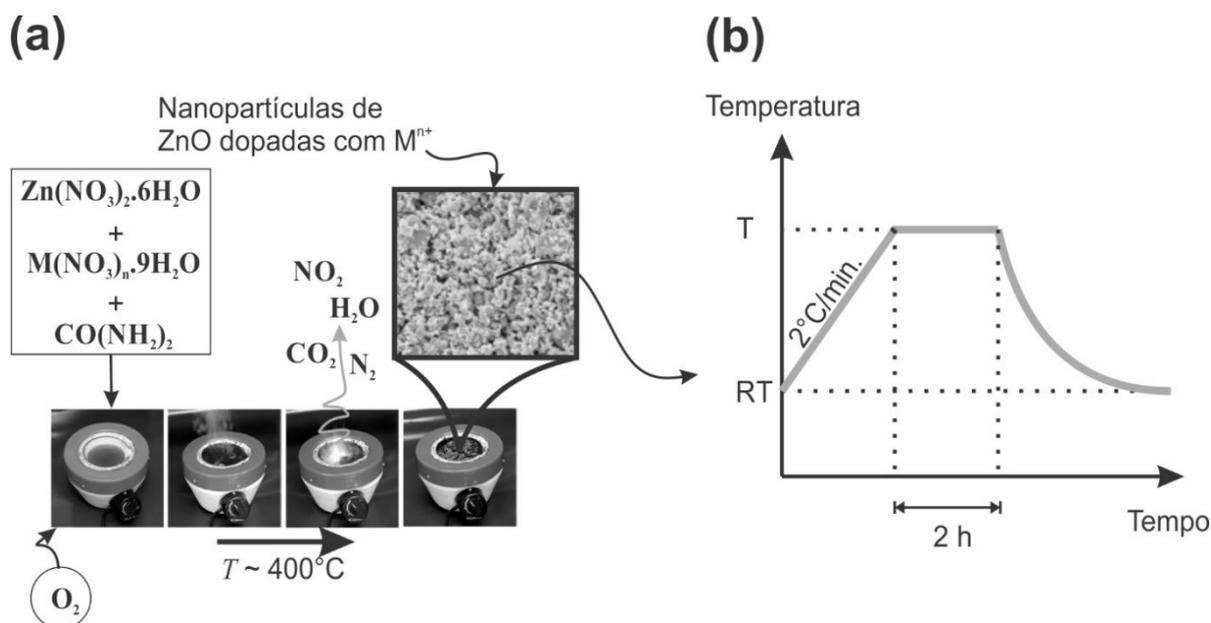


Figura 3.1.1 - (a) Esquema mostrando a síntese das nanopartículas pelo método da solução de combustão (SCM). Neste trabalho, o íon M^{n+} corresponde a Co^{2+} , Eu^{3+} e Ho^{3+} . A ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) é utilizada como combustível na reação de combustão. (b) Rota térmica utilizada no processo de recozimento das amostras de ZnO e nas NPs de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$.

Nesta tese, as amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ não passaram por nenhum tratamento térmico após a síntese, de forma que sua produção é completamente descrita no parágrafo anterior. Por outro lado, com o intuito de estudar o efeito do recozimento sobre as propriedades vibracionais de NPs de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, estas amostras passaram pelos processos descritos a seguir. Para o tratamento térmico pós-síntese, parte das amostras de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ foram recozidas em um forno resistivo em ar com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até temperaturas $T = 700, 800, 900$ ou 1000°C . As amostras foram mantidas na temperatura T por 2h e então resfriadas até a temperatura ambiente (RT). O mesmo processo foi executado separadamente usando fluxo de gás hélio (He) e gás nitrogênio (N_2) para temperatura de 800°C em parte das amostras. A Figura 3.1.1 (b) mostra a rota térmica utilizada no processo de recozimento. O fluxo de gás utilizado nos processos foi de $1\text{L}/\text{min}$.

O processo de síntese das amostras foi realizado pelo grupo do professor Adolfo Franco Jr. da Universidade Federal de Goiás. Os tratamentos térmicos foram realizados por nós na Universidade de Brasília.

3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

A morfologia das amostras e sua composição química foram investigadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo *JEOL JEM 840A* equipado com acessório para medidas de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Para essas medidas, as amostras foram recobertas com filme de platina (Pt). Esses experimentos foram realizados no Instituto de Ciências Biológicas (IB – UnB).

3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) E MÉTODO DE RIETVELD

As medidas de difração de raios-X foram executadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Utilizou-se um difratômetro *Rigaku* (modelo *Ultima IV*) na configuração $\theta - 2\theta$. A fonte de radiação utilizada foi um tubo de cobre, $K\alpha_{\text{médio}}=1,5418\text{\AA}$. As medidas foram feitas no intervalo de 20° a 80° , com um passo de $0,05^\circ$ e com uma velocidade de varredura de $0,5^\circ$ por minuto.

Os dados de difração de raios-X foram refinados via Método de Rietveld (YOUNG, 2002). Para isso, uma amostra de silício cristalino foi utilizada como padrão (NIST 640d). Usou-se o Programa *GSAS* e a interface gráfica *EXPGUI* (LARSON; VON DREELE, 2000; TOBY, 2001). Para o ajuste do *background*, utilizou-se a função polinomial de primeiro tipo de Chebyshev. A função de perfil utilizada foi a de número 4. Foram refinados os parâmetros de rede, *trns*, *shft*, *GW*, *GV*, *GU*, *GP*, *LX*, *ptec*, *U*, *X* (oxigênio) e *Uiso*.

3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrômetro triplo *Jobin Yvon*, modelo *T64000* equipado com detector CCD (*Charge-Coupled Device*). Para a excitação das amostras no estudo dos modos adicionais Raman em NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ e nos espectros de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ utilizou-se a linha 532 nm de um laser *Verdi – V5*. Nos espectros Raman das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, utilizou-se a linha 514,5 nm de um laser de íon Argônio (*Coherent CW*). Medidas das amostras $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ usaram o mesmo laser, porém com a linha 488 nm. Os espectros das NPs de $\text{Ho}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ excitados com 752 nm foram realizados usando um laser Ti-safira bombeado com o laser *Verdi – V5* com potência de bombeamento de $\sim 5,3$ W. Todas as medidas foram feitas com potência de operação de $\sim 0,2$ mW e densidade de potência de ~ 1 kW/cm².

3.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA

A espectroscopia de fotoacústica foi feita em temperatura ambiente com amostras dentro de uma célula de fotoacústica (PA) selada, em pressão ambiente e acoplada com um microfone sensível. Os espectros de PA foram gravados usando luz de 150 W de uma lâmpada de Xe (*250W tungsten halogen*) dispersa por um monocromador *SPEX 1681B* e varrida na região visível e infravermelho.

3.6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi realizada usando um espectrômetro *Bruker EMX Plus* na banda-X ($\nu \sim 9,50$ GHz). As medidas para a temperatura $T = 90$ K foram realizadas com um criostato de fluxo de gás nitrogênio. Para os experimentos com $T < 90$ K, utilizou-se fluxo de He.

3.7. MAGNETOMETRIA

As propriedades magnéticas foram acessadas usando um magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer – VSM*) *ADE Magnetics* (modelo *EV*, Westwood, MA, USA) e um SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da marca *Quantum Design* com campo magnético aplicado de até 30 KOe e temperatura variando entre 5 K e 300 K.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Nesta seção serão estudadas as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,000, 0,005, 0,010, 0,030, 0,050, 0,070$ e $0,100$) produzidas pelo método da solução de combustão (SCM). Para isso, serão apresentados resultados de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoacústica, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e magnetometria (VSM e SQUID). Esses resultados foram publicados em Castro et al. (2017a).

4.1.1. Propriedades Estruturais e Morfológicas de NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

A Figura 4.1.1 mostra o espectro EDS e uma típica imagem de microscopia eletrônica de varredura obtidos para a amostra de $\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$. A imagem MEV revela a presença de grandes agregados de nanopartículas, provavelmente formados durante o processo de síntese. É importante ressaltar que as demais amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ apresentam morfologias similares à observada na Fig. 4.1.1. A análise composicional do espectro EDS revela somente a presença dos elementos Co, Zn, O e Pt. Com exceção dos picos da Pt, devido a preparação da amostra para a medida MEV, não foi observado qualquer elemento adicional. Este resultado sugere a ausência de contaminantes.

A Figura 4.1.2 (a) apresenta os padrões de difração de raios-X (DRX) das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. As reflexões observadas são bem indexadas como óxido de zinco, estrutura wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$ - JCPDS Card no. 79-2205). Para as amostras com teores de cobalto iguais a $x = 0,050, 0,070$ (padrões não mostrados na figura) e $0,100$, é possível observar a existência de picos pouco intensos em $2\theta \sim 31,2^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 59^\circ$, e 65° . A ampliação do padrão referente à amostra $0,100$ em escala logarítmica (inserção na Figura 4.1.2 (a)) mostra estas estruturas, as quais foram assinaladas com asteriscos (*). Estas reflexões extras são bem indexadas como provenientes de uma fase adicional de Co_3O_4

(JCPDS No. 78–1970). A atribuição desta fase como Co_3O_4 é sustentada principalmente pelas medidas de espectroscopia Raman, as quais são mostradas mais adiante nesta tese.

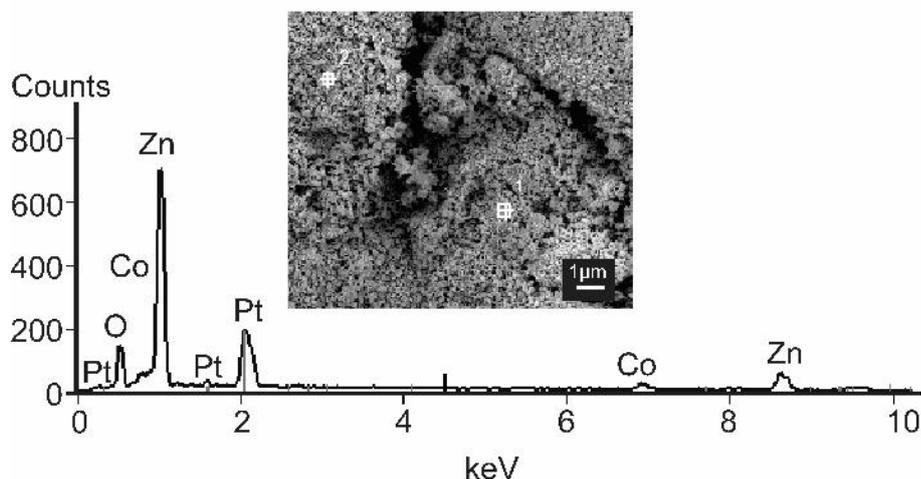


Figura 4.1.1 - Espectro EDS e imagem de MEV de nanopartículas de $\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ sem tratamento térmico. Os quadrados abertos com cruzes ao centro mostram os pontos onde os espectros de EDS foram medidos.

Para se obter melhor entendimento dos dados de difração de raios-X, os padrões de DRX foram analisados utilizando o método de Rietveld. A análise mostra que as amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ possuem escala nanométrica com tamanhos médios entre 85 nm e 140 nm, com nenhuma correlação visível com o teor de Co. Como é possível observar nos quadros (b) e (c) da Figura 4.1.2, os parâmetros de rede a e c , decrescem com o aumento dos valores nominais de x . Observou-se também que o parâmetro interno u , o qual descreve a posição relativa da sub-rede do ânion com respeito à sub-rede do cátion ao longo do eixo c , aumenta levemente. Este comportamento pode ser explicado considerando a troca de íons Zn^{2+} por íons Co^{2+} na estrutura wurtzita, uma vez que os íons cobalto possuem menor raio iônico (0,58 Å) que os íons zinco (0,60 Å).

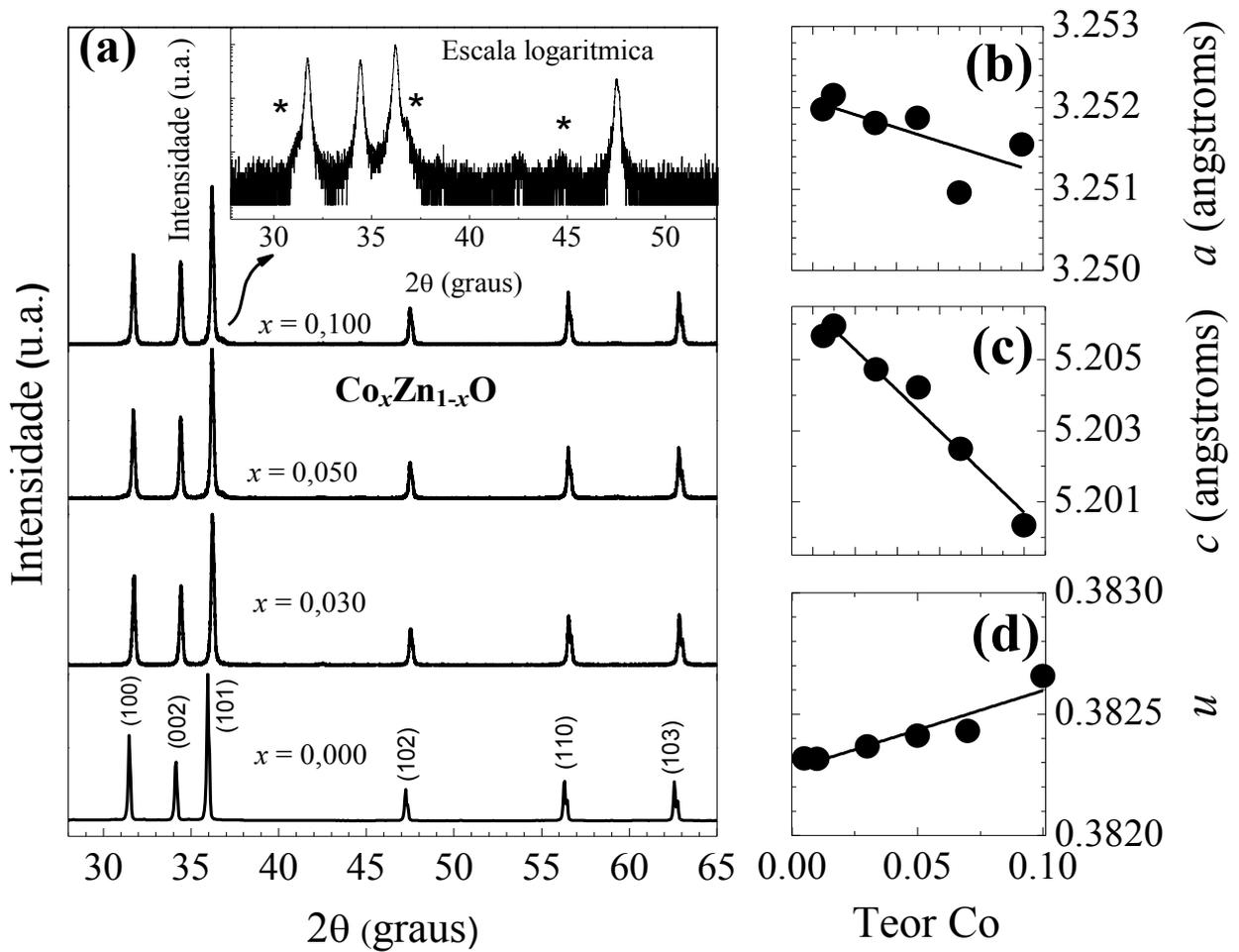


Figura 4.1.2 - (a) Padrões de DRX de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,000, 0,030, 0,050$ e $0,100$. A inserção mostra uma ampliação do padrão de DRX da amostra $x = 0,100$ em escala logarítmica. Os índices mostram os picos de difração da estrutura wurtzita do óxido de zinco. O símbolo (*) mostra a posição de picos mais intensos da fase Co_3O_4 . Figuras (b), (c) e (d) mostram os parâmetros de rede a , c e o parâmetro interno u , respectivamente, como função do teor de cobalto (x) nas nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

4.1.2. Propriedades Ópticas de NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

A Figura 4.1.3 mostra os espectros Raman de NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com ($x = 0,005, 0,010, 0,030, 0,050, 0,070$ e $0,100$). Os picos localizados em ~ 98 e $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídos, respectivamente, aos modos E_2^{low} e E_2^{high} . O pico menos intenso observado em $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ se refere ao modo vibracional $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ (SERRANO et al., 2004). O modo $A_1(\text{TO})$ pode ser visto em $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ e o $E_1(\text{TO})$ está localizado $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$. Em relação ao modo observado em

$\sim 580 \text{ cm}^{-1}$, quando a direção de propagação do fônon LO não é nem paralela nem perpendicular ao eixo- c , os modos $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ são misturados (LOUDON, 1964). Este modo resultante é chamado de *quasi-LO* ($Q(LO)$) e tem frequência dependente da direção de propagação (LOUDON, 1964). Então, se as nanopartículas são aleatoriamente orientadas dentro de uma amostra, espera-se que o modo $Q(LO)$ seja observado em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ para uma geometria de retro-espalhamento (*backscattering*) (BERGMAN et al., 2005). No entanto, como se observa na Figura 4.1.3 para a amostra $x = 0,005$, o pico em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ possui intensidade similar ao modo E_2^{high} . Este comportamento não é usual em ZnO nanocristalino (MAPA; GOPINATH, 2009; KASCHNER et al., 2002) com energia de excitação ($\lambda_L = 514,5 \text{ nm}$; $E_L = 2,25 \text{ eV}$) bem abaixo da energia de *gap* do óxido de zinco ($E_{gap} = 3.37 \text{ eV}$). Então, nós assinalamos o pico em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ a uma sobreposição de um modo adicional (*Additional Mode-AM*) e um modo $Q(LO)$. Observe que a intensidade desta estrutura vibracional decresce com o aumento do teor de Co.

Além dos modos esperados para a estrutura ZnO wurtzita e do modo anômalo em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$, também se observa para as NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ a presença de outros três modos adicionais (*AMs*) em ~ 275 , ~ 510 e $\sim 644 \text{ cm}^{-1}$. Estes modos serão estudados mais adiante nesta tese (Seção 4.2), quando forem analisados os dados referentes às amostras de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Por hora, ressalta-se somente que estes modos adicionais não estão relacionados com a presença de fases cristalográficas extras e também não estão atrelados às propriedades magnéticas das NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

A principal mudança no espectro Raman das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com o aumento do teor de Co (x) é o surgimento e crescimento de picos em ~ 691 , 482 , 192 , 521 e 617 cm^{-1} . Para $x = 0,100$, alguns desses picos apresentam intensidades maiores que as dos modos pertencentes à estrutura wurtzita. Dada a observação de reflexões extras nos padrões de raios-X referentes a uma fase adicional atribuída ao Co_3O_4 , é natural considerar que esta fase seja responsável pelos novos modos Raman observados. É conhecido que o Co_3O_4 se cristaliza em uma estrutura espinélio normal, a qual, no centro da zona de Brillouin, tem um modo A_{1g} , um E_{1g} e três F_{2g} , todos ativos na espectroscopia Raman (ROUSSEAU et al., 1981). Experimentalmente (HADJIEV et al., 1988), verifica-se o aparecimento dos modos A_{1g} , E_{1g} e $3F_{2g}$ em $691,0$, $482,4$, $194,4$, $521,6$ e $618,4 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Claramente, estes cinco picos, que dominam o espectro Raman para valores de x maiores que $0,050$ (ver Fig. 4.1.3), são resultantes a uma fase segregada de Co_3O_4 . De fato, experimentos de espectroscopia Raman em amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ têm revelado a presença de fases segregadas

adicionais tais como ZnCo_2O_4 , CoO e Co -metálico (SCHUMM et al., 2009; SZUSZKIEWICZ et al., 2013).

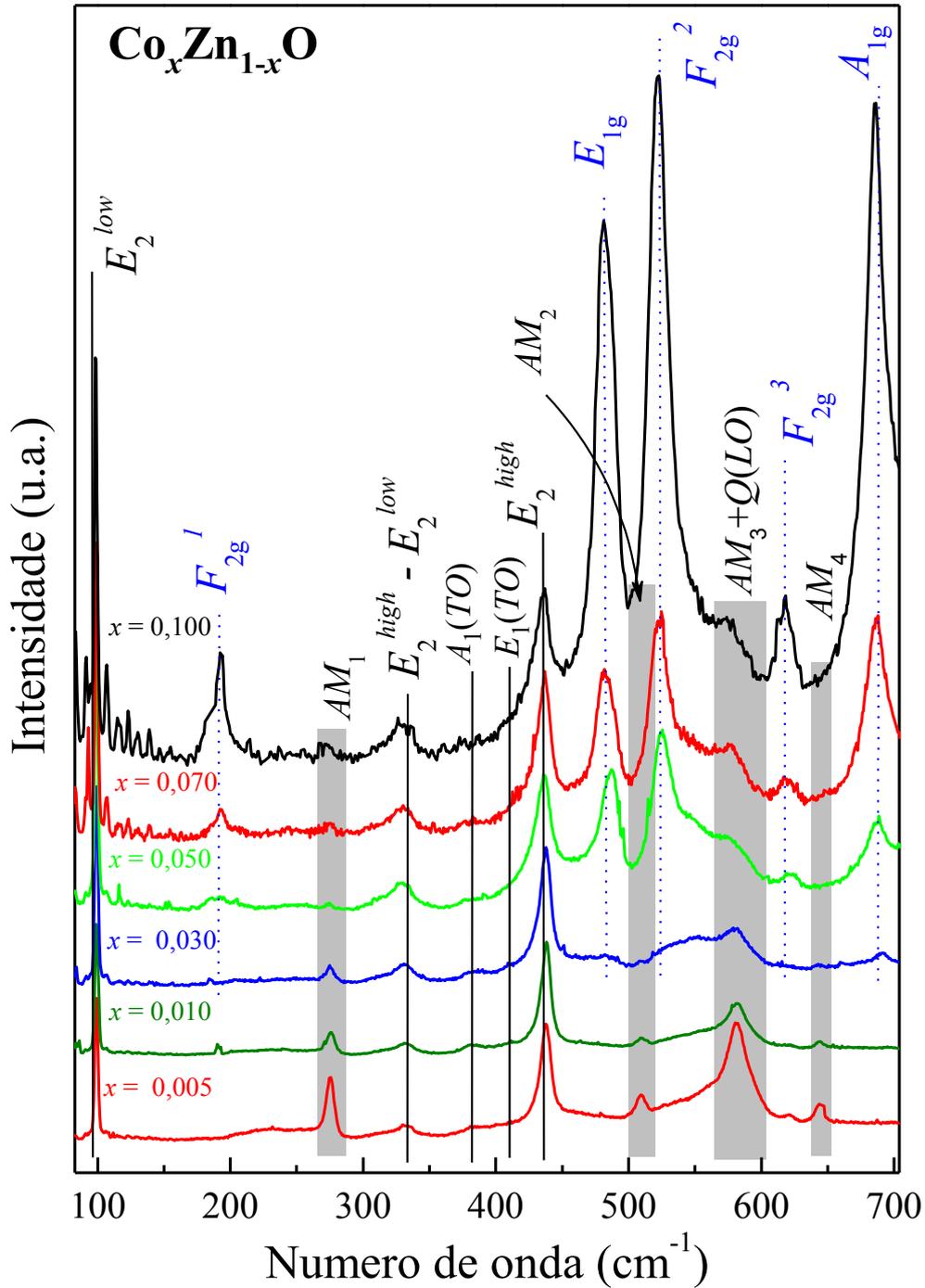


Figura 4.1.3 - Espectros Raman de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Os modos Raman E_2^{low} , E_2^{high} , $E_2^{high} - E_2^{low}$, $A_1(TO)$, $E_1(TO)$ e $Q(LO)$ são referentes ao óxido de zinco (estrutura wurtzita). Os modos F_{2g}^1 , F_{2g}^2 , F_{2g}^3 , E_{1g} e A_{1g} são provenientes da fase extra de Co_3O_4 . Modos marcados com AM são modos Raman adicionais.

Uma vez que as energias dos modos vibracionais reportados por Schumm et al. (2009) referentes a uma fase de ZnCo_2O_4 estão deslocados de 5-10 cm^{-1} com respeito aos modos adicionais aqui observados, pode-se concluir que os picos Raman extras observados neste trabalho não estão associados com a presença do ZnCo_2O_4 . Por outro lado, a fase CoO se cristaliza na estrutura *rocksalt*, a qual não apresenta modos Raman ativos. No entanto, a presença de *clusters* de CoO em amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ tem sido demonstrada pela detecção de magnons relacionados com Co , enquanto que fases de Co -metálico(hcp) podem ser identificadas por seu fônon óptico em 140 cm^{-1} (SZUSZKIEWICZ et al., 2013). Portanto, como não foram encontradas evidências de um modo vibracional em torno de 140 cm^{-1} nos dados analisados, pode-se sugerir que a única fase adicional nas amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ é o Co_3O_4 . Porém, não se pode excluir a possibilidade da existência de precipitados com teores abaixo do limite de detecção da espectroscopia Raman.

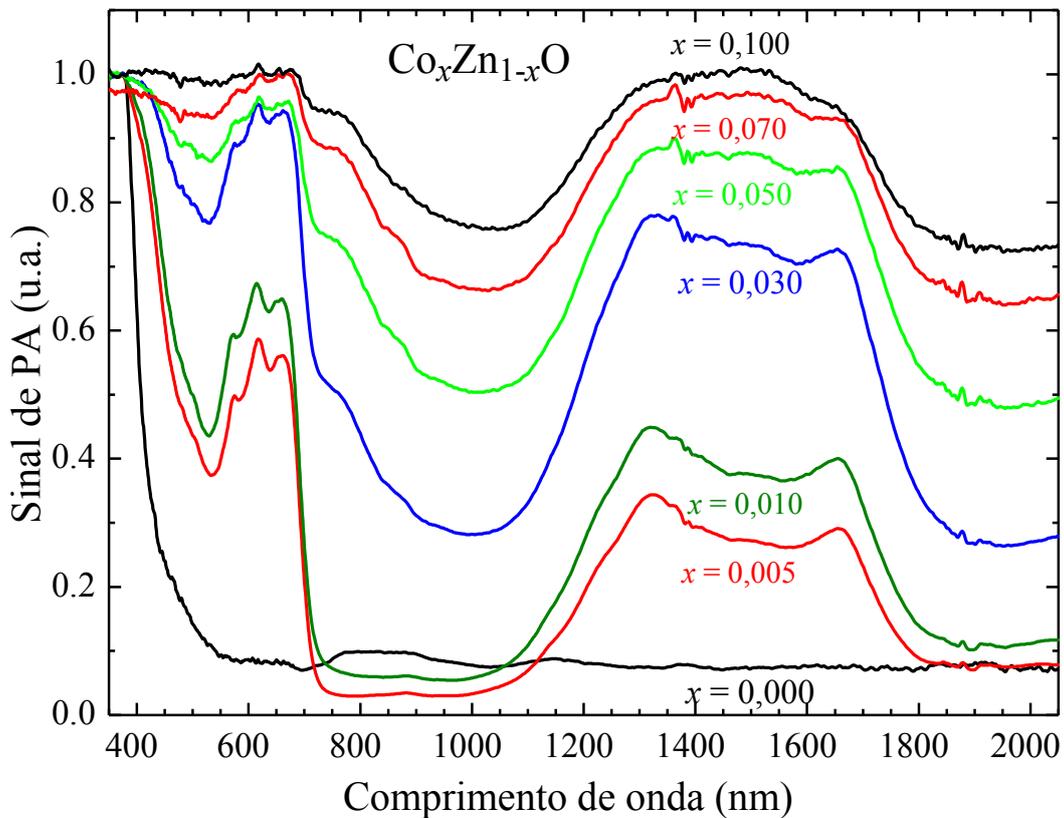


Figura 4.1.4 - Espectros de fotoacústica (*photoacoustic* – PA) de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Os espectros são proporcionais ao coeficiente de absorção e foram normalizados em $\lambda = 350$ nm.

A Figura 4.1.4 mostra os espectros de fotoacústica (*Photoacoustic – PA*) das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. De acordo com o procedimento padrão em espectroscopia PA, os sinais obtidos e aqui reportados foram divididos pelo sinal de um absorvedor negro com o objetivo de remover as variações espectrais devido à fonte de luz, óptica, etc. (VARGAS; MIRANDA, 1988). O sinal de PA mostrado na Fig. 4.1.4 é proporcional ao coeficiente de absorção (VARGAS; MIRANDA, 1988) e foi normalizado em 350 nm (3,54 eV), acima do *bandgap* fundamental do material *bulk* ZnO (3,37 eV). (KLINGSHIRN et al., 2010). A absorção referente à amostra $x = 0,000$ decresce acentuadamente com o aumento da energia de excitação a partir de $\lambda \sim 360$ nm, devido *bandgap* fundamental e permanece aproximadamente constante até $\lambda \sim 2000$ nm. Para a amostra $x = 0,005$ pode-se observar duas bandas intensas centradas em aproximadamente 630 nm e 1500 nm. A banda centrada em ~ 1500 nm é devido a transições $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ dos íons Co^{2+} em uma simetria trigonal distorcida (KOIDL, 1977). Devido à sobreposição dos estados derivada dos termos ^4P e ^2G de íons livres, a banda visível (em ~ 630 nm) envolve transições dos níveis $^4\text{A}_2$ para outros cinco níveis. À medida que o teor de cobalto nas NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ aumenta, o perfil do sinal de PA correspondente se torna mais achatado, a banda em ~ 1500 nm muda sua forma e é possível observar o surgimento e o crescimento de um ombro na banda visível em aproximadamente ~ 760 nm. O Co_3O_4 *bulk* tem bandas de absorção óptica largas em torno das regiões 400-530 nm, 750 e 1400 nm (KIM; PARK, 2003; ATHEY et al., 1996). No entanto, ainda não existe consenso em relação à origem dessas bandas (CHEN; SELLONI, 2011; MIEDZINSKA et al., 1987). Essas são regiões espectrais onde os espectros de fotoacústica das NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ possuem mudanças mais acentuadas com o aumento de x . Portanto, os espectros de PA mostrados na Fig. 4.1.4 são consistentes com a presença da fase secundária de Co_3O_4 nas amostras com maiores teores de Co. Por outro lado, a presença da banda visível em ~ 630 nm e da banda em 1500 nm sugere que a maioria dos átomos de Co que não participam da fase Co_3O_4 são incorporados no ZnO através da substituição dos átomos de Zn.

4.1.1 Propriedades Magnéticas de NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

A Figura 4.1.5 exibe os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance – EPR*) das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ em $T = 90$ K usando a banda-X ($\nu = 9,52$ GHz) de uma cavidade retangular. O espectro da amostra ZnO ($x = 0,000$) mostra uma ressonância em $g \cong 2,14$ (campo de ressonância, $B_r \cong 3,19$ kG), o qual é devido a

um nível de impurezas profundo (*deep impurity level*). De fato, os espectros EPR de impurezas e defeitos em ZnO *bulk* possuem mais de dez ressonâncias com valores de g no intervalo de 1,95 - 2,05, incluindo doadores rasos (*shallow donors*), vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco (V_{Zn}) e aceitadores N^- (STEHR et al., 2010). Uma vez que as amostras aqui estudadas foram sintetizadas a partir de nitrato de zinco, nitrato de cobalto e ureia, a presença de impurezas relacionados à presença de N é esperada. Embora os valores de g dos níveis profundos associados com o nitrogênio no ZnO *bulk* sejam frequentemente inferiores a 2,14, é razoável associar a ressonância em $g \cong 2,14$ à presença de níveis profundos nas NPs. O espectro EPR da amostra $x = 0,005$ (Figura 4.1.5) mostra uma forte ressonância em $B \cong 1,55$ kG e uma pequena curva em $B \cong 3,04$ kG. Esta é uma característica tipicamente presente em espectros de pós com íons paramagnéticos com momento angular $S = 3/2$ em simetria axial (WEIL; BOLTON, 2007). Portanto, este comportamento é esperado para espectros de Co^{2+} na configuração *spin* alto (*high spin*) substituindo Zn^{2+} na estrutura wurtzita. Para concentrações de Co^{2+} em uma escala ppm (valor menor que aqueles presentes nas nanopartículas de $Co_xZn_{1-x}O$ aqui estudadas), as ressonâncias deveriam ser divididas em oito transições devido a interações hiperfinas. No entanto, para $x > 0,1\%$ somente uma ressonância larga relacionada com g_{\perp} e uma relacionada com g_{\parallel} são observadas (MAUGER, 2010). Os valores reportados para g_{\perp} e g_{\parallel} são, respectivamente, 4,55 e 2,24 para o ZnO:Co *bulk* e $g_{\perp} = 4,53$ e $g_{\parallel} = 2,22$ para filmes finos de $Co_{0,100}Zn_{0,900}O$ (JEDRECY et al., 2004). A amostra $Co_{0,005}Zn_{0,995}O$ apresenta $g_{\perp,eff} = 4,49$ e $g_{\parallel} = 2,23$ de forma que é possível concluir que o sinal EPR, observado para a amostra com $x = 0.005$, é devido aos íons Co^{2+} substitucionais em relação aos íons Zn^{2+} (Co_{Zn}). Para maiores valores de x , existem duas mudanças principais nos espectros da Figura 4.1.5: (i) as ressonâncias relacionadas com os íons Co_{Zn} se alargam à medida que o teor de Co aumenta; e (ii) surge uma ressonância larga em $g \cong 2,27$ ($B_r \cong 3,0$ kG) com largura de linha (separação pico a pico na derivada da absorção) de $\Delta B \cong 1,12$ kG cuja intensidade aumenta com o incremento de x . Para $x = 0,100$, a ressonância com $g \cong 2,27$ é mais intensa que aquela relacionada com o Co_{Zn} . Por sua vez, o alargamento do espectro de EPR, relacionado ao Co_{Zn} , observado em nanocristais de $Co_xZn_{1-x}O$, está provavelmente associado à interação magnética entre os íons Co^{2+} próximos (HAYS et al., 2007). Contudo, é importante ressaltar, que os íons Co^{2+} que contribuem para o alargamento do espectro são aqueles que substituem os íons Zn, uma vez que se não fosse dessa forma seus sinais de EPR seriam bastante diferentes. Isto é uma consequência da forte dependência do sinal de EPR com o meio cristalino no qual os íons paramagnéticos estão inseridos.

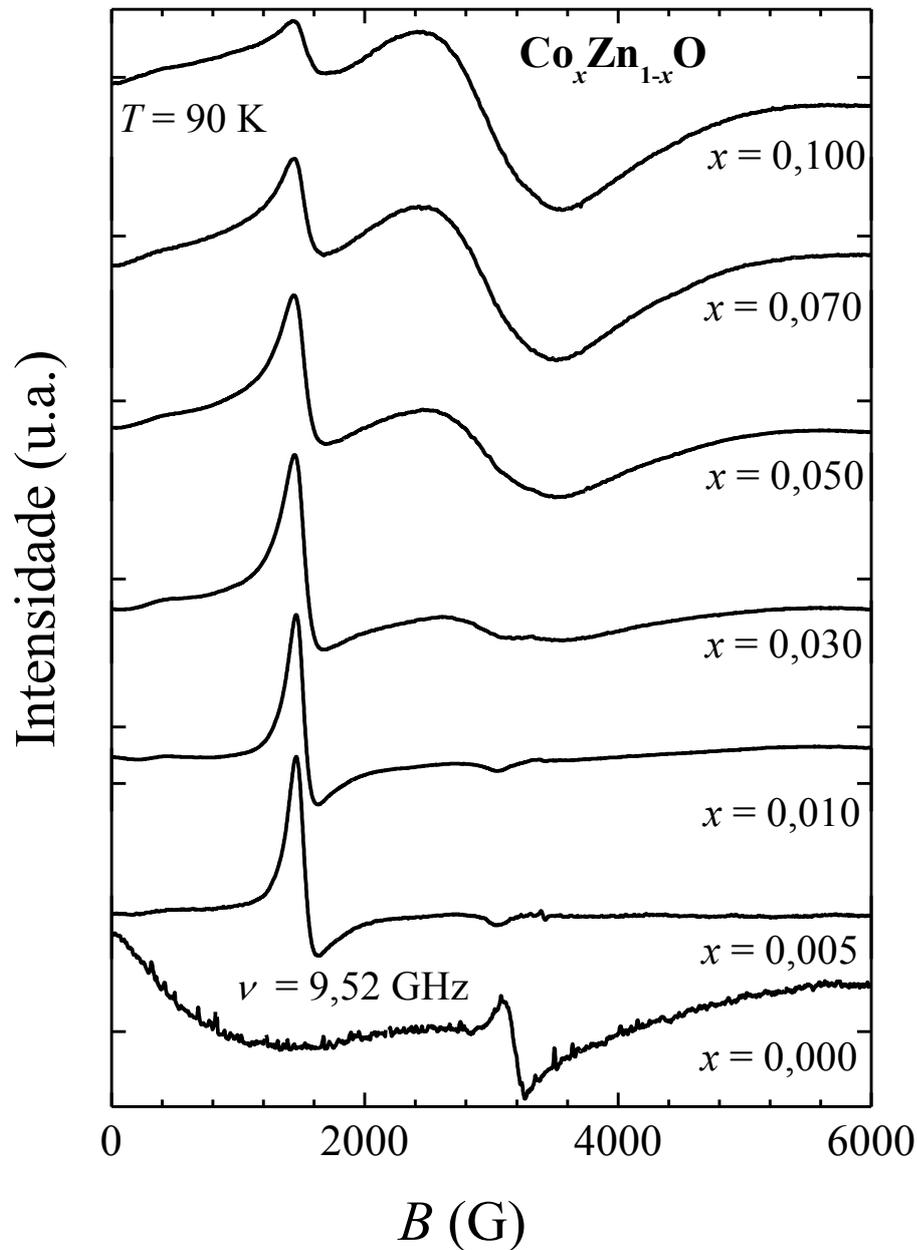


Figura 4.1.5 - Espectros EPR (derivada da absorção) de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ obtidos a $T = 90\text{ K}$ usando a banda-X ($\nu = 9,52\text{ GHz}$).

A origem da ressonância em $g \cong 2,27$ merece alguma atenção. Como será mostrado mais tarde (veja as Figuras 4.1.8, 4.1.9. e 4.1.10), as NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ são ferromagnéticas a temperatura ambiente. Portanto, uma possível origem para o sinal em $g \cong 2,27$ seria uma ressonância ferromagnética (*Ferromagnetic Resonance – FMR*) associada com a

magnetização permanente da amostra. Por outro lado, os dados Raman na Figura 4.1.3 revelam que amostras com $x > 0,030$ apresentam uma fase extra de Co_3O_4 , a qual possui estrutura cristalina espinélio normal, descrita por AB_2O_4 . Nesta fórmula, A e B representam íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos e íons Co^{3+} nos sítios octaédricos, (veja Figura 4.1.6), os quais estão nos estados *high spin* $S = 3/2$ e *low spin* ($S = 0$), respectivamente (CHEN et al., 2011; MIEDZINSKA et al., 1987; ROTH, 1964). Note que o Co_3O_4 bulk, que é paramagnético à temperatura ambiente e possui sinal EPR devido aos íons Co^{2+} , torna-se antiferromagnético em $T_N \sim 30$ K (ROTH, 1964; DUTTA et al., 2008). Portanto, outra possível origem para a ressonância larga observada em $g \cong 2,27$ poderia ser a fase Co_3O_4 no estado paramagnético presente nas amostras. De fato, Co_3O_4 tem um sinal EPR em $g \cong 2,20$ para $T > T_N$, cuja intensidade vai para zero para $T \leq T_N$, como esperado em materiais antiferromagnéticos anisotrópicos (DUTTA et al., 2008; SEEHRA; HUBER, 1975).

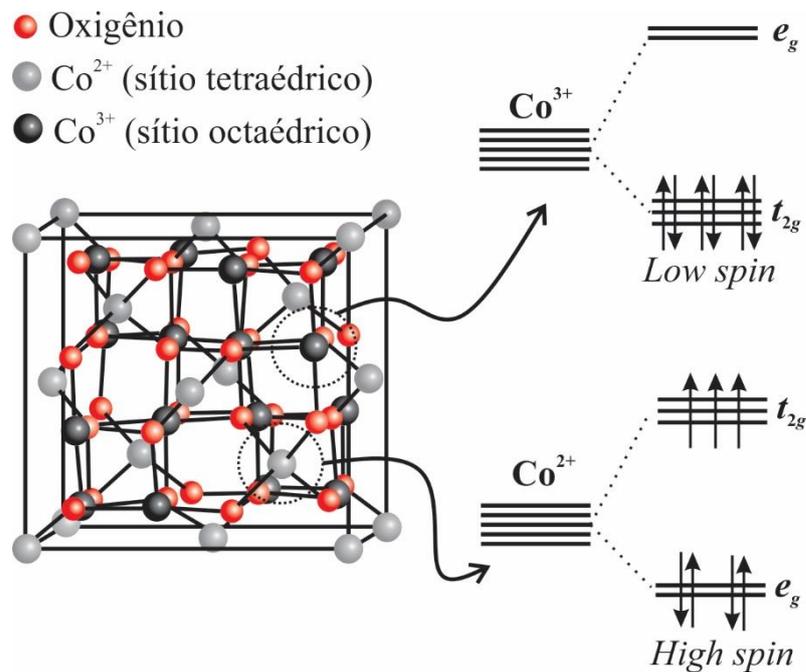


Figura 4.1.6 - Estrutura cristalina (espinélio) do Co_3O_4 . As esferas vermelhas representando os íons O^{2-} , as esferas cinza identificam os íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos e as esferas preta representam os íons Co^{3+} nos sítios octaédricos. Detalhes dos níveis de energia do Co^{3+} e Co^{2+} (à direita) mostram as distribuições eletrônicas dos estados de *low spin* e *high spin*. Ilustração adaptada de Chen et al. (2011).

Figura 4.1.7 mostra os espectros EPR das amostras de $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ para $3,4 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$. À medida que a temperatura decresce, a intensidade do sinal com $g \cong 2,27$

($B_r \cong 3,0$ kG) também decresce e, em $T = 3,4$ K, o espectro mostra somente o sinal para os íons Co^{2+} substituindo o Zn^{2+} . Estes resultados mostram que o sinal EPR em $g \cong 2,27$ resulta dos íons Co^{2+} na fase Co_3O_4 , a qual possui $T_N \sim 5-20$ K. Na amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$, o valor encontrado para T_N é menor que o valor geralmente obtido para o Co_3O_4 *bulk* ($T_N \cong 30$ K). Esta redução da temperatura de Néel pode ser explicada considerando as dimensões nanométricas da fase Co_3O_4 segregada das amostras. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por DRX, os quais mostram apenas traços de Co_3O_4 , indicando um volume pequeno dessa fase adicional. De fato, está bem estabelecido na literatura que o decréscimo de T_N está associado às dimensões nanométricas das partículas de Co_3O_4 (HE et al., 2007).

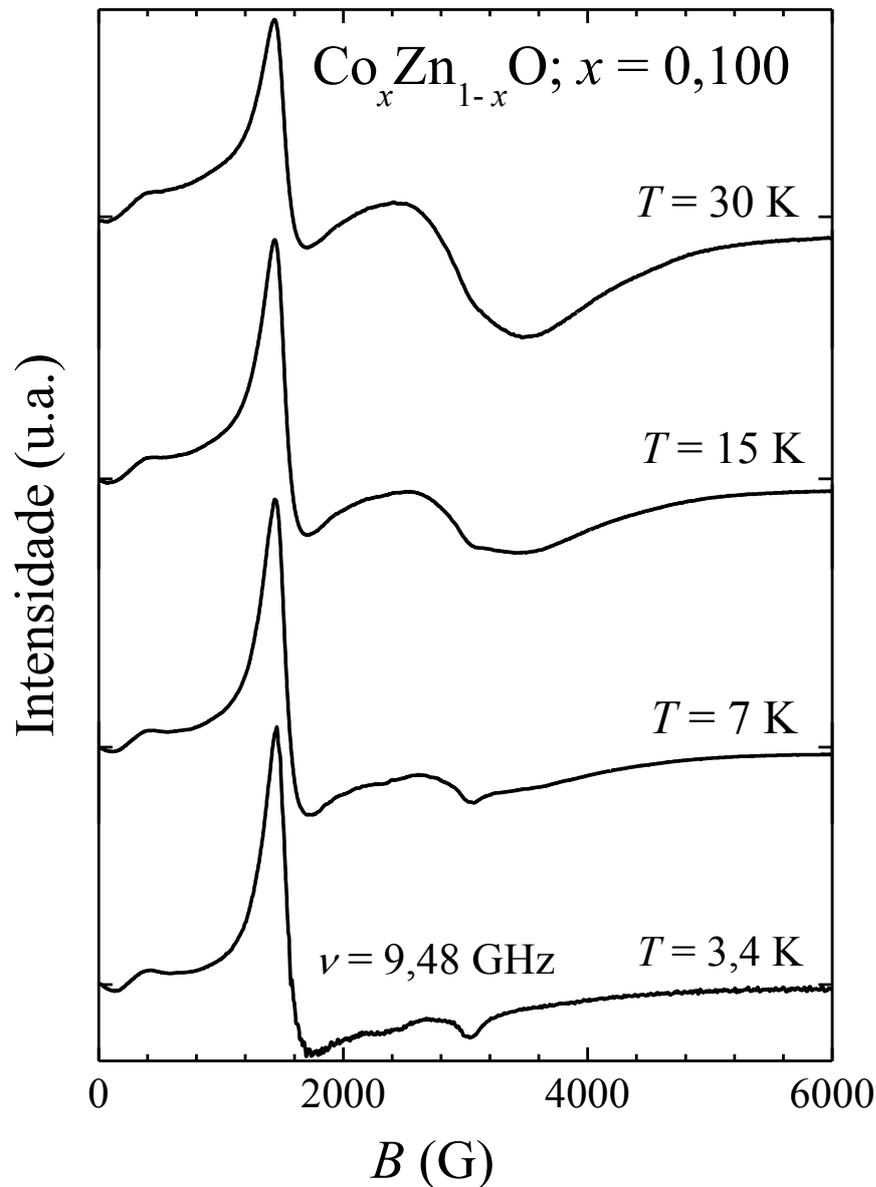


Figura 4.1.7 - Espectros EPR (derivada da absorção) de nanopartículas de $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ obtidos em diferentes temperaturas usando a banda-X ($\nu = 9,52$ GHz).

Apesar dos dados de EPR não mostrarem a presença de ressonância ferromagnética nas NPs de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ aqui estudadas, verificou-se por meio de medidas de $M(H)$ a existência de ordenamento ferromagnético em todas as amostras. A Figura 4.1.8 (a) mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado, H , para as amostras com $x = 0,100, 0,070, 0,030$ e $0,000$ a $T = 300$ K. Estas curvas são representativas para as demais amostras aqui estudadas.

Vale ressaltar que a componente diamagnética proveniente do porta amostras foi subtraída de todas as curvas $M(H)$ mostradas nas Figuras 4.1.8, 4.1.9 e 4.1.10, nas respectivas temperaturas. Exceto para a amostra com $x = 0,000$ (triângulos azuis), as curvas mostradas na Figura 4.1.8 (a) apresentam comportamento linear para $H > 5$ kOe, evidenciando assim a resposta paramagnética devido aos íons Co^{2+} . Assim, a fim de estudar a componente ferromagnética das curvas $M(H)$, a componente paramagnética (PM) foi ajustada com uma função linear e então subtraída dos dados mostrados na Figura 4.1.8 (a). Os resultados para $x = 0,030$, $0,070$ e $0,100$ são mostrados na Figura 4.1.8 (b). Como é possível observar, a magnetização satura em $\sim 0,025$ emu/g para a amostra com $x = 0,100$. Para as amostras com menores teores de Co, a M_S é menor. Ampliações das curvas de $M(H)$ para $x = 0,030$ e $0,100$, são mostradas na inserção da Figura 4.1.8 (b). Nela é possível observar que as estas amostras apresentam campos coercivos (H_c) de aproximadamente 80 Oe, confirmando assim o comportamento ferromagnético, à temperatura ambiente, para $x > 0,000$.

Antes de discutir a resposta magnética das amostras com $x > 0,000$, é preciso chamar atenção para a amostra com $x = 0,000$ (ZnO nominalmente puro). A inserção na Figura 4.1.8 (a) mostra uma ampliação da curva $M(H)$ para a amostra com $x = 0,000$ na qual é possível observar claramente uma componente FM. Este resultado experimental foi checado duplamente e muitos cuidados foram tomados no intuito de se evitar contaminação (GARCIA et al., 2009; PEREIRA et al., 2011). Embora uma componente FM tenha sido encontrada nas NPs de ZnO, a magnetização de saturação desta amostra é pelo menos vinte vezes menor que a magnetização de saturação da amostra com $x = 0,100$. O ferromagnetismo observado no ZnO nanométrico tem sido atribuído a defeitos relacionados com oxigênio, como mostrado em investigações experimentais (SUNDARESAN et al., 2006; TIETZE et al., 2008; ZHAN et al., 2013) e teórica (ELFIMOV et al., 2002). Entretanto, ainda existem controvérsias a respeito da origem do ferromagnetismo em nanopartículas de ZnO não dopadas, de modo que mais estudos se fazem necessários (SUNDARESAN et al., 2006; DAS; SRINIVASAN, 2016). Contudo, o interesse deste trabalho é estudar NPs de ZnO dopadas. Assim, serão discutidos a seguir somente os resultados obtidos para as amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x > 0,000$. Um estudo mais aprofundado das propriedades físicas ZnO puro será realizado a posteriori.

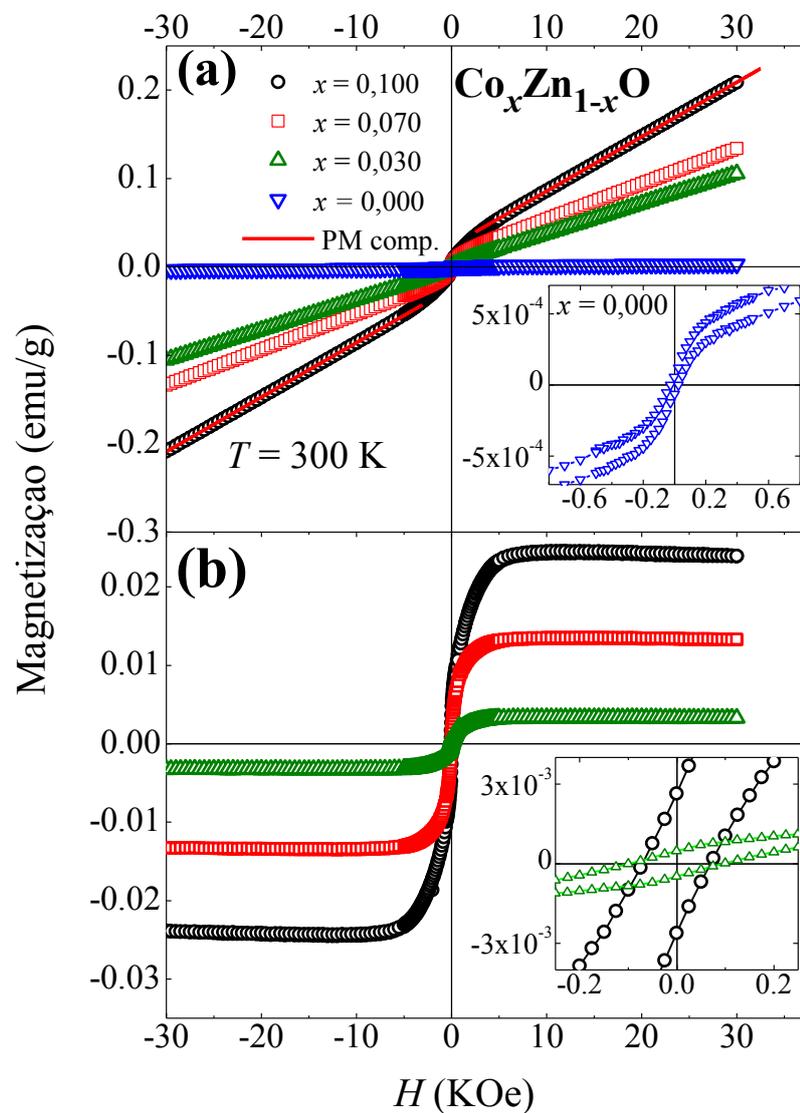


Figura 4.1.8 - (a) Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para algumas das amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ medidas após $\sim 3,8$ anos da síntese. Componente paramagnética (PM) para a amostra com $x = 0,100$ é mostrada como uma linha reta. A inserção mostra a curva $M(H)$ para o óxido de zinco puro em escala expandida. (b) Curva $M(H)$ para as mesmas amostras mostradas em (a) após a subtração da componente paramagnética (PM). A inserção mostra uma ampliação da curva $M(H)$ para $x = 0,100$ e $x = 0,030$.

Um interessante resultado observado ao longo da realização de sucessivas medidas de magnetização para o conjunto de amostras $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ é a redução da magnetização de saturação (M_s) com o decorrer do tempo. Para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$, por exemplo, verificou-se que a componente FM decaiu ~ 14 vezes em um período de ~ 1400 dias ($\sim 3,8$ anos). Este comportamento é mostrado na Figura 4.1.9 (a) onde são apresentadas as curvas $M(H)$ obtidas em alguns (~ 20) dias, ~ 1100 dias ($\sim 3,0$ anos) e ~ 1400 dias ($\sim 3,8$ anos) após a síntese. Cabe ressaltar que as medidas de $M(H)$ mostradas na Figura 4.1.8 (a) foram obtidas ~ 1400 dias após a síntese. Nota-se que as curvas mostradas na Figura 4.1.9 (a) apresentam comportamentos lineares, com mesma inclinação para $|H| > 10$ kOe, isto é, a componente paramagnética é a mesma para as três curvas. A magnetização de saturação, porém, decresce de 0,360 emu/g para 0,025 emu/g. O decaimento do ferromagnetismo em filmes de ZnO dopado com Co foi reportado alguns anos atrás (ZUKOVA et al., 2006). Contudo, este efeito ainda não foi bem compreendido. Este tema será tratado após estudo da ordem ferromagnética nas amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ aqui estudadas.

A análise da componente PM das amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ é complexa devido ao fato de possuírem ao menos duas fases cristalinas: $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e Co_3O_4 . Este resultado foi confirmado pelos espectros de fotoacústica, Raman e EPR. Além disso, os íons Co^{2+} presentes nas duas fases são ambos paramagnéticos, mas o Co^{3+} na fase Co_3O_4 não possui momento magnético resultante. Portanto, a susceptibilidade paramagnética das amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ depende da fração de átomos de Co em cada fase. Assim, afim de estimar estas frações, foram realizadas medidas de $M(H)$ para a amostra com $x = 0,100$ (nominal), nas temperaturas $T = 5, 20, 50$ e 150 K. Como discutido a seguir, este resultado também lança luz sobre a origem do ferromagnetismo nas amostras $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ desta tese. Das curvas $M(H)$ obtidas, extraiu-se a componente PM e então a susceptibilidade magnética experimental (χ_m). Os dados foram, então, ajustados com a expressão de susceptibilidade em massa segundo o modelo Curie-Weiss com duas fases paramagnéticas:

$$\chi_m^{2f} = \chi_{34} \frac{m_{34}}{m_{34} + m_Z} + \chi_Z \frac{m_Z}{m_{34} + m_Z} \quad (4.1)$$

onde o sub-índice 34 (Z) representa o Co_3O_4 ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$). Então, m_{34} (m_Z) é a massa da fase Co_3O_4 ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$). A susceptibilidade em massa do $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, χ_Z , é dada por:

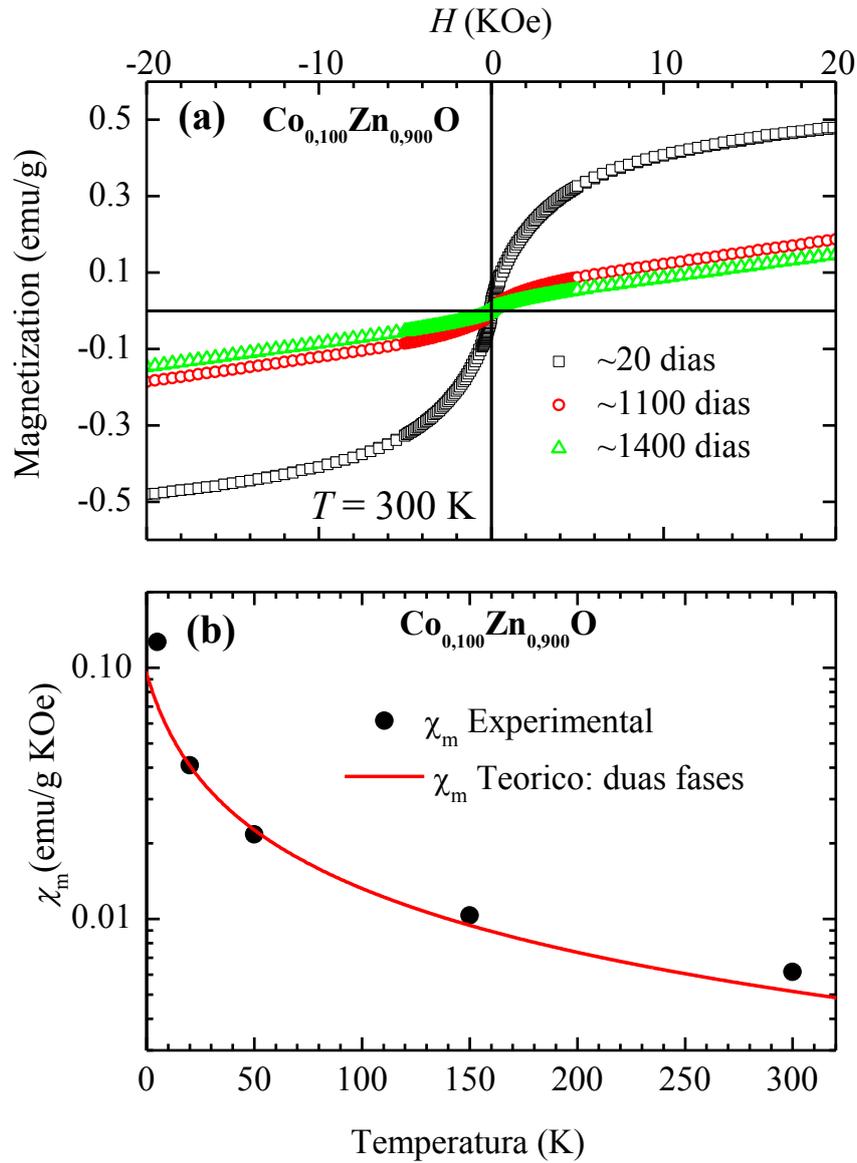


Figura 4.1.9 - (a) Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ obtidas ~ 20 dias (quadrados), ~ 1100 dias (círculos) e ~ 1400 dias (triângulos) após a síntese. (b) Susceptibilidade paramagnética em massa, χ_m , para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ obtida de curvas $M(H)$ obtidas a diferentes temperaturas. A linha contínua em (b) é o melhor ajuste (usando a equação 4.1) para a amostra contendo duas fases paramagnéticas ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e Co_3O_4).

$$\chi_Z = \frac{C_Z}{T + \theta_Z} \quad (4.2)$$

onde $C_Z = \frac{n\mu^2}{3K_B}$, $\mu^2 = g^2 J(J+1)\mu_B^2$, $g = 2$, $J = \frac{3}{2}$ é o número quântico total de *spin* dos íons Co^{2+} , μ_B é o magnéton de Bohr, K_B é a constante de Boltzmann, θ_Z é a temperatura de Curie-Weiss e n é o número de íons Co^{2+} por unidade de massa. Usou-se $n = \frac{x(1-y)N_A}{M_{mol}(\text{ZnO})}$ onde x é o teor de Co, y é a fração dos átomos de Co formando a fase Co_3O_4 , N_A é o número de Avogadro e $M_{mol}(\text{ZnO})$ é a massa molar do ZnO.

A susceptibilidade em massa da fase Co_3O_4 , χ_{34} , foi medida por Dutta et al. (2008) e é dada por:

$$\chi_{34} = \chi_0 + \frac{C_{34}}{T + \theta_{34}} \quad (4.3)$$

onde $C_{34} = 8.7 \times 10^{-3} \text{ emu} \times \text{K}/(\text{g} \times \text{Oe})$, $\theta_{34} = 102 \text{ K}$ e $\chi_0 = 3.2 \times 10^{-6} \text{ emu}/(\text{g} \times \text{Oe})$ é uma constante. A razão em massa entre as duas fases satisfaz:

$$\frac{m_{34}}{m_Z} = \frac{yx}{3(1-x)} \frac{M_{mol}(\text{Co}_3\text{O}_4)}{M_{mol}(\text{ZnO})} \quad (4.4)$$

De acordo com as medidas de EPR (Figura 4.1.7), a fase Co_3O_4 nas NPs do conjunto de amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ possui temperatura de Néel no intervalo $T_N \sim 5\text{-}20 \text{ K}$. Portanto, as eqs 4.1-4.4 foram ajustadas aos valores experimentais de χ_m em 20, 50, 150 e 300 K com y , θ_{34} e θ_Z como sendo parâmetros refináveis. Utilizou-se o valor nominal de $x = 0,100$. O melhor ajuste usando a abordagem descrita acima é mostrado pela linha sólida na Figura 4.1.9(b), onde os parâmetros obtidos foram $y = 0,42 \pm 0,05$, $\theta_{34} = 100 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$ e $\theta_Z = 14 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$. Os valores ajustados para as temperaturas de Curie-Weiss (θ_{34} e θ_Z) são compatíveis com aqueles medidos para nanopartículas de Co_3O_4 e $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ contendo somente uma fase cristalina (DUTTA et al., 2008; CARVALHO et al., 2010). Dada a falta de dados experimentais sobre χ_m na literatura e a complexidade da componente paramagnética das amostras sintetizadas, considera-se os resultados obtidos satisfatórios.

O valor obtido pelo procedimento descrito acima mostra que ~40 % dos átomos iniciais de Co foram incorporados na fase Co_3O_4 . Usando a equação (4.4), este valor corresponde a 4,4 % da massa total das nanopartículas, um resultado consistente com os valores obtidos por DRX, espectroscopia fotoacústica, EPR e espectroscopia Raman. De fato, como as intensidades obtidas por DRX são, em uma aproximação um pouco grosseira, proporcionais ao volume de cada fase cristalina, este teor obtido via magnetização torna possível obter evidências do Co_3O_4 por meio de medidas de DRX, como se verifica na Fig. 4.1.2. Em relação às outras técnicas, a espectroscopia fotoacústica é sensível aos átomos de Co uma vez que tanto a absorção óptica da fase Co_3O_4 quanto dos átomos Co_{Zn} estão abaixo do *bandgap* do ZnO (ver Figura 4.1.4). As medidas de EPR também são sensíveis aos átomos Co^{2+} paramagnéticos. O espalhamento Raman não detecta os átomos Co_{Zn} mas, por outro lado, é particularmente sensível à fase cristalina Co_3O_4 , como mostrado anteriormente. Este é provavelmente um efeito ressonante devido à proximidade entre a energia do laser utilizada ($\lambda_L = 514,5 \text{ nm}$; $E_L = 2,41 \text{ eV}$) e a banda de absorção do Co_3O_4 em 400-530 nm (2,34–3,10 eV) (KIM; PARK, 2003; ATHEY et al., 1996). Nota-se que, embora a espectroscopia PA, EPR e a espectroscopia Raman sejam capazes de sondar a presença de átomos de Co, a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura foi a única técnica que pôde estimar a fração de átomos de Co em cada fase cristalina.

A formação da fase Co_3O_4 nas amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ faz com que a componente PM total seja menor do que esta seria se todos os átomos de Co fossem paramagnéticos na configuração Co^{2+} *high spin*, isto é, se todos os átomos de Co estivessem substituindo os átomos ZnO na estrutura wurtzita. Isso ocorre porque somente um de cada três átomos Co por fórmula no Co_3O_4 possui momento magnético resultante. Por outro lado, existem trabalhos na literatura reportando componentes PM menores que o esperado para $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x \leq 0,25$) sem a presença de fase secundária (RISBUD et al., 2003; BOULOU DENINE et al., 2005; DIETL et al., 2007; BARLA et al., 2007; NEY et al., 2008). Existem fortes evidências experimentais mostrando que o decréscimo de componentes PM em alguns estudos pode ser causado por unidades Co – O – Co acopladas antiferromagneticamente (AFM) e, portanto, não contribuindo com a resposta paramagnética esperada (BOULOU DENINE et al., 2005; BARLA et al., 2007; NEY et al., 2008). Como o número de unidades Co – O – Co deve aumentar com a concentração de Co (x), então a diferença entre a componente PM esperada e medida deve aumentar com x . Além disso, é provável que o acoplamento AFM dos pares de Co seja intrínseco em nanopartículas de ZnO dopadas com Co, de forma que uma componente paramagnética menor que a esperada esteja sempre presente em nossas amostras. Como o

acoplamento AFM tem o mesmo efeito na componente paramagnética que a presença de Co_3O_4 , o acoplamento AFM não foi incluído no modelo de susceptibilidade em massa, equação (4.1), usado para analisar a resposta paramagnética da amostra com $x = 0,100$. Para amostras com $x < 0,100$, não se realizou a mesma análise, porém, a susceptibilidade PM em massa a 300 K é menor que o esperado se todos os átomos de cobalto fossem paramagnéticos e atuando de forma substitucional aos átomos de zinco. Uma vez que uma fase de Co_3O_4 foi detectada por espalhamento Raman para $x \geq 0,050$, é possível que sua presença também ocorra para valores de x menores que 0,050. A falta de sinal Raman pode ser resultante ao pequeno volume da fase Co_3O_4 ou à falta de condições de ressonância devido a efeitos de tamanho das partículas. Porém, nós enfatizamos que os dados de $M(H)$ obtidos a 300 K para a amostra com $x < 0,100$ são compatíveis com ambas as explicações: a presença de fase secundária de Co_3O_4 ou o acoplamento antiferromagnético dos pares de Co. A seguir, serão tratados os resultados obtidos para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$.

A seguir será discutido o efeito da componente ferromagnética nas propriedades magnéticas das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Para a amostra com valor nominal de $x = 0,100$, os resultados indicam que a contribuição FM da fase Co_3O_4 é negligenciável. Partículas nanométricas de Co_3O_4 possuem comportamento magnético complexo, com alguns trabalhos mostrando a existência de ferromagnetismo à temperatura ambiente (DUTTA et al., 2008; MOUSAVAND et al., 2009). Porém, na maioria destes trabalhos a componente ferromagnética foi medida somente em $T < T_N$ (~ 30 K) (MAKHLOUF, 2002; SATO et al., 2000; TAKADA et al., 2001; JIANG; LI, 2007). Dessa forma, pode-se descartar a fase Co_3O_4 como a origem do ferromagnetismo nas amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. A Figura 4.1.10 (a) mostra as curvas $M(H)$ para pequenos valores de H , após a subtração da componente paramagnética, para $x = 0,100$ em duas temperaturas diferentes ($T = 50$ K e 300 K). Os valores medidos do campo coercivo, H_c , são mostrados na Figura 4.1.10(b). À medida que T decresce, a componente paramagnética se torna muito maior que a componente ferromagnética. Portanto, para pequenos valores de T , pequenas diferenças na componente PM leva a grandes mudanças no campo coercivo medido. Portanto, os valores de H_c para baixas temperaturas possuem grandes barras de erros. O aumento do valor de H_c quando T vai de 300 K para 20 K sugere que o ferromagnetismo nesta amostra pode ser explicado levando-se em conta a presença de pequenas partículas ferromagnéticas, as quais apresentam temperatura de bloqueio (T_B) maiores que a temperatura ambiente (RT). Para partículas superparamagnéticas monodispersas, a dependência do campo coercivo com a temperatura $H_c(T)$ é dado por (CULLITY; GRAHAM, 2009):

$$H_c(T) = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (4.5)$$

onde H_{c0} é o campo coercivo em $T = 0$ K. Por meio do ajuste da equação (4.5) para os valores experimentais de H_c , obtêm-se $H_{c0} = 266$ Oe e $T_B = 595$ K (veja a linha contínua vermelha na Figura 4.1.10(b)). Foram usados somente os valores para $T = 300, 150$ e 50 K uma vez que a fase Co_3O_4 se torna antiferromagnética com T no intervalo 5-20 K. Como as partículas de Co_3O_4 são pequenas e, provavelmente, estão em contato com partículas superparamagnéticas, espera-se mudanças na dependência em relação à temperatura do H_c para $T \leq 20$ K. Geralmente, a interação de troca entre um ferromagneto e um antiferromagneto aumenta o campo coercivo (NOGUÉS; SCHULLER, 1999). Contudo, a grande incerteza nos valores de H_c a baixas temperaturas impede uma visão clara deste efeito. Na Fig. 4.1.10(b) a T_N do Co_3O_4 *bulk* é marcada com a seta vertical. Se for assumido que as partículas FM são inclusões de cobalto metálico com $T_B = 595$ K, então é possível estimar o raio dessas partículas como sendo $\sim 4,8$ nm¹. Este resultado sugere que as amostras de $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ são formadas, de fato, por três fases: CoZnO , Co_3O_4 e inclusões de Co metálico com raio de $\sim 4,8$ nm. As duas primeiras são responsáveis pela resposta paramagnética enquanto que a terceira dá origem ao ferromagnetismo nas amostras.

A Figura 4.1.11 apresenta a susceptibilidade magnética em função da temperatura com $H = 100$ Oe para a amostra com $x = 0,100$. Para o resfriamento com campo nulo (*Zero-Field-Cooled – ZFC*), a amostra foi resfriada de 390 K até 5 K e, então, um campo magnético de $H = 100$ Oe foi aplicado para as medidas de magnetização. Para o resfriamento com campo (*Field-Cooled – FC*), a amostra foi resfriada até 5 K com um campo aplicado de $H = 100$ Oe. Os dados da susceptibilidade $\chi_{m,t}(T)$ foram coletados com o incremento da temperatura. A Figura 4.1.11 mostra claramente uma bifurcação das curvas ZFC-FC, a qual sugere fortemente a presença de pequenas partículas ferromagnéticas com T_B acima de 390 K (veja a inserção na Fig. 4.1.11). Este resultado é consistente com a estimativa de $T_B \cong 595$ K baseada na dependência do campo coercivo com a temperatura. À medida que T decresce, ambas as

¹De acordo com o exemplo apresentado por Cullity e Graham (2009), pág. 386, partículas esféricas de Co superparamagnéticas, de diâmetro igual a 7,6 nm, apresentam temperatura de bloqueio (T_B) igual a 300 K. Como $T_B = \frac{KV}{25k_B}$, onde K é a constante de anisotropia e V é o volume da partícula, então é possível estimar o raio da partícula por $r = r_C \sqrt[3]{\frac{T_B}{T_B^C}}$, com $r_C = 3,8$ nm, $T_B = 595$ K e $T_B^C = 300$ K.

curvas de susceptibilidade ZFC e FC aumentam abruptamente devido às fases paramagnéticas (Co:ZnO e Co_3O_4) na amostra. Os dados FC foram ajustados com a susceptibilidade em massa teórica para as duas fases PM (eq. (4.1)) e uma constante $\chi_{m,FM}$, para considerar a contribuição ferromagnética para a susceptibilidade total, $\chi_{m,t}(T)$. A curva ajustada é mostrada pela linha contínua (vermelha) na Fig. 4.1.11. Os parâmetros obtidos pelo ajuste foram: $\chi_{m,FM} = 0,047 \pm 0,005$ emu/(g KOe), $y = 0,38 \pm 0,05$, $\theta_{34} = 80 \pm 30$ K, e $\theta_Z = 5 \pm 4$ K. Os valores obtidos para y , θ_{34} , e θ_Z estão próximos àqueles que foram obtidos dos dados de $M(H)$ (Figura 4.1.9). Isto claramente corrobora a hipótese na qual, aproximadamente, 40 % do Co inicial forma a fase Co_3O_4 na amostra $x = 0,100$. Os dados de $\chi_{m,t}(T)$, porém, não mostraram a transição PM-AFM do Co_3O_4 . A intensidade pico esperado na curva $\chi_{m,t}(T)$ próximo a T_N pode ter sido reduzida pela dispersão nos tamanhos do Co_3O_4 e sobreposto pelo sinal paramagnético da fase Co:ZnO. O crescimento acentuado da curva $\chi_{m,t}(T)$ para baixos valores de T é também razão para as grandes barras de erros para os valores do campo coercivo medido para $T \leq 20$ K.

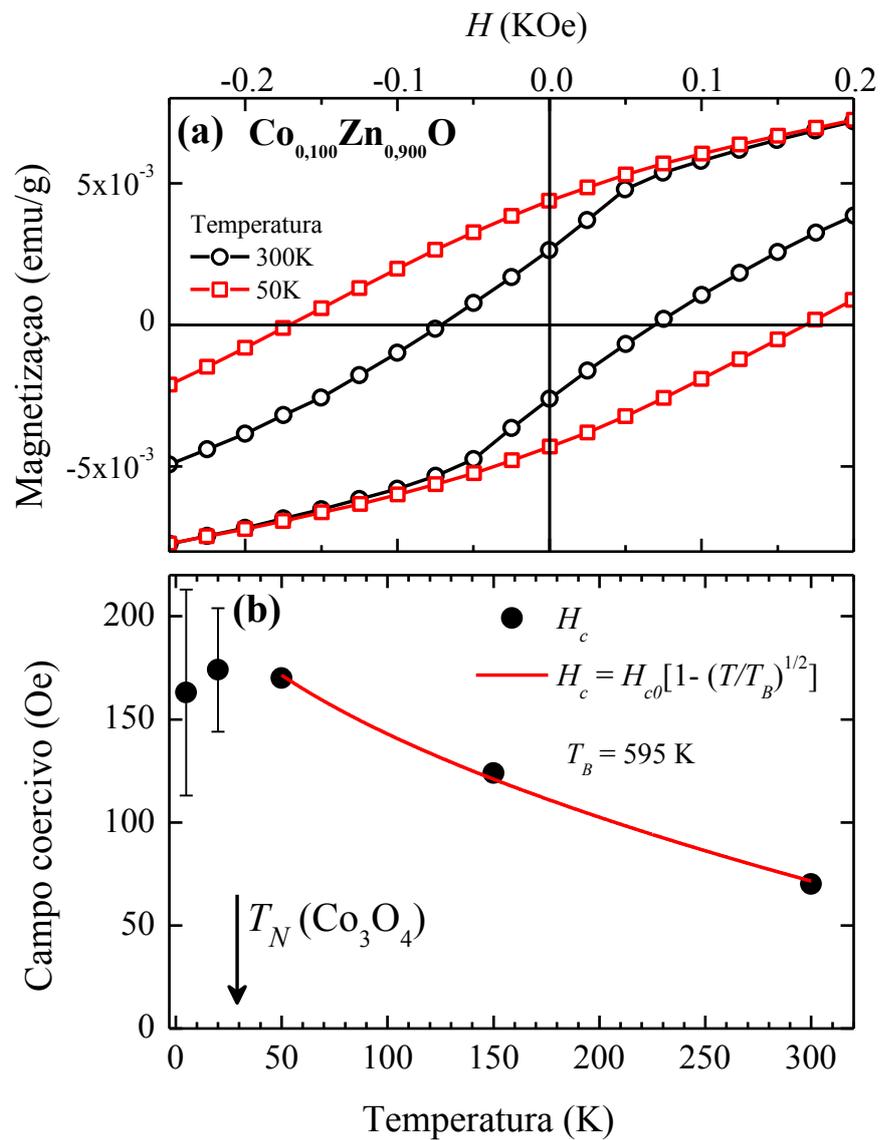


Figura 4.1.10 - (a) Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ após a subtração da componente paramagnética (PM) em duas diferentes temperaturas. (b) Dependência do campo coercivo (H_c) com a temperatura após a subtração da componente PM das curvas $M(H)$ para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$. A linha é o melhor ajuste usando a eq. (4.5) com $H_{c0} = 266$ Oe e $T_B = 595$ K.

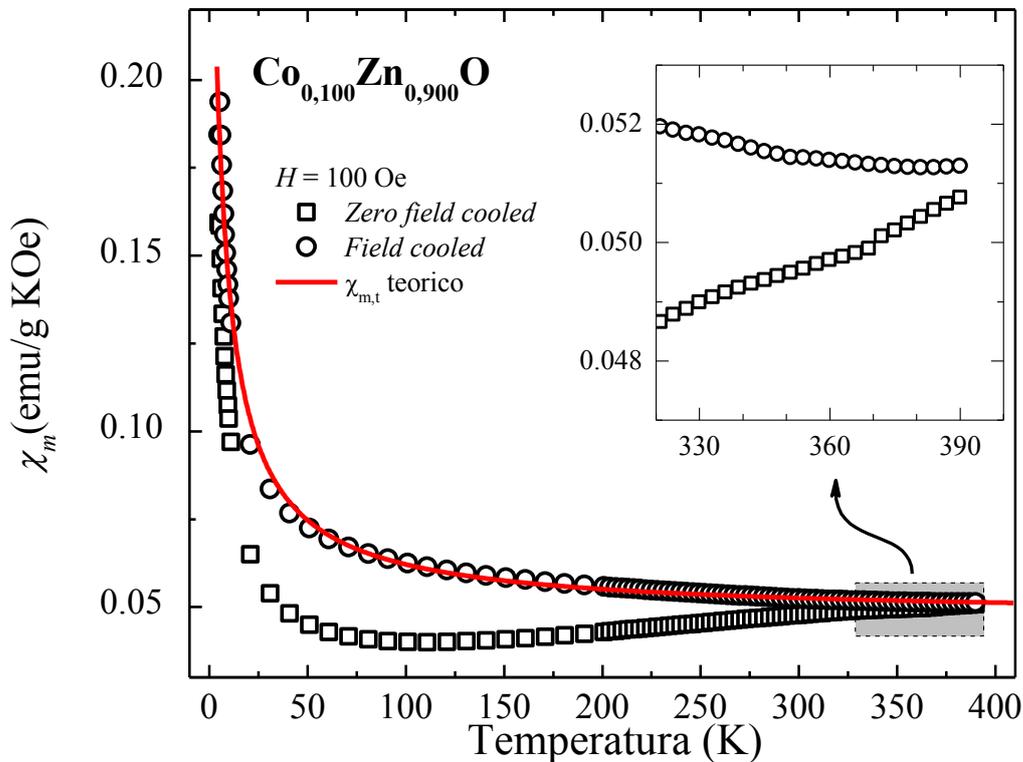


Figura 4.1.11 - Susceptibilidade em massa *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC) como função da temperatura para a amostra $\text{Co}_{0,100}\text{Zn}_{0,900}\text{O}$ e $H = 100$ Oe. A linha contínua vermelha é um ajuste teórico composta da susceptibilidade em massa para duas fases paramagnéticas, eq. (4.1), em adição a uma constante. A inserção mostra as curvas ZFC e FC para o intervalo $320 \text{ K} < T < 390 \text{ K}$.

O modelo hipotético introduzido considerando a presença de uma terceira fase (Co metálico) nas nanopartículas $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pode ser checado por meio da análise dos dados da magnetização de saturação. Com a magnetização em massa do cobalto *bulk* dada (CULLITY; GRAHAM, 2009) por 162 emu/g, pode-se estimar a quantidade de átomos de Co necessários para explicar a magnetização de saturação (M_S) da amostra $x = 0,100$ (veja Figura 4.1.8). O valor M_S da medida $M(H)$ realizada dias (~ 20 dias) após a síntese necessitaria de 2,9 % do teor nominal do número de átomos de Co, enquanto que o valor M_S obtido ~ 1400 dias após a síntese precisaria de apenas 0,2 % (detalhes deste cálculo estão no Apêndice A.1). Estes átomos de Co não contribuiriam com a resposta paramagnética da amostra, mas as mudanças causadas por tal pequena porcentagem poderia não ser detectadas na resposta paramagnética. Dentro desta abordagem, o decaimento da M_S com o tempo após a síntese (veja Figura 4.1.9 (a)) seria causado pela oxidação das inclusões de Co (NPs de Co-metálico). As inclusões de

Co estimadas ($r \sim 4,8$ nm) comporiam apenas $\sim 0,01-0,02\%$ do volume da amostra, cada NP $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ contendo algumas poucas (2-3) inclusões. Veja Apêndice A.2 para mais detalhes destes cálculos. Com tão pequeno volume, as inclusões de Co não podem ser detectadas por DRX. As aproximações mais importantes desta análise do campo coercivo são: (i) a equação (4.5) não leva em consideração a dependência da temperatura da constante de anisotropia nem a magnetização de saturação do Co *bulk*; (ii) para estimar o raio das inclusões de Co, não se considerou uma distribuição de tamanhos; (iii) usou-se o valor de M_S do cobalto *bulk*, no entanto, sabe-se que o momento magnético por átomo é maior para pequenos *clusters* do que para o material *bulk* (BINNS, 2014). Apesar destas aproximações, a análise produziu uma representação consistente, na qual as amostras contêm três fases cristalográficas (Co:ZnO, Co_3O_4 e inclusões de Co-metálico) e a ordem ferromagnética se origina de inclusões de Co-metálico.

4.1.4. Conclusão parcial sobre propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Nesta seção, nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0,000 \leq x \leq 0,100$), sintetizadas pelo método da solução de combustão, foram investigadas por DRX, espectroscopia de fotoacústica, espectroscopia Raman, EPR e magnetometria. Os dados de DRX mostram que as NPs apresentam boa cristalinidade e para altos teores de Co (altos valores de x) verifica-se o surgimento de fase secundária de Co_3O_4 . Os dados de fotoacústica e EPR sugerem a incorporação dos átomos dopantes de Co por meio da substituição de átomos de Zn dentro da estrutura hospedeira de ZnO. Além disso, essas medidas são consistentes com o surgimento da fase extra Co_3O_4 . Os resultados de espectroscopia Raman também confirmam a boa cristalinidade das amostras e a presença da fase segregada de Co_3O_4 . Os resultados de susceptibilidade magnética permitiram estimar a fração de átomos de Co incorporados à fase Co_3O_4 (aproximadamente 40% dos átomos iniciais de Co). Medidas de magnetização indicaram o surgimento de ordenamento magnético de longo alcance à temperatura ambiente. Em adição, a dependência do campo coercivo e da susceptibilidade magnética com a temperatura sugere que a origem da ordem ferromagnética se deve a inclusões muito pequenas de Co-metálico. A presença de pequenas frações de cobalto metálico (menores que 3% do teor de Co) também é corroborada pela dependência da magnetização de saturação

para a amostra $x = 0,100$, a qual diminui ao longo do tempo devido à oxidação do Co metálico.

4.2. INVESTIGAÇÃO DOS MODOS RAMAN ADICIONAIS EM NANOPARTÍCULAS DE $M_xZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho) SINTETIZADAS PELO MÉTODO DA SOLUÇÃO DE COMBUSTÃO.

Nesta seção será desenvolvido estudo a respeito da origem dos modos Raman adicionais (*additional modes – AMs*) observados nas amostras de $Co_xZn_{1-x}O$, $Eu_xZn_{1-x}O$ e $Ho_xZn_{1-x}O$, produzidas pelo método da solução de combustão (SCM). Com este intuito, nas subseções 4.2.1 e 4.2.2, as propriedades estruturais e vibracionais de NPs de $Eu_xZn_{1-x}O$ ($x = 0,00, 0,01, 0,02$ e $0,03$) e $Ho_xZn_{1-x}O$ ($x = 0,00, 0,01$ e $0,02$) serão brevemente apresentadas. Na subseção 4.2.3, a origem destes *AMs* será investigada. Para isto, serão considerados os resultados obtidos após os tratamentos térmicos das NPs de $Eu_xZn_{1-x}O$ ($x = 0,00$ e $0,01$) em diferentes temperaturas e ambientes (ar, fluxo de N_2 e fluxo de He).

4.2.1. Propriedades Estruturais e Vibracionais de NPs de $Eu_xZn_{1-x}O$

A Figura 4.2.1 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) de nanopartículas (NPs) de ZnO e $Eu_{0,01}Zn_{0,99}O$. As imagens de MEV mostram que as nanopartículas produzidas pelo método da solução de combustão (SCM) formam agregados com diferentes formas e tamanhos. Nota-se que somente os elementos Zn, Eu, O e Pt foram detectados, sendo que os picos de platina são resultantes do processo de preparação das amostras para o experimento. A análise quantitativa obtida por esta técnica está de acordo com os valores nominais, com nanopartículas de ZnO ($x = 0,00$) apresentando aproximadamente 50% de Zn e O e NPs de $Eu_{0,01}Zn_{0,99}O$ resultando em ~ 1% de Eu, ~ 49% de Zn e ~50% de O. Como o SCM usa nitratos como reagentes e ureia como combustível, é razoável esperar a presença de impurezas relacionadas com nitrogênio nas NPs de $Eu_xZn_{1-x}O$. Com a presença de N, os espectros de EDS deveriam apresentar um pico em torno de 0,392 keV. Entretanto, não foi observado nos espectros de EDS pico com esta energia, evidenciando que, se presente, as impurezas de nitrogênio possuem teor abaixo do limite de detecção do experimento.

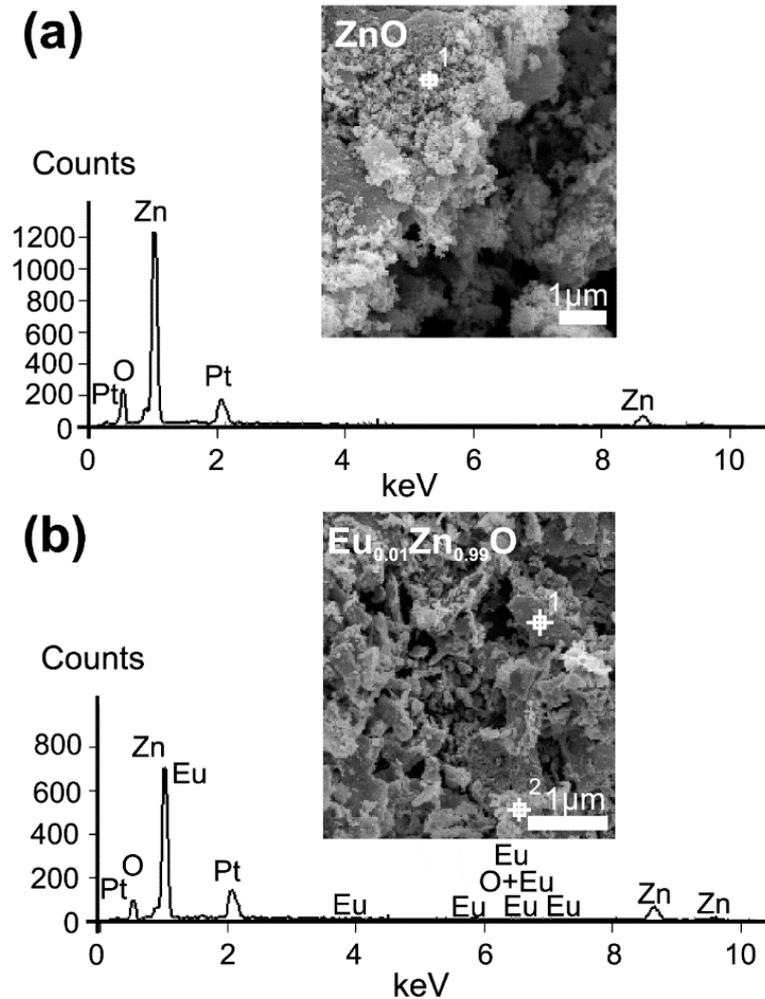


Figura 4.2.1 - Espectros EDS e imagens de MEV de nanopartículas de (a) ZnO and (b) $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ sem tratamento térmico. Os quadrados abertos com cruzes ao centro mostram os pontos onde os espectros de EDS foram medidos.

A Figura 4.2.2 (a) mostra os padrões de difração de raios-X (DRX) das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,00, 0,01, 0,02$ e $0,03$). Os picos mais intensos dos padrões são bem indexados como ZnO wurtzita, com grupo especial $P6_3mc$ (JCPDS Card no. 79-2205). A inserção no canto superior da Figura 4.2.2(a) mostra detalhes da região $2\theta = 27^\circ - 36^\circ$. Verifica-se claramente a presença de reflexões não pertencentes à estrutura wurtzita, inclusive para a amostra com a menor teor de Eu ($\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$). No entanto, cabe ressaltar que os picos assinalados com retângulos cinzas não são provenientes de fases cristalográficas extras, mas sim resultantes da radiação K_β ($\lambda \approx 0,139$ nm) da fonte de Cu. Dessa forma, para a amostra de ZnO (nominalmente puro), não se observaram evidências de segregação de fases cristalográficas indesejadas via difração de raios-X. É possível notar que as intensidades dos picos marcados com asterisco e setas crescem com o aumento do teor de Eu. Verifica-se ainda

que, comparativamente às reflexões marcadas com asteriscos, as assinaladas com setas crescem mais substancialmente com o aumento do teor de Eu. Este comportamento sugere a existência de pelo menos duas fases cristalográficas distintas relacionadas com átomos de Eu. Considerando a posição e as intensidades das reflexões indicadas na inserção da Fig. 4.2.2 (a), o candidato mais provável para a origem das reflexões marcadas com os asteriscos é o Eu_2O_3 monoclinico (grupo espacial $C12/m1$). Para a reflexão assinalada com as setas, existem diversas fases cristalográficas contendo Eu que produzem picos de difração próximos a essas posições, como, por exemplo, Eu_2O_3 cúbico (grupo espacial $Ia-3$), Eu-metálico (grupo espacial $I m -3 m$) ou monóxido de európio EuO (grupo espacial $Fm-3m$). No entanto, as reflexões marcadas com setas são melhor indexadas como $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (grupo espacial $P-3m1$) (HASHIMOTO et al., 1996), o qual pode ser formado por meio da reação entre átomos de Eu e a ureia usada na síntese (PAGANO et al., 2010). Apesar da escassez de estudos na literatura referente ao $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$, sabe-se que, acima de 120 °C, átomos de európio reagem com ureia produzindo $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (ureia). Se este composto é tratado termicamente em temperaturas no intervalo 160 - 240 °C, a ureia evapora e o resultado é a formação de $\text{Eu}(\text{OCN})_2$. No entanto, em temperaturas superiores a 450 °C observa-se a formação da fase $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (PAGANO et al., 2010). Como a síntese por solução de combustão (SCM) envolve temperaturas superiores a 400 °C e o emprego de ureia como combustível, a formação da fase $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ é admissível.

A Figura 4.2.2 (b) mostra detalhes de uma simulação de padrões de difração de raios-X das fases ZnO, Eu_2O_3 monoclinico e $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ construídas por meio de padrões de difração teóricos, obtidos na base de dados *FIZ KARLSRUHE ICSD* (2016), e combinados em intensidades apropriadas. Como pode ser observado, a simulação é consistente com os resultados experimentais mostrados na inserção da Figura 4.2.2 (a).

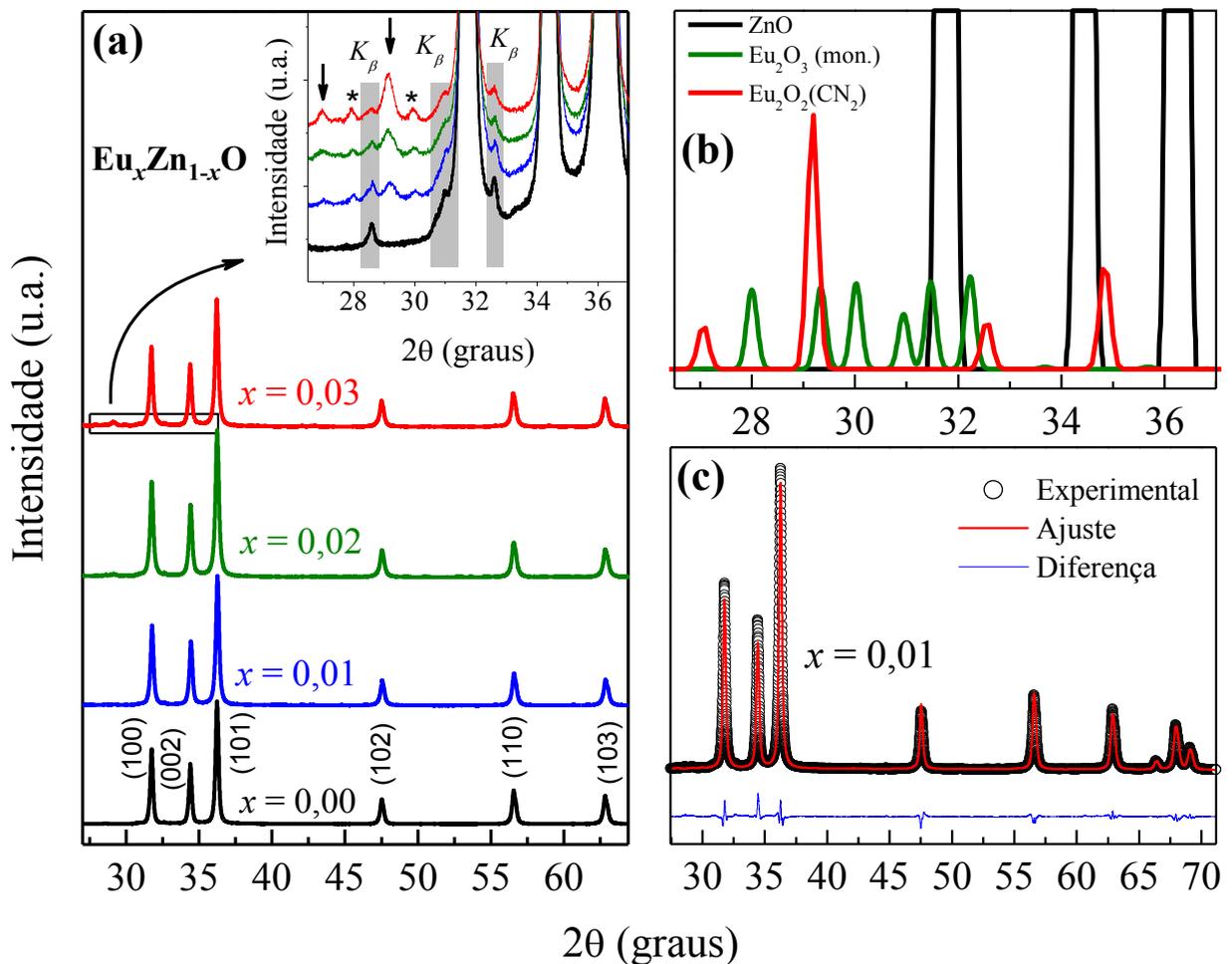


Figura 4.2.2 - (a) Padrões de DRX de nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,00, 0,01, 0,02$ e $0,03$. A inserção no canto superior da figura mostra uma ampliação da região entre 27° e 37° , para todas as amostras. As setas e os asteriscos (*) indicam a presença de fases cristalinas relacionadas com o Eu. (b) Padrão de difração teórico com as fases ZnO , Eu_2O_3 monoclinico e $\text{Eu}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$. (c) Ajuste via método de Rietveld da amostra $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,01$. Nesta inserção, os círculos representam os dados experimentais, a linha vermelha mostra o melhor ajuste e a linha azul na parte inferior da figura é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

A Figura 4.2.2 (c) exibe o refinamento Rietveld da amostra $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$. Os resultados obtidos pelo método de Rietveld para este conjunto de amostras são discutidos a seguir. A Tabela 4.2.1 mostra os valores dos parâmetros de rede a e c , dos diâmetros médios das nanopartículas bem como do volume V da célula unitária das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ obtidos pelo refinamento Rietveld. As variações dos parâmetros de rede e o leve aumento do volume com o aumento dos valores de x podem ser atribuídos à substituição dos íons de Zn^{2+} (raio iônico $0,77 \text{ \AA}$) por íons de Eu^{3+} (raio iônico $0,98 \text{ \AA}$).

Tabela 4.2.1 - Parâmetros de rede a e c , volumes das células unitárias (V) e diâmetro médio (L) das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

$\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	L (nm)
$x = 0,00$	3,250	5,207	47,64	50
$x = 0,01$	3,251	5,207	47,67	47
$x = 0,02$	3,252	5,206	47,68	31
$x = 0,03$	3,251	5,206	47,66	25

Como mencionado anteriormente, um dos objetivos desta tese é investigar a possível presença de átomos de nitrogênio em nanopartículas sintetizadas pelo método de solução de combustão (SCM). No trabalho de Mapa e Gopinath (2009), ao estudar nanopartículas de ZnO dopados com N, foi mostrado que teores de nitrogênio maiores que 5% produzem modificações mensuráveis nos parâmetros de rede da estrutura wurtzita. No entanto, uma vez que o raio covalente do N (0,75 Å) e do O (0,73 Å) (HERRING et al., 2014) são similares e a diferença de tamanho entre os íons Zn^{2+} e Eu^{3+} é mais substancial, a detecção indireta do nitrogênio por variações nos parâmetros de rede obtidos por DRX não é fácil para baixos teores de nitrogênio. Dessa forma, considerando que os parâmetros de rede obtidos por DRX para as nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ são próximos aos valores esperados para o ZnO *bulk* (ÖZGÜR et al., 2005) não foi possível verificar, por difração de raios-X, a presença de nitrogênio nas amostras $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ aqui estudadas.

Por meio do método de Rietveld, o qual emprega a equação de Scherrer $\left(L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \right)$

, calculou-se o diâmetro das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Esses resultados são mostrados na última coluna da Tab. 4.2.1 Como pode ser observado, o valor estimado de L é reduzido à medida do intervalo do teor de Eu aqui estudado. Esse decréscimo pode estar relacionado com o acúmulo de átomos de európio na borda dos grãos durante a síntese, o qual inibe o crescimento das partículas, como já reportado na literatura (ZHAO et al., 2006).

A Figura 4.2.3 mostra os espectros Raman das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ produzidas pelo método da solução de combustão. De acordo com a teoria de grupos, a estrutura wurtzita ZnO pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 , com duas fórmulas unitárias por célula primitiva. Então, no centro da zona de Brillouin (Γ) os seguintes fônons são previstos (ARGUELLO et al., 1969): $\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$, onde A_1 e E_1 representam ramos polares, os quais se

dividem em componentes LO e TO (ARGUELLO et al., 1969). Os dois ramos E_2 são não-polares, com o modo de menor frequência E_2^{low} associado às vibrações da sub-rede pesada do Zn e o modo de alta frequência E_2^{high} proveniente das vibrações do oxigênio. Os ramos A_1 e E_1 são ambos ativos via Raman e infravermelho enquanto que os dois modos vibracionais E_2 são ativos somente via espectroscopia Raman. Os modos B_1 são inativos e por isso são denominados “*silente modes*” (ARGUELLO et al., 1969).

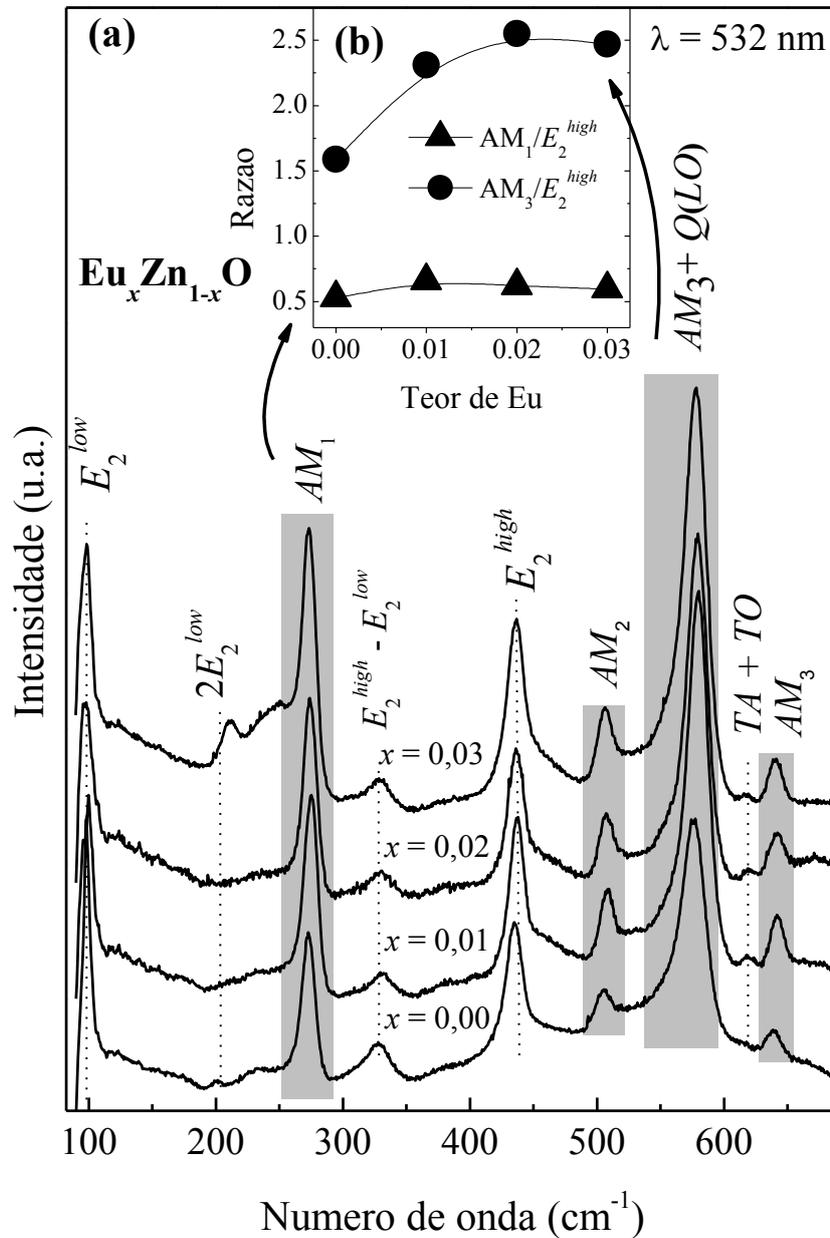


Figura 4.2.3 - Espectros Raman de nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Os modos Raman marcado em cinza são modos Raman adicionais (AM).

Na Figura 4.2.3, os modos E_2^{low} e E_2^{high} podem ser facilmente identificados em ~ 100 e ~ 438 cm^{-1} , respectivamente. Este resultado indica que as nanopartículas produzidas pelo método da solução de combustão (SCM) apresentam boa qualidade cristalina. Traços dos modos $A_1(TO)$ e $E_1(TO)$ podem ser observados em ~ 380 e 408 cm^{-1} , respectivamente. Os espectros da Figura 4.2.3 também mostram três modos vibracionais de segunda ordem: o pico em ~ 330 cm^{-1} é atribuído ao modo $E_2^{high}-E_2^{low}$, enquanto os pequenos picos em torno de ~ 201 cm^{-1} e ~ 618 cm^{-1} são associados, respectivamente, aos fônons $2E_2^{low}$ e $TA+TO$ (MANJÓN et al., 2002; CUSCÓ et al., 2007). Devido a orientação aleatória das nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, espera-se detectar um modo vibracional em ~ 580 cm^{-1} , o qual é associado a um modo quasi- $LO(Q(LO))$. No entanto, a banda observada nesta posição não pode ser associada somente a um modo $Q(LO)$. Devido a sua intensidade incomum, superior às intensidades dos modos E_2 , o modo verificado em ~ 580 cm^{-1} (MAPA; GOPINATH, 2009; KASCHNER et al., 2002) é melhor descrito como uma sobreposição de um modo $Q(LO)$ com um modo adicional, como será justificado na seção 4.2.3.

Além dos fônons Raman referentes à estrutura ZnO wurtzita, os espectros apresentados na Figura 4.2.3 mostram modos adicionais (*Additional Modes – AMs*), localizados em ~ 275 , ~ 509 e ~ 642 cm^{-1} . Além disso, a estrutura em ~ 580 cm^{-1} , como foi afirmado anteriormente, também pode ser atribuída à sobreposição de um $Q(LO)$ com um modo adicional. Dessa forma, os modos Raman em ~ 275 , ~ 509 , ~ 580 e ~ 642 cm^{-1} foram rotulados, respectivamente, como AM_1 , AM_2 , AM_3 e AM_4 . Nota-se que os modos AM_1 e AM_3 apresentam intensidades similares aos fônons E_2 e possuem intensidades de $\sim 2-3$ vezes maiores que as observadas para os modos AM_2 e AM_4 . Além disso, verifica-se que os quatro modos apresentam intensidades similares para todos os espectros Raman mostrados na Fig. 4.2.3, com um leve incremento da intensidade desses modos (em relação ao modo E_2^{high}) à medida que o teor nominal de Eu aumenta (veja a inserção (b) na Fig. 4.2.3). No entanto, como o espectro das NPs de ZnO também apresenta *AMs*, não se pode atribuir estas estruturas a assinatura das fases $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ou Eu_2O_3 .

Modos Raman com frequências e intensidades relativas muito similares aos aqui observados têm sido relatados por muitos autores (MAPA; GOPINATH, 2009; EISERMANN et al., 2009; ZHU et al., 2013; KASCHNER et al., 2002; BUNDESMANN et al., 2003; TZOLOV et al., 2000; TZOLOV et al., 2001; CHOOPUN et al., 2008; MARZOUKI et al., 2010; FRIEDRICH et al., 2009) em amostras de ZnO sintetizadas por diferentes métodos e com diferentes dopagens. Esses modos Raman são particularmente comuns em amostras de

óxido de zinco dopadas com nitrogênio (MAPA; GOPINATH; 2009; EISERMANN et al., 2009; ZHU et al., 2010; KASCHNER et al., 2002; FRIEDRICH et al., 2009). No entanto, eles também têm sido reportados em amostras dopadas com outros elementos (Fe, Sb, Al e Ga) (BUNDESMANN et al., 2003; TZOLOV et al., 2000; TZOLOV et al., 2001; CHOOPUN et al., 2008).

4.2.2. Propriedades Estruturais e Vibracionais de NPs de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,00, 0,01$ e $0,02$)

A Figura 4.2.4 (a) mostra os padrões de difração de raios-X das nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ para $x = 0,00, 0,01$ e $0,02$. As reflexões mais intensas observadas estão de acordo com o esperado para o óxido de zinco estrutura wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$). No entanto, observando a inserção no canto superior da Fig. 4.2.4, é possível notar a existência de dois picos pouco intensos em $2\theta \sim 28,5^\circ$ e $29,1^\circ$, bem como ombros nas reflexões (100) do ZnO ($2\theta \sim 30,5^\circ$ e $32,5^\circ$). As reflexões marcadas com os retângulos (cinza) são oriundas da radiação K_β ($\lambda \approx 0,139$ nm) da fonte de Cu. A reflexão em $2\theta \sim 29,1^\circ$ é atribuída a uma fase extra relacionada com o hólmio, uma vez que a intensidade deste pico é crescente para teores crescentes de Ho. Além do pico em $\sim 29,1^\circ$ verificam-se outras reflexões (não mostradas) em $2\theta \approx 21^\circ, 48^\circ$ e 58° . Essas reflexões adicionais são bem indexadas com Ho_2O_3 (grupo espacial $Ia-3$). No entanto, assim como reportado nesta tese para os outros conjuntos de amostras, o padrão de DRX das NPs de ZnO ($x = 0,00$) deste conjunto não mostra qualquer evidência de fases cristalográficas adicionais.

A Figura 4.2.4 (b) mostra uma ampliação do pico de difração (100) para as três amostras em estudo. Como pode ser claramente observado, a largura do pico aumenta à medida que o teor de Ho aumenta nas nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, evidenciando assim um decréscimo do tamanho (L) das partículas com o aumento do teor de Ho. Para estimar o diâmetro das nanopartículas, bem como os valores dos parâmetros de rede a e c , aplicou-se o método de Rietveld para estudar os dados de DRX obtidos. A Figura 4.2.4 (c) exibe o ajuste da amostra com $x = 0,01$. A Tabela 4.2.2 mostra os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária (V), bem como os tamanhos (L) das nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Como pode ser observado, os parâmetros de rede crescem à medida que o teor de x de Ho aumenta, o que resulta no aumento do volume da célula unitária. Este incremento indica que os íons Ho efetivamente são incorporados na matriz wurtzita, uma vez que o raio iônico do Ho ($\sim 1,02$ Å) é superior ao do Zn ($\sim 0,77$ Å) (SINGH et al., 2011). O decréscimo do tamanho (L) das

nanopartículas com o teor de hólmio também pode estar relacionado com o acúmulo de Ho na superfície das nanopartículas durante a síntese, o qual pode inibir o crescimento dos nanocristais.

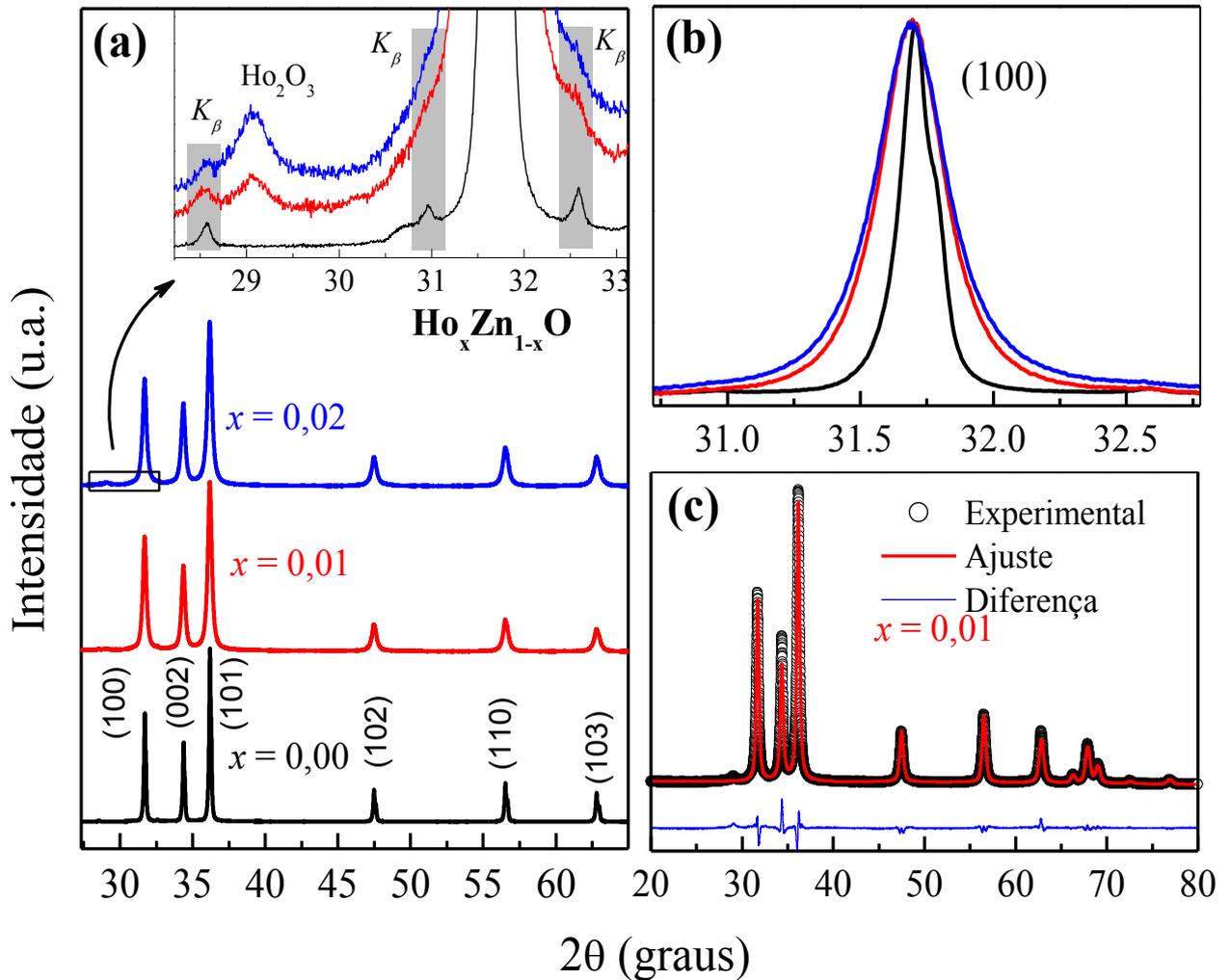


Figura 4.2.4 - (a) Padrões de DRX de nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,00$, $0,01$ e $0,02$. A inserção no canto superior do painel (a) mostra uma ampliação da região $\sim 27^\circ$ - 33° , onde é possível observar um pico pouco intenso em $\sim 29,1^\circ$ associado ao óxido de hólmio. (b) Ampliação das reflexões (100) das três amostras. (c) Refinamento Rietveld da amostra $x = 0,01$. Nesta inserção, os círculos representam os dados experimentais, a linha vermelha mostra o melhor ajuste e a linha azul na parte inferior da figura é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

Tabela 4.2.2 - Parâmetros de rede (a e c), volume da célula unitária (V) e diâmetro médio (L) das nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

$\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	L (nm)
--------------------------------------	---------	---------	-----------------------	----------

$x = 0,00$	3,251	5,206	47,65	79
$x = 0,01$	3,254	5,208	47,76	27
$x = 0,02$	3,254	5,209	47,76	21

A Figura 4.2.5 (a) mostra os espectros Raman das nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ para $x = 0,00, 0,01$ e $0,02$. Da mesma forma que foi observado para as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, verifica-se a existência dos dois modos mais intensos para a estrutura wurtzita, E_2^{low} e E_2^{high} , traços dos modos $A_1(TO)$ e $E_1(LO)$, bem como modos de segunda ordem $2E_2^{low}$ e $E_2^{high} - E_2^{low}$. Não se observou nenhuma evidência da presença de fases cristalográficas extras apesar dos experimentos de difração de raios-X mostrarem reflexões provenientes da fase Ho_2O_3 para as amostras $x = 0,01$ e $0,02$.

Na inserção (b) da Figura 4.2.5 são mostradas ampliações do pico E_2^{high} para as amostras $x = 0,01$ e $0,02$. Verifica-se nesta inserção a existência de um *redshift* e um alargamento do pico Raman em relação à amostra $x = 0,00$. Explicações para estes fenômenos não são triviais visto que muitos mecanismos, tais como efeito de liga (variação da massa e das forças de ligações entre os átomos), variação nos parâmetros de rede devido à introdução de átomos estranhos à rede cristalina e efeito da quebra das regras de seleção devido à diminuição da ordem de longo alcance, podem levar este comportamento. No entanto, o deslocamento e o alargamento do modo E_2^{high} tais como mostrado na Fig. 4.2.5 são consistentes com o modelo de confinamento de fônons (*phonon confinement model – PCM*), desenvolvido por Richter et al. (1981) e Campbell e Fauchet (1986). Em cristais ideais, devido à conservação de momentum, somente fônons no centro da zona de Brillouin ($q = 0$) podem ser observados por espalhamento Raman. Em um sólido, os fônons podem ser confinados espacialmente devido às flutuações de potencial causadas por desordem cristalina, o que gera uma relaxação da regra de seleção $q = 0$ no espalhamento Raman. Essa restrição espacial do comprimento de correlação (tamanho médio da região homogênea no material) do fônon irá acarretar uma ampliação, uma assimetria da forma de linha e um deslocamento do modo Raman. Assim, o alargamento e o *redshift* observados são consistentes com a diminuição do comprimento de correlação dos fônons no material, ocasionada devido à introdução de Ho na estrutura wurtzita. Essa introdução deve acarretar, entre outros efeitos, o aumento do teor de defeitos pontuais (vacâncias, interstícios, etc.), bem como distúrbios de ordem de longo alcance (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010).

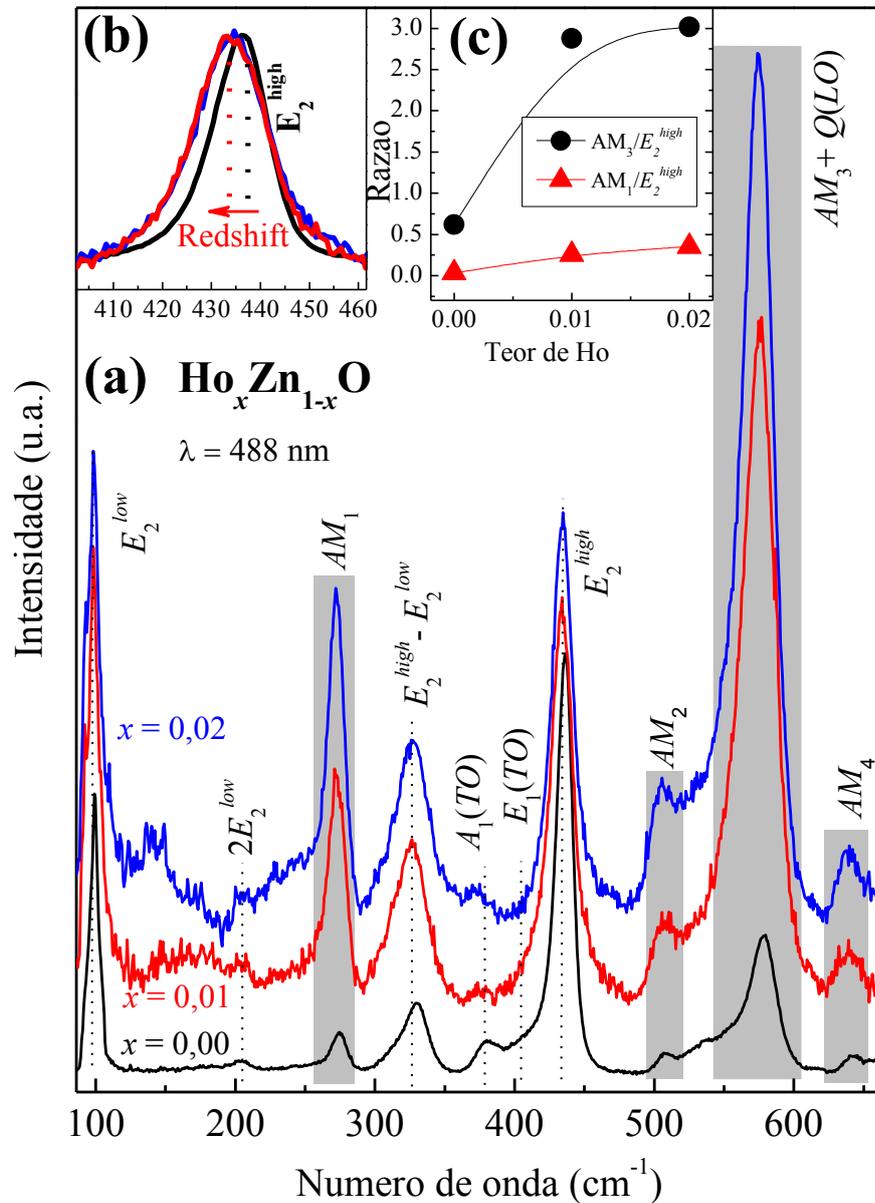


Figura 4.2.5 - (a) Espectros Raman de nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Modos Raman mostrados em preto são referentes ao ZnO (estrutura wurtzita). Modos marcados em vermelhos são modos Raman adicionais (*Additional Modes AM*). (b) Ampliação da região em torno do modo E_2^{high} mostrando um *redshift* deste modo Raman com o aumento do teor nominal de Ho nas nanopartículas de $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. (c) Razão entre as intensidades dos modos Raman AM_3 e E_2^{high} (círculos) e AM_1/E_2^{high} (triângulos).

Além dos modos Raman esperados para a estrutura wurtzita hexagonal, também foram identificados modos adicionais (*AMs*), marcados com retângulos cinzas na Fig. 4.2.5, em

~ 275 , ~ 510 , ~ 580 e ~ 642 cm^{-1} . Estes modos vibracionais apresentaram intensidades e posições similares aos verificados nos espectros das amostras de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Além do mais, como também foram observados nas medidas Raman das NPs ZnO deste conjunto de amostras, conclui-se que estes *AMs* também não são provenientes da fase cristalográfica contaminante: Ho_2O_3 . Destaca-se da mesma forma que a intensidade dos *AMs* aumenta com o teor de hólmio no intervalo estudado (Figura 4.2.5 (c)), assim como ocorreu para o conjunto de amostras com os átomos de Eu como substituintes.

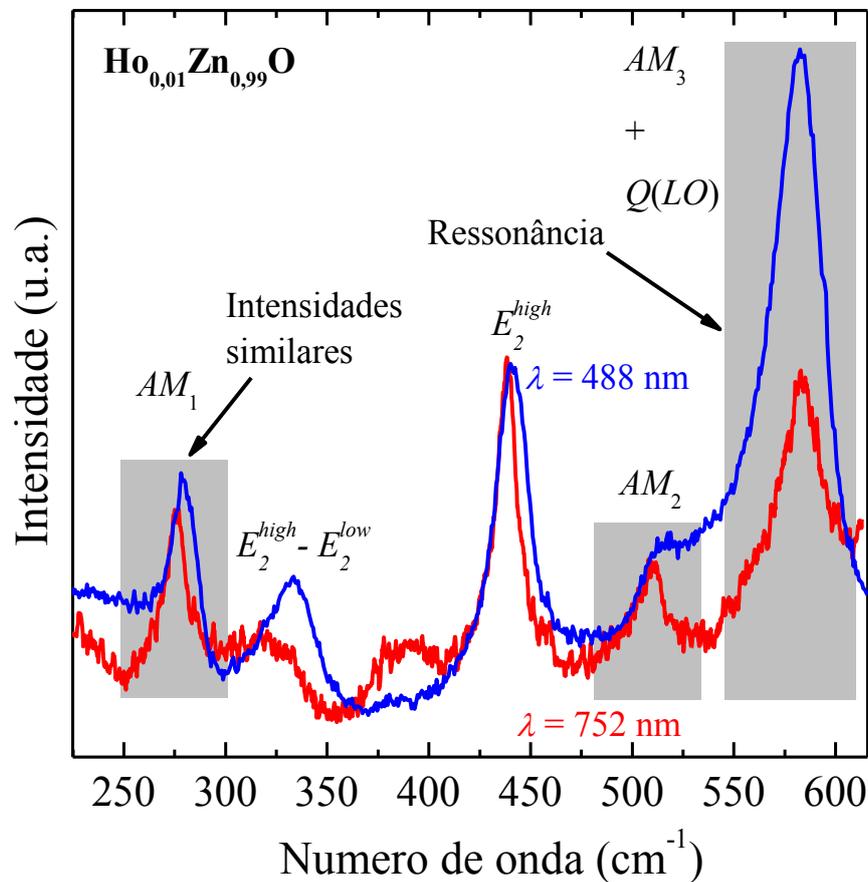


Figura 4.2.6 - Espectros Raman para a amostra $\text{Ho}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ excitados com comprimentos de onda de 488 nm (azul) e 752 nm (vermelho).

A Figura 4.2.6 mostra espectros Raman de NPs de $\text{Ho}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ excitados com $\lambda = 488$ nm e $\lambda = 752$ nm, normalizados em relação ao modo E_2^{high} . É possível observar que em ambos os espectros o modo Raman em ~ 275 cm^{-1} apresentam intensidades similares para

as duas energias de excitação, porém, verifica-se uma diferença substancial de intensidade para o modo vibracional em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$, o qual apresenta-se mais intenso para excitação com maior energia ($\lambda = 488 \text{ nm}$). Esse comportamento sugere a presença de espalhamento Raman ressonante, o qual ocorre quando a energia de excitação é próxima a energia de excitação óptica do *band gap* do semiconductor. Neste caso, os estados virtuais que participam no processo de espalhamento são substituídos por estados eletrônicos reais. Isto leva a um aumento da secção de choque dos fônons, os quais se acoplam com os elétrons. Este fenômeno é conhecido como interação de Fröhlich. No ZnO, este fenômeno pode ser observado para fônons *LO*. A observação de ressonância no óxido de zinco está relacionada com a formação de *excitons* ligados, os quais surgem devido à presença de impurezas (STROSCIO; DUTTA, 2004). Uma vez presente, os *excitons* dão origem à formação de estados eletrônicos intermediários no *band gap*, os quais levam ao espalhamento Raman ressonante. Devido a não conservação do momento, as regras de seleção Raman são relaxadas e um aumento de intensidade do modo *LO* deve ocorrer (FRIEDRICH et al., 2007). Resultados similares são observados para as outras amostras estudadas nesta tese.

Apesar da evidência de ressonância, a intensidade do pico Raman observada para a excitação com 752 nm é substancialmente maior que a esperada para uma banda resultante somente de um modo *Q(LO)* (MAPA; GOPINATH, 2009; KASCHNER et al., 2002). Este resultado indica que o pico em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ deve ser uma sobreposição de um modo *LO* ressonante (*Q(LO)*) e um modo adicional associado à presença de impurezas de N, como será discutido na próxima seção.

4.2.3. Investigação dos modos Raman adicionais em NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$

Com o objetivo de acessar mais informações a respeito dos modos Raman adicionais (*AMs*), nanopartículas de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ foram recozidas em atmosfera de ar em diferentes temperaturas (700, 800, 900 ou 1000 °C). Adicionalmente, as amostras de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, como crescidas, foram recozidas a 800 °C em fluxos de gás He e N_2 . O efeito destes tratamentos térmicos nas propriedades estruturais e vibracionais das NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ serão analisados a seguir (CASTRO et al., 2017b).

A Figura 4.2.7 mostra os espectros Raman das amostras de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, como crescidas e tratadas termicamente em atmosfera de ar em diferentes temperaturas ($T = 700, 800, 900$ e 1000 °C). Como é possível observar, o tratamento térmico promove mudanças substanciais nos espectros Raman das nanopartículas de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$. Dentre estas

mudanças, o aspecto mais marcante é a redução ou mesmo o desaparecimento dos modos adicionais (*AMs*). Para as NPs de ZnO, os *AMs* não são mais observados nas amostras tratadas termicamente em temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, enquanto que para as NPs de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, os modos adicionais não são mais detectados nas amostras recozidas a temperaturas 900 °C e 1000 °C. Estas observações, juntamente com o fato de que os *AMs* Raman são mais intensos para as NPs de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, como crescidas, mostram que a dopagem com Eu (bem como com Ho) afeta a intensidade dos modos adicionais. Outras observações importantes são: (i) os modos *AMs* Raman aparecem e desaparecem em conjunto, isto é, eles parecem possuir origem comum (ZHANG et al., 2015) e (ii) o tratamento térmico leva a um decréscimo da largura de linha do modo Raman E_2^{high} , para as nanopartículas de ZnO, o que sugere uma melhora da qualidade cristalina à medida que a temperatura de recozimento aumenta. Mais detalhes a respeito do comportamento dos modos Raman das amostras antes e após tratamento térmico podem ser vistos na Tabela 4.2.3.

A Figura 4.2.7 mostra que após o processo de recozimento, o modo adicional em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ (AM_3) tem um comportamento diferente dos demais; enquanto os outros três *AMs* desaparecem completamente após o tratamento térmico a 900 °C, um pico ainda permanece em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$. Este pico não revelou qualquer alteração de intensidade com o aumento da temperatura de 900 para 1000 °C. Além disso, situa-se na frequência esperada do modo $Q(LO)$ e possui intensidade relativa consistente com um fônon desta natureza em nanocristalitos de ZnO (BERGMAN et al., 2005). Portanto, para NPs de ZnO tratadas termicamente a 800 °C, 900 °C e 1000 °C, atribui-se o pico Raman remanescente em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ ao modo $Q(LO)$. Dessa forma, nas amostras sem tratamento térmico (considerando os três conjuntos de amostras): $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, conclui-se que o pico em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ é composto pela soma dos modos AM_3 e $Q(LO)$.

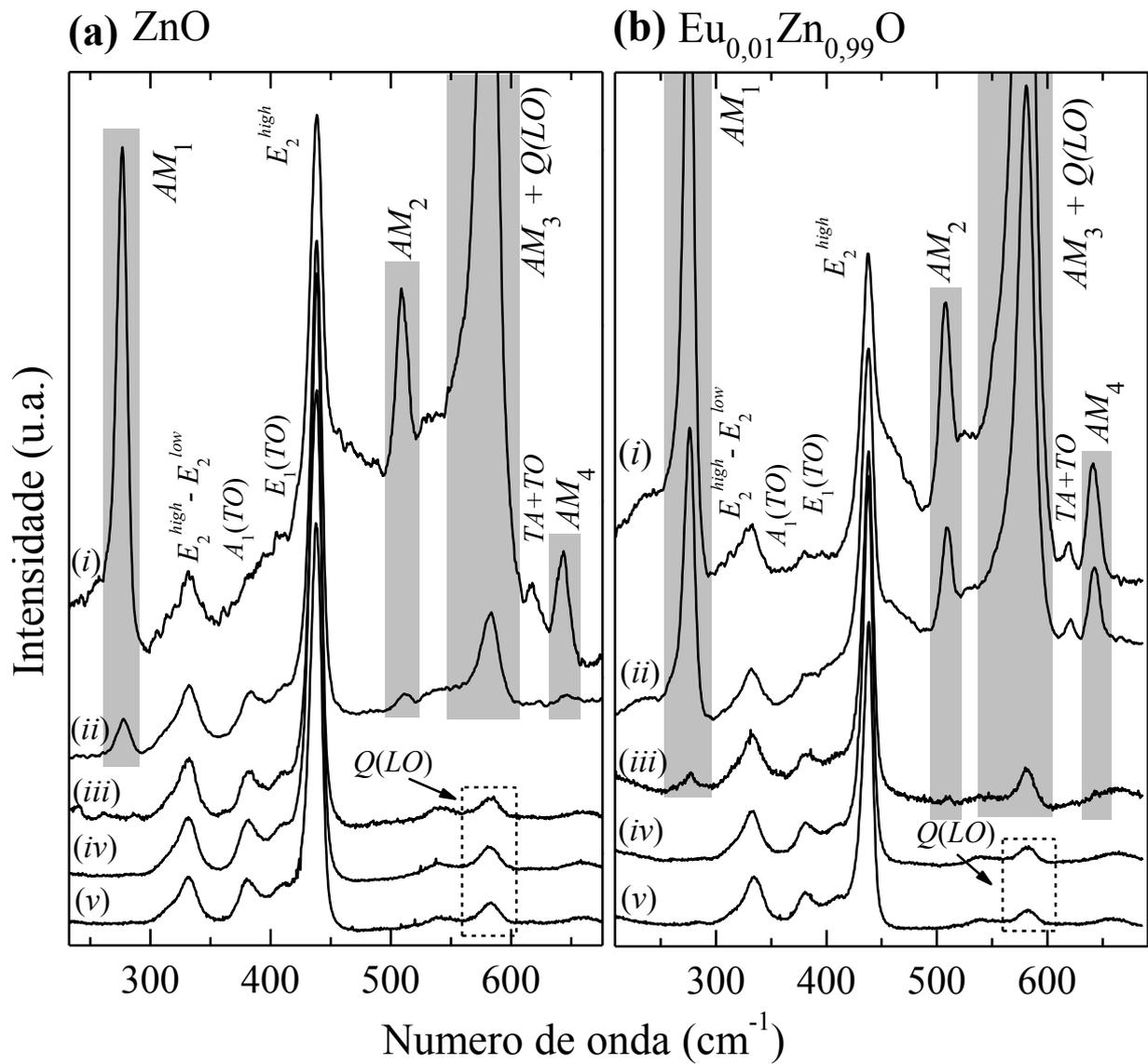


Figura 4.2.7 - Espectros Raman de NPs de (a) ZnO e (b) $\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$ NPs recozidas em atmosfera de ar em diferentes temperaturas. Em (i) são mostrados os espectros Raman das amostras como crescidas e em (ii), (iii), (iv) e (v) os espectros Raman das amostras recozidas a 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, respectivamente. Os rótulos AM_1 , AM_2 , AM_3 , AM_4 e $Q(\text{LO})$ mostram a posição dos modos Raman adicionais e do modo Raman *quasi-LO*.

Tabela 4.2.3 -Modos Raman de NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ como crescidas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas e sob diferentes condições.

Modos Raman	Como Crescida	ZnO					
		Temperatura de recozimento (°C)					
		700 Ar	800 Ar	900 Ar	1000 Ar	800 N ₂	800 He
E_2^{low}	100	99,5	99,7	100,1	99,3	99,8	99,1
$2E_2^{low}$	-	204,5	198,5	204,5	203,9	201,4	204,4
AM_1	276,7	277,3	-	-	-	275,8	276,6
$E_2^{high} - E_2^{low}$	332,8	332,2	331,6	331,6	331,6	330,5	331,6
$A_1(TO)$	383,0	382,6	381,4	380,1	380,1	382,7	381,6
$E_1(TO)$	411,6	411,7	409,3	409,3	411,6	409,7	409,6
E_2^{high}	438,3	437,7	437,8	437,7	437,5	437,7	438,0
AM_2	509,1	510,2	-	-	-	508,2	510,3
$AM_3 + Q(LO)$	580,5	582,8	-	-	-	580,7	582,6
$Q(LO)$	-	-	582,8	582,9	582,8	-	-
$TA + TO$	617,6	621,0	-	-	-	-	621,3
AM_4	643,8	646,0	-	-	-	641,9	644,7

	Como Crescida	$\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$					
		Temperatura de recozimento (°C)					
		700 Ar	800 Ar	900 Ar	1000 Ar	800 N ₂	800 He
E_2^{low}	99,5	99,7	100,2	99,3	100,0	99,5	99,5
$2E_2^{low}$	-	-	-	-	-	205,1	206,2
AM_1	275,4	276,1	277,2	-	-	275,6	276,8
$E_2^{high} - E_2^{low}$	332,4	332,4	332,4	332,4	334,2	331,7	332,8
$A_1(TO)$	381,0	382,0	382,0	381,1	381,1	381,5	382,7
$E_1(TO)$	-	-	407,4	408,9	407,4	408,4	407,7
E_2^{high}	437,7	438,1	438,1	437,9	438,1	437,0	438,5
AM_2	507,5	509,6	509,8	-	-	509,0	511,0
$AM_3 + Q(LO)$	579,7	581,0	581,7	-	-	580,5	582,2
$Q(LO)$	-	-	-	581,0	581,0	-	-
$TA + TO$	619,0	620,8	-	-	-	620,9	623,5
AM_4	641,5	642,4	644,0	-	-	642,3	644,2

Embora o nitrogênio não tenha sido detectado diretamente nas amostras, nem por DRX e nem por EDS, a própria cor das amostras indica a presença de N. Na Figura 4.2.8 são mostradas as mudanças de coloração das amostras devido aos diferentes tipos de tratamento térmico, bem como os espectros Raman das amostras de NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ recozidas a 800 °C em ar, em fluxo de N_2 e em fluxo de He. Como pode ser observado na Fig. 4.2.8(a), as amostras de ZnO como crescidas apresentam cor levemente rosa (salmão). A mesma coloração é verificada nas amostras $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,01, 0,02$ e $0,03$) e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,01$ e $0,02$). Para o conjunto de amostras $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, esta cor não se manifesta claramente nas amostras com maior teor de Co devido à presença do Co_3O_4 , o qual possui tonalidade preto/azulado. É bem conhecido que amostras de ZnO dopadas com nitrogênio apresentam coloração salmão, porém, o ZnO puro é incolor (HERRING et al., 2014). Esta é uma forte indicação de que os átomos de N estão presentes nas nanopartículas de ZnO produzidas pelo método de solução de combustão (SCM). A Figura 4.2.8(a) mostra que as NPs de ZnO tratadas termicamente a 800 °C em atmosfera de ar se tornam incolores. Por outro lado, nanopartículas recozidas a 800 °C em fluxo de N_2 permanecem com a cor salmão, indicando a presença de nitrogênio remanescente. A mesma tendência em relação à mudança de cor foi verificada para as amostras $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$. Além disso, é importante mencionar que tanto o recozimento a 800 °C em fluxo de N_2 quanto em fluxo de He produzem amostras com o mesmo aspecto.

A presença de impurezas de nitrogênio nas amostras de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ como crescidas poderia explicar qualitativamente o *redshift* do modo Raman E_2^{high} à medida que a temperatura de recozimento aumenta para as amostras tratadas em atmosfera de ar (Tabela 4.2.3). O deslocamento Raman do modo E_2^{high} , observado para as NPs de ZnO, provavelmente está relacionado com a substituição de átomos de N por átomos de O durante o processo de recozimento. Como este modo Raman envolve principalmente vibrações da sub-rede do ânion no ZnO e os átomos de oxigênio são mais massivos que os átomos de nitrogênio, a substituição de N por O levaria a um *redshift*, ou seja, um deslocamento para menores frequências. Por outro lado, para as nanopartículas de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, este comportamento não é observado, indicando a competição com outros efeitos, como *strain*, defeitos pontuais ou confinamento de fônons (SINGH et al., 2013).

Nota-se das Figuras 4.2.8(b) e (c) que os modos adicionais *AMs* estão presentes nos espectros Raman das NPs de ZnO recozidas a 800 °C em fluxos de N_2 e He, porém estão ausentes nos espectros das NPs de ZnO tratadas termicamente em atmosfera de ar na mesma temperatura (800 °C). Além do mais, para as NPs de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, os *AMs* apacerem mais

intensos quando tratadas termicamente em fluxo de N_2 e He do que quando recozidas em atmosfera de ar. Esta é uma evidência de que o oxigênio possui um importante papel neste processo, uma vez que o O_2 está presente no recozimento em atmosfera de ar e ausente quando recozidas em fluxos de N_2 e He. Em adição, como os tratamentos térmicos em fluxos de N_2 e He produzem resultados similares, pode-se descartar a possibilidade de átomos de N ou espécies N_2 terem sido introduzidos nas NPs durante o tratamento térmico.

Para confirmar a impossibilidade de pós-dopagem com N durante o recozimento em N_2 , amostras de $Eu_{0,01}Zn_{0,99}O$ previamente tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar foram submetidas novamente a tratamento térmico ($800\text{ }^\circ\text{C}$) em fluxo de gás N_2 . A Figura 4.2.9 mostra os resultados. Como é possível observar, o espectro Raman das NPs de $Eu_{0,01}Zn_{0,99}O$ após o recozimento adicional em fluxo de N_2 (linha vermelha) é extremamente parecido ao espectro da mesma amostra antes do segundo tratamento, sendo que os modos Raman adicionais não foram verificados em nenhuma das curvas. As setas mostram as regiões onde os *AMs* deveriam ser observados caso a pós-dopagem com nitrogênio tivesse ocorrido. Esses resultados descartando a possibilidade da inserção de N ou N_2 via tratamento térmico são importantes porque para se obter $ZnO:N$ tipo-*p* estável, alta concentração de N_O e baixas concentrações de doadores, como $(N_2)_O$ e Zn_i , são necessárias (KLINGSHIRN et al., 2010).

A introdução de nitrogênio na estrutura wurtzita via método da solução de combustão (SCM) foi previamente reportada (MAPA; GOPINATH, 2009; SÖLLRADL et al., 2015) e a fonte mais provável de N é o grupo amino da molécula de ureia. No entanto, como a presença de átomos de nitrogênio nas amostras sintetizadas não foi detectada nem por DRX e nem por EDS, argumenta-se que o teor de N é realmente muito baixo. Como uma tentativa de estimar o teor de nitrogênio nas amostras, usou-se a abordagem descrita por Kaschner et al. (2002), na qual mostrou-se que a intensidade dos modos Raman adicionais, normalizados em relação ao modo E_2^{high} , aumenta linearmente com o teor de N. Outros grupos reportaram os mesmos resultados na literatura (GAO et al., 2010; SOUISSI et al., 2013; CHEN et al., 2015). Utilizando os *AMs* mais intensos (AM_1 e AM_3) e os resultados de Kaschner et al. (2002), estimou-se o teor de N na amostra de $Eu_{0,01}Zn_{0,99}O$ como crescido em aproximadamente $4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Este resultado corresponde a menos de 0,01 % de nitrogênio (concentração molar) e é menor que o teor mínimo de N medido por Söllradl et al. (2015) para amostras ZnO intencionalmente dopadas com N, as quais foram sintetizadas por SCM. Este valor tão reduzido de N é consistente com os resultados de DRX e EDS, nos quais não é possível detectar a presença de nitrogênio.

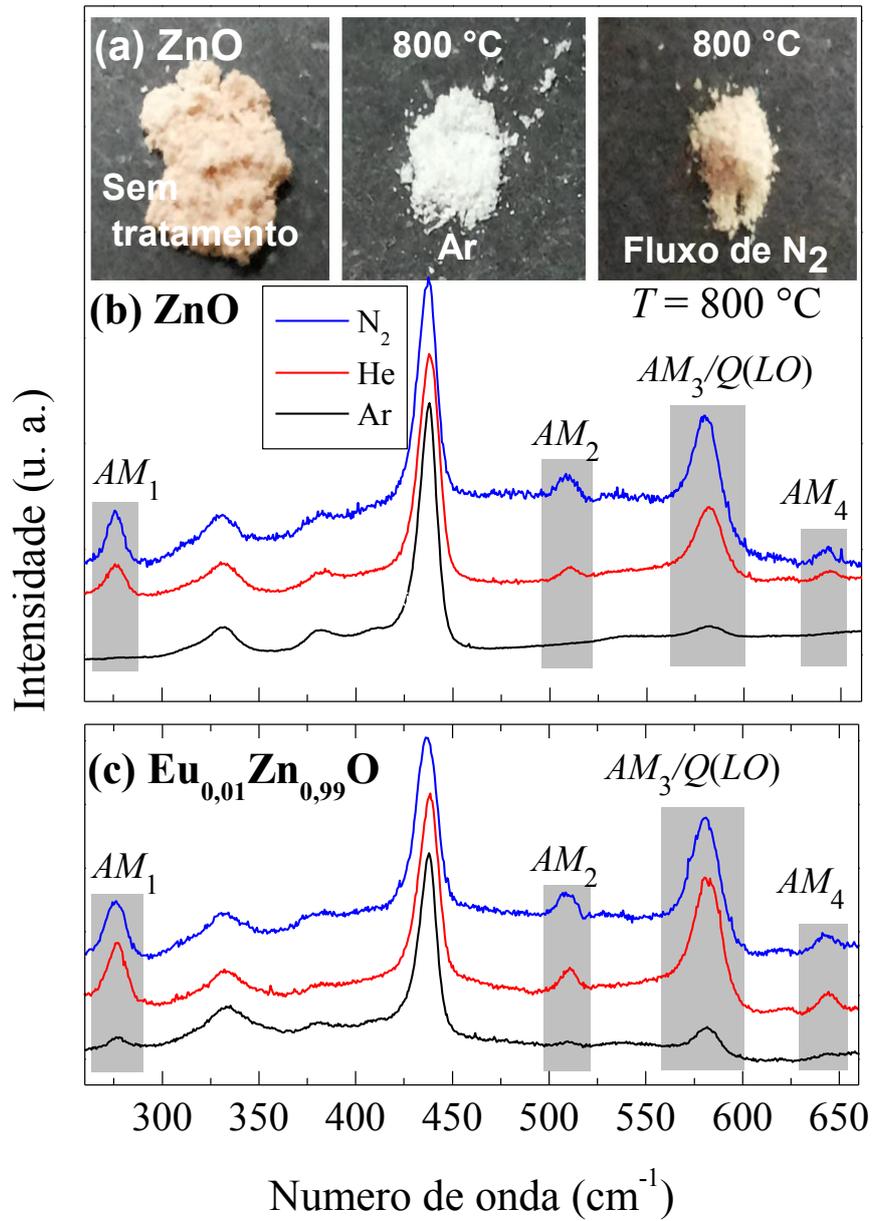


Figura 4.2.8 - (a) Imagens fotográficas das amostras de ZnO mostrando as mudanças de coloração devido ao tratamento térmico (a 800 °C) em atmosfera de ar e em fluxo de N₂. Espectros Raman (b) de NPs de ZnO e (c) Eu_{0.01}Zn_{0.99}O recozidas a 800 °C em atmosfera de ar, em fluxo de N₂ e em fluxo de He.

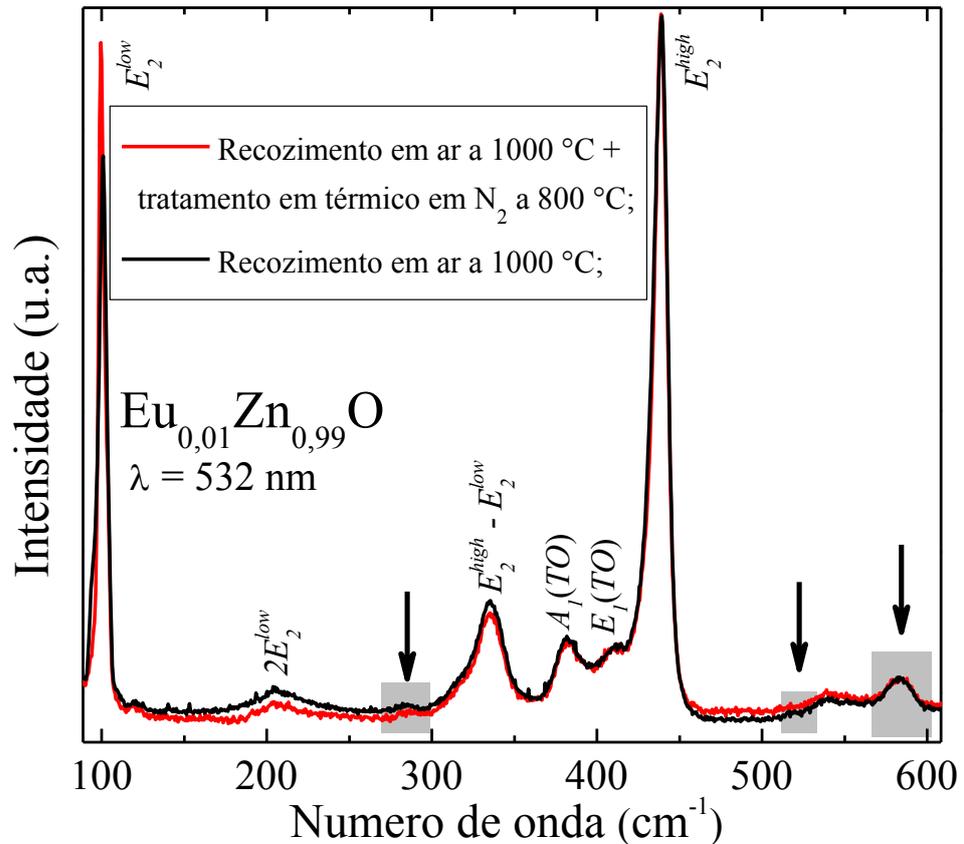


Figura 4.2.9 - Espectros Raman da amostra de $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ normalizados em relação ao modo E_2^{high} . Linha preta é referente à amostra tratada termicamente a 1000 °C em atmosfera de ar. Linha vermelha se refere à mesma amostra após tratamento térmico a 800 °C em fluxo de N_2 .

Analizando as possíveis origens para os modos Raman *AMs* com base nos resultados experimentais aqui apresentados. A explicação mais recorrente para a origem desses modos vibracionais é que eles representam modos locais vibracionais (*Local Vibrational Modes-LVM*) do nitrogênio em ZnO (veja Tab. 2.1.2). No entanto, esta abordagem tem sido criticada, uma vez que LVMs do nitrogênio substituindo o oxigênio (N_O) no ZnO deveriam ter frequências maiores que os modos ópticos do ZnO puro (BARKER; SIEVERS, 1975), os quais são visíveis em frequências no intervalo de 100-590 cm^{-1} (CUSCÓ et al., 2007). Além do mais, Artús et al. (2007) demonstrou por meio de experimentos com monocristais de ZnO que os modos vibracionais em ~ 275 e ~ 510 cm^{-1} são insensíveis a implantação de isótopos de N (^{14}N e ^{15}N). Este resultado é uma forte evidência de que os modos Raman adicionais não são devidos aos modos locais vibracionais envolvendo o nitrogênio. Em recentes estudos relacionados com ZnO dopado com N (FRIEDRICH et al., 2009; ZHANG et al., 2015;

WANG et al., 2013; HU et al., 2010; TANG et al., 2015; WU et al., 2012) tem sido afirmado que o modo vibracional em $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$ se origina de defeitos de zinco intersticial (Zn_i) e/ou seus complexos. Porém, uma explicação satisfatória para todos os *AMs* baseada nesta concepção ainda não foi elaborada. Além do mais, incertezas a respeito desta abordagem surgem uma vez que, como foi mostrado neste trabalho e também em outros (ZHANG et al., 2015; CHEN et al., 2015; WU et al., 2012), os modos Raman adicionais aparecem e desaparecem de forma conjunta, o que sugere fortemente que estes fônons devem possuir uma origem comum. Em particular, o pico Raman em $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ tem sido atribuído a vibrações de complexos de zinco intersticial e oxigênio intersticial ($\text{Zn}_i - \text{O}_i$) (FRIEDRICH et al., 2009; WANG et al., 2013; HU et al., 2010). No entanto, os resultados referentes aos diferentes tipos de tratamento térmico mostrados na Figura 4.2.8 indicam que o modo Raman em $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ (AM_2) não deve estar relacionado com vibrações de $\text{Zn}_i - \text{O}_i$. É bem conhecido que o recozimento de ZnO em fluxo de gás inerte (N_2 e He, por exemplo) em altas temperaturas produz vacâncias de oxigênio, as quais podem ser reduzidas através de tratamento térmico em fluxo de O_2 (KIM et al., 2005). Portanto, o recozimento do ZnO em fluxo de N_2 e He deveria levar a um decréscimo de espécies O_i maior do que no tratamento térmico em atmosfera de ar e, conseqüentemente, a intensidade do modo Raman AM_2 ($\sim 510 \text{ cm}^{-1}$) deveria se reduzir mais quando as NPs são tratadas em atmosfera inerte (N_2 e He). No entanto, observa-se um comportamento oposto: verifica-se uma menor redução da intensidade do modo vibracional AM_2 para as amostras tratadas termicamente em fluxo de N_2 e He do que quando tratadas em atmosfera de ar. Além disso, as vacâncias de oxigênio (V_{O}) criadas durante os tratamentos em fluxo de N_2 e He deveriam ser compensadas pelos O_i , o que em comparação com os outros *AMs* deveria levar a um maior decréscimo da intensidade do modo vibracional em $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$. Porém, os resultados mostram que as intensidades dos quatro modos Raman adicionais decrescem de forma conjunta e, portanto, não corrobora a teoria que relaciona os *AMs* com a formação dos complexos de Zn.

Alguns autores relacionam o pico Raman em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ somente como a manifestação de fônons *LO* (FRIEDRICH et al., 2007) intensificados devido à interações extrínsecas de Fröhlich associadas com impurezas ou defeitos. Apesar dos resultados mostrados na Figura 4.2.6 demonstrarem a existência de ressonância em relação ao modo Raman em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ para as NPs de $\text{Ho}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ excitadas com diferentes comprimentos de onda ($\lambda = 488 \text{ nm}$ e 752 nm), os resultados associados com os diferentes tipos de tratamento térmico mostram que este pico deve estar associado com a sobreposição de fônons de diferente origens. Os resultados presentes neste trabalho são melhor explicados por modos

silent B_1 ativados por desordem, bem como por seus fônons de segunda ordem (MANJÓN et al., 2005; SINGH et al., 2013; ESCOBEDO-MORALES; PAL, 2011). De acordo com Manjón et al.(2005), os *AMs* são associados ao espalhamento Raman ativado por impurezas (*disorder-activated Raman scattering – DARS*) induzidos por quebra da simetria de translação da rede cristalina causada por defeitos e impurezas. Dentro desta explicação ebaseando-se nas frequências calculadas para estes fônons no centro da zona de Brillouin, os modos AM_1 , AM_2 , AM_3 e AM_4 podem ser, respectivamente, descritos como os modos B_1^{low} , $2B_1^{low}$, B_1^{high} e $B_1^{high} + TA$. A relação de dispersão de fônons no ZnO foi calculada (MANJÓN et al., 2005; SERRANO et al., 2004) e medida por espalhamento inelástico de nêutrons (SERRANO et al., 2010), de forma que os resultados mostram que os modos B_1^{low} e B_1^{high} possuem frequências próximas aos modos AM_1 e AM_3 , respectivamente. Seguindo esta associação, os modos AM_1 e AM_3 envolvem um phonon, enquanto que os AM_2 e AM_4 envolvem dois fônons cada. Então, é esperado que as intensidades dos modos AM_1 e AM_3 sejam maiores que as dos modos AM_2 e AM_4 , o que é experimentalmente observado ao longo desta tese. Além do mais, esta descrição é consistente com o decréscimo e o desaparecimento dos *AMs* por meio de tratamentos térmicos.

No entanto, os resultados referente aos tratamentos em atmosfera de ar, N_2 e He mostram que o nitrogênio deve ter um papel importante neste processo. A seletividade observada na ativação dos modos B_1 pelos átomos de nitrogênio deve estar relacionada à diferença nas propriedades eletrônicas do N e do O (SERRANO et al., 2004). O nitrogênio substitucional deve promover uma maior perturbação do potencial periódico da rede em relação a outras impurezas e outros defeitos, o que resulta na seletividade da ativação dos modos Raman B_1 . Neste cenário, a redução de intensidade e o desaparecimento dos *AMs* após o processo de recozimento em atmosfera de ar para temperaturas acima de 700 °C são explicados pela eliminação dos átomos de N das nanopartículas (GAO et al., 2010; SOUSSI et al., 2013). Como o O_2 é mais reativo que N_2 ou He, a presença de oxigênio na superfície das NPs promove a eliminação do N, o que resulta no desaparecimento dos modos adicionais pelo recozimento em atmosfera de ar, o que não ocorre em fluxos de N_2 e He sob a mesma temperatura. Por outro lado, a presença de terras-raras parece influenciar na incorporação de nitrogênio. Usando os dados de Kaschner et al. (2002) e as relações de intensidades entre os *AMs* e o modo E_2^{high} para as amostras $Eu_xZn_{1-x}O$ e $Ho_xZn_{1-x}O$ (inserções 4.2.3 (b) e 4.2.5(c)), é possível mostrar que, em relação às amostras nominalmente puras, a inserção de terras-raras duplica o teor de N na NPs. Além disso, os resultados mostrados na Fig. 4.2.8 sugerem que a presença de Eu faz com a eliminação de N das nanopartículas se torne mais difícil. Assim,

esses dados evidenciam que os íons terras-raras podem aumentar a solubilidade do N na estrutura cristalina do ZnO.

4.2.4. Conclusão parcial sobre os modos adicionais em nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Em síntese, no presente estudo, nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ foram sintetizadas pelo método da solução de combustão e investigadas por MEV, EDS, DRX e espectroscopia Raman. Em adição, NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ foram tratadas termicamente em atmosfera de ar a 700, 800, 900 e 1000 °C e na presença de atmosfera inerte (fluxo de N_2 e He) a 800 °C. As nanopartículas de $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ como crescidas, exibiram uma coloração característica (salmão) de nanopartículas de ZnO dopadas com N. NPs de ZnO e $\text{Eu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ mudaram da cor salmão para incolor após o processo de recozimento. Além do mais, foi observada a presença de modos Raman adicionais (*AMs*) nas nanopartículas de ZnO, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Eu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ e $\text{Ho}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Estes *AMs* são geralmente detectados em amostras de óxido de zinco dopadas com nitrogênio, o que sugere que átomos de N ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), provavelmente originários do grupo amina da ureia, foram incorporados na estrutura wurtzita das NPs sintetizadas por SCM. Os resultados experimentais relacionados com o tratamento térmico indicaram que a presença de terras-raras favorece a solubilidade do nitrogênio nas nanopartículas de ZnO produzidas por SCM. Finalmente devido ao desaparecimento dos *AMs* ser sensível ao fluxo gasoso usado durante o processo de recozimento, é improvável que complexos de $\text{Zn}_i\text{-O}_i$ sejam a origem do modo observado em $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$, diferentemente do que tem sido afirmado recentemente na literatura. Espalhamento Raman ativado por desordem favorecido pelas impurezas de N é possivelmente a origem dos modos Raman adicionais verificados nos nanomateriais estudados nesta tese.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO GERAL

Nesta tese, nanopartículas de $M_xZn_{1-x}O$ ($M = Co, Eu$ e Ho) com $0,000 \leq x \leq 0,100$, sintetizadas pelo método da solução de combustão, foram investigadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, ressonância paramagnética eletrônica, magnetometria e espectroscopias Raman e fotoacústicas. Os dados mostraram a formação de nanopartículas com boa cristalinidade e com estrutura ZnO wurtzita hexagonal (grupo espacial C^4_{6V}). Para as amostras nominalmente puras (ZnO), não se verificou a presença de fases cristalográficas extras. No entanto, fases secundárias ($Co_3O_4, Eu_2O_3, Eu_2O_2CN_2$ ou Ho_2O_3) foram encontradas para as NPs com $x \neq 0,000$ nos conjuntos de amostras aqui estudados. Para as nanopartículas de $Co_xZn_{1-x}O$, dados de susceptibilidade magnética permitiram estimar que aproximadamente 40% dos átomos inicialmente introduzidos na síntese se segregam formando a fase Co_3O_4 . Para esse conjunto de amostras, medidas de magnetização mostraram a existência de ordenamento magnético de longo alcance à temperatura ambiente. Em adição, a dependência do campo coercivo e da susceptibilidade magnética com a temperatura sugeriu que a origem da ordem ferromagnética nas NPs de $Co_xZn_{1-x}O$ se deve a inclusões de pequenas partículas de Co-metálico, as quais, devido ao volume reduzido, não foram detectadas por outras técnicas experimentais utilizadas nesta tese. Estimou-se que menos de 3% do teor de Co está na forma de Co-metálico, com raio de $\sim 4,8$ nm e temperatura de bloqueio de ~ 595 K. Além do mais, a redução da magnetização de saturação ao longo do tempo, para a amostra $Co_{0,100}Zn_{0,900}O$, se mostrou consistente com existência das inclusões de Co-metálico, as quais se oxidam com o envelhecimento. Espectros Raman de todas as amostras como crescidas, incluindo aquelas com $x = 0,000$, exibiram modos vibracionais adicionais (*AMs*) com energias ($\sim 275, \sim 510, \sim 580$ e ~ 642 cm^{-1}) e intensidades similares às encontradas em ZnO dopado com nitrogênio. Em adição, as NPs de $Eu_xZn_{1-x}O$ e $Ho_xZn_{1-x}O$ como crescidas apresentaram coloração característica (salmão) de amostras de N:ZnO. Esta coloração não foi verificada no conjunto de amostras $Co_xZn_{1-x}O$ para maiores teores de Co devido à presença do Co_3O_4 . Esses resultados mostram que átomos de N, provavelmente originários do grupo amina da ureia,

foram incorporados na estrutura wurtzita das NPs sintetizadas por SCM. Uma vez que as medidas de EDS e DRX não mostraram quaisquer evidências da presença de nitrogênio nas amostras, concluiu-se que o teor de N nos nanomateriais é muito pequeno. De fato, por meio de cálculos usando a intensidade relativa dos modos Raman adicionais estimou-se o teor de N em $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para as NPs como crescidas. Ainda, verificou-se que a presença de átomos de európio e hólmio favorece a solubilidade do nitrogênio nas nanopartículas de ZnO produzidas por SCM. Por outro lado, os resultados mostraram que para aplicações em que a introdução de N nas NPs é indesejada, o tratamento térmico em atmosfera de ar a temperaturas suficientemente elevadas é uma forma possível de se eliminar traços desse elemento. Em relação à origem dos modos Raman adicionais, foi possível concluir que complexos de Zn_iO_j não podem originar o modo vibracional observado em $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$, diferentemente do que tem sido afirmado recentemente na literatura. Considerando que os *AMs* mostram um comportamento coletivo em relação ao aparecimento/desaparecimento, bem como intensidades relativas aproximadamente constantes, o espalhamento Raman ativado por desordem favorecido por impurezas de N é possivelmente a origem dos modos Raman adicionais verificados nos nanomateriais estudados nesta tese. Assim, os modos adicionais em ~ 275 , ~ 510 , ~ 580 e $\sim 642 \text{ cm}^{-1}$ foram associados, respectivamente, aos modos Raman *silent* B_1^{low} , $2B_1^{low}$, B_1^{high} e $B_1^{high} + TA$. Finalmente, para além da identificação da origem do ferromagnetismo ou da natureza dos modos Raman adicionais nas amostras de $\text{M}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, esta tese reforça a necessidade de uma abordagem ampla e minuciosa para a completa caracterização das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de semicondutores magnéticos diluídos.

Capítulo 6

6. PERSPECTIVAS PARA NOVOS ESTUDOS

Dentre as perspectivas futuras em relação aos materiais e aos métodos empregados nesta tese, pode-se destacar:

- Estudar as propriedades magnéticas de nanopartículas de óxido de zinco nominalmente puro após tratamento térmico em atmosfera de ar e em fluxo de N_2 e He;
- Investigar a influência de íons de metais de transição (TM) e terras-raras (RE) sobre as propriedades magnéticas de NPs de ZnO e os efeitos advindos de tratamentos térmicos em atmosfera de ar e em fluxo de gases inertes;
- Estudar a influência do teor e da natureza do combustível sobre os modos Raman adicionais (AMs);
- Investigar, por EPR, amostras com teores de Co bem reduzidos, em temperaturas de hélio líquido, para investigar a existência de transições hiperfinas e comprovar a presença de cobalto em diferentes sítios das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGUELLO, C. A.; ROUSSEAU, D. L.; PORTO, S. P. S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. **Physical Review**, v. 181, p. 1351-1363, 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.181.1351>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ARSHAD, M.; AZAM, A.; AHMED, A. S.; MOLLAH, S.; NAQVI, A. H. Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1, n. 509, p. 8378-8381, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.047>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ARTÚS, L.; CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; GONZÁLEZ-DÍAZ, G.; MÁRTIL, I.; JAMÉNEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M. Isotopic study of the nitrogen-related modes in N⁺-implanted ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 18, p. 181911, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2734474>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

ASHCROFT, N.; MERMIN, D. **Solid State Physics**, Orlando: Harcourt, 1976. 826p.

ATHEY, P. R.; URBAN III, F. K.; TABET, M. F.; MCGAHAN, W. A. Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 14, n. 3, p. 685, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.580372>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BANERJEE, S.; MANDAL, M.; GAYATHRI, N.; SARDAR, M. Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 182501, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2804081>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BARKER, A. S.; SIEVERS, A. J. Optical studies of the vibrational properties of disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 47, p. S1-S179, 1975. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.47.S1.2>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

BARLA, A.; SCHMERBER, G.; BEAUREPAIRE, E.; DINIA, A.; BIEBER, H.; COLIS, S.; SCHEURER, F.; KAPPLER, J. P.; IMPERIA, P.; NOLTING, F.; WILHELM, F. ROGALEV, A.; MÜLLER, D.; GROB, J. J. Paramagnetism of the Co sublattice in ferromagnetic Zn_{1-x}Co_xO films. **Physical Review B**, v. 76, p. 125201, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125201>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

BERGMAN, L.; CHEN, X. B.; HUSO, J.; MORRISON, J. L.; HOECK, H. Raman scattering of polar modes of ZnO crystallites. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093507, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2126784>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BINNS, C. **Nanomagnetism: Fundamentals and Applications**. Oxford: Elsevier, 2014. 315p.

BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford: Oxford University Press, 2001. 238p.

BOULLOUDENINE, M.; VIART, N.; COLIS, S.; KORTUS, J.; DINIA, A. Antiferromagnetism in bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2001739>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

BUNDESMANN, C.; ASHKENOV, N.; SCHUBERT, M.; SPEMANN, D.; BUTZ, T.; KAIDASHEV, E. M.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 1974-1976, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1609251>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CALLENDER, R. H.; SUSSMAN, S. S.; SELDERS, M.; CHANG, R. K. Dispersion of Raman Cross Section in CdS and ZnO over a Wide Energy Range. **Physical Review B**, v. 7, p. 3788-3798, 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3788>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CAMPBELL, I.H.; FAUCHET, P.M. The effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman Spectra of Crystalline Semiconductors. **Solid State Communications**, v. 58, p. 739-741, 1986. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CAO, Q.; HE, S.; DENG, Y.; ZHU, D.; CUI, X.; LIU, G.; ZHANG, H.; YAN, S.; CHEN, Y.; MEI, L. Raman scattering investigations on Co-doped ZnO epitaxial films: Local vibration modes and defect associated ferromagnetism. **Current Applied Physics**, v. 14, p. 744-748, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2014.03.011>>. Acesso em: 15 out. 2015.

CARVALHO, H. B.; GODOY, M. P. F.; PAES, R. W. D.; MIR, M.; ORTIZ DE ZEVALLOS, A.; IIKAWA, F.; BRASIL, M. J. S. P.; CHITTA, V. A.; FERRAZ, W. B.; BOSELLI, M. A.; SABIONI, A. C. S. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO Samples. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 3, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3459885>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

CASTRO, T.J.; RODRIGUES, P.A.M.; OLIVEIRA, A.C.; NAKAGOMI, F.; MANTILLA, J., COAQUIRA, J.A.H.; FRANCO JÚNIOR, A.; PESSONI, H.V.S.; MORAIS, P.C.; DA SILVA, S.W. Optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order. **Journal of Applied Physics**, v. 121, p. 013904, 2017a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4973526>>.

CASTRO, T.J.; FRANCO JR. A.; PESSONI, H.V.S.; RODRIGUES, P.A.M.; MORAIS, P.C.; DA SILVA, S.W. Investigation of additional Raman modes in ZnO and $\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$ nanoparticles synthesized by the solution combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p.416-421, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.297>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

CHAKRABORTI, D.; TRICHY, G. R.; PRATER, J. T.; NARAYAN, J. The effect of oxygen annealing on ZnO: Cu and ZnO:(Cu, Al) diluted magnetic semiconductors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 7606-7613, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/24/002>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CHAO, L. C.; SHIH, Y. R.; LI, Y. K.; CHEN, J. W.; WU, J. D.; HO, C. H. Nitrogen-doped ZnO prepared by capillaritron reactive ion beam sputtering deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4153-4156, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.001>>. Acesso em: 23 out. 2015.

CHEN, J.; WU, X.; SELONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. **Physical Review B**, v. 83, p. 245204, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245204>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CHEN, M.; ZHU, Y.; JI, X.; CHEN, A.; SU, L.; SHEN, Z.; YANG, C.; XIANG, R.; GUI, X.; HUANG, F.; TANG, Z. The role of Be incorporation in the modulation of the N doping ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 719-724, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.179>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E.; KAMWANNA, T.; SINGKARAT, S.; MANGKORNTONG, P.; MANGKORNTONG, N.; CHAIRUANGSRI, T. Growth Kinetic and Characterization of RF-sputtered ZnO:Al Nanostructures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 174-177, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02110.x>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

COEY, J. M. D. et al. Anisotropy of the magnetization of a dilute magnetic oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 1405-1407, 2005a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.450>>. Acesso em 15 jan. 2017.

COEY, J.M.D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C.B. Donor impurity band exchange in diluted ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, p. 173-179, 2005b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1310>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

COEY, J. M. D. d^0 ferromagnetism. **Solid State Sciences**, v. 7, p.660-667, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.012>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

COEY, J.M.D. Diluted magnetic oxides. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 10, p.83-92, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2006.12.002>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

COEY, J. M. D. Magnetism of Dilute Oxides. In: TSYMBAL, E. Y.; ŽUTIĆ, I. (Org.). **Handbook of Spin Transport and Magnetism**. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 405-425.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2ed. New Jersey: Wiley, 2009. 544p.

CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; IBÁÑEZ, J.; ARTÚS, L.; JIMÉNEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M.J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v. 75, p.165202, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

DAMEN, T.C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B.; Raman Effect in Zinc Oxide. **Physical Review**, v. 142, p. 570-574, 1966. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

DAS, A. K.; SRINIVASAN, A. Evidence of oxygen defect induced ferromagnetism in heat treated electrospun ZnO nanowires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 404, p. 190-196, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.032>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v.287, p.1019-1022, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

DIETL, T.; ANDREARCZYK, T.; KIPINSKA, A.; KIECANA, M.; TAY, M. WU, Y. Origin of ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ from magnetization and spin-dependent magnetoresistance measurements. **Physical Review B**, v. 76, p. 155312, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155312>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

DUTTA, P.; SEEHRA, M. S.; THOTA, S. KUMAR, J. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co_3O_4 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 1, p. 015218, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/01/015218>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

EISERMANN, S.; KRONENBERGER, A.; DIETRICH, M.; PETZNICK, S.; LAUFER, A.; POLITY, A.; MEYER, B. K. Hydrogen and nitrogen incorporation in ZnO thin films grown by radio-frequency (RF) sputtering. **Thin Solid Films**, v.518, p. 1099-1102, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.050>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ELFIMOV, I. S.; YUNOKI, S.; SAWATZKY, G. A. Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 216403, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.216403>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

ESCOBEDO-MORALES, A.; PAL, U. Effect of In, Sb and Ga doping on the structure and vibrational modes of hydrothermally grown ZnO nanostructures. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 525-531, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2010.09.007>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

FIZ KARLSRUHE ICSD. 2016. Disponível em: <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em: 09 out. 2016. Base de dados.

FRANCO JR., A.; PESSONI, H. V. S.; SOARES, M. P. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticles powders prepared by combustion reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 325-330, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.028>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

FRIEDRICH, F.; NICKEL, N. H. Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 11, p. 111903, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2783222>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

FRIEDRICH, F.; GLUBA, M.A.; NICKEL, N. H. Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 141903, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3243454>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

GAJEWICZ, A.; RASULEV, B.; DINADAYALANE, T. C.; URBASZEK, P.; PUZYN, T.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 1663-1693, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2012.05.014>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

GAO, L.; YAO, B.; LIU, B.; LIU, L.; YANG, T.; LIU, B.; SHEN, D. Effects of Mg concentration on solubility and chemical state of N in N-doped MgZnO alloy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 20, p. 204501, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3505636>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

GARCIA, M. A.; PINEL, E. F.; DE LA VENTA, J.; QUESADA, A.; BOUZAS, V.; FERNÁNDEZ, J. F.; ROMERO, J. J.; GONZÁLEZ, M. S. M.; COSTA-KRÄMER, L. Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, p. 013925, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3060808>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

GILLILAND, S.; SEGURA, A.; SÁNCHEZ-ROYO, J. F.; GARCÍA, L. M.; BARTOLOMÉ, F.; SANS, J. A.; MARTÍNEZ-CRIADO, G.; JIMENEZ, F. Absence of ferromagnetism in single-phase wurtzite $Zn_{1-x}Mn_xO$ polycrystalline thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 073922, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3486017>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

GLUBA, M. A.; NICKEL, N. H.; KARPENSKY, N. Interstitial zinc clusters in zinc oxide. **Physical Review B**, v. 88, p. 245201, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.245201>>. Acesso em: 22 out. 2015.

GUBIN, P.S. **Magnetic Nanoparticles**. Moscow: Wiley-VCH, 2009. 483p.

HADJIEV, V. G.; LLIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. The Raman spectra of Co_3O_4 . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21. P. L199, 1988. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

HADŽIĆ, B. ROMČEVIĆ, N.; ROMČEVIĆ, M.; KURYLISZYN-KUDELSKA, I; DOBROWOLSKI, W.; TRAJIĆ, J.; TIMOTIJEVIĆ, D.; NARKIEWICZ, U; SIBERA, D. Surface optical phonons in $\text{ZnO}(\text{Co})$ nanoparticles: Raman study. **Journal of Alloys and Compounds**, v.1, n.540, p. 49-56, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.076>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

HASHIMOTO, Y.; TAKAHASHI, M.; KIKKAWA, S.; KANAMARU, F. Syntheses and Crystal Structures of Trigonal Rare-Earth Dioxymonocyanamides, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (Ln =Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 37-42, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1996.0261>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

HAYS, J.; REDDY, K. M.; GRACES, N. Y.; ENGELHARD, M. H.; SHUTTHANANDAN, V.; LUO, M.; XU, C.; GILES, N. C.; WANG, C.; THEVUTHASAN, S. Effect of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 26, p. 266203, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/26/266203>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

HE, L.; CHEN, C.; WANG, N.; ZHOU, W.; GUO, L. Finite size effect on Néel temperature with Co_3O_4 nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 10, p. 103911, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2817481>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

HERRING, N.P.; PANCHAKARLA, L.S.; EL SHALL, M.S. P-type Nitrogen-Doped ZnO Nanostructures with Controlled Shape and Doping Level by Facile Microwave Synthesis. **Langmuir**, v. 30, p. 2230-2240, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la404593w>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

HONG, H. N.; SAKAI, J.; BRIZÉ, V. Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 036219, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/3/036219>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

HU, Y.M.; WANG, C. Y.; LEE, S.S.; HAN, T. C.; CHOU, W. Y. Raman scattering studies of Mn-doped ZnO thin films deposited under pure Ar or $\text{Ar}+\text{N}_2$ sputtering atmosphere. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1272-1276, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.09.023>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G.; Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, p. 165202, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

JEDRECY, N.; VON BARDELEBEN, H. J.; ZHENG, Y.; CANTIN, J. L. Electron paramagnetic resonance study of $Zn_{1-x}Co_xO$: A predicted high-temperature ferromagnetic semiconductor. **Physical Review B**, v. 69, p.041308(R), 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.041308>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

JIANG, J.; LI, L. Synthesis of sphere-like Co_3O_4 nanocrystals via a simple polyol route. **Materials Letters**, v. 61, n. 27, p. 4894-4896, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.067>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

KASCHNER, A.; HABOECK, U.; STRASSBURG, M.; STRASSBURG, M.; KACZMARCZYK, G.; HOFFMANN, A.; ZEUNER, T. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 1909-1911, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1461903>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

KENNEDY, J.; SUNDRAKANNAN, B.; KATIYAR, R. S.; MARKWITZ, A.; LI, Z.; GAO, W.; Raman scattering investigation of hydrogen and nitrogen ion implanted ZnO thin films. **Current Applied Physics**, v. 8, p. 291-294, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2007.10.018>>. Acesso em: 09 jun. 2017.

KIM, K. J.; PARK, Y. R. Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel Co_3O_4 . **Solid State Communications**, v. 127, n. 1, p. 25-28, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2493>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

KIM, K. K.; TAMPO, H.; SONG, J. O.; SEONG, T. Y.; PARK, S. J. LEE, J. M.; KIM, S. W.; FUJITA, S.; NIKI, S. Effect of Rapid Thermal Annealing on Al Doped n-ZnO Films Grown by RF-Magnetron Sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 7A, p. 4776-4779, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.4776>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**, Berkeley: John Wiley & Sons, 2005, 680p.

KLINGSHIRN, C. F.; MEYER, B. K.; WAAG, A.; HOFFMANN, A.; GEURTS, J. **Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications**. Berlin: Springer, 2010. 359 p.

KOIDL, P. Optical absorption of Co^{2+} in ZnO. **Physical Review B**, v. 15, p. 2493, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2493>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86-748, 2000.

LIN, Y.C., TSENG, C.L., CHOU, W.C. Lattice Dynamics and Crystalline Properties of Wurtzite $Zn_{1-x}Mg_xO$ Powders under High Pressure, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 19962-19970, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp207691c>>. Acesso em: 06 jun. 2017.

LIU, H. F.; CHUA, S. J. Doping behavior of phosphorus in ZnO thin films: Effects of doping concentration and postgrowth thermal annealing. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 0919902, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3337099>>. Acesso em: 21 out. 2015.

LIU, X. J.; SONG, C.; ZENG, F.; PAN, F. Donor defects enhanced ferromagnetism in Co:ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 516, p.8757-8761, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.002>>. Acesso em: 20 out. 2015.

LIU, W.T. Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications. **Journal of bioscience and Bioengineering**, v. 102, nº1, p.1-7, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1263/jbb.102.1>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

LOUDON, R. The Raman effect in crystals. **Advances in Physics**, v. 13, n. 52, p. 423-482, 1964. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00018736400101051>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

LU, J. F.; ZHANG, Q.; WANG, J.; SAITO, F.; UCHIDA, M. Synthesis of N-Doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO-urea mixture. **Powder Technology**, v. 162, p. 33-37, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2005.12.007>>. Acesso em: 22 out. 2015.

MAKHLOUF, S. A. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 246, n. 1-2, p. 184-190, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00050-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00050-1)>. Acesso em: 16 jan. 2017.

MANJÓN, F. J.; SYASSEN, K.; LAUCK, R. Effect of Pressure on Phonon Modes in Wurtzite Zinc Oxide. **High Pressure Research**, v. 22, 299-304, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/08957950212798>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

MANJÓN, F.J.; MARÍ, B.; SERRANO, J.; ROMERO, A. H. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 053516, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1856222>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

MAPA, M.; GOPINATH, C. S. Combustion Synthesis of Triangular and Multifunctional $ZnO_{1-x}N_x$ ($x \leq 0.15$) Materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 351-359, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm803048h>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

MARZOUKI, A.; LUSSON, A.; JOMARD, F.; SAYARI, A.; GALTIER, P.; OUESLATI, M.; SALLET, V. SIMS and Raman characterization of ZnO:N thin films grown by MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 3063-3068, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.07.030>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

MAUGER, A. No Intrinsic Ferromagnetism in Transition-Metal-Doped ZnO: an Electron Paramagnetic Resonance Analysis. **Applied Magnetic Resonance**, v. 39, n. 1, p. 3-29, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00723-010-0132-1>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

MIEDZINSKA, K. M.E.; HOLLEBONE, B. R. An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence Co₃O₄ spinel films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 48, n. 7, p. 649-656, 1987. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90154-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(87)90154-5)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

MORE than just room temperature. **Nature Materials**. Editorial. v.9, n. 12, dez., 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2918>>. Acesso em: 14 jan. 2017.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim: Wiley, 2009. 477 p.

MOUSAVAND, T.; NAKA, T.; SATO, K.; OHARA, S.; UMETSU, M.; TAKAMI, S.; NAKANE, T.; MATSUSHITA, A.; ADSCHIRI, T. Crystal size and magnetic field effects in Co₃O₄ antiferromagnetic nanocrystals. **Physical Review B**, v. 79, p. 144411, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144411>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

NEY, A.; OLLEFS, K.; YE, S.; KAMMERMEIER, T.; NEY, V.; KASPAR, T. C.; CHAMBERS, S. A.; WILHELM, F.; ROGALEV, A. Absence of Intrinsic Ferromagnetism Interactions of Isolated and Paired Co Dopants Atoms in Zn_{1-x}Co_xO with High Structural Perfection. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 157201, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.157201>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 2, p. 203-232, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2)>. Acesso em: 16 jan. 2017.

OHNO, H.; SHEN, A.; MATSUKURA, F.; OIWA, A.; ENDO, A.; KATSUMOTO, S.; IYE, Y. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. **Applied Physics Letters**, v.69, p.383-365, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.118061>>. Acesso em: 15 Jan. 2017.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV; Y.I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, p.1-103, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

PAGANO, S.; ZEUNER, M.; BAISCH, U.; SCHNICK, W. Synthesis of Rare Earth (Oxo)nitridocarbonates by Employment of Supercritical Carbon dioxide, Single-source Precursor, Solid-State, and Ion Exchange Reactions. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 636, n. 12, p. 2212-2221, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201000159>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

PAN, F.; SONG, C.; LIU, X. J.; YANG, Y. C.; ZENG, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 66, p.1-35, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.04.002>>. Acesso em: 15. jan. 2017.

PAN, H.; YI, J. B.; SHEN, L.; WU, R. Q.; YANG, J. H.; LIN, J. Y.; FENG, Y. P.; DING, J.; VAN, L. H.; YIN, J. H. Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 127201, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.127201>>. Acesso em 15 jan. 2017.

PEREIRA, L. M. C.; ARAÚJO, J. P.; VAN BAEL, M. J.; TEMST, K.; VANTOMME, A. Practical limits of detection of ferromagnetism using highly sensitive magnetometry techniques. **Journal of Physics D: applied Physics**, v. 44, n. 21, p. 215001, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/21/215001>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. R1583-R1601, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/37/R01>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

REUSS, F.; KIRCHNER, C.; GRUBER, T.; KLING, R.; MASCHKE, S.; LIMMER, W.; WAAG, A.; ZIEMANN, P. Optical Investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen- implanted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3385-3390, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1650899>>. Acesso em: 20 out. 2015.

RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon. **Solid State Communication**, v. 39, n. 5, p. 625-629, 1981. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

RISBUD, A. S.; SPALDIN, N. A.; CHEN, Z. Q.; STEMMER, S.; SESCHADRI, R. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide. **Physical Review B**, v. 68, p. 205202, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.205202>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

ROTH, W. L. The magnetic structure of Co₃O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, n. 1, p. 1-10, 1964. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90156-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(64)90156-8)>. Acesso em: 16 jan. 2017.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 253-290, 1981. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250100152>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 40, p. L334, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.L334>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SATO, M.; KOHIKI, S.; HAYAKAWA, Y.; SONDA, Y.; BABASAKI, T.; DEGUCHI, H.; MITOME, M. Dilution effect on magnetic properties of Co₃O₄ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 5, 2771, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1287769>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

SAWICKI, M.; GUZIEWICZ, E.; LUKASIEWICZ, M.I.; PROSELKOV, O.; KOWALIK, I. A.; LISOWSKI, W.; DLUZEWSKI, P.; WITTIN, A.; JAWORSKI, M.; WOLSKA, A.; PASZKOWICZ, W.; JAKIELA, R.; WITKOWSKI, B.S.; WACHINICKI, L.; KLEPKA, M. T.; LUQUE, F. J.; ARVANITS, D.; SOBCZAK, J. W.; KRAWCZYK, M.; JABLONSKI, A.; STEFANOWICZ, W.; SZTENKIEL, D.; GODLEWSKI, M. DIETL, T. Homogeneous and heterogeneous magnetism in (Zn,Co)O: From a random antiferromagnet to a dipolar superferromagnet by changing the growth temperature. **Physical Review B**, v. 88, p. 085204, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085204>>. Acesso em: 15. jan. 2017.

ŠĆEPANOVIĆ, M.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; VOJISAVLJEVIĆ, K.; BERNIK, S.; SREČKOVIĆ, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 914–921, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2546>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SCHUMM, M.; KOERDEL, M; MÜLLER, S.; RONNING, C.; DYNOWSKA, E.; GOLACKI, Z.; SZUSZKIEWICZ, W.; GEURTS, J. Secondary phase segregation in heavily transition metal implanted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 8, p. 083525, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3106104>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SERRANO, J.; ROMERO, A. H.; MANJÓN, F. J.; LAUCK, R.; CARDONA, M.; RUBIO, A. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An *ab initio* approach. **Physical Review B**, v. 69, p. 094306, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094306>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SERRANO, J.; MANJÓN, F. J.; ROMERO, A. H.; IVANOV, A.; CARDONA, M.; LAUCK, R.; BOSAK, A.; KRISCH, M. Phonon dispersion relations of zinc oxide: Inelastic neutron scattering and *ab initio* calculations. **Physical Review B**, v. 81, p.174304, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174304>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

SEEHRA, M. S.; HUBER, D. L. Paramagnetic resonance linebroadening and spin-spin relaxation near magnetic critical points. **AIP Conference Proceedings**, v. 24, n. 1, p. 261, 1975. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.30082>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

SINGH, S.; DEEPTHI, J. N. D.; RAMACHANDRAN, B.; RAO, M. S. R. Synthesis and comparative study of Ho and Y doped ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 65, n. 19-20, p. 2930-2933, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.006>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SINGH, V. P.; SINGH, R. K.; DAS, D.; RATH, C. Defects in $Zn_{1-x-y}Co_xMg_yO$ nanoparticles: Probed by XRD, Raman and PAS techniques. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 3, p. 659-666, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.12.006>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SÖLLRADL, S.; GREIWE, M.; BUKAS, V. J.; BUCHNER, M. R.; WIDENMEYER, M.; KANDEMIR, T.; ZWEIFEL, T.; SENYSHYN, A.; GÜNTHER, S. NILGES, T.; TÜRLER, A.; NIEWA, R. Nitrogen-Doping in ZnO via Combustion Synthesis? **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 4188-4195, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm504200q>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

SOUISSI, A.; HANECHÉ, N.; MEFTAH, A.; SARTEL, C.; VILAR, C.; LUSSON, A.; GALTIER, P.; SALLET, V.; OUESLATI, M. Structural and optical characterisations of nitrogen doped ZnO nanowires grown by MOCVD. **Journal of Luminescence**, v. 136, p.265-269, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.11.034>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

STAVOLA, M. Identification of Defects in Semiconductors. San Diego: Academic Press, 1999. 434p.

STEHR J. E.; MEYER, B. K.; HOFMANN, D. M. Magnetic Resonance of Impurities, Intrinsic Defects and Dopants in ZnO. **Applied Magnetic Resonance**, v. 39, n. 1, p. 137-150, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00723-010-0142-z>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

STROSCIO, M. A.; DUTTA, M. **Phonons in Nanostructures**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 274p.

SUNDARESAN, A.; BHARGAVI, R.; RANGARAJAN, N.; SIDDESH, U.; RAO, C. N. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. **Physical Review B**, v. 74, p. 161306(R), 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161306>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

SZUSZKIEWICZ, W.; JOUANNE, M.; MORHANGE, J. F.; KANEHISA, M.; DYNOWSKA, E.; GAS, K.; JANIK, E.; KARCZEWSKI, G.; KUNA, R.; WOJTOWICZ, T. Raman scattering as a tool to characterize semiconductor crystals, thin layers, and low-dimensional structures containing transition metals. **Physica Status Solidi B**, v. 251, p. 1, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201350142>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

TAKADA, S.; FUJII, M.; KOHIKI, S.; BABASAKI, T.; DEGUCHI, H.; MITOME, M.; OKU, M. Intraparticle Magnetic Properties of Co_3O_4 Nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, p.

379-382, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl015538x>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

TANG, K.; GU, R.; GU, S.; YE, J.; ZHU, S.; YAO, Z.; XU, Z.; ZHENG, Y. Annealing in tellurium-nitrogen co-doped ZnO films: The roles of intrinsic zinc defects. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 13, p. 135304, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4916785>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

TIETZE, T.; GACIC, M.; SCHÜTZ, G.; JAKOB, G.; BRÜCK, S.; GOERING, E. XMCD studies on Co and Li doped znO magnetic semiconductors. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 055009, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/10/5/055009>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001. Disponível em: <https://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/EXPGUI_reprint.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2017.

TU, M. L.; SU, Y. K.; MA, C. Y. Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radio-frequency magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 053705, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2337766>>. Acesso em: 13 out. 2015.

TZOLOV, M.; TZENOV, N.; DIMOVA-MALINOVSKA, D.; KALITZOVA, M.; PIZZUTO, C.; VITALI, G.; ZOLLO, G.; IVANOV, I. Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 379, p. 28-36, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01413-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01413-9)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

TZOLOV, M.; TZENOV, N.; DIMOVA-MALINOVSKA, D.; KALITZOVA, M.; PIZZUTO, C.; VITALI, G.; ZOLLO, G.; IVANOV, I. Modification of the structure of ZnO:Al films by control of the plasma parameters. **Thin Solid Films**, v. 396, p. 276-281, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01182-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01182-8)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 988, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1384478>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

VAN DE WALLE, C. G. Defect analysis and engineering in ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 308-310, p. 899-903, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00830-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00830-4)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Reports**, v. 161, n. 2, p. 43-101, 1988. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573\(88\)90100-7](http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573(88)90100-7)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

WANG, C. C.; FU, C. M.; HU, Y. M. Intrinsic defects responsible for the anomalous Raman peaks and the room-temperature ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p.307-310, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.044>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

WANG, F.J.; XIONG, Z.H.; WU, D.; SHI, J.; VARDENY, Z.V. Organic spintronics: The case of Fe/Alq₃/Co spin-valve devices. **Synthetic Metals**, v. 155, p.172-175, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.345>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

WEB OF SCIENCE. 2016. Disponível em:<<http://webofknowledge.com/>>. Acesso em: 15 dez. 2016. Base de dados.

WEIL, A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance**. 2ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. 664p.

WILLANDER, M. **Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2013. 212p.

WU, K.; FANG, Q.; WANG, W.; THOMAS, M. A.; CUI, J. On the origin of an additional Raman mode at 275 cm⁻¹ in N-doped ZnO thin films. **Journal of Applied Physics**, v.111, n. 6, p. 063530, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3697971>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

YAN, Y.; ZHANG, S.B.; PANTELIDES, S. T. Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p-Type ZnO. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 5723, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5723>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Atlanta: Oxford University Press, 2002. 309p.

YU, J.; XING, H.; ZHAO, Q.; MAO, H.; SHEN, Y.; WANG, J.; LAI, Z.; ZHU, Z. The origin of additional modes in Raman spectra of N⁺-implanted ZnO. **Solid State Communications**, v. 138, p. 502-504, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2006.04.019>>. Acesso em: 20 nov. 2015.

ZHAN, P.; XIE, Z.; LI, Z.; WANG, W.; ZHANG, Z.; LI, Z.; CHENG, G.; ZHANG, P.; WANG, B.; CAO, X. Origin of the defects-induced ferromagnetism in un-doped ZnO single crystals. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 7, p. 07914, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4793574>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

ZHANG, P.; KONG, C.; LI, W.; QIN, G.; XU, Q.; ZHANG, H.; RUAN, H.; CUI, Y.; FANG, L. The origin of the ~274 cm⁻¹ additional Raman mode induced by the incorporation of N dopants and a feasible route to achieve p-type ZnO:N thin films. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 154-158, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.147>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ZHAO, L.; YANG, H.; YU, L.; CUI, Y.; FENG, S. Effects of Gd₂O₃ on structure and magnetic properties of Ni-Mn ferrite. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 10, 2006, p. 3083-3087. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-1545-3>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ZHU, L. TON-THAT, C.; PHILLIPS, M. R. Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films. **Optics Communications**, v. 283, p. 2695-2699, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2010.03.006>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ZHU, L. TON-THAT, C.; PHILLIPS, M. R. Nitrogen incorporation in ZnO nanowires using N₂O dopant gas. **Materials Letters**, v. 99, p. 42-45, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.057>>. Acesso em 20 out. 2015.

ZUKOVA, A.; TEISERSKIS, A.; VAN DIJKEN, S.; GUN'KO, Y. K.; KAZLAUSKIENE, V. Giant moment and magnetic anisotropy in Co-doped ZnO films grown by pulse-injection metal organic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 23, p. 232503, 2006. Disponível em :<<http://dx.doi.org/10.1063/1.2399939>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

A1 – ESTIMATIVA DO TEOR DE Co-METÁLICO CONSIDERANDO OS VALORES DE M_S EXPERIMENTAIS

Considere que a massa total da amostra (m_a) seja a soma das massas das fases cristalográficas Co-metálico (m_{Co}), Co_3O_4 (m_{34}) e ZnO (m_Z). Ou seja:

$$m_{Co} + m_{34} + m_Z = m_a \quad (A1.1)$$

Considere também que a magnetização de saturação experimental (M_S^{exp}) resulta de inclusões (nanopartículas) de Co-metálico. De acordo com, por exemplo, Cullity e Graham (2009)², a magnetização em massa do cobalto *bulk* é: $M_S^{Co} = 162 \text{ emu/g}$. Assim:

$$\frac{M_S^{exp}}{M_S^{Co}} = \frac{m_{Co}}{m_a} = R_F \quad (A1.2)$$

Por outro lado, se uma fração y do teor total de cobalto se torna Co_3O_4 , podemos escrever:

$$\frac{m_{34}}{m_Z} = y \frac{x}{3(1-x)} \frac{M_{mol}(Co_3O_4)}{M_{mol}(ZnO)} = y R_m \quad (A1.3)$$

De forma que:

²CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2ed. New Jersey: Wiley, 2009. 544p.

$$R_F m_a + y R_m m_Z + m_Z = m_a$$

$$m_Z = m_a \frac{1-R_F}{1-yR_m} \quad (\text{A1.4})$$

Os valores experimentais da magnetização de saturação para a amostra $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,100$ para ~ 20 , ~ 1100 e ~ 1400 dias após a síntese são mostrados na Tabela A1.1, bem como os respectivos valores de R_F . O valor de y obtido para a amostra $x = 0,100$ foi de $\sim 0,42$. Para a medida 20 dias após a síntese, considerando $M_{mol}(\text{ZnO}) \cong 81,4 \text{ g/mol}$ e $M_{mol}(\text{Co}_3\text{O}_4) \cong 240,8 \text{ g/mol}^3$, as relações (A1.4), (A1.3) e (A1.2) fornecem, respectivamente:

$$m_Z \cong 0.95 m_a, m_{34} \cong 0.044 m_a \text{ e } m_{Co} \cong 0.0022 m_a \quad (\text{A1.5})$$

Tabela A1.1 – Magnetização de saturação experimental e razão R_F em função do tempo após a síntese para a amostra $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ com $x = 0,100$.

	~ 20 dias	~ 1100 dias	~ 1400 dias
M_S^{exp} (emu/g)	0,36	0,060	0,025
R_F	0,0022	0,00037	0,00015

Considerando a massa molar do cobalto $M_{mol}(\text{Co}) \cong 58,9 \text{ g/mol}$ e as relações (A1.5), pode-se estimar a razão entre o número de átomos de Co na fase Co-metálico (N_{Co}) em relação ao número total de átomos de Co da amostra N_{Co}^T . Assim:

$$N_{Co} = \frac{N_A}{M_{mol}(\text{Co})} m_{Co} \cong 2,3 \times 10^{19} [\text{at/g}] \times m_a \quad (\text{A1.6})$$

O número de átomos de Zn na amostra (N_Z) em função da massa total da amostra (m_a) pode ser dado por:

$$N_Z = \frac{N_A}{M_{mol}(\text{ZnO})} m_Z \cong 7,1 \times 10^{21} [\text{at/g}] \times m_a \quad (\text{A1.7})$$

³Para massas molares de ZnO, Co_3O_4 e Co-metálico, ver, por exemplo: ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical principles**. 5th.ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2010.

Considerando (A1.7) e a relação entre o número de átomos de Zn (N_Z) e o número total de átomos de Co na amostra (N_{Co}^T), obtêm-se:

$$N_{Co}^T = \frac{x}{1-x} N_Z \cong 7,8 \times 10^{20} [at/g] \times m_a \quad (A1.8)$$

De forma que a razão entre (A1.6) e (A1.8) fornece:

$$\frac{N_{Co}}{N_{Co}^T} \cong 2,9\% \quad (A1.9)$$

Para as medidas realizadas ~1100 dias e ~1400 dias após a síntese, os mesmos cálculos fornecem, respectivamente, $\frac{N_{Co}}{N_{Co}^T} \cong 0,5\%$ e $\frac{N_{Co}}{N_{Co}^T} \cong 0,2\%$.

A2 – ESTIMATIVA DA RAZÃO ENTRE O NÚMERO DE INCLUSÕES DE Co-METÁLICO E O NÚMERO DE PARTÍCULAS DE $Co_3O_4@Co_xZn_{1-x}O$

Da equação A1.2, temos que: $\frac{M_S^{exp}}{M_{Co}^{Co}} = \frac{m_{Co}}{m_a} = R_F$. Considere $m_a = m_{Co} + m_{Z34}$, com m_{Z34} sendo a soma da massa de Co:ZnO com a massa de Co_3O_4 presente na amostra. Assim:

$$R_F = \frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Z34}} = \frac{\rho_{Co} V_{Co}}{\rho_{Co} V_{Co} + \rho_{Z34} V_{Z34}} \quad (A2.1)$$

onde ρ_{Co} é a densidade do Co-metálico, ρ_{Z34} é a densidade da fase $Co_3O_4@Co_xZn_{1-x}O$, V_{Co} é o volume de cobalto e V_{Z34} é o volume da fase $Co_3O_4@Co_xZn_{1-x}O$. A eq. A2.1 pode ser rearranjada da seguinte maneira:

$$\frac{V_{Co}}{V_{Z34}} = \frac{R_F}{1-R_F} \frac{\rho_{Z34}}{\rho_{Co}} = \frac{R_F}{1-R_F} \rho_{ZCo} \quad (A2.2)$$

Dessa forma, a razão do volume de Co-metálico em relação ao volume total da amostra pode ser escrita com:

$$\frac{V_{Co}}{V_{Co} + V_{Z34}} = \frac{\rho_{ZCo} R_F}{R_F (\rho_{ZCo} - 1) + 1} \quad (A2.3)$$

O número de inclusões n_{inc} de Co-metálico em cada uma das NPs é dado por:

$$n_{inc} = \frac{V_{Co/NP}}{V_{1Co}} \quad (A2.4)$$

onde $V_{Co/NP}$ é o volume de inclusões de Co-metálico em cada NP e V_{1Co} é o volume de cada uma dessas inclusões. O raio de cada uma das inclusões foi estimado usando os valores de $H_c(T)$ como sendo: $r_{Co} \cong 4.8 \text{ nm}$. Por outro lado:

$$\frac{V_{Co/NP}}{V_{NP}} = \frac{V_{Co}}{V_{Co} + V_{Z34}} \quad (A2.5)$$

Então:

$$n_{inc} = \frac{V_{NP}}{V_{1Co}} \frac{V_{Co}}{V_{Co} + V_{Z34}} = \left(\frac{r_{NP}}{r_{Co}} \right)^3 \frac{\rho_{ZCo} R_F}{R_F(\rho_{ZCo} - 1) + 1} \quad (A2.6)$$

Em relação à densidade ρ_{Z34} , podemos considerar:

$$\rho_{Z34} = \frac{m_{34} + m_Z}{V_{34} + V_Z} = \rho_Z \frac{1 + \frac{m_{34}}{m_Z}}{1 + \frac{V_{34}}{V_Z}} = \rho_Z \frac{1 + y R_m}{1 + y R_m \frac{\rho_Z}{\rho_{34}}} \quad (A2.7)$$

Para $y \cong 0,42$, $R_m \cong 0,11$, $\rho_Z \cong 5,6 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{34} \cong 6,1 \text{ g/cm}^3$, obtêm-se que $\rho_{Z34} \cong 1,004\rho_Z$. Assim, $\rho_{Z34} \approx \rho_Z$. Como, $\rho_{Co} \cong 8,9 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{ZCo} \cong 0,63$. Voltando em (A2.6), para a medida aproximadamente vinte dias após a síntese, $R_F \cong 0,0022$ e considerando o raio médio das NPs como sendo $r_{NP} \cong 56 \text{ nm}$, encontramos:

$$n_{inc} \cong 2,2$$

Para os outros valores de R_F o número de inclusões de Co-metálico por NPs estimado seria inferior.

**APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS DENTRO DO CONTEXTO
DESTA TESE**



Optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order

T. J. Castro,^{1,2} P. A. M. Rodrigues,¹ A. C. Oliveira,¹ F. Nakagomi,³ J. Mantilla,¹ J. A. H. Coaquira,¹ A. Franco Júnior,⁴ H. V. S. Pessoni,⁴ P. C. Morais,^{1,5} and S. W. da Silva^{1,a)}

¹Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF 70919-970, Brazil

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, Brasília-DF 70860-100, Brazil

³Universidade Federal de Itajubá, Itabira-MG 35903 081, Brazil

⁴Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, Goiânia-GO 74001-970, Brazil

⁵Anhui University, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei 230601, China

(Received 9 September 2016; accepted 20 December 2016; published online 4 January 2017)

In this study, we report on the optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles with increasing Co-content ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; $x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.070, \text{ and } 0.100$) synthesized by the combustion reaction method. The X-ray diffraction patterns and the Raman spectra of all samples indicated the formation of the ZnO hexagonal wurtzite phase (space group C^4_{6v}). The Raman data also show the formation of a secondary Co_3O_4 phase, which is barely seen in the X-ray spectra. Photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance confirm the presence of the two phases ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and Co_3O_4). Vibrating sample magnetometer measurements performed at room temperature exhibited hysteresis loops, indicating the presence of long-range magnetic ordering in the samples. Analysis of the magnetization as a function of magnetic field and temperature shows that the ferromagnetism in the as-synthesized samples comes from small Co-metallic inclusions, with an estimated radius of about 4.8 nm and blocking temperature around 595 K. Published by AIP Publishing. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4973526>]

I. INTRODUCTION

Nanosized zinc oxide (ZnO) has received a great deal of attention in recent years due to a wide range of technological applications, including transparent conducting electrodes for solar cells, transparent ultraviolet protection films, and low-voltage and short-wavelength electro-optical devices.¹ While doping with transition metal (TM) ions ZnO may form a diluted magnetic semiconductor (DMS), which under appropriate conditions was predicted to present room temperature ferromagnetism (RTFM).² Since then, there have been many experimental observations of RTFM in Co-doped nanosized ZnO samples prepared using a variety of physical and chemical routes. Nevertheless, the origin of the magnetic behavior is not yet well understood.³ Some authors argue that no ferromagnetism sets in above ~ 10 K if TM-ions are randomly distributed within the hosting ZnO crystal structure at concentration below $\sim 10\%$.⁴ Actually, the experimental results of RTFM in TM-doped ZnO are associated with non-random distribution of TM-ions.⁵ On the other hand, the presence of defects other than TM-ions is envisaged as a source of intrinsic magnetism in thin films and nanocrystals of diluted magnetic semiconductor oxides.⁶ From the experimental point of view, both magnetic contamination prevention⁷ and the need for a comprehensive sample characterization approach are challenging but extremely important.⁸

Herein, we report on the successful synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles (NPs) using the combustion

reaction method while including structural, optical, photoacoustic (PA), and magnetic characterization of the as-synthesized samples via X-ray diffraction (XRD), Raman and photoacoustic (PA) spectroscopies, electron paramagnetic resonance (EPR), vibrating sample magnetometry (VSM), and superconducting quantum interference device (SQUID) measurements.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Nanoparticles (NPs) of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (with $x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.070, \text{ and } 0.100$) were synthesized by the combustion reaction method⁹ using zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), the latter as fuel. For each sample, all the reactants (in the required stoichiometric proportion) were hand mixed using a wide-mouth vitreous silica basin of 300 mL and heated up to 400°C on a hot blanket inside a fume-cupboard under ventilation. With increasing temperature, ignition took place, giving rise to a fragile dried foam, which easily turns into a fine powder.

The as-synthesized samples were characterized by room temperature XRD using a Rigaku diffractometer (model Ultima IV) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) in the range of $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, with a scanning rate of $0.5^\circ/\text{min}$. The Raman system used was a commercial triple spectrometer (Jobin-Yvon Model T64000) equipped with a charge-coupled device detector. The 514 nm line from an Argon-ion laser was used to illuminate the samples at an optical power $\sim 0.2 \text{ mW}$ and power density $\sim 1 \text{ kW}/\text{cm}^2$. All Raman measurements were performed at room temperature in the backscattering

^{a)}Corresponding author; phone: +55 (61) 31077756; fax: +55 (61) 31077712; e-mail: swsilva@unb.br



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Investigation of additional Raman modes in ZnO and Eu_{0.01}Zn_{0.99}O nanoparticles synthesized by the solution combustion method



T.J. Castro ^{a, b}, A. Franco Jr. ^c, H.V.S. Pessoni ^c, P.A.M. Rodrigues ^a, P.C. Morais ^{a, d}, S.W. da Silva ^{a, *}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília, DF 70919-970, Brazil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, Brasília, DF 72146-000, Brazil

^c Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, Goiânia, GO 74001-970, Brazil

^d School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2016

Received in revised form

26 August 2016

Accepted 28 August 2016

Available online 29 August 2016

Keywords:

Nanostructured materials

Rare earth alloys and compounds

Chemical synthesis

Phonons

Optical spectroscopy

ABSTRACT

In this study, we report on the origin of Raman additional modes (AM) in ZnO and Eu_{0.01}Zn_{0.99}O nanoparticles (NPs) synthesized by the solution combustion method (SCM). The as-produced samples were thermally annealed at different temperatures and under different conditions (air, N₂-flow and He-flow). The as-produced NPs exhibited the characteristic color (salmon) of N-doped ZnO. Typical patterns of ZnO wurtzite were found by X-ray diffraction data and no evidences of additional phases were detected. Raman spectra of as-produced ZnO and Eu_{0.01}Zn_{0.99}O NPs showed AM features usually found in N-doped ZnO. These features disappeared after thermal annealing in air, but they do not disappeared after thermal annealing in N₂- and He-flow. Effects of Eu-doping on AM modes were observed, indicating that co-doping with Europium can be used to increase the Nitrogen solubility in ZnO. Using the Raman data the maximum N-content in Eu_{0.01}Zn_{0.99}O NPs was estimated in 10¹⁸ cm⁻³. Our results concerning thermal annealing at different conditions indicated that it is unlikely that Zn_i-O_i complexes are the origin of the ~510 cm⁻¹ AM, as it is currently proposed in the literature. Instead, the Raman AM features observed in this study were attributed to disorder activated Raman modes favored by N-doping.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) has been extensively investigated over the years due to its unique physical properties, which include wide direct band gap (~3.37 eV at 300 K) and large exciton binding energy (60 meV). These two characteristics make ZnO very much attractive from the standpoint of technological applications, especially in ultraviolet light-emitting diodes, lasers, solar cells, and UV photodetectors [1]. In addition, ZnO is considered a promising material for spintronics [2] since it was predicted and experimentally confirmed the existence of room temperature ferromagnetism (RTFM) in transition metal (TM) and rare-earth (RE) doped ZnO [3,4]. Despite the large number of publications in RTFM, many points are still unclear, particularly whether the phenomenon is an intrinsic property of TM and RE-doped ZnO or simply a result of the formation of secondary magnetic phases. This is likely to be the

source of magnetic ordering verified in many cases [2,5]. Furthermore, the very possibility of obtaining reproducible *p*-type-conductivity is also under debate [1].

Production of *p*-type doped ZnO is a key point for device fabrication based on this material platform. However, ZnO naturally exhibits *n*-type conductivity due to Oxygen vacancies (V_O), Zinc interstitials (Zn_i) and Hydrogen impurities which make it very difficult to obtain both types of conductivity. Doping of ZnO with Nitrogen has been considered one of the best approaches to solve this issue, as Nitrogen has size and electronic structure comparable to Oxygen [2]. Nevertheless, Nitrogen has low solubility in ZnO and therefore many different synthesis and doping experimental routes have been tested. Among them, the solution combustion method (SCM) is considered a promising alternative [6–8]. The SCM is one of the simplest techniques used to synthesize doped ZnO nanoparticles (NPs). SCM uses a fast and self-sustaining chemical reaction between metal salts and an organic fuel, usually urea. The SCM route is not expensive and allows good control of the stoichiometric composition and crystalline size of the as-produced NPs.

* Corresponding author.

E-mail address: swsilva@unb.br (S.W. da Silva).

**APÊNDICE C – ARTIGOS PUBLICADOS FORA DO CONTEXTO
DESTA TESE**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmmStructural and magnetic properties of ZnO–CoFe₂O₄ nanocompositesT.J. Castro^{a,*}, S.W. da Silva^a, F. Nakagomi^a, N.S. Moura^b, A. Franco Jr.^b, P.C. Morais^{a,c}^a Instituto de Física, Universidade de Brasília, C.P. 04455, Brasília, DF 70910-900, Brazil^b Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO 74001-970, Brazil^c Huazhong University of Science and Technology, School of Automation, Wuhan 430074, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 March 2014

Received in revised form

5 April 2015

Accepted 9 April 2015

Available online 11 April 2015

Keywords:

Nanocomposite

Raman scattering

Strain

Cobalt ferrite

Zinc oxide

ABSTRACT

Nanocomposites with chemical composition (CoFe₂O₄)_x+(ZnO)_{1-x} were prepared by the combustion reaction method. X-ray diffraction data reveal the presence of only two crystalline nanosized phases with average diameters of ~55 nm (ZnO) and ~60 nm (CoFe₂O₄). The Rietveld method revealed that the molar ratio between the two phases shifted their nominal values from $x=0.005, 0.050, 0.100, 0.200$ and 0.400 up to $x=0.030, 0.090, 0.170, 0.270$ and 0.570 , respectively. It was also found that the change of the lattice parameters of the wurtzite and spinel phases is related with the exchange of metallic ions between the two crystal structures. Our findings show that the ion exchange has direct influence on the vibrational and magnetic properties of the as-produced nanocomposites. Evidences supporting our findings are the appearance of vibrational modes induced by disorder and the decrease of the saturation magnetization.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last few years an increasing attention has been devoted to a new class of materials called nanocomposites, comprising multicomponent hybrid nanostructures containing two or more nanosized components assembled in a controlled way [1,2]. Due to the synergistic properties usually induced by the intimate contact and interaction between different components, nanocomposite materials can achieve enhanced properties and provide novel functionalities not available in the single-phased nanostructures.

These advantages make hybrid nanostructures one of the most promising candidates for the exploration of new applications. Hybrid semiconducting and magnetic nanostructures are currently under intense investigation owing to their potential application in optoelectronic, spintronic, nanoelectronic, and biomedicine [3,4]. Zinc oxide (ZnO) is a typical metal-oxide semiconductor with a wide energy band gap ($E_g=3.37$ eV), already integrated in many optical, electronic, and acoustic devices [5,6]. On the other hand, spinel ferrites have remarkable properties, such as high electrical resistivity, enhanced mechanical hardness, and superior chemical stability, among others [7]. Therefore, combinations of CoFe₂O₄ and ZnO nanophases to form nanocomposites are expected to provide new materials with multiple properties. Studies involving the combination of such materials may already been found in the

literature [8,9]. In this study we report on the synthesis of (CoFe₂O₄)_x+(ZnO)_{1-x} nanocomposites revealing both interesting optical and magnetic properties. The nanocomposites were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, and vibration sample magnetometry (VSM).

2. Experimental procedure

Initially, nanoparticulated powders of both zinc oxide (ZnO) and cobalt ferrite (CoFe₂O₄) were prepared by the combustion reaction method. All reagents used for the samples' preparation, namely zinc nitrate Zn(NO₃)₂·6H₂O, iron nitrate Fe(NO₃)₃·9H₂O, cobalt nitrate Co(NO₃)₂·6H₂O and urea CO(NH₂)₂ as fuel, are of analytical grade and were manipulated in air without Nitrogen or inert gas protection. Then, for each selected relative content, zinc oxide and cobalt ferrite powders were dispersed in 100 mL of 2-propanol. The mixture was poured into a three quarter-liter polyethylene bottle and ball milled (with yttria stabilized zirconia media) for 5 h. Next, the resulting mixture was dried in an oven at 70 °C for 24 h. Finally, (CoFe₂O₄)_x+(ZnO)_{1-x} nanocomposites samples with nominal molar ratio varying from 0.5 to 40% were prepared by heating all molar ratio combinations in a resistive furnace under air atmosphere at a heating rate of 3 °C/min up to 1100 °C, soaked for 2 h, then slowly cooled down to room temperature.

* Corresponding author.

E-mail address: tiago.castro@ifb.edu.br (T.J. Castro).



Gadolinium ferrite nanoparticles: Synthesis and morphological, structural and magnetic properties



N.C. Sena^{a,b}, T.J. Castro^{a,b}, V.K. Garg^a, A.C. Oliveira^a, P.C. Morais^{a,c}, S.W. da Silva^{a,*}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília DF 70919-970, Brazil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, Brasília DF 70830-450, Brazil

^c College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

ARTICLE INFO

Keywords:

B. Spectroscopy
B. X-ray methods
C. Magnetic properties
D. Ferrites

ABSTRACT

In this study we report on the successful synthesis of $Gd_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles with nominal Gd-content (x) in the range $0.00 \leq x \leq 0.50$. The effect of the nominal Gd-content on morphological, structural and magnetic properties was investigated by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. We found the actual inclusion of Gd^{3+} ions into cubic ferrite structure lower than the nominal values, though no extra phase was observed in the whole range of our investigation. Moreover, from Mössbauer data we found evidences of Gd^{3+} ions replacing both Fe^{3+} and Fe^{2+} ions, the latter leading to iron vacancies in the cubic ferrite crystal structure. As the nominal Gd-content, the lattice parameter and the average crystallite size increases monotonically. We found that in the same range of nominal Gd-content the lattice parameter decreases with the increase of iron vacancy content.

1. Introduction

Ferrites are ferrimagnetic materials with cubic spinel structure and presenting remarkable properties [1]. In the last decades ferrites have been extensively studied due to its high electric resistance, magnetic properties, mechanical hardness, and chemical stability [2]. Ferrites form a group of mixed iron oxides and others bivalents cations which are described by the chemical formula $M_xFe_{3-x}O_4$, where M can be Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , etc [3].

The magnetic properties of ferrites can be modulated in a wide range by reducing its dimension down to the nanometric size, ion exchanging the bivalent cation and its content, among others [4]. Ferrite nanoparticles can be used in high-density magnetic recording [5], quantum computation [6], drug delivery [7], contrast agents in nuclear magnetic resonance imaging [8], etc. Moreover, the introduction of small amounts of rare-earth (RE) elements in a cubic ferrite structure can be used to modify the magnetic properties of the latter since REs have magnetic momentum varying from zero (La^{3+}) to $10.5 \mu_B$ (Dy^{3+}) [9,10].

It has been verified that insertion of Gadolinium into iron oxides crystal structures is usually in the range of a few percent and depends strongly on the sample's preparation method [11]. Synthesis processes based on ceramic routes have found many challenges, particularly concerning Gd diffusion, formation of amorphous materials and extra

crystalline phases (e.g. $GdFeO_3$ and $\alpha-Fe_2O_3$) [12]. Furthermore, reduced control in size and particle size distribution has been reported as well [13]. These difficulties come mainly from the high Gd ionic radius – much larger than Fe ionic radius. Such a difference leads to lattices distortions, enhanced strain while increasing the lattice parameter.

In this study, we explored the structural and magnetic properties of gadolinium ferrite ($Gd_xFe_{3-x}O_4$) nanoparticles. The samples were synthesized by alkaline co-precipitation and the structural and magnetic properties of the as-produced materials were studied by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy.

2. Material and methods

The gadolinium ferrite samples were synthesized by alkaline co-precipitation in aqueous medium using ferrous chloride hexa-hydrate ($FeCl_2 \cdot 6(H_2O)$), ferrous chloride tetra-hydrate ($FeCl_2 \cdot 4(H_2O)$), gadolinium chloride (III) anhydrous ($GdCl_3$), ammonium hydroxide solution (NH_4OH , 25%), and hydrochloric acid solution (HCl, 37%). Stoichiometric concentrations of reagents were dissolved into a beaker with 15 mL of deionized water. The as-prepared solutions were magnetically stirred (1.200 rpm) while adding 8 mL of NH_4OH . Next, the mixture was heated under agitation up to 90 °C and kept in this

* Corresponding author.

E-mail address: swsilva@unb.br (S.W. da Silva).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.155>

Received 22 July 2016; Received in revised form 16 November 2016; Accepted 22 November 2016

Available online 23 November 2016

0272-8842/ © 2016 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.