

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



Síntese e caracterização das propriedades vibracionais,
estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO
dopadas com metais de transição

JESÚS ERNESTO RAMOS IBARRA

Brasília - D.F.
Março de 2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e caracterização das propriedades vibracionais,
estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO
dopadas com metais de transição

Autor:

JESÚS ERNESTO RAMOS IBARRA

Orientador:

Dr. JOSÉ A. H. COAQUIRA

*Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física como parte
dos requisitos á obtenção do título de Mestre em Física*

Laboratório de Materiais Magnéticos
Instituto de Física

Brasília - D.F.

Março de 2013

*Para meu filho Martín e minha mulher Marly
que enchem de alegria minha vida.*

Agradecimentos

À minha família pelo seu apoio incondicional a distância, e especialmente à minha mãe, Yolanda e à minha avó, Aura Elisa pela sua confiança e preocupação em todos os momentos importantes da minha vida. Espero que possamos compartilhar ainda muitos triunfos e alegrias juntos.

Ao Professor Dr. José A. H. Coaquira, meu orientador, pela sua disponibilidade, paciência e discussão no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Dr. Jorge E. Rodríguez por me deixar fazer parte da síntese em seu laboratório.

Ao Dr. Fermín, por sua bondade para nos ensinar a usar o equipamento e rapidamente resolver nossas dúvidas.

Ao Professor Dr. Juliano Chaker pela sua disponibilidade para fornecer o equipamento de infravermelho.

E finalmente, à CAPES pela concessão da bolsa de estudos para fazer o mestrado.

Resumo

Síntese e caracterização das propriedades vibracionais, estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição

por JESÚS ERNESTO RAMOS IBARRA

Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição (*Mn*, *Fe*). As amostras foram sintetizadas pelo método de co-precipitação e suas propriedades vibracionais foram estudadas com espectroscopia infravermelha e espectroscopia Raman. A espectroscopia infravermelha mostrou a evolução da formação da fase desejada através do surgimento de bandas associadas com as ligações Zn – O durante a lavagem. A espectroscopia Raman mostrou a presença dos modos vibracionais da estrutura wurtzita do ZnO, após calcinar as amostras a 300°C. No entanto, modos vibracionais adicionais foram determinados nas amostras dopadas com *Mn* e *Fe*, os que foram associados com a presença dos íons dopantes na estrutura.

Através de medidas de difração de raios X se determinou a presença de uma única fase cristalina identificada como a estrutura wurtzita em todas as amostras estudadas. O Refinamento dos padrões de difração usando o método de Rietveld mostrou que nas nanopartículas dopadas com *Mn* os parâmetros de rede não têm uma tendência clara ao aumentar a concentração do dopante, o que sugere que os íons de *Mn* não substituem íons de Zn, mas provavelmente ocupam posições intersticiais da estrutura. Foram feitos também estudos de estabilidade cristalina da amostra dopada com 10mol% de *Mn*. Após tratamentos térmicos adicionais da amostra em 500 e 900°C se determinou a formação de uma fase secundária que pode ser Mn_3O_4 ou $Mn_3O_4/ZnMnO_3$. Nas nanopartículas de ZnO dopadas com *Fe*, o aumento de volume da célula unitária com a concentração de *Fe* sugere que nestas amostras acontece a substituição de íons Fe^{2+} por íons Zn^{2+} . Por outro lado, as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas nanopartículas de ZnO sem dopagem, revelam a ocorrência de um ordenamento magnético de intensidade fraca, cuja origem foi associada com o ordenamento de spins de elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio localizadas na superfície das partículas. A densidade destas vacâncias de oxigênio é grande devido ao tamanho pequeno das partículas.

A caracterização magnética das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn revela a coexistência de duas fases magnéticas; uma fase paramagnética intensa, na qual os momentos magnéticos dos íons de Mn apresentam interações antiferromagnéticas e outra fase ferromagnética, a qual foi associada com a presença de fases adicionais como Mn_3O_4 . A caracterização magnética das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe revela a ocorrência de um comportamento ferromagnético. As curvas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) obtidas a $5K$ mostram campos coercivos que crescem com a concentração do dopante. A $300K$, estes campos coercivos tendem a zero. Curvas de zero-field-cooled (ZFC) e field-cooled (FC) para as amostras dopadas com Fe , mostram características próprias de relaxação térmica de superspins ou de sistemas frustrados. A fim de determinar a origem foram feitas medidas de susceptibilidade AC variando a frequência do campo alternado. A parte real da susceptibilidade em função da temperatura mostra um máximo que se desloca para temperaturas maiores à medida que se aumenta a frequência. Assumindo que esse máximo representa a temperatura de congelamento do sistema, ficou determinado que as propriedades magnéticas das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe correspondem a um sistema que mostra comportamento tipo vidro de spin.

Abstract

Síntese e caracterização das propriedades vibracionais, estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição

por JESÚS ERNESTO RAMOS IBARRA

In this work, the magnetic properties of *ZnO* nanoparticles doped with transition metals (*Mn*, *Fe*) were studied. The samples were synthesized by the coprecipitation method and its vibrational properties were analyzed with infrared and Raman spectroscopy. The infrared spectroscopy showed the evolution of the wurtzite phase formation through the arising of the bands associated with *Zn – O* bonds during the washing. The Raman spectroscopy showed the presence of vibrational modes associated with the wurtzite structure of *ZnO*, after annealing the powders at 300°C . Additional vibrational modes were determined in samples doped with *Mn* and *Fe*, which were associated with the presence of dopant ions in the structure.

Through X-ray diffraction measurements, it was determined the presence of a single crystalline phase identified as the wurtzite structure in all samples. The Rietveld refinement of diffraction patterns showed that in nanoparticles doped with *Mn* the lattice parameters did not show a clear dependence on the dopant concentration. This result suggests that the *Mn* ions do not substitute *Zn* ions, but probably they occupy interstitial sites in the structure. It was also made crystalline stability studies of the sample doped with $10\text{mol}\%$ *Mn*. After additional thermal treatments of the sample at 500 and 900°C , it was determined the formation of a secondary phase such as Mn_3O_4 or $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{ZnMnO}_3$. For the *ZnO* nanoparticles doped with *Fe*, it was determined an increase in unit cell volume as the *Fe* concentration is increased, which suggests that in these samples the Fe^{2+} ions substitute Zn^{2+} ions. On the other hand, magnetization measurements as a function of applied magnetic field of undoped *ZnO* nanoparticles reveal the occurrence of a magnetic ordering which signal is weak and its origin was associated with the coupling of spins of unpaired electrons trapped in the oxygen vacancies located at the surface of the particles. The oxygen vacancy density is large due to the small size of the particles.

The magnetic characterization of ZnO nanoparticles doped with Mn reveals the coexistence of two magnetic phases; an intense paramagnetic phase, in which the magnetic moments of Mn ions show antiferromagnetic interactions and another ferromagnetic phase, which was associated with the presence of additional phases such as Mn_3O_4 . The magnetic characterization of ZnO nanoparticles doped with Fe reveals the occurrence of a ferromagnetic behavior. The curves of magnetization (M) vs. magnetic field (H) obtained at $5K$ show coercive fields. These coercive fields show an increase with the dopant concentration. At $300K$, these coercive fields tend to zero. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) curves obtained for the Fe -doped ZnO nanoparticles show features of thermal relaxation of superspins or frustrated systems. In order to determine the origin of those relaxations, AC susceptibility measurements were made by varying the frequency of the alternating field. The real part of the AC susceptibility as function of the temperature shows a maximum, which shifts to higher temperatures when the frequency is increased. Assuming that maximum as the freezing temperature of the system, it was determined that the magnetic properties of the Fe -doped ZnO nanoparticles correspond to a spin glass-like behavior.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
Sumário	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
Referências	3
2 Estrutura cristalina, materiais e semicondutores magnéticos	4
2.1 Sistemas cristalinos e redes de Bravais	4
2.2 Estrutura e propriedades do <i>ZnO</i>	7
2.3 Classificação de materiais magnéticos	8
2.3.1 Diamagnetismo	11
2.3.2 Paramagnetismo	13
2.3.3 Ferromagnetismo	16
2.3.4 Antiferromagnetismo	18
2.3.5 Ferrimagnetismo	19
2.4 Spintrônica e semicondutores magnéticos diluídos	20
Referências	22
3 Método de síntese e técnicas de caracterização	23
3.1 Procedimento de síntese	23
3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	24
3.3 Espectroscopia Raman	24
3.4 Difração de Raios X e refinamento Rietveld	25

3.5	Caracterização magnética	25
3.5.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante (<i>VSM</i>)	26
3.5.2	Sistema de Medição de Propriedades Físicas (<i>PPMS</i>)	26
3.5.3	Medidas <i>ZFC</i> e <i>FC</i>	27
	Referências	28
4	Síntese das amostras pelo método de co-precipitação	29
4.1	Método de co-precipitação	29
4.1.1	Efeitos da lavagem com etanol	30
4.1.2	Transformação do dióxido de zinco em óxido de zinco	31
4.2	Titulação potenciométrica	32
4.3	Procedimento de síntese	32
4.4	Acompanhamento do processo de lavagem com Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	35
4.5	Espectroscopia Dispersiva de Raios X (<i>EDS</i>)	41
4.6	Conclusões	43
	Referências	44
5	Caracterização estrutural: Difração de raios X e refinamento usando o método Rietveld	46
5.1	Difração de Raios X: Fenomenologia	46
5.2	Equação de Scherrer	47
5.3	Correção dos dados de Difração	47
5.4	Resultados Experimentais	51
5.4.1	Nanopartículas de <i>ZnO</i> sem dopagem	51
5.4.2	Nanopartículas de <i>ZnO</i> dopadas com <i>Mn</i>	53
5.4.3	Nanopartículas de <i>ZnO</i> dopadas com <i>Fe</i>	56
5.5	Conclusões	61
	Referências	62
6	Estudo das propriedades vibracionais com espectroscopia Raman	63
6.1	Considerações gerais do efeito Raman	63
6.2	Cristais com estrutura wurtzita	66
6.3	Modos vibracionais das nanopartículas de <i>ZnO</i>	67
6.4	Efeitos da dopagem de <i>ZnO</i> com <i>Mn</i> e <i>Fe</i>	69
6.5	Conclusões	75
	Referências	76
7	Caracterização Magnética	79
7.1	Processo de medição	79
7.2	Nanopartículas de <i>ZnO</i> sem dopagem	81
7.3	Nanopartículas de <i>ZnO</i> dopadas com <i>Mn</i>	83
7.3.1	Medidas de magnetização em função do campo magnético	83
7.3.2	Medidas de susceptibilidade em função da temperatura	88
7.4	Nanopartículas de <i>ZnO</i> dopadas com <i>Fe</i>	92

7.4.1	Medidas de magnetização em função do campo magnético	92
7.4.2	Curvas <i>ZFC</i> e <i>FC</i>	96
7.4.3	Medidas de susceptibilidade <i>AC</i>	97
7.5	Conclusões	102
	Referências	103
A	Bandas representativas de alguns compostos durante a síntese	105
	Referências	107
B	Considerações gerais do refinamento pelo método Rietveld	108

Lista de Figuras

2.1	Esquema representativo de uma célula unitária mostrando-se os parâmetros cristalinos	5
2.2	Estrutura cristalina hexagonal tipo wurtzita. As esferas em cor cinza representam os zínco e as esferas em amarelo, os oxigênios	7
4.1	Curvas de titulação potenciométrica para o precursor de ZnO , e os precursores dos dopantes, $MnCl_2 - 4H_2O$ e $FeCl_2$	33
4.2	Espectro infravermelho da secagem inicial e do processo de lavagem. (a) inicialmente seco (b) primeira lavagem (c) segunda lavagem (d) terceira lavagem. Na parte superior para o ZnO puro e na parte inferior para o ZnO dopado com 1% de Mn	36
4.3	Ajustes dos espectros infravermelhos obtidos durante o processo de secagem e lavagem. O número de lavagens cresce de cima para baixo no gráfico	38
4.4	Diminuição do $COO-$ e aumento da intensidade da ligação $Zn - O$ durante o processo de lavagem	39
4.5	Espectro EDS para as amostras dopadas com Mn (gráfico superior) e Fe (gráfico inferior)	41
4.6	Gráfico das concentrações nominais em função das concentrações obtidas por EDS	42
5.1	Esquema do experimento de difração	47
5.2	Ajuste do espectro de difração de raios X para a amostra de Si usada na calibração do aparelho	48
5.3	Ajuste polinomial da largura a meia altura ($FWHM$) das componentes Gaussiana e Lorentziana obtidas do refinamento de Rietveld da amostra de Si	50
5.4	Refinamento dos picos de difração das amostras de ZnO tratadas a (a) $300^\circ C$ e (b) $900^\circ C$	52
5.5	Difratogramas das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	53
5.6	Ajuste do difratograma da amostra de ZnO dopada com 5% de Mn	54
5.7	Dependência dos parâmetros de rede a e c na concentração de dopante nas nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	55
5.8	Ajuste do difratograma da amostra dopada com 10% de Mn e calcinada a $500^\circ C$	56
5.9	Difratogramas das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	57

5.10	Ajuste do difratograma da amostra de ZnO dopada com 5% de Fe	58
5.11	Dependência dos parâmetros de rede a e c na concentração de dopante nas nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	59
5.12	Efeitos da concentração de dopante sobre o volume da célula unitária e na razão c/a em nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	60
5.13	Diâmetro médio do cristalito em função da concentração de Fe obtido para as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	60
6.1	Espectro Raman do Sulfureto mostrando as contribuições Rayleigh, Stokes e anti-Stokes e as transições de energia próprias de cada processo	65
6.2	Espectro Raman de nanopartículas de ZnO indicando os modos vibracionais da estrutura wurtzita	68
6.3	Ajustes dos espectros Raman das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn em diferentes concentrações	70
6.4	Incremento da área espectral dos modos M_D e M_{D1} em função da concentração de Mn	72
6.5	Ajustes dos espectros Raman para cada uma das amostras dopadas com Fe	73
6.6	Incremento da área espectral dos picos M_D e M_{D2} em função da concentração de Fe	74
7.1	Curvas de magnetização (M) em função (a) do campo magnético aplicado (H) e (b) da temperatura (T) para o porta amostra menor	80
7.2	Magnetização em função do campo aplicado para a amostra de ZnO puro calcinada a $300^\circ C$	82
7.3	Curvas de magnetização para as nanopartículas de ZnO sem dopagem após a subtração da contribuição diamagnética da própria amostra	82
7.4	Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra de ZnO sem dopagem calcinada a $900^\circ C$	83
7.5	Curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas a $300K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	84
7.6	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $5K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	86
7.7	Magnetização de saturação em função da concentração de Mn em nanopartículas de ZnO	87
7.8	Curvas de susceptibilidade em função da temperatura medidas com campo constante de $5 kOe$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	88
7.9	Ajuste linear da inversa da susceptibilidade em função da temperatura para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	89
7.10	Momento magnético efetivo em função da concentração determinadas para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	90
7.11	Temperatura de Curie (θ) em função da concentração para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	91
7.12	Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra $ZnO : Mn10\%$ tratada termicamente a $300^\circ C$, $500^\circ C$ e $900^\circ C$	92

7.13	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $5K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	93
7.14	Parte central das curvas magnetização em função do campo aplicado obtidas a $5K$	93
7.15	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $300K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	94
7.16	Parte central das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $300K$ das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	95
7.17	Valores do momento efetivo dos íons de Fe calculados a partir da região linear das curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas a $300K$ para as amostras dopadas com Fe	95
7.18	Curvas ZFC e FC obtidas em um campo magnético de $100 Oe$ para a amostra dopada com 10% de Fe	96
7.19	Dependência da temperatura de bloqueio com a concentração para as amostras dopadas com Fe	97
7.20	Curvas de susceptibilidade AC (parte real, χ' e parte imaginária, χ'') em função da temperatura para a amostra dopada à 10% de Fe	98
7.21	Gráfico de $\ln\tau$ vs. $1/T_f$ da amostra com 10% de Fe	99
7.22	Ajuste linear usando a lei de Vogel-Fulcher dos pontos experimentais obtidos para a amostra dopada com 10% de Fe	100
A.1	Espectro infravermelho do acetato de zinco.	105

Lista de Tabelas

2.1	Os sistemas cristalinos	6
3.1	Especificações do "PPMS" para fazer magnetometria e parâmetros do modulo "VSM"	27
4.1	Resumo das bandas de absorção durante o processo de secado e lavagem (modos de vibração e referências)	40
5.1	Principais planos de difração da estrutura wurtzita de ZnO	51
5.2	Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento de Rietveld das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	55
5.3	Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento de Rietveld das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe	59
6.1	Modos de fônons acústicos e ópticos em um cristal com estrutura wurtzita onde s representa o número de átomos da célula unitária.	67
6.2	Modos de vibração (em unidades cm^{-1}) da estrutura wurtzita encontrados em nanopartículas de ZnO puro e dopadas com Mn e Fe	69
7.1	Momento magnético efetivo obtido das curvas $M - H$ a $300K$ das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn	86
7.2	Valores da constante de Curie, momentos magnéticos efetivos e temperatura obtidos do ajuste linear das curvas da $1/\chi$ vs. T	89
7.3	Valores de f e T_f usados nos experimentos para determinar os valores do parâmetro ϕ	101
A.1	Bandas correspondentes aos modos vibracionais do acetato, oxiacetato e alcóxidos de zinco [A.1, A.2, A.3].	106

Capítulo 1

Introdução

Com a consolidação da nanotecnologia e o advento da optoeletrônica e spintrônica como tecnologias emergentes, diferentes materiais têm sido considerados como bons candidatos para cobrir as necessidades atuais nessas áreas. Entre a ampla gama de materiais estudados, os semicondutores magnéticos diluídos (*DMS*) destacam-se porque os fenômenos magnéticos dependentes de spin podem, potencialmente, ser manipulados junto com o fenômeno de transporte de carga. *ZnO*, além de *GaN*, foi previsto para reter seu ferromagnetismo à temperatura ambiente, quando íons *3d* de metais de transição (contendo um momento magnético efetivo) e terras raras (que têm os estados *f* parcialmente cheios) substituem o cátion do material receptor, em contraste com os outros *DMS*'s baseados em *GaAs* e *ZnTe*. Entretanto, o gap direto de 3.4eV do *ZnO* e sua grande energia de ligação de éxcitons de 60meV o torna muito atraente para uso em dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz ou diodos laser emitindo na faixa azul e ultravioleta do espectro.

Cálculos teóricos preveem que materiais como $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ do tipo *p*, assim como *ZnO* dopado com outros metais de transição do tipo *n*, são bons candidatos para aplicações futuras em spintrônica, com configurações ferromagnéticas estáveis acima da temperatura ambiente [1.1–1.3]. No entanto, a situação experimental sobre as propriedades magnéticas de *ZnO* dopado com metais de transição é ambígua e muitas vezes até mesmo contraditória [1.4].

Esta dissertação está dividida em sete capítulos. O capítulo 1 está dedicado exclusivamente a uma revisão teórica de alguns conceitos que podem ser úteis para interpretar os resultados; entre estes, a estrutura cristalina dos materiais e especialmente da estrutura wurtzita e o comportamento magnético dos materiais, com uma breve descrição

fenomenológica e matemática. No capítulo 2, mostram-se as técnicas experimentais usadas na caracterização das nanopartículas, dando importância especial à caracterização magnética dos materiais. O capítulo 3 é dedicado a descrever o processo de síntese pelo método de co-precipitação. Cada uma das etapas do processo é descrita detalhadamente, as quais foram acompanhadas por medidas de espectroscopia infravermelha para determinar a efetividade do processo de lavagem. Nos capítulos 4 e 5, são apresentados os estudos feitos por difração de raios X e espectroscopia Raman, respectivamente. Isto é feito para estudar as propriedades estruturais e vibracionais do ZnO após a incorporação dos dopantes e determinar como a diminuição de tamanho do cristalito afeta a estrutura cristalina do ZnO e as suas propriedades vibracionais. E finalmente no capítulo 6, são apresentadas as propriedades magnéticas das nanopartículas sintetizadas. Mostram-se os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M - H$) e em função da temperatura ($M - T$). Além disso, medidas de susceptibilidade AC em função da frequência do campo alternado para estudar as propriedades dinâmicas das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe .

Referências

- [1.1] H. Ohno. *Science*, 281:951, 1998.
- [1.2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. *Science*, 287:101922, 2000.
- [1.3] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys*, 40, 2001.
- [1.4] D. P. Norton, S. J. Pearton, J. M. Zavada, W. M. Chen, and I. A. Buyanova. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, Oxford, 1 edition, 2006.

Capítulo 2

Estrutura cristalina, materiais e semicondutores magnéticos

A estrutura cristalina determina em grande medida as propriedades intrínsecas dos materiais. Neste capítulo se apresenta uma pequena descrição dos conceitos fundamentais que serão usados neste trabalho; os diferentes arranjos cristalinos incluindo a estrutura wurtzita do ZnO , uma revisão das propriedades magnéticas comumente observadas em materiais e finalmente, uma breve descrição dos semicondutores magnéticos diluídos.

2.1 Sistemas cristalinos e redes de Bravais

Um cristal é definido como um agrupamento de átomos ou íons que se encontram em posições de equilíbrio (com força resultante zero e energia mínima) constituindo uma estrutura ordenada, regular e repetitiva, que se estende em três direções espaciais gerando uma ordem de longo alcance. Alguns materiais podem apresentar-se em estado cristalino ou amorfo, dependendo, principalmente como se atinge o estado sólido [2.1].

Para representar de forma simples a estrutura interna dos cristais é tipicamente utilizado o conceito de rede espacial. Nesta rede espacial, a posição de cada átomo, molécula ou grupo de íons é descrito através da posição de um ponto, denominado ponto reticular. Estes pontos podem ser unidos para melhor visualizar a forma tridimensional. Esta representação é chamada rede espacial ou retículo cristalino a qual ajuda a visualizar as leis de ordenamento e simetria que existem no cristal perfeito.

O arranjo cristalino e ordem em todas as três direções espaciais são o resultado da translação de uma unidade de repetição estrutural (a base). O cristal pode ser obtido pelo empilhamento tridimensional de paralelepípedos idênticos em forma e tamanho, e cada um desses paralelepípedos é chamado de célula unitária.

O tamanho da célula unitária é determinado pelos comprimentos das suas três arestas, $a, b, e c$ (parâmetros de rede), e a forma da célula fica fixada pelos ângulos entre as arestas, $a, b, e c$, como mostrado na Figura 2.1. Todos eles, $a, b, c, \alpha, \beta, e \gamma$, são chamados parâmetros cristalinos [2.1, 2.2].

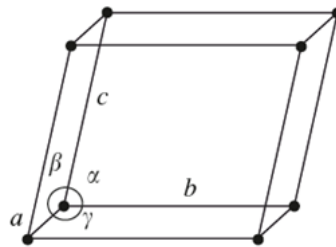


FIGURA 2.1: Esquema representativo de uma célula unitária mostrando-se os parâmetros cristalinos

O fato de a estrutura tridimensional ser gerada pelo empilhamento (ou translação) da célula unitária, implica que existam apenas sete combinações possíveis de parâmetros de rede que satisfazem essa condição; ou seja, existem sete tipos de paralelepípedos capazes de reproduzir, por completo, o espaço tridimensional de todos os tipos de estruturas cristalinas que se conhece. São os sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclinico e triclínico, que estão apresentados na Tabela 2.1.

Tendo em conta que a base da rede deve situar-se em posições determinadas da célula unitária, aparecerão, em geral, para cada sistema, quatro tipos básicos de célula unitária: se a base da rede situa-se apenas ocupando os vértices da célula unitária, é chamada simple ou primitiva; quando além dos vértices ocupa-se o centro da célula é chamado de corpo centrado; se ocupam os vértices e os centros das faces, é chamada de célula unitária de face centrada e, por último, ocupando os vértices e os centros das duas bases principais da célula obtém-se a célula unitária de base centrada.

No entanto, nem todos os sistemas cristalinos apresentam todos os tipos de células. O cristalógrafo Francês A. Bravais demonstrou, em 1848, que são apenas 14 redes de

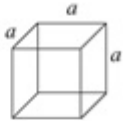
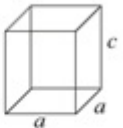
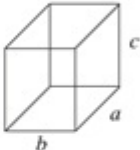

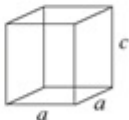
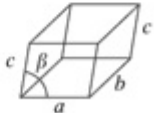
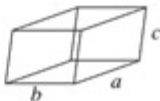
Sistema	Parâmetros de rede	Célula unitária
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico (ou trigonal)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

TABELA 2.1: Os sistemas cristalinos

translação tridimensionais que são compatíveis com as características de simetria de cada sistema cristalino: as 14 redes de Bravais.

No sistema cúbico existem três tipos de célula unitária, e, por conseguinte, dá origem a três redes de Bravais, cúbica simples, cúbica de face centrada (FCC, face centered cubic) e cúbica de corpo centrado (BCC, body centered cubic). O sistema tetragonal produz duas redes de Bravais (tetragonal simples e tetragonal de corpo centrado); o ortorrômbico gera quatro redes de Bravais (simples, corpo centrado, base centrada e face centrada). O sistema monoclinico resulta em duas redes de Bravais (monoclinica simples e monoclinica de base centrada). O sistema hexagonal só gera uma rede de Bravais. Finalmente, no sistema romboédrico e no triclinico só existe uma rede simples de Bravais [2.3].

2.2 Estrutura e propriedades do ZnO

O óxido de zinco, ZnO é um material semicondutor da família II-VI. A diferença de eletronegatividade entre o zinco e oxigênio produz um alto grau de ionicidade na sua ligação, tornando-se num dos compostos mais iônico dessa família [2.4]. Isto provoca uma repulsão significativa entre suas nuvens eletrônicas, tornando á estrutura cristalina wurtzita a mais estável [2.5]. A estrutura cristalina tipo wurtzita é mostrada na Figura 2.2. Nesta estrutura os átomos estão suficientemente afastados para compensar essas repulsões. Deste modo, cada átomo de zinco está rodeado por um tetraedro de quatro átomos de oxigênio e vice versa. Esta característica pode ser vista claramente na figura abaixo:

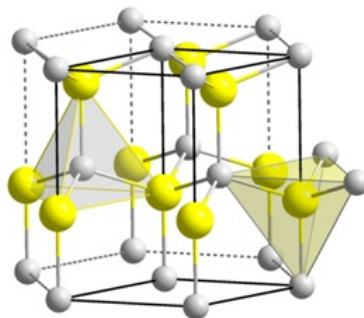


FIGURA 2.2: Estrutura cristalina hexagonal tipo wurtzita. As esferas em cor cinza representam os zínco e as esferas em amarelo, os oxigênios

A estrutura cristalina wurtzita pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 na notação de Schoenflies e $P6_3mc$ na notação Hermann-Mauguin e pode ser descrito como uma combinação alternada de planos atômicos de oxigênio e de planos atômicos de zinco empilhados ao longo do eixo c , com um deslocamento de $0.38c$ entre eles, onde c é o parâmetro de rede na direção vertical. Os valores dos parâmetros de rede para o material, sobre condições normais de pressão e temperatura, são $a = 3.253\text{Å}$ e $c = 5.213\text{Å}$. Numa estrutura wurtzita ideal a relação $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ [2.5].

2.3 Classificação de materiais magnéticos

A classificação de materiais magnéticos é baseada na sua resposta a campos magnéticos. Embora possa parecer surpreendente, toda a matéria é magnética em graus variados. A diferença reside em que em alguns materiais não existem interações coletivas de longo alcance entre os momentos magnéticos atômicos, enquanto que em outros materiais há uma interação muito forte. O comportamento magnético de materiais pode ser classificado nos seguintes cinco grupos: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [2.5].

A descrição teórica destes materiais pode ser feita considerando os átomos num campo magnético.

O Hamiltoniano H_0 de um único átomo contendo Z elétrons, é dado por [2.2, 2.6–2.8]:

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.1)$$

Com $p_i^2/2m$ sendo a energia cinética e V_i a energia potencial do elétron i . A situação se torna mais complexa se um campo magnético externo, B , está presente, o qual é dado por:

$$B = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.2)$$

onde A é o potencial vetorial magnético. Este potencial vetorial é escolhido de tal forma que o campo magnético é homogêneo dentro do átomo e o calibre de Coulomb (Coulomb gauge),

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (2.3)$$

é válido. Nesta situação, o potencial vetorial magnético pode ser expresso como:

$$\mathbf{A}(r) = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \quad (2.4)$$

A correspondente energia cinética equivale a:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} (p + e\mathbf{A}(r))^2 \quad (2.5)$$

$$= \frac{1}{2} (p^2 + e(p \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot p) + e^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}) \quad (2.6)$$

Devido ao calibre de Coulomb (Coulomb gauge) obtém-se:

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.7)$$

Como resultado, o Hamiltoniano H^i do elétron i é dado por:

$$H^i = \frac{p_i^2}{2m} + V_i + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (2.8)$$

O último termo pode ser escrito como uma função do campo magnético externo:

$$\frac{e^2}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = \frac{e^2}{2m} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \right]^2 \quad (2.9)$$

$$= \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \quad (2.10)$$

Para o terceiro termo na eq. 2.8, se consegue:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \quad (2.11)$$

$$= \frac{1}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} \quad (2.12)$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (2.13)$$

onde $\hbar \mathbf{L}$ é o momento angular orbital. Assim, podemos expressar o Hamiltoniano H^i como:

$$H^i = \frac{p_i^2}{2m} + V_i + \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (2.14)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m$ é o magnéton de Bohr. Considerando também o spin do elétron (momento angular) S resulta num termo adicional $\mu_B g \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$, onde $g \approx 2$ é o fator g de um elétron. O Hamiltoniano completo é, portanto, dado por:

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (2.15)$$

$$= H_0 + H_1 \quad (2.16)$$

O termo H_1 representa a modificação devido ao campo magnético externo (B) e equivale a:

$$H_1 = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (2.17)$$

Adicionalmente, assumindo que o campo magnético externo B é paralelo ao eixo z ,

$$\mathbf{B} = (0, 0, B) \quad (2.18)$$

e devido a que,

$$\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i = B \begin{pmatrix} -y_i \\ x_i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Obtemos,

$$(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = B^2 (x_i^2 + y_i^2) \quad (2.20)$$

$$H_1 = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (x_i^2 + y_i^2) \quad (2.21)$$

A mudança de energia associada com a eq. 2.21 de $\sim 0.1meV$, é muito pequena comparada com a energia da escala atômica ($\sim eV$). Assim, podemos usar teoria de perturbações para calcular a variação da energia do sistema, devido à perturbação magnética. Usando teoria de perturbações até a segunda ordem para obter termos até a segunda ordem em B :

$$E \rightarrow E_n + \Delta E_n \quad (2.22)$$

onde a mudança de energia ΔE_n devido ao campo magnético é:

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (2.23)$$

Combinando as eq. 2.21 e 2.23; e considerando termos até a segunda ordem em B , temos:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{B} \langle n | \mathbf{L} + g\mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2 B^2}{8m} \langle n | \sum_{i=1}^Z (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \quad (2.24)$$

Os dos primeiros termos contribuem para o paramagnetismo e o último para o diamagnetismo. A partir desta expressão de energia, pode obter-se a susceptibilidade de átomos individuais, íons ou moléculas e, também, de sólidos iônicos e moleculares.

2.3.1 Diamagnetismo

Embora o diamagnetismo é geralmente muito fraco, é uma propriedade fundamental de toda a matéria. Todos os materiais apresentam diamagnetismo mesmo os que não têm momentos magnéticos permanentes. Nesta categoria se incluem todos os semicondutores não magnéticos tais como *Si*, *Ge*, *GaAs*, *GaN*, *ZnO*, *etc.*, a menos que tais materiais sejam dopados com metais de transição, tais como *Mn*, *V*, *Co*, *Ni*, *Fe* ou terras raras como *Gd*, que os torne magnéticos [2.9, 2.10]. O diamagnetismo surge da tendência da carga elétrica a proteger parcialmente o interior do corpo de um campo magnético aplicado. Substâncias diamagnéticas estão compostas de átomos que não têm momentos magnéticos resultantes (todos os orbitais estão cheios e não há elétrons desemparelhados). Na ausência de um campo magnético, o movimento do elétron é esféricamente simétrico, o momento angular é zero e o momento magnético é zero. No entanto, quando a substância é exposta a um campo magnético, gera-se uma força de Lorentz e se cumpre a lei de Lenz, que diz: quando o fluxo magnético muda num circuito, uma corrente que se opõe a essa mudança é induzida. As forças presentes são reequilibradas pela força magnética, fazendo com que a frequência orbital de um elétron, com momento magnético orbital paralelo ao campo, se desacelere e o antiparalelo ao campo se acelere. Portanto, é produzida uma magnetização com direção oposta ao campo magnético aplicado e a susceptibilidade é negativa, $\chi < 0$, e pequena [2.5].

A descrição mecânico - quântica do diamagnetismo é dada por:

Para simplificação, é assumido que todos os orbitais eletrônicos são preenchidos. Em seguida, o momento angular e orbital são nulos:

$$\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0 \quad (2.25)$$

Consequentemente, obtém-se da eq. 2.24 que:

$$\mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \equiv 0 \quad (2.26)$$

Em consequência, ocorre uma mudança de energia da energia do estado fundamental devido ao termo diamagnético que equivale a:

$$\Delta E_n = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle \quad (2.27)$$

onde $|0\rangle$ é a função de onda do estado fundamental. Átomos no estado base com orbitais eletrônicos cheios apresentam funções de onda esfericamente simétricas:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle \quad (2.28)$$

Assim, obtém-se:

$$\Delta E_n = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.29)$$

Usando a energia livre de Helmholtz F a qual é dada por:

$$F = E - TS \quad (2.30)$$

onde S é a entropia, obtém-se a $T = 0$,

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} \quad (2.31)$$

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} \quad (2.32)$$

$$M = -\frac{N}{V} \frac{e^2 B}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (2.33)$$

onde N representa o número de átomos no volume V . Assumindo um material linear e a permeabilidade relativa $\mu_r \approx 1$, pode-se escrever:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (2.34)$$

Devido a que $M = \chi H$ e $B = \mu_0 H$. Assim:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\mu_0 e^2}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (2.35)$$

A partir desta expressão obtemos as seguintes consequências:

- A susceptibilidade é negativa: $\chi^{dia} < 0$. Pode ser interpretada como se o material expelira o campo aplicado;
- Apenas os orbitais mais afastados ao núcleo contribuem significativamente $\chi \propto \langle r_i^2 \rangle$;
- A dependência de temperatura é desprezível;
- Finalmente, a magnetização (M) muda linearmente com o campo magnético aplicado (H), com uma inclinação negativa [2.1, 2.2].

2.3.2 Paramagnetismo

Nos materiais que apresentam paramagnetismo, alguns dos átomos ou íons possuem um momento magnético resultante por causa dos elétrons não emparelhados nos orbitais parcialmente cheios, como em alguns metais de transição e terras raras. O paramagnetismo eletrônico surge de, por exemplo, átomos, moléculas, e defeitos de rede, que têm um número ímpar de elétrons (desemparelhados), causando um spin total diferente de zero. Átomos livres e íons com orbitais internos parcialmente cheios, tais como elementos de transição, terras raras, e elementos actínídeos têm elétrons desemparelhados nesses orbitais, que conduz a um spin diferente de zero. Exemplos incluem V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} entre os elementos de transição e Gd^{3+} entre as terras raras.

A curva de magnetização (M) vs. o campo magnético (H) nestes materiais segue uma relação linear em campos baixos, com uma inclinação positiva e susceptibilidade

positiva, $\chi > 0$, contrário aos materiais diamagnéticos. A magnetização torna-se eventualmente saturada quando os íons magnéticos têm todos os seus momentos magnéticos alinhados pelo campo magnético.

Existem várias teorias sobre o paramagnetismo, que são válidas para alguns materiais específicos. O modelo de Langevin, se aplica a materiais com átomos que não interagem entre si e estabelece que cada átomo apresenta um momento magnético orientado ao acaso como resultado de agitação térmica. A aplicação de um campo magnético produz o alinhamento desses momentos e, portanto, uma magnetização resultante na direção do campo aplicado. No entanto, quando a temperatura aumenta, manter o alinhamento torna-se mais difícil devido à agitação térmica e assim a susceptibilidade diminui. Este comportamento é conhecido como a lei de Curie ($\chi = C/T$), onde C é uma constante do material chamada constante de Curie, como será discutida mais adiante [2.5].

Como foi observado anteriormente, o primeiro termo da eq. 2.24 contém a contribuição paramagnética. Para calcular este termo é preciso multiplicar o valor de $\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}$ com $\mu_B\mathbf{H}$. Em física atômica, $\mathbf{L} + g_0\mathbf{S} = g\mathbf{J}$, onde g é o fator de Landé e $\hbar\mathbf{L}$ é o momento angular total.

Pode-se calcular $\mu_B\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$ usando argumentos de mecânica estatística,

$$\Delta E_0 = \mu_B\mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}) = \mu_B g \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} \quad (2.36)$$

Os níveis de energia do sistema são $\mu_B g m_J H$; onde m_J são os números quânticos azimutais tendo $(2J + 1)$ valores, $J, J - 1, \dots, -J$.

Para o caso geral de N íons com momento angular J , os valores permitidos de energia são, $\mu_B g m_J H$, e a energia livre é:

$$e^{-\beta F(H)} = \sum_n e^{-\beta E_n(H)} = \sum_{m_J=-J}^J e^{-\beta \mu_B g m_J H} \quad (2.37)$$

Usando a seguinte relação:

$$\sum_{k=m}^n x^k = \frac{x^m - x^{n+1}}{1 - x} \quad (2.38)$$

$$e^{-\beta F(H)} = \frac{e^{\beta \mu_B g H (J+1/2)} - e^{-\beta \mu_B g H (J+1/2)}}{e^{\beta \mu_B g H / 2} - e^{-\beta \mu_B g H / 2}} \quad (2.39)$$

A magnetização então é dada por:

$$M(H, T) = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \mu_B g J B_J(x) \quad (2.40)$$

onde $B_J(x)$ é a função de Brillouin e é definida como:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (2.41)$$

onde $x = \mu_B g J H / k_B T$

Para altas temperaturas, $\mu_B g J H / k_B T \ll 1$; assim, pode-se expandir

$$\coth(x) \sim 1/x + (1/3)x + O(x^3) \quad (2.42)$$

que proporciona,

$$B_J(x) \sim \frac{J+1}{3J}x + O(x^3) \quad (2.43)$$

Portanto, em altas temperaturas,

$$M(H, T) = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} H \quad (2.44)$$

e,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \quad (2.45)$$

$$\chi = \frac{ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.46)$$

onde a constante de curie, C , é dada por:

$$C = \frac{ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (2.47)$$

A eq. 2.46 é conhecida como a lei de Curie. Isso porque foi descoberta experimentalmente por J. P. Curie, em 1895.

Outra forma de escrever a eq. 2.46 é da seguinte forma:

$$\chi = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.48)$$

onde o momento magnético efetivo é definido como: $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ [2.1, 2.2]

2.3.3 Ferromagnetismo

Quando todos os momentos magnéticos atômicos numa rede interagem para alinharem-se em paralelo, o material apresenta um momento magnético não nulo mesmo sem o campo aplicado, chamado momento magnético espontâneo. Inicialmente, este efeito foi descrito classicamente assumindo a presença de um campo molecular no material ferromagnético, postulado feito inicialmente por Weiss, em 1907. Este campo é suficiente para magnetizar o material e leva-lo à saturação. Na mecânica quântica, no entanto, é usado o modelo de Heisenberg para descrever o ferromagnetismo [2.2, 2.3]. Neste caso, o alinhamento em paralelo dos momentos magnéticos é determinado pela interação de troca entre momentos magnéticos vizinhos. Weiss postulou a presença de domínios magnéticos dentro os quais os momentos magnéticos atômicos são alinhados. O movimento destes domínios determina como o material responde a um campo magnético aplicado e, como resultado, a susceptibilidade é uma função desse campo magnético. Assim, os materiais ferromagnéticos são geralmente comparados em termos da magnetização de saturação ao invés da susceptibilidade. A magnetização de saturação ocorre quando todos os domínios magnéticos estão alinhados. Abaixo da temperatura de Curie, a curva de magnetização (M) vs. o campo aplicado (H) mostra histerese para um ferromagneto [2.5].

Os elementos metálicos puros como o Fe , Co e Ni são ferromagnéticos acima da temperatura ambiente. Quando os materiais ferromagnéticos são aquecidos, a agitação térmica dos átomos quebra o grau de alinhamento dos momentos magnéticos atômicos, e assim a magnetização de saturação diminui. Quando a temperatura é mais elevada, a agitação térmica torna-se tão grande que o material se torna paramagnético. A temperatura da transição de ferromagneto a paramagneto é a temperatura de Curie, T_C . A temperatura de Curie para os elementos acima referidos, ferromagnéticos naturalmente são: $T_C(Fe) = 770^\circ C$, $T_C(Co) = 1131^\circ C$, e $T_C(Ni) = 358^\circ C$. Acima de T_C , no estado paramagnético, a susceptibilidade varia de acordo com a lei de Curie-Weiss e a magnetização tem uma dependência linear com o campo aplicado, H .

Dado que o alinhamento dos momentos magnéticos e a transição do estado paramagnético para o estado ferromagnético ocorrem devido a uma interação interna, essa interação pode ser interpretada como sendo causada por um campo magnético. Este campo é chamado campo de troca. O efeito do campo de troca é oposto às agitações térmicas e, acima da temperatura de Curie, o ferromagnetismo é destruído. A teoria desenvolvida para explicar o ferromagnetismo em semicondutores magnéticos diluídos utilizando este campo de troca é a chamada teoria de campo médio (*MFT*), e uma discussão simples é fornecida em seguida.

Na teoria *MFT*, o campo de interação de troca B é dado por:

$$B_E = \lambda M \quad (2.49)$$

Onde λ é uma constante independente da temperatura. No entanto, para $T > T_C$, o sistema é um paramagneto desordenado, e para $T < T_C$, o sistema é um ferromagneto.

Deve-se mencionar que a ideia principal detrás da *MFT* é substituir todas as interações de qualquer corpo com a média ou interação efetiva. Isso reduz qualquer problema de multicorpos, o qual é geralmente muito difícil de resolver exatamente, a um problema efetivo de um corpo. A facilidade de resolver problemas *MFT* significa que alguma propriedade do sistema pode ser determinada a um custo matemático relativamente baixo, mesmo perdendo um pouco de precisão nos resultados obtidos. Se χ_{par} é a susceptibilidade do paramagneto, então a magnetização é dada por:

$$M = \chi_{par}(H_a + H_E), \quad (2.50)$$

onde H_a é o campo magnético aplicado.

A susceptibilidade do paramagneto é dada pela lei de Curie,

$$\chi_{par} = \frac{C}{T} \quad (2.51)$$

Usando a eq. 2.48, se obtém,

$$MT = C(H_a + \lambda M), \quad (2.52)$$

$$\chi = \frac{M}{H_a} = \frac{C}{T - C\lambda} \quad (2.53)$$

Para $T_C = C\lambda$, uma singularidade ocorre no $\chi \rightarrow \infty$. Para $T \leq C\lambda$, o sistema apresenta magnetização espontânea e,

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \text{ ou } \chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.54)$$

que representa a lei de Curie-Weiss. Na verdade, a lei de Curie é um caso especial da lei mais geral (lei de Curie-Weiss). Deve-se mencionar que θ é frequentemente utilizado também para a temperatura de Curie.

Na eq. 2.54, θ pode ser positivo, negativo ou zero. O caso de $\theta = 0$ corresponde à situação em que a lei de Curie-Weiss corresponde à lei de Curie representado pela eq. 2.46. Um θ diferente de zero implica que existe uma interação entre momentos magnéticos vizinhos e o material é apenas paramagnético acima dessa temperatura de transição [2.5].

Se θ é positivo, o material é ferromagnético abaixo da temperatura de transição. Neste caso, o valor de θ é próximo da temperatura de transição (T_C). Se θ é negativo, o material é antiferromagnético abaixo da temperatura de transição (temperatura de Néel, T_N).

Cálculos detalhados mostram que [2.1, 2.11],

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)^{1.33}} \quad (2.55)$$

e,

$$\lambda = \frac{T}{T_C} = \frac{3kT}{Ng^2S(S+1)\mu_B^2} \quad (2.56)$$

2.3.4 Antiferromagnetismo

Nos materiais que exibem antiferromagnetismo, os spins vizinhos estão alinhados regularmente como em materiais ferromagnéticos, mas apontando em direções opostas. No caso mais simples, pode-se supor que o material é constituído por duas sub-redes, em que os spins associados à sub-rede A e a sub-rede B estão completamente alinhados antiparalelamente de modo que a magnetização resultante é igual à zero, apesar do ordenamento magnético. Este alinhamento antiparalelo só ocorre a temperaturas abaixo da temperatura de Néel, T_N [2.11]. Acima da temperatura de Néel o material apresenta um comportamento paramagnético. O único elemento que exhibe antiferromagnetismo à temperatura ambiente é o cromo com uma temperatura de Néel de $37^\circ C$.

O *Cr* tem uma rede cubica de corpo centrado com os spins atômicos do centro da célula unitária dirigidos opostamente aos localizados nos vértices do cubo, os quais são iguais em número. A chave do antiferromagnetismo é o comportamento da susceptibilidade acima da temperatura de Néel, em que a susceptibilidade obedece à lei de Curie-Weiss para paramagnetos, mas com um intercepto negativo indicando energia de interação de troca negativa. Materiais antiferromagnéticos, tais como *Cr* e *Mn*, tem susceptibilidade pequena, mas positiva, $\chi > 0$ [2.5].

2.3.5 Ferrimagnetismo

Como mencionado acima, um material é ferromagnético somente se todos os íons magnéticos estão alinhados e dão uma contribuição positiva para a magnetização resultante. Se os íons magnéticos estiverem alinhados antiparalelamente, mas tiverem momentos magnéticos diferentes, então o comportamento magnético é chamado ferrimagnetismo. Materiais ferrimagnéticos exibem magnetismo semelhante aos materiais ferromagnéticos abaixo da temperatura de Curie, T_C . Acima desta temperatura tornam-se paramagnéticos, como no caso dos materiais ferromagnéticos. O ferrimagnetismo é observado somente em compostos com estruturas cristalinas complexas. Nestes materiais, as interações de troca conduzem a um alinhamento paralelo dos átomos em alguns sítios do cristal, sub-rede *A*, e o alinhamento anti-paralelo dos outros, a sub-rede *B*. O material é dividido em domínios magnéticos, como no material antiferromagnético. A principal diferença entre os materiais ferrimagnéticos e antiferromagnéticos é que o momento magnético associado com os átomos de sub-rede *A* é maior, em vez de ser igual para os átomos da sub-rede *B*, de modo que eles não se cancelam com os outros. O comportamento magnético dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos é muito semelhante. No entanto, os materiais ferrimagnéticos têm geralmente magnetização de saturação mais baixa. Uma característica dos materiais ferrimagnéticos é que não todos os momentos são alinhados em paralelo, mesmo em zero Kelvin e, portanto, a magnetização espontânea depende do alinhamento relativo dos momentos, bem como da temperatura [2.5].

2.4 Spintrônica e semicondutores magnéticos diluídos

A "spintrônica" [2.12] pretende usar o spin do elétron de forma semelhante à utilização da carga elétrica nos dispositivos eletrônicos. Do ponto de vista da fabricação de memórias magnéticas, a importância da "spintrônica" está associada com a possibilidade de variar a magnetização com as correntes elétricas e a de produzir polarização de spin da corrente, devido à magnetização.

A memória magnética coexiste nos computadores com a memória rápida dos semicondutores. A memória armazenada no disco rígido é magnética e, portanto, mantém-se com o dispositivo desligado da fonte de alimentação. Seus processos de escrita e leitura são lentos e de baixo custo. Durante o tempo de trabalho com o computador utilizam-se a memória dos semicondutores que trabalham como transistores MOSFET, que são capazes de apresentar dois estados, condutor e isolante, os quais são associados com os dois dígitos binários 0 e 1.

A memória de semicondutores é rápida, mas volátil, já que é eliminada por parar o fornecimento de energia, como temos visto e vivido quando inesperadamente a eletricidade é cortada. A transferência de informações entre os dois sistemas e todos os problemas associados com as exigências da coexistência de duas tecnologias muito diferentes podem desaparecer se tivéssemos semicondutores magnéticos.

Alguns átomos da rede semicondutora estariam magnetizados numa direção fixa e os spins dos elétrons de condução na região se polarizariam ao interagir com o momento magnético dos átomos da rede. Quando a corrente elétrica é gerada sua polarização de spin nos informaria o estado de magnetização destes átomos. A leitura e escrita poderiam ser feitas pelos elétrons de condução e o papel do "bit" atual seria feito por grupos de átomos da rede. Estes princípios gerais impulsionaram um interesse crescente pela busca de semicondutores magnéticos.

Ohno, em 1998, propôs a inclusão de uma pequena fração de átomos magnéticos numa rede semicondutora [2.13]. Tais materiais são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos. Os átomos magnéticos devem estar separados para não alterar a estrutura de bandas do semicondutor, mas este requisito conduz, inevitavelmente, a uma redução na interação de troca entre esses átomos e, conseqüentemente, a redução da temperatura de Curie assumindo que a ordem ferromagnética for atingida. Ohno, apesar destas dificuldades, sugeriu que alguns compostos podem apresentar temperaturas acima da temperatura ambiente e, de acordo com seus cálculos, o óxido de zinco

(*ZnO*) dopado com manganês deve apresentar uma temperatura de Curie superior à temperatura ambiente.

Referências

- [2.1] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 1996.
- [2.2] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Inc., 1976.
- [2.3] A. Altland and B. Simons. *Concepts of theoretical solid state physics*. 2001.
- [2.4] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *Appl. Phys. Lett.*, 75:3366, 1999.
- [2.5] H. Morkoc and U. Ozgur. *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [2.6] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [2.7] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2 edition, 2009.
- [2.8] M. Getzlaff. *Fundamentals of magnetism*. Springer, 2007.
- [2.9] J. M. D. Coey. *Solid State and Materials Science*, 10:83–92, 2006.
- [2.10] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. *Reviews of Modern Physics*, 76, 2004.
- [2.11] Beam and Walter. *Electronics of Solids*. McGraw-Hill, 7 edition, 1965.
- [2.12] S. Maekawa. *Concepts in spin electronics*. Oxford University Press, 2006.
- [2.13] H. Ohno. *Science*, 281(5379):951–956, 1998.

Capítulo 3

Método de síntese e técnicas de caracterização

Neste capítulo descrevem-se brevemente o processo de síntese pelo método de co-precipitação amplamente usado para a obtenção de pós nanoestruturados e as técnicas usadas para a caracterização das amostras sintetizadas: espectroscopia infravermelha e Raman para estudar os modos vibracionais, difração de Raios X para determinar a estrutura cristalina e parâmetros da rede além do tamanho do cristalito e medidas de magnetização.

3.1 Procedimento de síntese

O método de co-precipitação foi usado para obter as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn e Fe . Este processo é feito através da utilização de sais como precursores de ZnO e dos dopantes. Neste caso, foram usados o acetato de zinco dihidratado $Zn(CH_3COO)_2 - 2H_2O$, *Vetec*), tetracloreto de manganês (II) ($MnCl_2 - 4H_2O$, *Merck*), e cloreto de ferro (II) ($FeCl_2$, *Aldrich*), os quais foram dissolvidos em ácido acético (CH_3COOH , *Vetec*) a uma concentração de $0.3M$.

Hidróxido de amônio NH_4OH , foi utilizado como agente de precipitação, o qual foi adicionado regularmente enquanto a solução foi mantida em contínua agitação para assegurar a homogeneidade. O hidróxido de amônio é agregado até obter o $pH \sim 7$. Este pH foi medido com um pH -metro de bancada modelo *PH21* da Hanna Instruments. A

mistura foi seca na estufa a 180°C durante 72 horas e depois os pós-obtidos, lavadas com etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, *Vetec*) e dietilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$, *Aldrich*) por três vezes.

Foi feita a secagem do produto obtido a 100°C e finalmente esses pós foram tratados termicamente a 300°C durante 2 horas num forno marca "Carbolite".

Mais detalhes do processo de síntese serão apresentados no Capítulo 4, dedicado exclusivamente à síntese do material.

A síntese das amostras de ZnO dopadas com Mn foi feita no laboratório do Grupo de Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos (CYTEMAC) da "Universidad del Cauca" - Colômbia e as amostras dopadas com Fe nas instalações do grupo de Física Aplicada no Instituto de Física da Universidade de Brasília.

3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*)

Espectroscopia infravermelha foi usada para estudar os modos vibracionais da fase cristalina desejada durante as etapas do processo de sínteses.

Para obter o espectro por transmitância, a amostra foi moída com KBr e, em seguida, comprimida num molde em uma prensa hidráulica para obter as pastilhas. Os dados foram coletados na faixa de 400 a 4000cm^{-1} no espectrofotômetro "ThermoNicolet 200" com emissor cerâmico de infravermelho médio e detector *DTGS*¹. O programa "Fityk" foi usado para ajustar o espectro de absorção com funções Gaussianas. Estas medidas foram feitas no laboratório do grupo de Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos (CYTEMAC) da "Universidad del Cauca" - Colômbia.

3.3 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado foi um espectrômetro triplo *Jobin – Yvon* modelo *T64000* com grades de 1800 *linhas/mm* e com uma *CCD* de 2048X512 pixels, resfriada com nitrogênio líquido do laboratório Raman do Instituto de Física da Universidade de Brasília. A configuração usada foi a macro Raman à temperatura ambiente. Para as

¹DTGS, Sulfato de triglicina deuterado

amostras dopadas com *Mn* usou-se a linha $514.5nm$ de um laser de íon argônio, com potência de saída da fonte de $100mW$ no intervalo de 150 a $800cm^{-1}$. Para as amostras dopadas com *Fe* foi usada a linha de $488nm$ do laser de íon argônio. Isto porque a razão sinal/ruído foi maior com esta linha. Os espectros foram ajustados com funções Lorentzianas usando o programa "Fityk".

3.4 Difração de Raios X e refinamento Rietveld

Os padrões de Difração de Raios-X (*DRX*) das amostras em pó foram obtidos à temperatura ambiente com um Difratorômetro Rigaku (Ultima IV) com radiação do tipo $CuK\alpha$ (comprimento de onda médio de 1.5418\AA) do laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. As intensidades foram obtidas na faixa 2θ entre 10 e 90° com passo de 0.03° e velocidade de medida de $0.5^\circ/\text{minuto}$. Uma amostra de Silício cristalino foi usada para a correção dos dados de difração. A estrutura cristalina foi identificada usando o programa chamado "Crystallographica Search – Match" com base de dados "PDF2 2003" e refinada com o programa "DBWS, versão 9411". A estrutura hexagonal tipo wurtzita foi refinada usando uma célula unitária hexagonal com simetria descrita pelo grupo espacial $P6_3mc$. A estrutura do Silício é cubica com grupo espacial $Fd - 3m$.

3.5 Caracterização magnética

Diferentes medidas magnéticas foram feitas para determinar as propriedades das nanopartículas sintetizadas. Medidas de magnetização em função do campo aplicado e medidas de susceptibilidade magnética AC em função da temperatura. Também foram obtidas curvas de zero-field-cooled (*ZFC*) e field-cooled (*FC*) para as amostras. Para tal fim, foram usados os módulos: magnetômetro de amostra vibrante (*VSM*) e susceptômetro AC (*ACMS*) do equipamento de medição de propriedades físicas (*PPMS*). Estas medidas foram realizadas no laboratório multiusuário "PPMS" do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

3.5.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (*VSM*)

O Magnetômetro de amostra vibrante (*VSM*) [3.1] opera colocando-se primeiro a amostra a ser estudada num campo magnético constante. Se a amostra for magnética, o campo magnético constante magnetizará a amostra através do alinhamento dos momentos magnéticos na direção do campo. Quanto mais forte seja o campo, maior será a magnetização. O momento dipolar magnético da amostra cria um campo magnético em torno da amostra, por vezes, chamado campo de espalhamento magnético. Um transdutor produzirá vibração na amostra com a frequência bem definida ($\sim 43Hz$). À medida que a amostra se move para cima e para baixo (vibração vertical), o campo de espalhamento magnético muda periodicamente no tempo e pode ser detectado por um conjunto de bobinas coletoras (pick-up coils). Esse campo magnético alternado irá induzir um campo elétrico nas bobinas de acordo com a lei de indução de Faraday². Esta corrente é proporcional à magnetização da amostra. Quanto maior a magnetização, maior a corrente induzida.

3.5.2 Sistema de Medição de Propriedades Físicas (*PPMS*)

O sistema de medição de propriedades físicas (*PPMS*) é um sistema moderno fabricado pela Quantum Design³ e serve para caracterizar uma grande variedade de amostras numa faixa ampla de temperaturas (1.8 – 1000K) e na presença de campo magnético aplicado de até $\pm 90kOe$. O "PPMS" pode ser configurado para realizar medidas de capacidade calorífica, magnetometria AC e DC e aplicações em transporte térmico e elétrico, dentre outras. As especificações do equipamento para fazer magnetometria e os parâmetros do módulo "VSM" são apresentadas na Tabela 3.1.

Essencialmente, o "PPMS" consiste de um console de controle contendo a parte elétrica, um "Dewar" resfriado com *He* líquido e onde se encontra a bobina supercondutora geradora de campo magnético, e espaço disponível para a montagem dos módulos de medida. O equipamento usado conta também com um sistema chamado "Evercool", que se encarrega de liquefazer o *He* líquido a partir de *He* gás fornecido ao sistema, mantendo-se dessa forma o nível de *He* em condições estáveis.

²A lei de indução de Faraday [3.2, 3.3] diz que um campo magnético variável produz um campo elétrico. Este campo elétrico pode ser medido e pode dar informações sobre o campo magnético variável.

³<http://www.qdusa.com/products/ppms.html>

O "PPMS" é controlado com um programa chamado "MultiVu". Este software facilita a montagem de sequências ou comandos de ação para realizar as medidas automaticamente. Isto permite que o "PPMS" seja completamente autônomo no controle de cada etapa da sequência de uma medida realizada. O módulo "VSM" consiste principalmente de um motor de transporte linear em cuja direção a amostra vibra, um conjunto de bobinas de detecção, a eletrônica para controlar o motor e a vibração e detectar a resposta das bobinas coletoras.

TABELA 3.1: Especificações do "PPMS" para fazer magnetometria e parâmetros do módulo "VSM"

MAGNETIZAÇÃO DC/AC (VSM, ACMS)	
Faixa de temperatura	1.8 – 400K (VSM e ACMS); 300 – 1000K (VSM)
Faixa de frequência AC	10Hz a 10KHz
Faixa de amplitude de campo AC	2mOe a 15Oe
Sensibilidade	
Medidas de magnetização DC	$2.5 \times 10^{-5} emu$ a $5 emu$ ($2.5 \times 10^{-8} Am^2$ a $5 \times 10^{-3} Am^2$)
Medidas de susceptibilidade AC	$2 \times 10^{-8} emu$ ($2 \times 10^{-11} Am^2$) @ 10KHz
PARÂMETROS DO VSM	
Frequência de oscilação (calibrada)	40Hz
Amplitude da oscilação (típica)	2mm máximo - faixa de 0.1mm – 5mm
Velocidade de dados (Típica)	1seg - faixa de 0.5 a 750seg

3.5.3 Medidas ZFC e FC

Uma forma de medir a susceptibilidade inicial da amostra é desmagnetizando-a a uma temperatura muito maior do que a temperatura de bloqueio (T_B), onde os momentos das partículas se encontram orientados aleatoriamente, e depois resfria-la sem campo até uma temperatura muito inferior a T_B , em seguida, aplicar um campo pequeno, H_m (campo aplicado muito menor que o campo de anisotropia), e obter as medidas da magnetização enquanto se aquece a amostra. Esta curva é chamada de resfriamento sem campo magnético aplicado (zero-field-cooled, ZFC). A curva de resfriamento com campo (field-cooled, FC) é obtida ao resfriar a amostra aplicando um pequeno campo (H_m) e medir a magnetização enquanto se aumenta a temperatura.

Referências

- [3.1] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2009.
- [3.2] S. Blundell. *Magnetism in condensed Matter*. Department of Physics, University of Oxford, 2001.
- [3.3] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

Capítulo 4

Síntese das amostras pelo método de co-precipitação

Diferentes métodos físicos e químicos como o, hidrotermal [4.1–4.3], combustão [4.4], sol-gel [4.5, 4.6], precursor polimérico, co-precipitação [4.7–4.11], e outros tem sido usados para a síntese de materiais na escala nano. O método de co-precipitação permite especialmente a obtenção de grandes quantidades de material com propriedades reproduzíveis para seu uso industrial. Assim também, a possibilidade de controlar a morfologia e o tamanho das nanopartículas, de acordo aos solventes de síntese e de lavagem, fazem do método um dos mais versáteis para a síntese de pós nanométricos. Neste capítulo, descreve-se o processo de co-precipitação para a síntese de amostras nanoparticuladas de ZnO dopados com Mn e Fe .

4.1 Método de co-precipitação

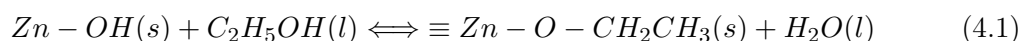
O fenômeno da precipitação química ocorre a partir da condensação de uma solução supersaturada e nesse processo estão envolvidos os fenômenos de nucleação e de crescimento cristalino. Na nucleação, os átomos ou moléculas se juntam para formar um sólido estável, sendo que, em tal fenômeno, há uma dependência da colisão entre esses elementos devido à difusão térmica. A formação do núcleo cristalino ocorre quando os parâmetros envolvidos possuem energia adequada e, após a sua formação, pode ocorrer o crescimento de camadas ordenadas em torno desse núcleo. Tal fenômeno denomina-se crescimento cristalino. É sabido que a competição entre a taxa de nucleação e a

taxa do crescimento cristalino define o tamanho das nanopartículas. Assim, para obter partículas de determinado tamanho basta ajustar o grau de supersaturação da solução e a difusão iônica no processo de síntese. Para isso é necessário controlar os principais parâmetros envolvidos na precipitação das nanopartículas: velocidade de agitação, concentração da base, tipo da base, temperatura da reação (temperatura de coprecipitação) e o tempo de envelhecimento do precipitado [4.12]. Adicionalmente, tem sido introduzido o processo de lavagem para eliminar as moléculas orgânicas e controlar a morfologia e tamanho da partícula.

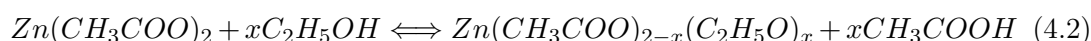
Na síntese de ZnO podem se distinguir três etapas no processo: (1) a formação de complexos metaestáveis de zinco através da adição lenta de amônia, (2) a formação parcial de fase de precursores de zinco metaestável a óxido de zinco depois da lavagem com etanol e (3) a completa transformação a óxido de zinco por tratamento térmico. O fenômeno principal deste método é a liberação controlada de cátions de uma suspensão homogênea [4.12–4.14].

4.1.1 Efeitos da lavagem com etanol

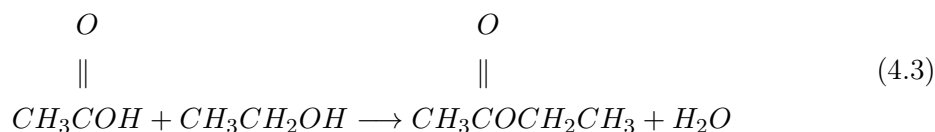
Durante o processo de redispersão e envelhecimento em etanol dos pós acontecem diferentes reações químicas e transformações estruturais [4.13, 4.14]. Ao redispersar-se o sedimento em etanol, os ligantes presentes no dissolvente tendem a ser absorvidos e a formar complexos superficiais do tipo etóxido, se na interação participam hidróxilos superficiais, ou alcóxidos de zinco, se são os íons acetato os que participam na troca de ligantes. No primeiro caso, propõe-se um processo de troca de ligantes segundo a seguinte reação:



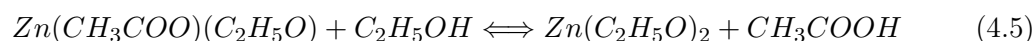
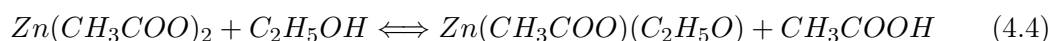
Produzindo-se um grupo superficial etóxido semelhante ao proposto por Greenler e Arai [4.15–4.17], para a absorção de etanol por alumina, e Kaliszewski e Heuer [4.18], para os hidróxidos de zircônio. No outro caso, propõe-se um processo de troca de ligantes, no qual participa o CH_3COO- e não o $OH-$. É possível que no sistema de zinco aconteça a seguinte reação quando se desenvolve o processo de lavagem:



Onde x quantifica o grau de não estequiometria durante a reação, sendo $x < 1$. De tal maneira que o CH_3COOH produzido reage com o etanol para formar etilacetato e água como sub-produto, assim:

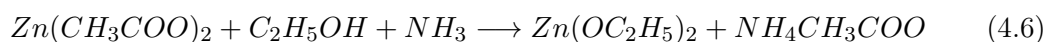


Mas devido a que o zinco apresenta uma tendência natural a formar complexos que tenham uma coordenação maior que a tetraédrica (que é a que comumente se apresenta), pode acontecer uma substituição completa e que a reação anterior se apresente em duas etapas:



Formando-se dialcóxido de zinco e ácido acético.

Na síntese de alcóxidos de zinco, o mais comum é o dialquilzinco, $Zn(C_2H_5)_2$ [4.19]. As moléculas de NH_3 presentes no sistema favorecem a formação de estes compostos. A base cumpre o papel de incrementar a concentração de ânions alcóxidos para reagir com o $Zn(CH_3COO)_2$ da seguinte forma:



4.1.2 Transformação do dialcóxido de zinco em óxido de zinco

A transformação do dialcóxido de zinco em óxido de zinco ocorre durante o processo de secado. Embora o dietil de zinco (DEZ) é o alcóxido de zinco mais comum, este se oxida rapidamente a dialcóxido de zinco, sendo ambos os espécimes de alta atividade química. De fato, o DEZ é um composto deficiente de elétrons com dois orbitais livres, assim que a presença destes orbitais disponíveis para a ligação explica sua alta reatividade química. Tem sido reportado que a transformação de alcóxido de zinco em óxido de zinco ocorre entre a temperatura ambiente e $60^\circ C$ [4.12–4.14].

4.2 Titulação potenciométrica

A curva de titulação potenciométrica permite determinar indiretamente a adsorção de cátions e/o ânions por parte de um sólido medindo as variações de pH que experimenta quando ocorre a adsorção específica destas espécies [4.20, 4.21]. A curva de titulação de uma dissolução representa a variação do pH em função do volume adicionado de reagente usado como avaliador e pode ser usada para determinar os pontos de equivalência ou estequiométricos do sistema. Estes pontos representam o momento em que a quantidade de ácido, ou base, adicionada corresponde a uma quantidade estequiométrica da base, ou ácido, que existe na dissolução. Além disso, é possível obter informação sobre as reações que acontecem no interior do sistema. Os pontos de equivalência podem localizar-se de maneira exata utilizando a variação da inclinação da curva, dpH/dV . Os valores máximos da derivada da curva de titulação, com $d^2pH/dV^2 = 0$ indicam a localização destes pontos. Uma curva de titulação pode ser dividida em três regiões (ver Figura 4.1): zona I, que corresponde à neutralização dos prótons pelo NH_4OH . O patamar estendido, quase horizontal, zona II, indicando consumo de OH^- . A segunda subida de pH , zona III, acontece depois do patamar até um pH quase constante (~ 10) [4.13].

4.3 Procedimento de síntese

A síntese de nano-partículas de ZnO dopado com metais de transição (Mn, Fe) foi feita usando o método de co-precipitação com os seguintes reagentes: acetato de zinco dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Vetec) como o precursor de ZnO , cloretos como os precursores dos metais de transição; tetracloreto de manganês (II) ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, Merck), cloreto de ferro (II) ($FeCl_2$, Aldrich), ácido acético (CH_3COOH , Vetec) como solvente de síntese e etanol (CH_3CH_2OH , Vetec) e dietilamina ($CH_3CH_2NHCH_2CH_3$, Aldrich) como solventes de lavagem. Além disso, hidróxido de amônio (NH_4OH , Vetec) como agente precipitante.

Antes da síntese, montaram-se as curvas de titulação potenciométrica para estabelecer a variação do pH durante a síntese, e assim determinar o melhor valor para ser usado. Uma quantidade de acetato de zinco dihidratado foi dissolvido em ácido acético a uma concentração de $0.3M$. Foi mantido em agitação magnética até atingir uma dissolução homogênea e assim garantir a estrutura ideal do líquido [4.14]. Em seguida, procedeu-se a agregar quantidades de $0.1ml$ de NH_4OH para aumentar o pH e levar o sistema até a saturação.

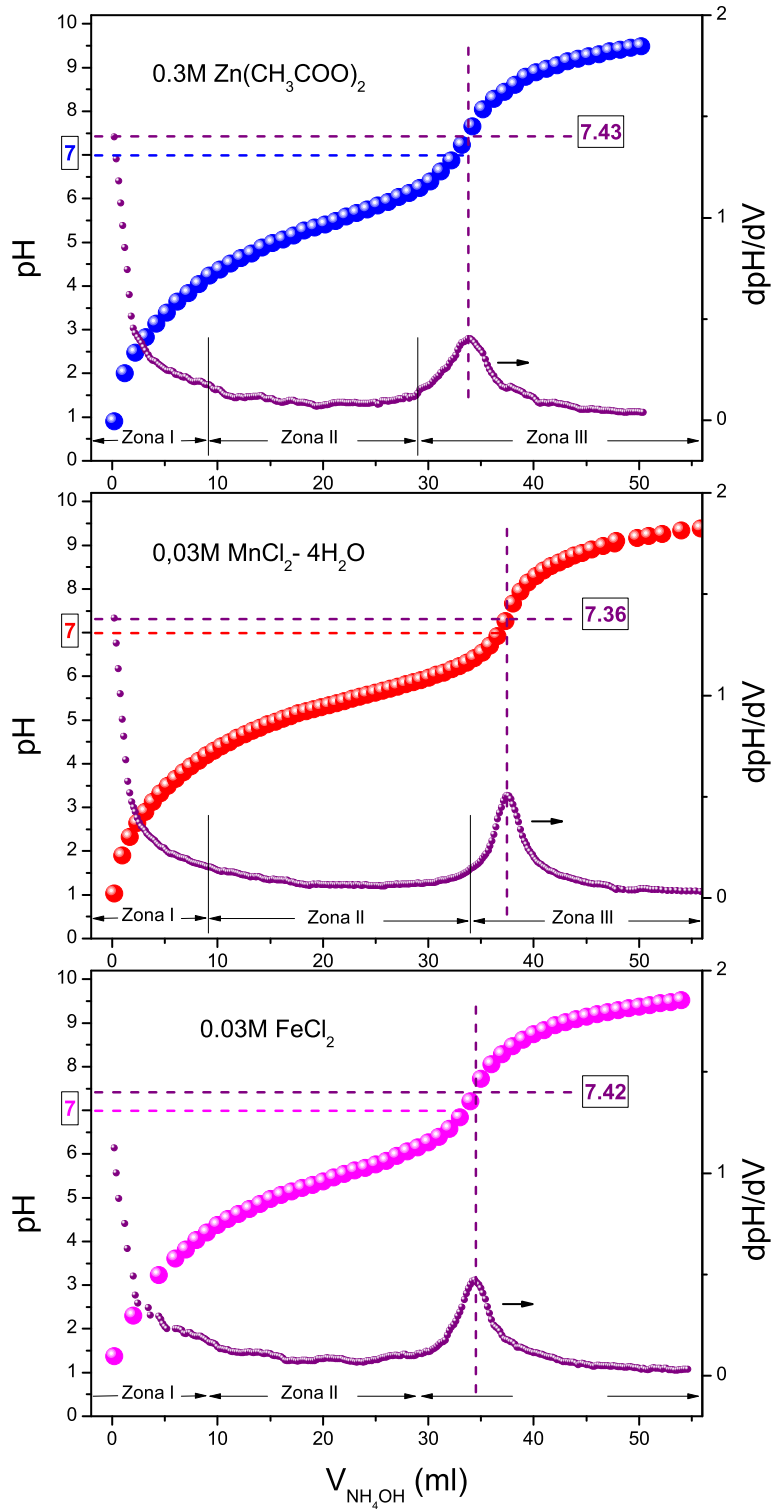


FIGURA 4.1: Curvas de titulação potenciométrica para o precursor de ZnO , e os precursores dos dopantes, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_2

O mesmo processo foi feito para os precursores do dopante; tetracloreto de manganês e cloreto de ferro a uma concentração de $0.03M$. Esta concentração é associada ao maior valor de dopagem ($10mol\%$). As curvas obtidas são mostradas na Figura 4.1.

As curvas de titulação favorecem o processo de co-precipitação devido a que apresentam pontos de equivalência similares ao redor de $pH \sim 7.4$. Em outros trabalhos [4.22], na região de $pH \sim 7$, foram obtidos os melhores resultados para a produção de ZnO . O pH foi escolhido por ficar no início da zona III; ou seja, pouco antes do ponto de equivalência e muito longe do início de saturação do sistema. Portanto, o $pH \sim 7$ foi a melhor opção para usar neste trabalho. É importante ressaltar que o acetato de zinco e o cloreto de manganês não apresentam sedimentação e que o cloreto de ferro apresenta perto de $pH \sim 8.5$.

Utilizando os resultados das curvas de titulação potenciométrica, procedeu-se à síntese do material.

A dissolução de acetato de zinco em ácido acético a uma concentração de $0.3M$ é muito difícil de ser obtida sem esquentar a mistura à temperatura perto de $100^{\circ}C$. Então, para facilitar a dissolução, garantir homogeneidade e atingir a estrutura ideal do líquido [4.14], o acetato de zinco foi dissolvido primeiramente em $5ml$ de água destilada mantendo-se uma agitação magnética contínua. Devido à alta concentração foi preciso esquentar a mistura à temperatura de $50^{\circ}C$ para que a dissolução ficasse completamente transparente.

Nesta etapa, o precursor do dopante, cloreto de manganês ou cloreto de ferro, foi incluso na dissolução (a quantidade dependeu da concentração de dopagem desejada, $0 - 10mol\%$) e se esperou até que mais uma vez ficasse completamente transparente. Assim, foram agregados lentamente $30ml$ de ácido acético e se deixou a solução durante 15 minutos em agitação magnética contínua.

Quando a solução ficou visualmente homogênea, quantidades contínuas de $0.1ml$ de NH_4OH foram agregados até atingir o valor de $pH \sim 7$. Durante o incremento de pH observou-se um aumento na temperatura a que foi associada às reações que acontecem na síntese e uma mudança na cor dependendo do dopante. Depois de 10 minutos em agitação magnética a solução foi deixada $24h$ em repouso à temperatura ambiente e sem agitação. Lembre-se que esse tempo de envelhecimento (relaxamento do pH com o tempo) pode influenciar a produção de ZnO [4.13], afortunadamente, estudos prévios mostram que o envelhecimento não tem efeitos quando é usado ácido acético como solvente de síntese [4.2]. Esta mistura foi secada a $180^{\circ}C$ em estufa num processo de 72 horas. Durante o processo, após as primeiras 24 horas, as amostras foram dispersas

manualmente com uma espátula e após 48 horas, maceradas para garantir um melhor secado. Os compostos resultantes do processo de sínteses com ácido acético apresentam pontos de ebulição muito altos, fazendo com que o processo de secado seja mais complexo que quando se trabalha com água ou etanol como solvente. Por outro lado, o uso de temperaturas mais elevadas para a secagem propiciaria a produção de aglomerados e o aumento do tamanho da partícula. Nesse sentido, foi preferido aumentar o tempo de secagem que aumentar a temperatura.

Com os pós completamente secos foi feito o processo de lavagem que consiste de um conjunto sequencial e ordenado de etapas de redispersão do sedimento num volume constante. Cada etapa foi feita com uma mistura de 20ml de etanol e 2ml de dietilamina, e envelhecimento da suspensão. Isto para facilitar a produção de ZnO e especialmente para a eliminação dos cloretos resultantes do precursor da dopagem. A efetividade e a eliminação dos compostos presentes durante a lavagem é estudada na próxima seção com Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*).

Finalmente, os pós foram secados a $100^{\circ}C$ durante 2 horas, macerados e calcinados a $300^{\circ}C$ durante 2 horas.

4.4 Acompanhamento do processo de lavagem com Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*)

A Figura 4.2 ilustra os espectros infravermelhos do processo de lavagem. Para efeitos de comparação os dados foram normalizados. As bandas mais notáveis foram inicialmente identificadas, encontrando-se uma banda localizada em $3428cm^{-1}$ que indica a existência de ligações intra e intermoleculares entre os $OH-$ [4.13, 4.14]. As bandas localizadas em $1573cm^{-1}$ e $1417cm^{-1}$ podem ser associadas aos modos vibracionais de alongamento antissimétrico e simétrico do grupo $COO-$ [4.13], respectivamente.

A localização de algumas bandas de absorção do espectro coincide com as bandas características do $Zn(CH_3COO)_2$ (ver Apêndice A) [4.23], estas são: $1036cm^{-1}$ e $670cm^{-1}$. A banda localizada a $436cm^{-1}$ é uma das bandas mais representativas da ligação $Zn - O$ [4.23, 4.24].

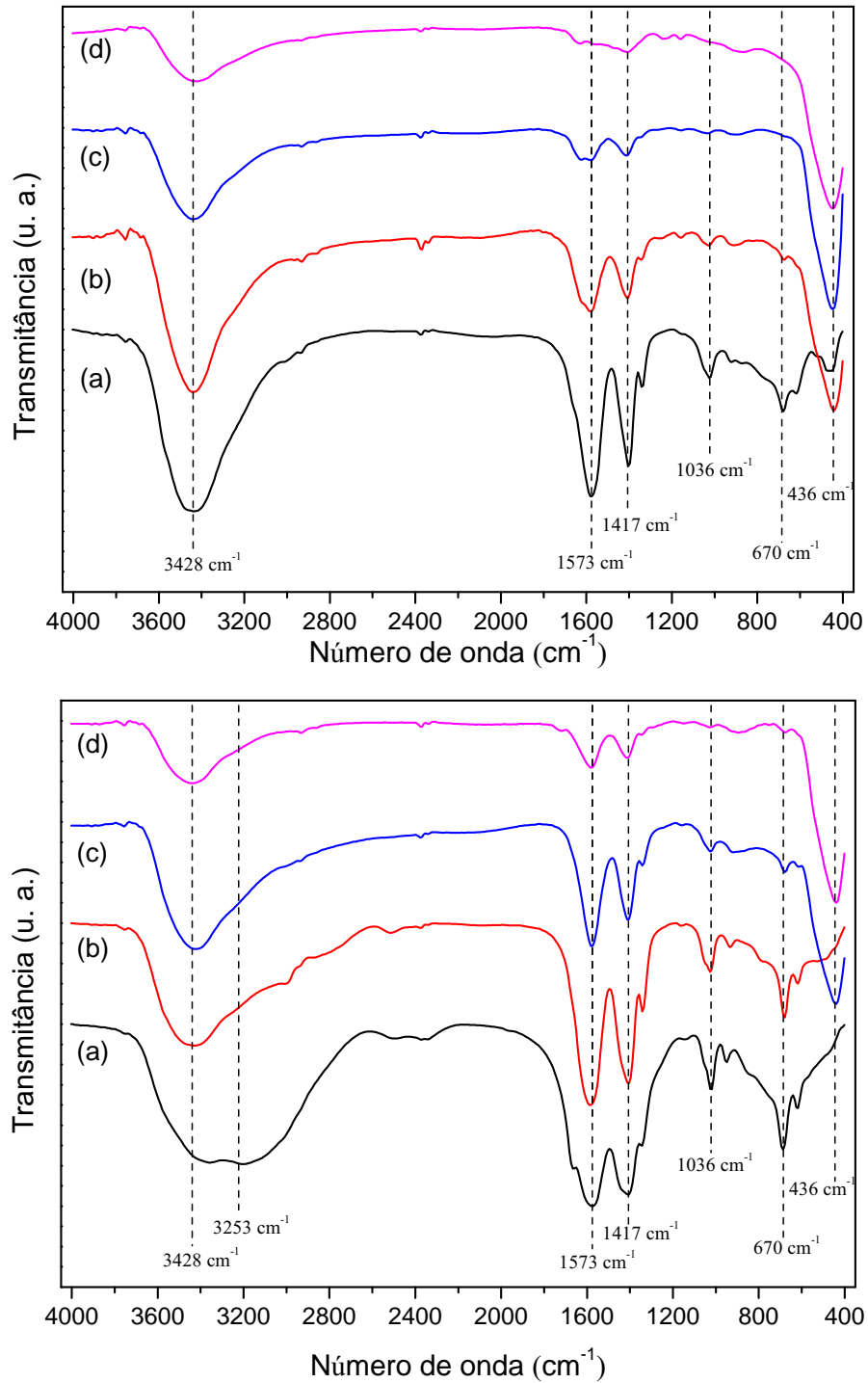


FIGURA 4.2: Espectro infravermelho da secagem inicial e do processo de lavagem. (a) inicialmente seco (b) primeira lavagem (c) segunda lavagem (d) terceira lavagem. Na parte superior para o ZnO puro e na parte inferior para o ZnO dopado com 1% de Mn

A maior informação pode ser obtida analisando a região de $1800 - 400\text{cm}^{-1}$. Nesta região, apresentam-se as maiores transformações de complexos da síntese e é especialmente útil para analisar a presença da ligação $Zn - O$ nas lavagens. Deste modo, de-convoluções no intervalo de $1800 - 400\text{cm}^{-1}$ foram feitos para esta etapa, obtendo os ajustes mostrados na Figura 4.3.

A maior contribuição das lavagens pode ser inferida observando a diminuição na intensidade das bandas localizadas ao redor de 1417cm^{-1} e 1573cm^{-1} . Estas bandas foram associadas aos modos de alongamento simétrico e assimétrico do COO^- , respectivamente e fazem parte do espectro infravermelho do precursor $Zn(CH_3COO)_2$ e do oxiacetato básico de zinco $Zn_4O(CH_3COO)_6$ (ver Apêndice A) [4.19, 4.25, 4.26]. A separação entre estas bandas é de $\Delta\nu = 156\text{cm}^{-1}$ o que sugere uma ligação tipo ponte do acetato.

A banda em 1334cm^{-1} [4.14] dá informação sobre o NH_3 ligado à superfície dos coloides através de uma interação íon-dipolo ou ponte de hidrogênio e a banda em 1398cm^{-1} foi associada ao modo vibracional de deformação do NH_4^+ [4.14].

As bandas de absorção 1019cm^{-1} e 1036cm^{-1} contem a contribuição dos modos vibracionais, $\rho_r(CH_3)$, e 1555cm^{-1} ao modo $\nu_{as}(COO)$ do íon acetato [4.14]. O espectro infravermelho do ácido acético também contém duas bandas (1019cm^{-1} e 1036cm^{-1}) na mesma posição. Existem outras bandas de menor importância que desaparecem com a primeira lavagem; a banda 1702cm^{-1} associada ao modo de alongamento do $C = O$, e 1308cm^{-1} ao modo de deformação simétrica do CH_3 , associadas ao íon acetato e ao ácido acético, respectivamente [4.27].

As bandas localizadas em 625cm^{-1} e 670cm^{-1} cuja contribuição quase desaparece na última lavagem foram identificadas como bandas da ligação $\delta(COO^-)$ dos compostos zinco - amida, e as bandas a 890cm^{-1} e 928cm^{-1} são da ligação $\nu(CC)$ do mesmo composto. A banda a 764cm^{-1} é atribuída aos compostos de zinco-amina, $\delta(COO^-)$, ou junto com a banda a 717cm^{-1} ao $Zn(OH)_2$ se sua presença for confirmada [4.14].

A banda localizada inicialmente a 485cm^{-1} na primeira lavagem foi associada ao acetato de zinco. Esta banda sofre um deslocamento na segunda e terceira lavagens passando por 502cm^{-1} e 523cm^{-1} , respectivamente. Segundo as referências, e a informação teórica da seção 4.1.1, o acetato de zinco foi transformado durante a lavagem em alcóxidos de zinco e oxiacetato de zinco os quais tem uma banda representativa da ligação $\nu(Zn - O)$ ao redor de 518cm^{-1} (ver Apêndice A) [4.14].

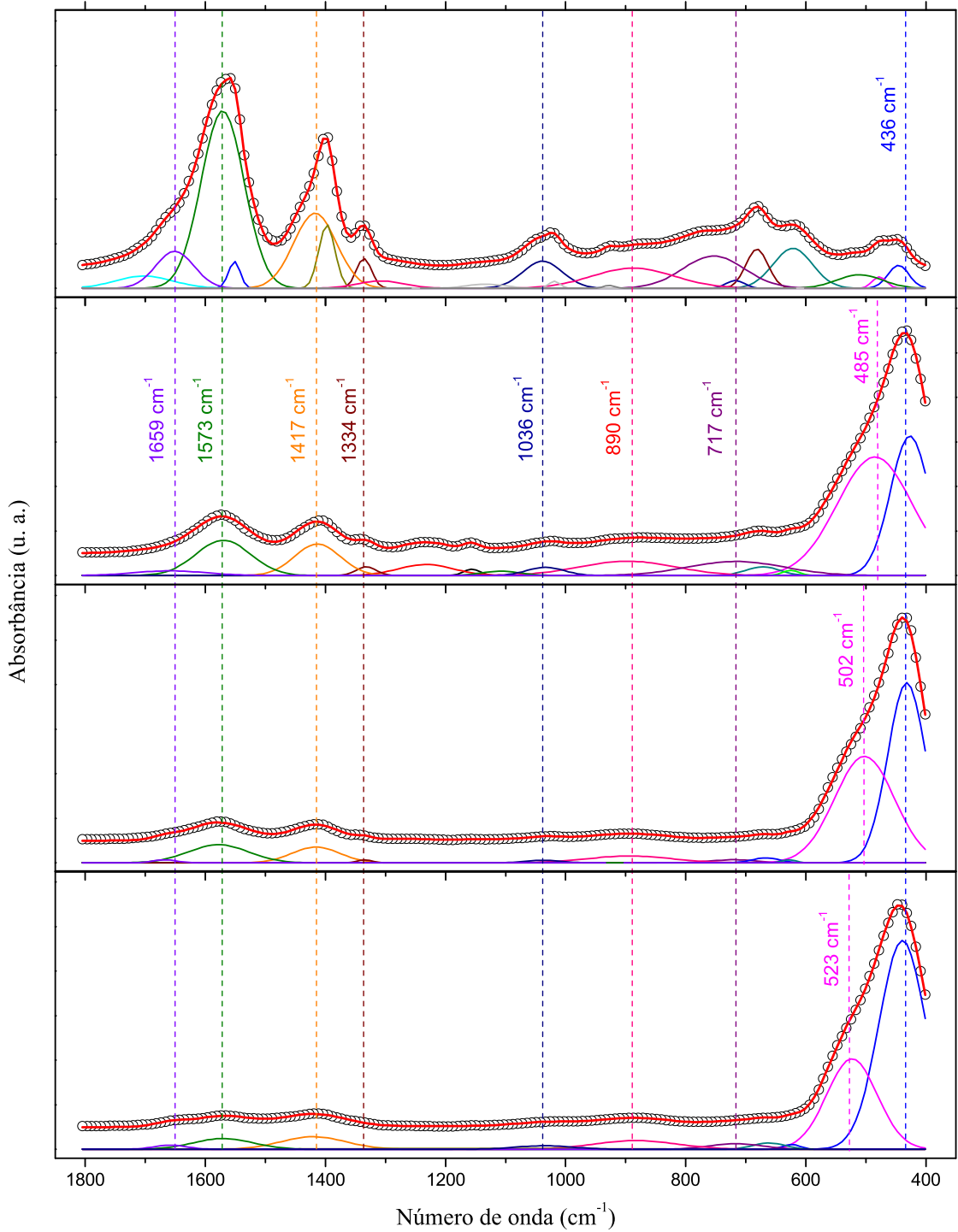


FIGURA 4.3: Ajustes dos espectros infravermelhos obtidos durante o processo de secagem e lavagem. O número de lavagens cresce de cima para baixo no gráfico

Como mencionado anteriormente, a banda localizada ao redor de 436cm^{-1} é associada com a presença da banda $Zn - O$ no sistema. Como mostrado na Figura 4.4, à medida que a intensidade das ligações COO^- decresce com o número de lavagens, observa-se um aumento progressivo da intensidade das ligações $Zn - O$, o que indica a formação de ZnO facilitada ao aumentar as lavagens.

Na Tabela 4.1 se apresenta um resumo das bandas de absorção infravermelha identificadas durante o processo inicial de secado e a lavagem.

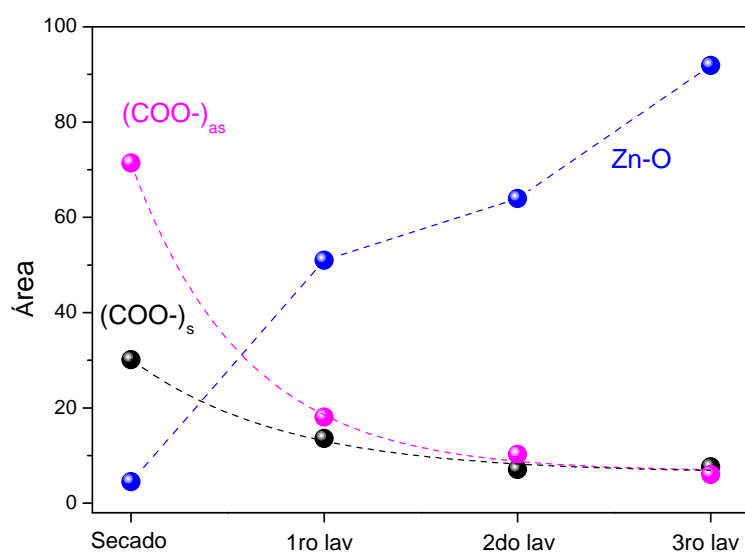


FIGURA 4.4: Diminuição do COO^- e aumento da intensidade da ligação $Zn - O$ durante o processo de lavagem

TABELA 4.1: Resumo das bandas de absorção durante o processo de secado e lavagem (modos de vibração e referências)

Seco	1ª lav.	2ª lav.	3ª lav.	
445.6	426.6	431.8	439	
477.6				
	485.1			
		502.2		
621.5	624.3	628.2	623.9	523.2
681.4	671.8	666.4	661.1	
717.3	715.7	719.5	716.8	
753.5				
887.7	897.3	893.4	882.5	
927.8				
1018.5				
1038.3	1033.6	1035.6	1035.4	
1307.8				
1335.98	1332	1334.5		
1397.52				
1417.27	1413.48	1415.7	1420.1	
1551.68				
1571.27	1570.28	1578.1	1570.2	
1650.95	1659.08	1668.6	1658.1	
1701.74				

Modos e referências	
435	Modo de alongamento do Zn - O [4.23, 4.24]
518	Transformação a oxiacetato e alcóxidos de zinco, $\nu(\text{Zn} - \text{O})$ [4.13, 4.14]
685/620	(COO) e (COO)/(CH) do íon acetato [4.14]
679-618	Compostos de zinco-amida (COO-) [4.14]
760/715	Devido ao Zn(OH) ₂ [4.14]
937-897	Compostos de zinco-amida $\nu(\text{CC})$ [4.14]
1052/1026	(CH ₃) do íon acetato [4.14]
1294	Modo de deformação simétrica do CH ₃ , devido ao ácido acético [4.26]
1340	NH ₃ ligado à superfície dos colóides através de uma interação íon dipolo ou ponte de hidrogênio [4.14]
1340	
1397	Modo vibracional de deformação do NH ₄ ⁺ [4.14]
1384 - 1426	Alongamento simétrico do C = O devido ao acetato de zinco [4.27]
1555	Devido ao acetato [4.14]
1577	Alongamento antissimétrico do C = O devido ao acetato de zinco [4.27]
1646 - 1663	Amida carbonilo, C = O [4.27]
1714	Modo de alongamento do C = O devido ao ácido acético [4.26]

Todas as posições dos modos de vibração são em unidades cm^{-1}

4.5 Espectroscopia Dispersiva de Raios X (*EDS*)

Depois de sintetizadas as amostras, estas foram caracterizadas com espectroscopia dispersiva de raios X (*EDS*) para confirmar a presença de *Mn* e *Fe* e assim garantir que o processo deixou os resultados esperados. Na Figura 4.5, se mostram os espectros *EDS*. A intensidade dos picos de emissão, correspondentes aos dopantes, crescem a medida que a concentração nominal é aumentada. Isto indica a presença de *Mn* e de *Fe* nas amostras sintetizadas. As áreas espectrais destes picos foram usadas para estimar as porcentagens de dopado experimentais. Na Figura 4.6 mostra-se o gráfico das concentrações nominais em função das concentrações obtidas por *EDS*. Dentro da faixa de incertezas, estes resultados confirmam que se obteve sucesso na síntese de *ZnO* dopadas com *Fe* e *Mn*.

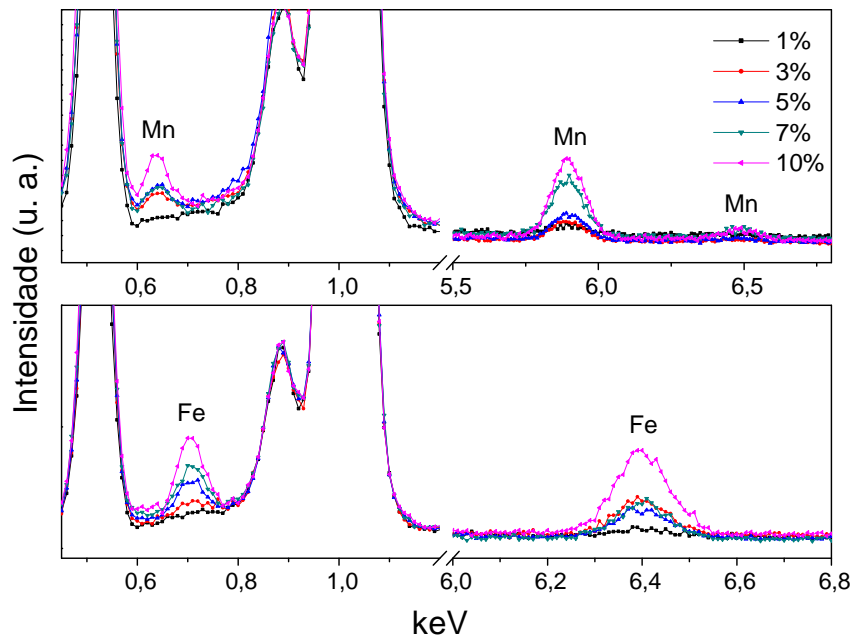


FIGURA 4.5: Espectro *EDS* para as amostras dopadas com *Mn* (gráfico superior) e *Fe* (gráfico inferior)

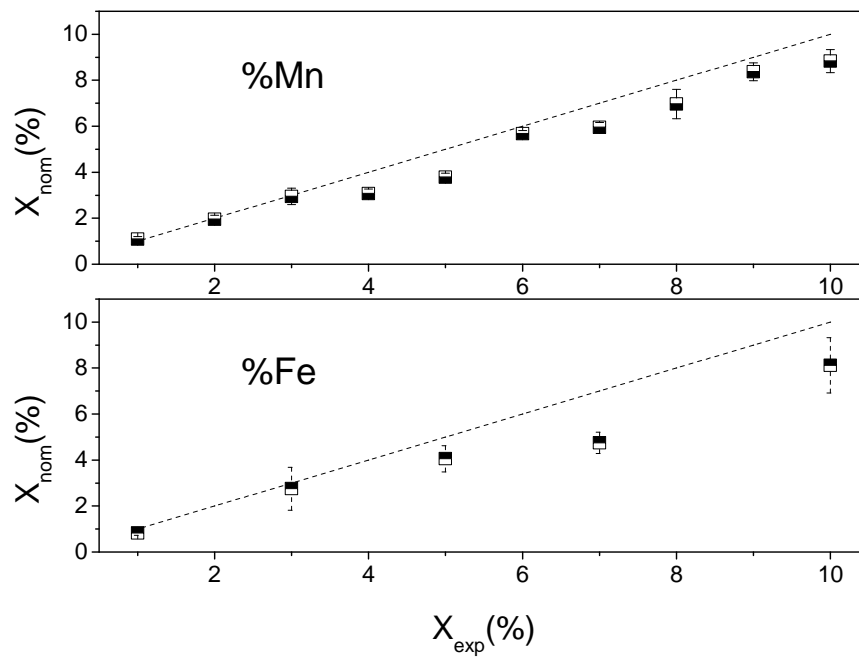


FIGURA 4.6: Gráfico das concentrações nominais em função das concentrações obtidas por *EDS*

4.6 Conclusões

- Usando o método de co-precipitação foram sintetizadas satisfatoriamente nanopartículas de ZnO dopadas com Mn e Fe . Através de espectroscopia infravermelha, se mostrou a importância da lavagem durante o processo de síntese. Determinou-se que os complexos como os alcóxidos de zinco são importantes para a obtenção de ZnO na etapa final da síntese. A dopagem eficiente das nanopartículas de ZnO com Mn e Fe foram corroboradas pelos resultados obtidos de espectroscopia dispersiva de raios X.

Referências

- [4.1] B. Baruwati, D. K. Kumar, and S. V. Manorama. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2), 2006.
- [4.2] J. Hu, Z. Chen, J. Xie, and Y. Yu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (41), 2004.
- [4.3] M. S. Akhtar, M. A. Khan, M. S. Jeon, and O-Bong Yang. *Electrochimica Acta*, 53(27), 2008.
- [4.4] N. Riahi-Noori, R. Sarraf-Mamoory, P. Alizadeh, and A. Mehdikhani. *Journal of Ceramic Processing Research*, 9(3), 2008.
- [4.5] K. Mandal, SP. Mandal, P. Agudo, and M. Pal. *Appl. Surf. Sci.*, 182, 2001.
- [4.6] A. Chatterjee, D. Das, SK. Pradhan, and D. Chajaravorty. *J. Magn. Magn. Mater.*, 127, 1993.
- [4.7] O. Suwalka, RK. Sharma, V. Sebastian, N. Lakshami, and K. Venugopalan. *J. Magn. Magn. Mater.*, 313, 2007.
- [4.8] P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, 2008.
- [4.9] A. Ataie, M. R. Piramoon, I. R. Harris, and C. B. Ponton. *J. Mater. Sci.*, 30, 1995.
- [4.10] V. Pankov, M. Pernet, P. Germi, and P. Molard. *J. Magn. Magn. Mater.*, 120, 1993.
- [4.11] R. Aquino, J. Depeyrot, M. Sousa, F. Tourinho, E. Debois, and R. Perzynski. *Phys. Rev. B.*, 72, 2005.
- [4.12] J. E. Rodríguez-páez, C. Moure, P. Duran, and J. F. Fernández. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 37, 1998.

- [4.13] J. E. Rodríguez-Páez, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, and J. F. Fernández. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2001.
- [4.14] J. E. Rodríguez-Páez. *Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada*. Universidad Autónoma de Madrid, phd tesis edition, 1999.
- [4.15] R. G. Greenler. *J. Chem. Phys.*, 37, 1962.
- [4.16] Y. Yonoda H. Arai, Y. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1967.
- [4.17] Y. Yonoda H. Arai. Y. Saito. *J. Catalysis*, 10, 1968.
- [4.18] A. H. Heuer M. S. Kaliszewski. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990.
- [4.19] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur. *Metal alkoxides*. Academic Press, 1978.
- [4.20] W. Stumm. *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons Inc., 1992.
- [4.21] D. A. Dzombak and F. M. M. Morel. *Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons Inc., 1990.
- [4.22] Marly Montero Muñoz and Jorge Enrique Rodríguez. *Capacidad fotodegradante de las nanopartículas de ZnO: Síntesis, caracterización microestructural y funcional del ZnO*. Editorial Académica Española, 2012.
- [4.23] S. Music, A. Saric, and S. Popovic. *Journal of Alloys and Compounds*, 448, 2008.
- [4.24] A. J. Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, J. L. Rao, C. Shivakumara, B. M. Nagabhushana, and R. P. S. Chakradhar. *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 2011.
- [4.25] K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- [4.26] M. K. Johnson, D. B. Powell, and R. D. Cannon. *Spectrochimica Acta*, 38a, 1982.
- [4.27] A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, and S. Borandeh. *Applied Surface Science*, 257, 2011.

Capítulo 5

Caracterização estrutural: Difração de raios X e refinamento usando o método Rietveld

O estudo da estrutura cristalina é uma das primeiras fases que se devem abordar para a compreensão das propriedades fundamentais dos materiais.

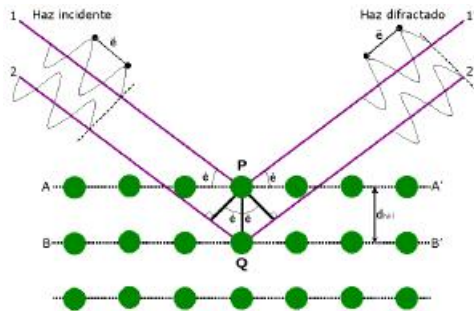
A largura de linha das reflexões de Bragg pode ser atribuída a duas causas principais: (i) os tamanhos dos cristalitos e (ii) as micro-deformações do reticulado. Nesse sentido, os alargamentos das linhas de difração podem ser utilizados como um indicador da cristalinidade da amostra assim como para estimar o tamanho cristalino das partículas.

5.1 Difração de Raios X: Fenomenologia

O fato de ter um comprimento de onda da ordem de Å , faixa usual das distâncias interatômicas nos sólidos, faz dos raios X uma sonda excelente para o estudo da estrutura cristalina de materiais. Na interação entre um feixe de raios X e de um sólido cristalino, além do processo de absorção, tem lugar o fenômeno de difração. Este último cumpre a lei de Bragg (ver Figura 5.1) [5.1, 5.2]

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{5.1}$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de Bragg, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda.



Quando um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ incide num material cristalino com um ângulo θ , ocorre a difração somente quando reflexões procedentes de planos atômicos paralelos interferem de forma construtiva; isto é, quando a diferença de caminho é um número inteiro n do comprimento de onda.

FIGURA 5.1: Esquema do experimento de difração

Deve notar-se que esta expressão foi formulada por Bragg através da imposição da condição de reflexão especular na sua dedução. No entanto, Von Laue posteriormente desenvolveu um formalismo alternativo [5.1], que dá uma expressão tridimensional e que em sua forma escalar coincide com a equação de Bragg, e em cuja dedução não é necessário introduzir o pressuposto de reflexão especular. Portanto, a partir da medição dos ângulos de difração pode obter-se informações sobre a estrutura cristalina do material.

5.2 Equação de Scherrer

A equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta} \tag{5.2}$$

Oferece uma relação simple entre o tamanho do cristalito e o alargamento dos picos de difração. Aqui λ é o comprimento de onda dos raios X, β_D é a largura integrada corrigida (em radianos) do pico devido a efeitos de tamanho. k é uma constante cujo valor é aproximadamente 0.9 e θ é o ângulo de Bragg.

5.3 Correção dos dados de Difração

A largura a meia altura (*FWHM*) dos picos obtidos da análise do difratograma de raios X pode ser atribuída às propriedades da amostra (intrínsecos) e a efeitos instrumentais,

assim,

$$FWHM = FWHM_{int} + FWHM_{inst} \quad (5.3)$$

O alargamento intrínseco é considerado também como uma soma de duas contribuições, a saber, o tamanho dos cristalitos e às micro-deformações do reticulado [5.3].

$$FWHM_{int} = FWHM_{tc} + FWHM_{def} \quad (5.4)$$

Assim então, tendo em conta o enunciado anteriormente, para fazer um estudo mais preciso dos resultados obtidos por difração de raios X, primeiro é necessário quantificar a contribuição instrumental do aparelho. Para isso, fez-se uma calibração, obtendo o espectro de uma amostra de silício amplamente usado por seu grau de cristalinidade. O *Si* apresenta uma estrutura cúbica tipo diamante com grupo espacial $Fd - 3m$ e parâmetro de rede $a = b = c = 5.4309\text{Å}$. Estes dados foram usados para fazer o ajuste dos picos mostrados na Figura 5.2, o qual foi feito usando a função Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings do programa *DBWS 9411*.

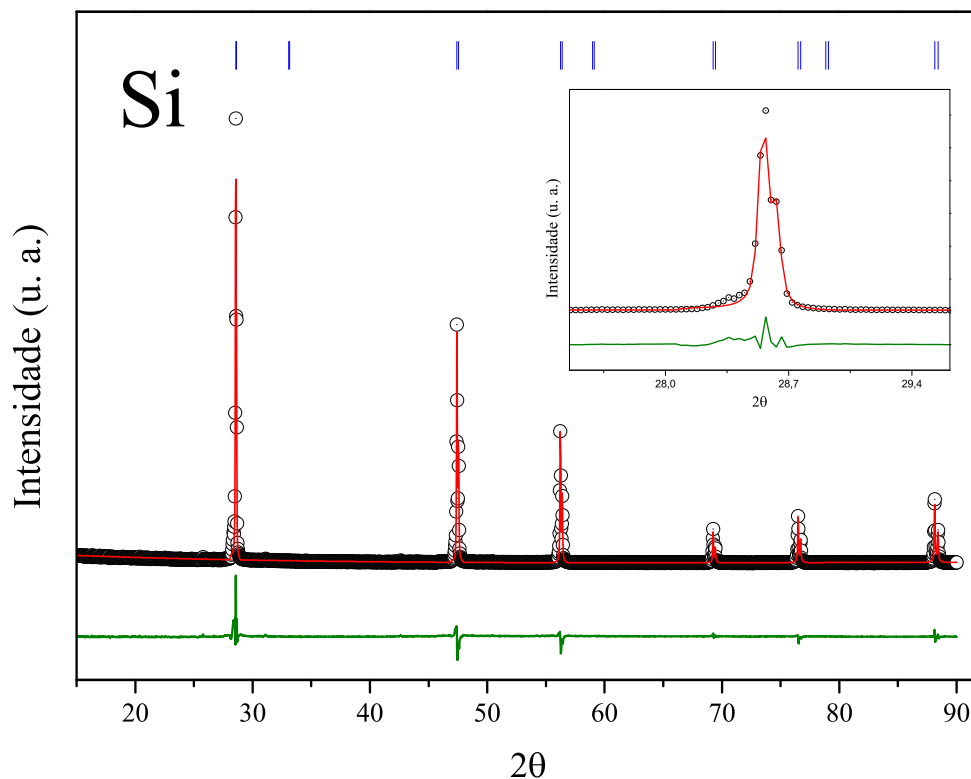


FIGURA 5.2: Ajuste do espectro de difração de raios X para a amostra de *Si* usada na calibração do aparelho

A função Pseudo-Voigt está composta de uma contribuição Gaussiana e outra Lorentziana (ver Apêndice B), e como tal, depois do ajuste dos picos de difração, o programa fornece valores da largura a meia altura, $FWHM$, para cada uma de estas contribuições. A variação de $FWHM$ respeito a 2θ é mostrada na Figura 5.3. Duas funções polinomiais foram obtidas representando cada uma das contribuições, Gaussiana e Lorentziana como segue:

$$FWHM_{inst_G} = 0.03278 - 5.30526E^{-5}(2\theta) + 2.03989E^{-6}(2\theta)^2 \quad (5.5)$$

$$FWHM_{inst_L} = 0.03748 + 7.84536E^{-5}(2\theta) + 4.58375E^{-6}(2\theta)^2 \quad (5.6)$$

Assim, podemos usar estes resultados para separar a contribuição intrínseca das amostras usando as seguintes relações:

Para o termo Gaussiano,

$$\beta_{int_G} = (\beta_{obs_G}^2 - \beta_{inst_G}^2)^{1/2} \quad \beta = (\pi/4 \ln 2)^{1/2} \times (FWHM) \quad (5.7)$$

Para o termo Lorentziano,

$$\beta_{int_L} = \beta_{obs_L} - \beta_{inst_L} \quad \beta = (\pi/2) \times (FWHM) \quad (5.8)$$

onde os termos da largura a meia altura ($FWHM$) foram transformados para largura integrada (β)¹ com as equações da direita.

Finalmente, usando a equação de Thompson, Cox e Hasting:

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (5.9)$$

onde $A = 2.69269$, $B = 2.42843$, $C = 4.47163$ e $D = 0.07842$. H_G e H_L são apresentados no Apêndice B. Dessa forma, obtém-se a largura integrada total para ser usada na equação de Scherrer e estimar o tamanho do cristalito.

¹ $FWHM$ é a forma mais simples e fácil de interpretar a largura do pico, mas a forma usada amplamente e preferida é a largura integrada, β . Esta largura é simplesmente a área abaixo do pico dividida por a altura do pico. O uso de $FWHM$ no lugar de β tende a exagerar o tamanho do cristalito.

²H neste caso pode ser FWHM ou β sempre e quando os dados tiver sido transformados.

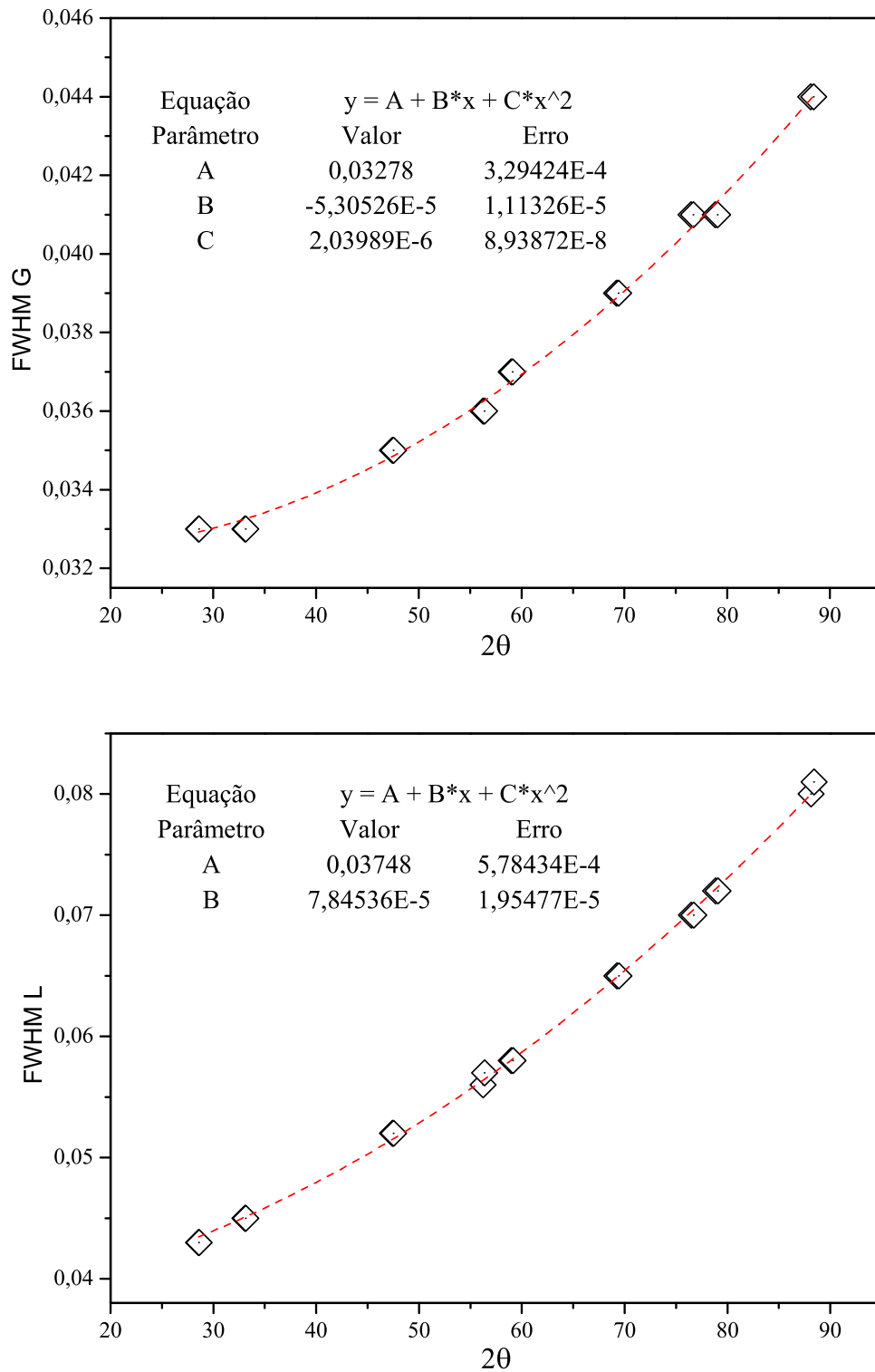


FIGURA 5.3: Ajuste polinomial da largura a meia altura ($FWHM$) das componentes Gaussiana e Lorentziana obtidas do refinamento de Rietveld da amostra de Si

5.4 Resultados Experimentais

5.4.1 Nanopartículas de ZnO sem dopagem

Com o objetivo de comparar com as amostras dopadas foi caracterizada estruturalmente a amostra de ZnO puro com difração de raios X.

Na Figura 5.4, mostra-se o refinamento Rietveld dos difratogramas correspondentes às amostras de ZnO puro tratadas termicamente a 300 e 900°C. Como pode observar-se, foram identificadas todas as reflexões de Bragg da estrutura wurtzita para o ZnO . Estas reflexões são listadas na Tabela 5.1. Observando os difratogramas, a única diferença entre ambos difratogramas que se percebe é que a largura de linha é maior para a amostra tratada a 300°C. Estimativas do tamanho do cristalito a partir do alargamento de linha proporcionam valores de $\sim 14nm$ e $\sim 76nm$ para as amostras tratadas a 300°C e 900°C, respectivamente. Isto proporcionou a informação de que não é necessário tratar a amostra a altas temperaturas; ou seja, 300°C é suficiente para obter nanopartículas de ZnO de estrutura cristalina wurtzita, já que temperaturas maiores poderiam favorecer a segregação de fases nas amostras dopadas. Além disso, menor tamanho de cristalito pode favorecer a aparição de fenômenos magnéticos interessantes associados ao tamanho nanométrico das partículas. Como mencionado, ambas amostras apresentam uma fase tipo wurtzita com grupo espacial $P6_3mc$ e parâmetros de rede $a = b = 3.2499\text{Å}$ e $c = 5.2070\text{Å}$ para a amostra tratada a 300°C e $a = b = 3.2498\text{Å}$, $c = 5.2044\text{Å}$ para a amostra tratada a 900°C.

TABELA 5.1: Principais planos de difração da estrutura wurtzita de ZnO

hkl	2θ
010	31.8
002	34.5
011	36.3
012	47.6
110	56.7
013	62.9
020	66.4
112	68.0
021	69.2
004	72.7
022	77.0
014	81.5
023	89.7

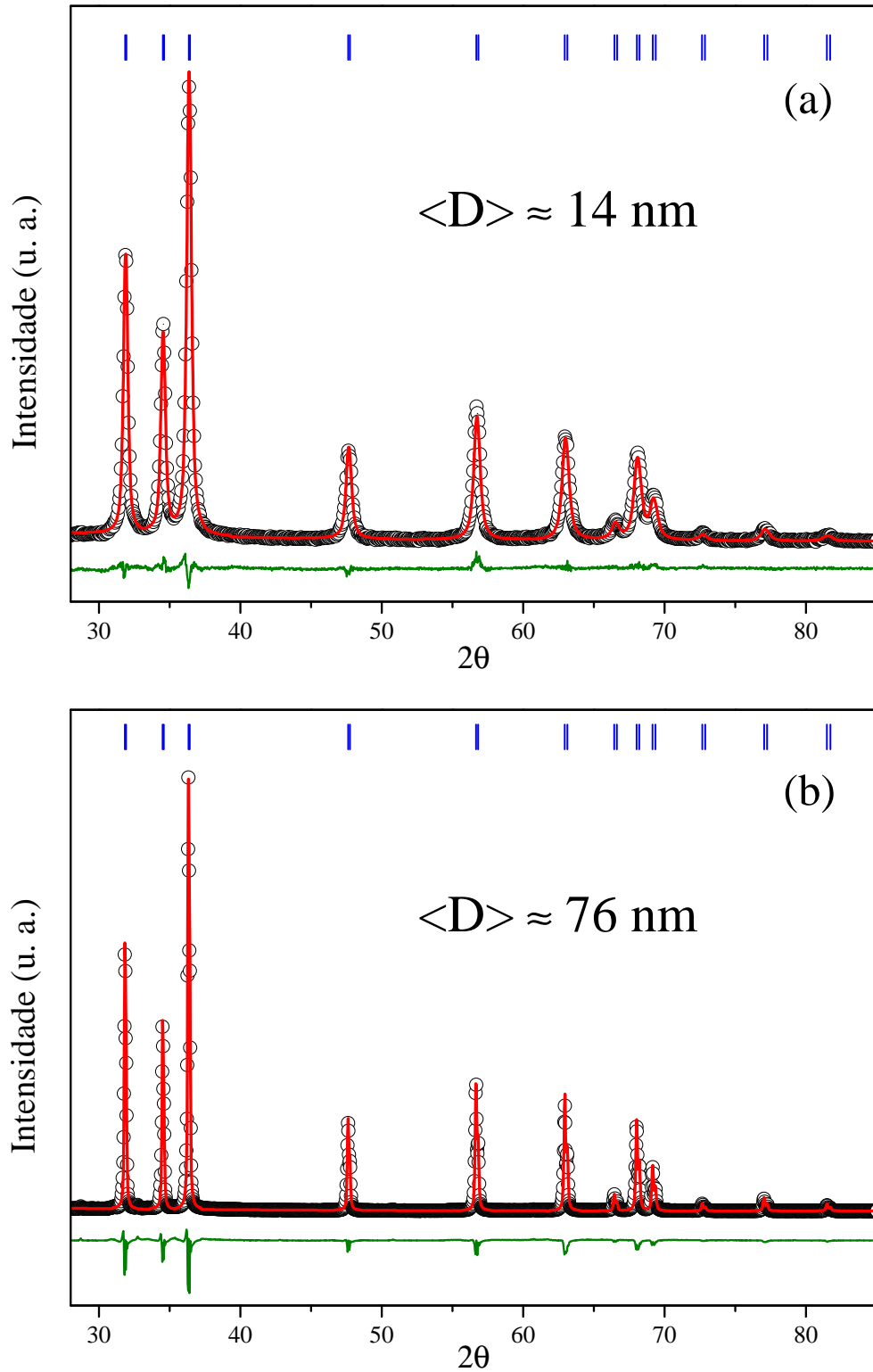


FIGURA 5.4: Refinamento dos picos de difração das amostras de *ZnO* tratadas a (a) 300°C e (b) 900°C

5.4.2 Nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

Foram estudadas estruturalmente as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn a diferentes concentrações. Os difratogramas revelam a presença de somente uma fase associada à estrutura hexagonal tipo wurtzita, como se mostra na Figura 5.5. Uma análise mais detalhada foi realizada pelo refinamento de Rietveld, que confirma a formação da estrutura wurtzita.

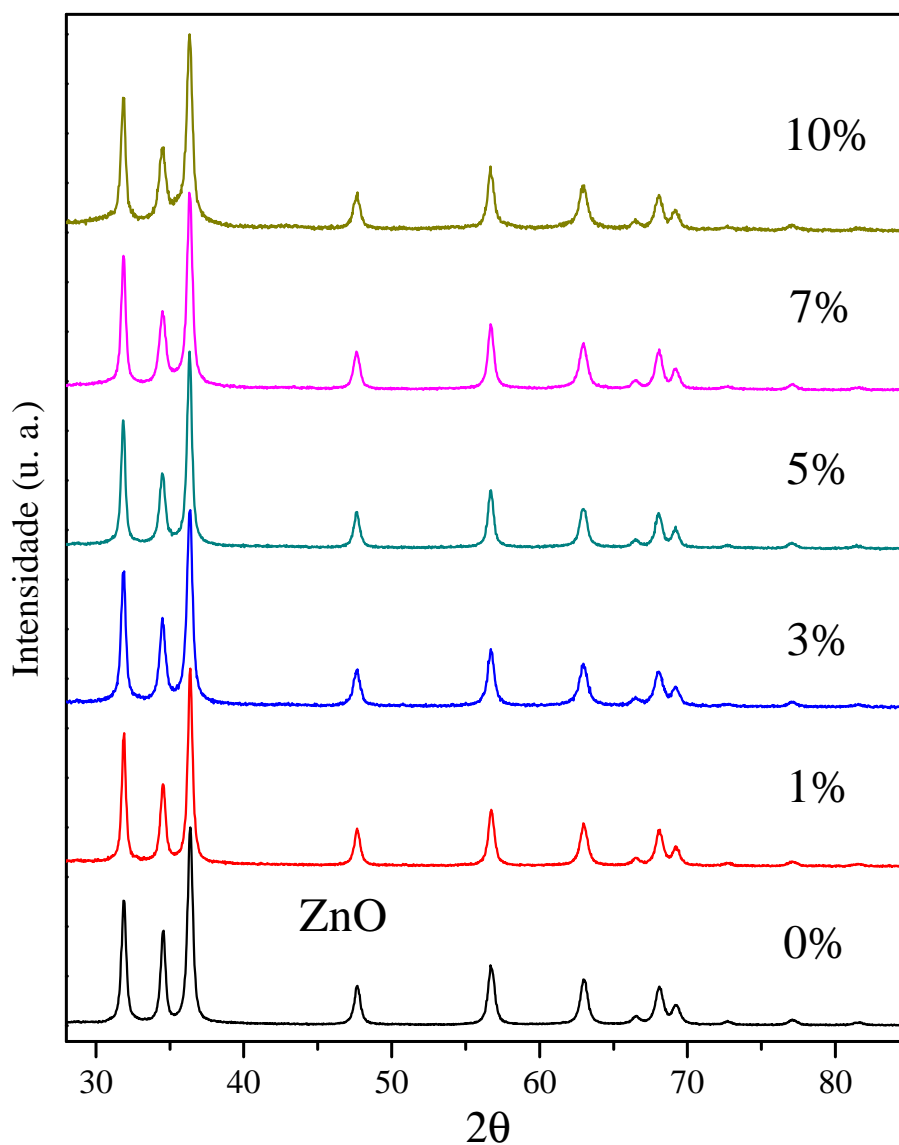


FIGURA 5.5: Difratogramas das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

Na Figura 5.6 mostra-se o difratograma refinado da amostra de *ZnO* dopada com 5% de *Mn*. Determinou-se que com o incremento de dopante, se observa o surgimento de um pico adicional de baixa intensidade e localizado entre os segundo e terceiro picos do difratograma, em $2\theta \approx 36^\circ$, especialmente na amostra com 10% de *Mn*. Devido à baixa intensidade não é possível determinar a fase correspondente.

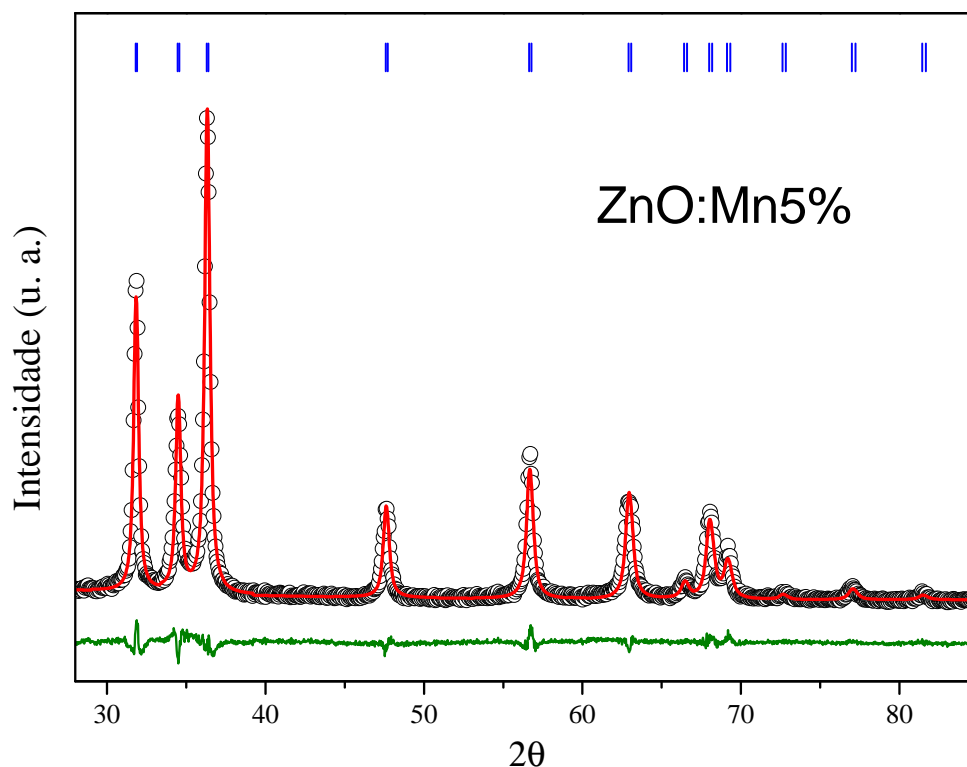


FIGURA 5.6: Ajuste do difratograma da amostra de *ZnO* dopada com 5% de *Mn*

Os resultados da análise de Rietveld dos difratogramas para as nanopartículas de *ZnO* dopadas com *Mn* são listadas na Tabela 5.2. Os diâmetros médios estimados confirmam a natureza nanométrica das partículas, mas estes tamanhos não mostram uma clara tendência com a concentração de *Mn*. Na Figura 5.7 são mostrados os gráficos dos parâmetros de rede em função da concentração de *Mn*. Como pode observar-se, não existe uma tendência clara dos parâmetros de rede ao variar a concentração de *Mn*. Baseado nos tamanhos iônicos e assumindo que o estado de valência do *Mn* é o 2+, o raio iônico do Mn^{2+} (0.80\AA) é maior que o raio iônico do Zn^{2+} (0.74\AA). Portanto, espera-se um aumento nos parâmetros de rede à medida que a concentração de *Mn* é incrementada, o que não foi observado. Isto sugere que no processo de dopagem, não existe uma substituição de íons *Zn* por íons *Mn*. Por outro lado, a presença de *Mn*

nas amostras foi confirmada por medidas *EDS* (no Capítulo 4), o que nos leva a pensar que os íons de *Mn* tenham entrado em sítios intersticiais da estrutura wurtzita.

TABELA 5.2: Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento de Rietveld das nanopartículas de *ZnO* dopadas com *Mn*

Amostra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	Diâmetro(nm)	$V(\text{Å}^3)$
<i>ZnO</i>	3.2499	5.2070	1.6023	14.0	47.628
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 1%	3.2498	5.2076	1.6024	13.9	47.630
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 2%	3.2498	5.2067	1.6022	14.7	47.622
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 3%	3.2495	5.2071	1.6024	12.2	47.617
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 4%	3.2497	5.2064	1.6021	17.1	47.616
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 5%	3.2498	5.2063	1.6020	14.5	47.618
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 6%	3.2502	5.2073	1.6021	16.4	47.639
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 7%	3.2493	5.2071	1.6025	12.5	47.611
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 8%	3.2494	5.2066	1.6023	12.7	47.609
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 9%	3.2495	5.2066	1.6023	10.9	47.612
<i>ZnO</i> : <i>Mn</i> 10%	3.2507	5.2071	1.6018	10.9	47.652

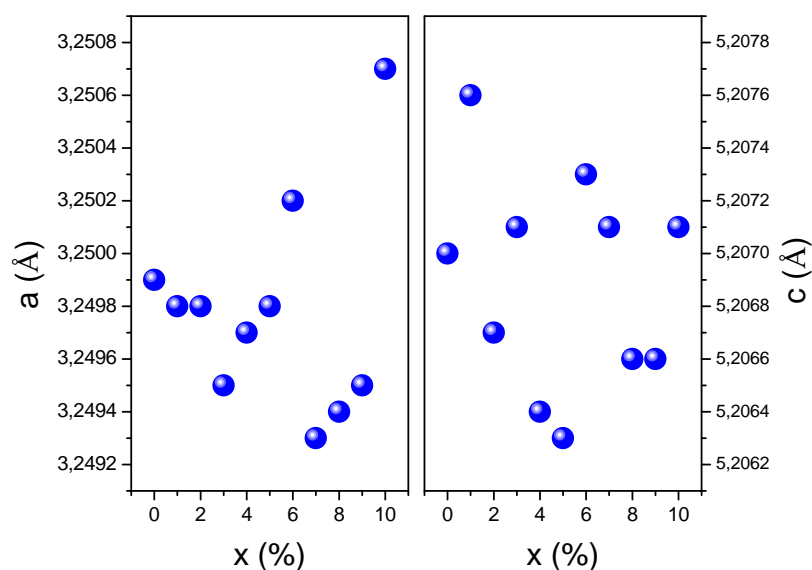


FIGURA 5.7: Dependência dos parâmetros de rede a e c na concentração de dopante nas nanopartículas de *ZnO* dopadas com *Mn*

Para favorecer a aparição de fases secundárias, foi aumentada a temperatura do tratamento térmico de 300°C a 500°C e 900°C . Os resultados obtidos do refinamento para a amostra calcinada a 500°C é mostrado na Figura 5.8, onde claramente é identificada a fase cúbica associada ao Mn_3O_4 . Nas amostras tratadas termicamente a 900°C , esta fase permanece, mas outra fase identificada como ZnMnO_3 começa a aparecer. Estes resultados sugerem, que o pequeno pico localizado ao redor de $2\theta \approx 36^{\circ}$, que não se

conseguiu identificar nas amostras com dopagem perto a 10% de Mn e calcinadas a $300^{\circ}C$, é da fase cúbica Mn_3O_4 .

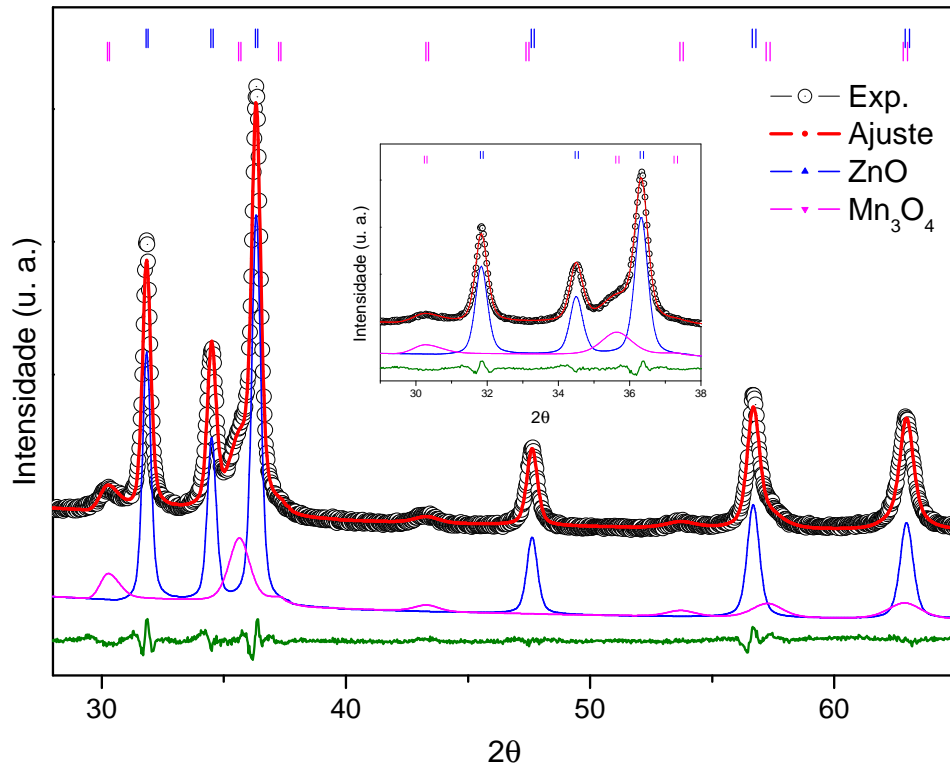
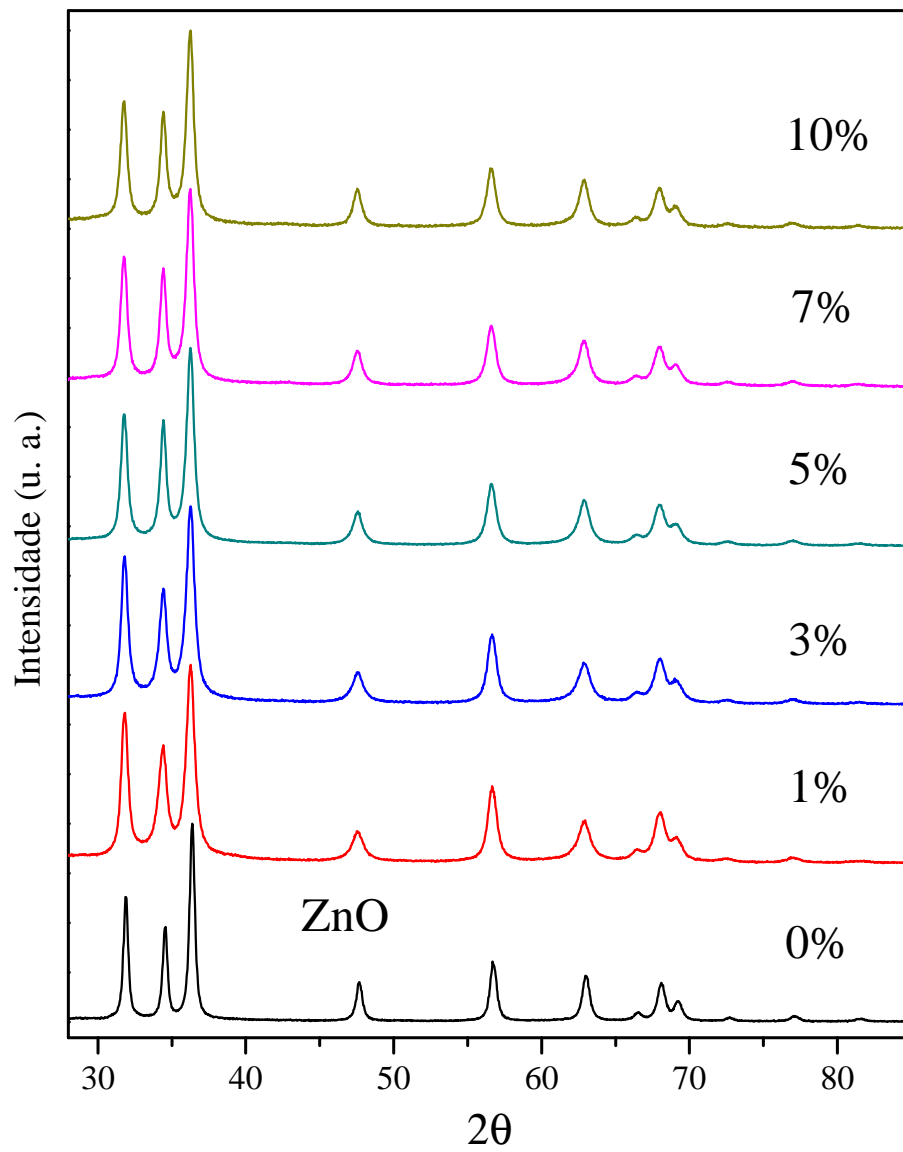


FIGURA 5.8: Ajuste do difratograma da amostra dopada com 10% de Mn e calcinada a $500^{\circ}C$

5.4.3 Nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

Da mesma forma que para as amostras de ZnO dopadas com Mn , nas dopadas com Fe observam-se somente reflexões de Bragg que correspondem à estrutura wurtzita (ver Figura 5.9). A presença desta fase foi confirmada pelos refinamentos Rietveld, como é mostrado na Figura 5.10.

FIGURA 5.9: Difratomogramas das nanopartículas de *ZnO* dopadas com *Fe*

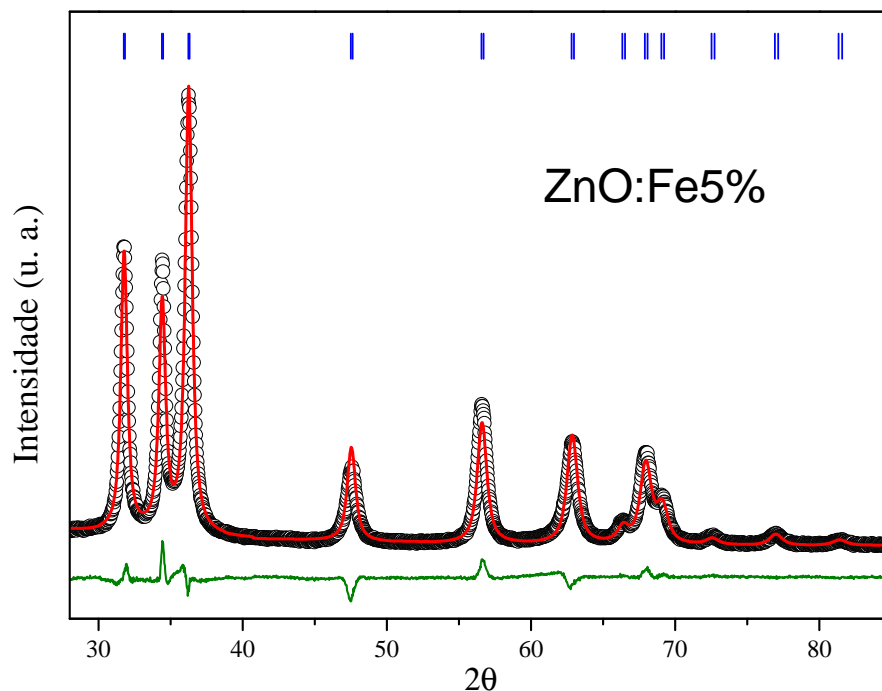


FIGURA 5.10: Ajuste do difratograma da amostra de ZnO dopada com 5% de Fe

Na Tabela 5.3 são mostrados os resultados obtidos do refinamento e os tamanhos médios dos cristalitos. O comportamento dos parâmetros de rede a e c quando se varia a concentração de Fe é mostrada na Figura 5.11. Como pode observar-se, ambos os parâmetros mostram um comportamento oposto. O parâmetro a mostra um crescimento quase linear com a concentração até $\sim 5\%$ de Fe . Acima dessa concentração, observa-se uma tendência a saturar. Entanto que o parâmetro c mostra um decresce linear em toda a região de concentrações estudadas ($< 10\%$). O volume da célula unitária acompanha o comportamento observado no parâmetro a , como pode observar-se na Figura 5.12; ou seja, o volume tende a saturar ao aumentar a concentração de Fe . Por outro lado, o valor de c/a (ver Figura 5.12) mostra uma tendência a decrescer com a concentração de Fe , o que indica uma variação anisotrópica na forma da célula unitária, devido às distorções introduzidas na estrutura cristalina pela dopagem com Fe . Ao compararmos o raio iônico do Zn^{2+} (0.74\AA) e do Fe^{2+} ($0.74 - 0.77\text{\AA}$), vemos que são muitos parecidos. Segundo a literatura, usualmente é atribuído o valor de 0.74\AA para o raio iônico dos dois íons; entanto que outros autores propõem valores um pouco maiores para o raio iônico do Fe^{2+} , 0.77\AA [5.4]. Olhando para os nossos resultados, o incremento de volumem na célula unitária favorece a um valor maior do raio iônico do Fe e sugere fortemente que quando se dopam nanopartículas de ZnO com Fe os íons de Fe entram na estrutura

substituindo íons de Zn , contrario ao observado nas nanopartículas de ZnO dopadas com Mn , nas quais os íons de Mn parecem entrar em sítios intersticiais da estrutura wurtzita.

TABELA 5.3: Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento de Rietveld das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

Amostra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	Diâmetro(nm)	$V(\text{Å}^3)$
$ZnO : Fe1\%$	3.2424	5.2061	1.6055	7.7	47.400
$ZnO : Fe3\%$	3.2458	5.2054	1.6037	7.8	47.493
$ZnO : Fe5\%$	3.2474	5.2034	1.6023	8.5	47.521
$ZnO : Fe7\%$	3.2480	5.2030	1.6019	8.7	47.535
$ZnO : Fe10\%$	3.2482	5.2013	1.6013	8.8	47.526

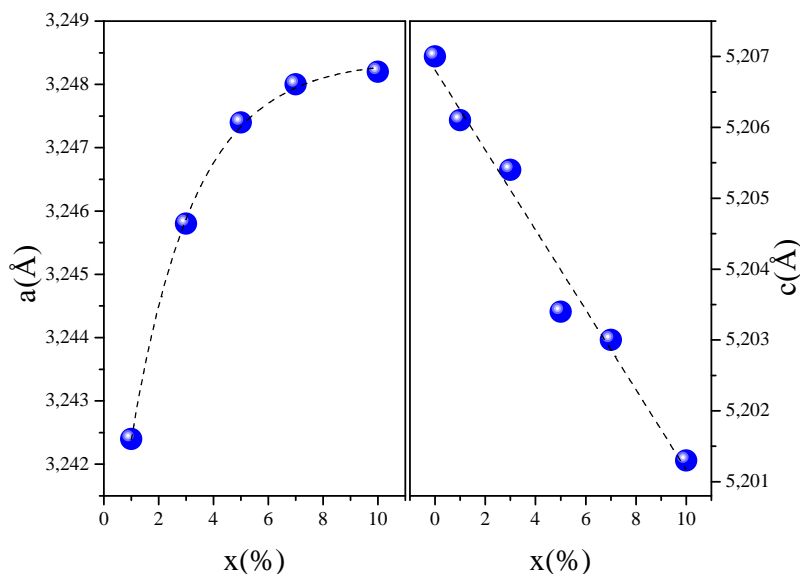


FIGURA 5.11: Dependência dos parâmetros de rede a e c na concentração de dopante nas nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

Os tamanhos médios dos cristalitos foram avaliados usando a relação de Scherrer (eq. 5.2). Estes tamanhos são também listados na Tabela 5.3. Estes tamanhos mostram uma tendência a crescer à medida que se aumenta a concentração de Fe como se mostra na Figura 5.13. Devemos ser cautelosos com este comportamento mostrado pelo tamanho dos cristalitos, já que a variação relativa é muito pequena e poderia encontrar-se na faixa de incertezas da estimativa.

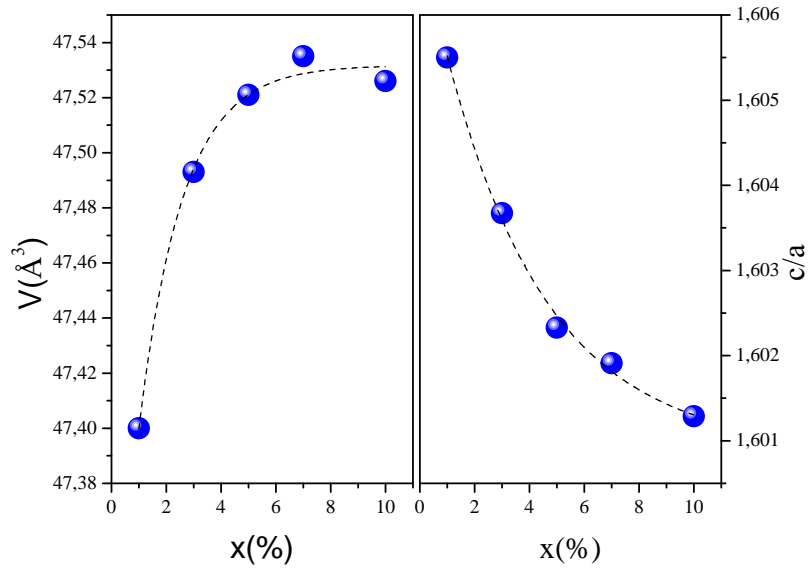


FIGURA 5.12: Efeitos da concentração de dopante sobre o volume da célula unitária e na razão c/a em nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

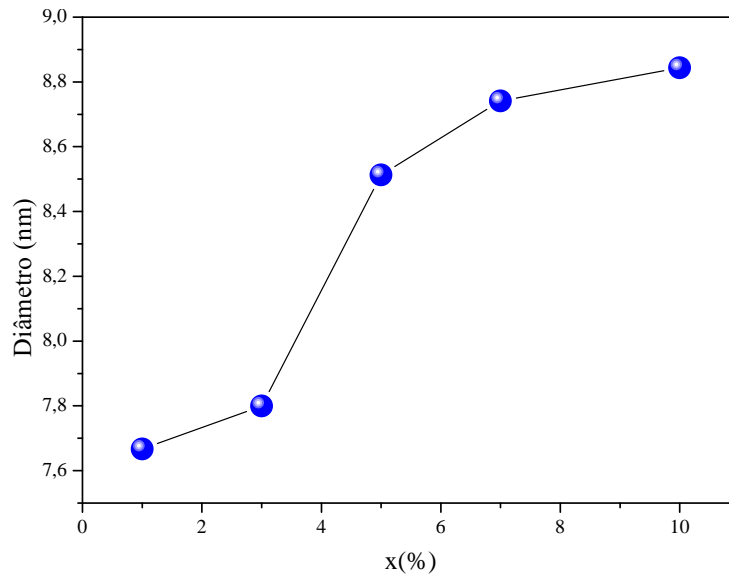


FIGURA 5.13: Diâmetro médio do cristalito em função da concentração de Fe obtido para as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

5.5 Conclusões

- Através de medidas de difração de raios X, foi determinado que as nanopartículas de ZnO se formam numa fase cristalina única do tipo wurtzita. Isto mostrou que um tratamento térmico de $300^{\circ}C$ para secagem das amostras é suficiente para obter nanopartículas de ZnO , cujo tamanho estimado do cristalito foi de $\sim 14nm$. Ao aplicar-se um tratamento térmico adicional a $900^{\circ}C$ se favoreceu o crescimento do cristalito para $\sim 76nm$.
- A dopagem das nanopartículas de ZnO com Fe resulta também na obtenção de uma fase cristalina única. No entanto, nas amostras dopadas com Mn e nas porcentagens mais altas de dopagem, se observou evidências da formação de fases secundárias. Tratamentos térmicos adicionais a $500^{\circ}C$ e $900^{\circ}C$ resultam na formação de fases secundárias associadas a Mn_3O_4 e $Mn_3O_4/ZnMnO_3$, respectivamente.
- Resultados obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas das nanopartículas de ZnO dopadas, permitiu determinar que nas amostras dopadas com Mn , não existe uma dependência clara dos parâmetros de rede na dopagem. Isto foi interpretado como uma evidência de que os íons de Mn entram em sítios intersticiais na estrutura wurtzita. Entretanto nas nanopartículas de ZnO dopadas com Fe , observa-se uma clara variação dos parâmetros de rede com o incremento da dopagem. Isto sugere fortemente que nestas amostras acontece a substituição de íons de Fe^{2+} por íons de Zn^{2+} .

Referências

- [5.1] B. D. Cullity and S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice Hall, Nueva Jersey, 2001.
- [5.2] M. Rodríguez-Gallego. *La difracción de los rayos X*. Alambra Universidad. Madrid, 1982.
- [5.3] J. Corrêa, J. Texeira, and V. Ivanovitch. *Revista Escola de Minas*, 58, 2005.
- [5.4] R. Saleh, S. P. Prakoso, and A. Fishli. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012.

Capítulo 6

Estudo das propriedades vibracionais com espectroscopia Raman

6.1 Considerações gerais do efeito Raman

O efeito Raman consiste basicamente em trocas de energia entre fótons da luz incidente e moléculas do meio. Esse efeito pode ser entendido de maneira geral através do princípio de conservação de energia.

Quando a luz monocromática, neste caso, um feixe de raios laser incide sobre uma amostra, pode acontecer que [6.1, 6.2]:

1. A maior parte da luz passa através da amostra; transmissão de luz. Não há troca de energia entre os fótons incidentes e as moléculas da amostra, portanto, nenhuma dispersão.
2. Uma pequena parte da luz espalha-se em todas as direções, ocorrendo troca de energia. As energias do raio incidente e do raio espalhado são iguais. Fala-se então de um choque elástico dos fótons com as moléculas. Portanto, ao preservar-se a energia, o resultado é um fóton dispersado com a mesma frequência (ν_0) que o incidente. Este espalhamento elástico é conhecido como o espalhamento Rayleigh.

3. Uma porção ainda menor da luz é dispersa também em todas as direções; a troca de energia que ocorre causa uma diferença de energia entre a energia do raio incidente e do espalhado que é igual à diferença de estados vibracionais da molécula. Fala-se então de uma colisão inelástica dos fótons com as moléculas. O resultado é um fóton disperso com uma frequência diferente do raio incidente. Essa dispersão não elástica é chamada espalhamento Raman e pode ser de dois tipos:

- (a) O fóton incidente de energia $h\nu_0$ é absorvido, elevando o sistema para um estado intermediário ou virtual. É neste momento quando se dispersa um fóton com energia $h\nu_s < h\nu_0$. A diferença de energia total do sistema $-h\nu_m$ ($h\nu_0 - h\nu_m = h\nu_s$) é utilizada para excitar uma molécula trazendo-a para um estado vibracional de maior energia como se mostra na Figura 6.1. Este fenômeno é conhecido como espalhamento Raman Stokes.
- (b) A molécula está inicialmente num estado excitado. Após absorver o fóton incidente de energia $h\nu_0$, emite um fóton de energia $h\nu_s > h\nu_0$. Para conservar-se a energia total do sistema, a diferença de energia $+h\nu_m$ ($h\nu_0 + h\nu_m = h\nu_s$) indica que parte da energia vibracional da molécula se tornou energia emitida, como se vê na Figura 6.1. Este fenômeno é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes.

As frequências $+\nu_m$ e $-\nu_m$ indicam um deslocamento tendo como referência a frequência do feixe incidente ν_0 e são características da natureza química e do estado físico da amostra. Elas também fornecem informações sobre a sua composição molecular.

A intensidade da dispersão Raman Stokes é 100 vezes maior que o espalhamento Raman anti-Stokes. Isto se deve a que, segundo a lei de distribuição de energias de Maxwell-Boltzmann, o 99% das moléculas estão no estado vibracional de menor energia, portanto, a probabilidade de transferência de energia que conduz ao espalhamento Raman Stokes é muito mais elevada que a do espalhamento Raman anti-Stokes. Devido a esta diferença, geralmente se trabalha medindo apenas o efeito Stokes como será feito neste trabalho.

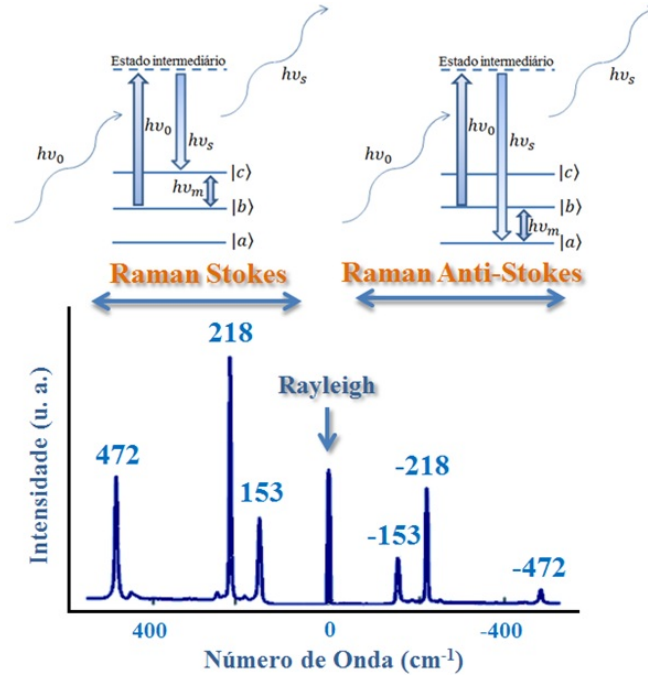


FIGURA 6.1: Espectro Raman do Sulfureto mostrando as contribuições Rayleigh, Stokes e anti-Stokes e as transições de energia próprias de cada processo

Na teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado da seguinte forma [6.1]: A intensidade do campo elétrico (E) da onda eletromagnética (feixe laser) oscila no tempo (t) segundo a relação:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \tag{6.1}$$

Onde E_0 é a amplitude e ν_0 é a frequência do Laser. Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, um momento dipolar elétrico P é induzido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \tag{6.2}$$

Aqui, α é uma constante de proporcionalidade e é chamada polarizabilidade. Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_m , o seu deslocamento q é escrito:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \tag{6.3}$$

onde q_0 é a amplitude de vibração. Para uma pequena amplitude de vibração, α é uma função linear de q . Assim, podemos escrever que:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (6.4)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é a variação de α com relação à variação de q , avaliada na posição equilíbrio.

Combinando a eq. 6.2 com 6.3 e 6.4, obtemos:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6.5)$$

$$= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6.6)$$

$$= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t) \quad (6.7)$$

$$= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (6.8)$$

De acordo com a teoria eletromagnética clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), enquanto que o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Se $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é igual a zero, a vibração não é Raman-ativo. Ou seja, para ser Raman-ativo, a taxa de mudança de polarizabilidade (α) com a vibração não deve ser nula.

6.2 Cristais com estrutura wurtzita

Cristais com estrutura wurtzita exibem uma das estruturas uniaxiais mais simples e, portanto, constituem uma classe importante de materiais para analisar por espectroscopia Raman quando processos físicos fundamentais devem ser investigados. No caso da estrutura wurtzita do ZnO o número de átomos por célula unitária é $s = 4$, e existe um total de 12 modos de fônons, a saber, 1 longitudinal acústico (LA), 2 transversais acústicos (TA), 3 ópticos longitudinais (LO), e 6 ópticos transversais (TO), os detalhes das quais estão listadas na Tabela 6.1 [6.3].

TABELA 6.1: Modos de fônons acústicos e ópticos em um cristal com estrutura wurtzita onde s representa o número de átomos da célula unitária.

Modo	Número de modos
Acústico longitudinal	1
Acústico transversal	2
Totais modos acústicos	3
Óptico longitudinal	$s - 1$
Óptico transversal	$2s - 2$
Totais modos ópticos	$3s - 3$
Totais modos	$3s$

O parâmetro s para a Wurtzita é 4. Também é aplicável para a blenda de zinco com $s = 2$

Nas estruturas hexagonais com simetria C_{6v}^4 ($P6_3mc$), a teoria do grupo prevê no ponto Γ oito conjuntos de modos vibracionais, isto é, $\Gamma = 2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$. Entre esses modos, há modos acústicos com $\Gamma_{acu} = A_1 + E_1$ e modos ópticos com $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Os modos B_1 são modos silenciosos, não observados. Destes, os fônons de simetria A_1 e E_1 são polares, portanto, suas vibrações polarizam a célula unitária, que resulta na criação de um campo electrostático de longo alcance e que, por sua vez, divide os modos polares no óptico longitudinal (LO) e óptico transversal (TO) com diferentes frequências. A vibração do fônon A_1 é polarizado paralela ao eixo c ; o fônon E_1 é polarizado perpendicular ao eixo c . Os dois modos E_2 [$E_2(high)$, $E_2(low)$] são modos não polares e são Raman ativo somente. Cada modo corresponde a uma banda no espectro Raman. A intensidade destas bandas depende da secção transversal de espalhamento destes modos. Para os modos polares, a secção transversal de espalhamento dos modos TO depende apenas do potencial de deformação, mas os modos LO dependem, além disso, do efeito optoeletrônico linear. O efeito optoeletrônico linear é atribuído ao acoplamento do fônon polar induzido por um campo elétrico macroscópico com elétrons excitados (interação de Fröhlich) [6.4, 6.5].

6.3 Modos vibracionais das nanopartículas de ZnO

Para estudar os efeitos de dopagem nas amostras, foi necessário fazer inicialmente uma identificação das bandas próprias do óxido de zinco. O espectro Raman da amostra sem dopagem tratada termicamente a $300^\circ C$ é mostrado na Figura 6.2 e revela a presença dos principais modos vibracionais da estrutura tipo wurtzita do ZnO , localizados em torno de 329 , 380 , 413 , 436 e $578cm^{-1}$ (ver Tabela 6.2). Os picos Raman foram ajustados usando funções Lorentzianas com o programa "FiTyk".

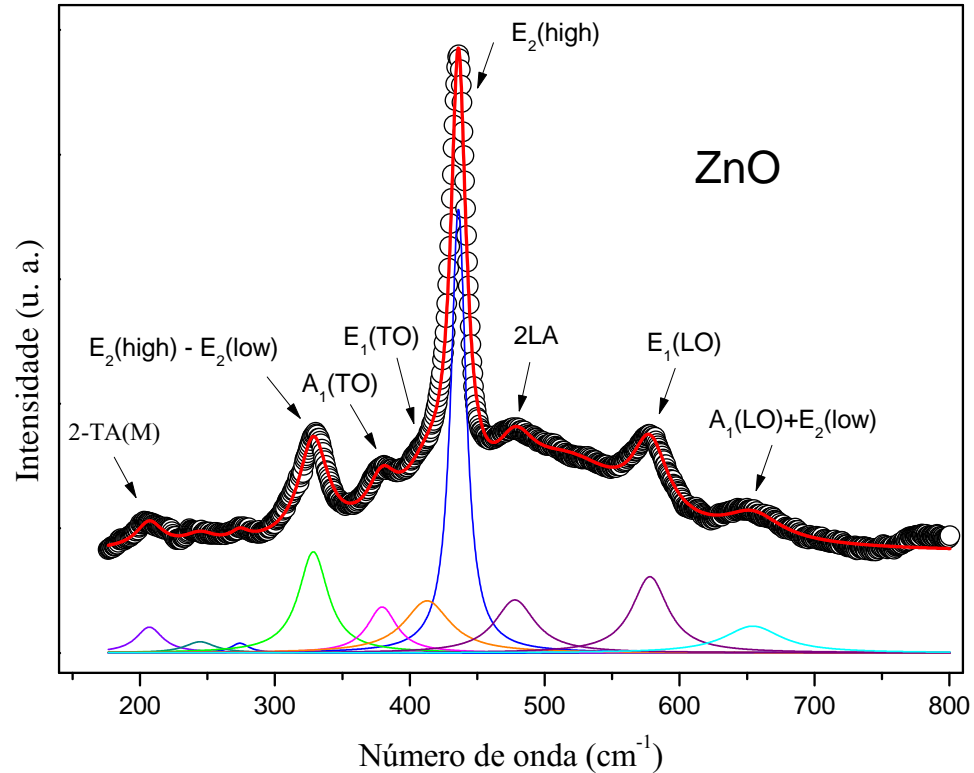


FIGURA 6.2: Espectro Raman de nanopartículas de ZnO indicando os modos vibracionais da estrutura wurtzita

O modo $E_2(high)$ localizado em 436cm^{-1} é o pico mais representativo da estrutura wurtzita e domina o espectro Raman. A forte intensidade deste modo sugere que as nanopartículas apresentam uma boa qualidade cristalina [6.6]. O pico a 380cm^{-1} é atribuído ao modo óptico transversal A_1 , $A_1(TO)$. O pico Raman centrado em 329cm^{-1} é resultado de uma interação de três modos diferentes; o modo dominante A_1 mais uma componente fraca do modo E_2 e uma componente ainda mais fraca do modo E_1 . Diferentes autores descrevem a frequência deste modo como a diferença entre os modos $E_2(high)$ e $E_2(low)$ [6.7].

Ainda não se tem certeza da origem do modo de vibração localizado em 654cm^{-1} . Wang e colaboradores. [6.8] observaram este modo em pós-finos de ZnO e atribuíram ao sobre-tom acústico com simetria A_1 . Bundesmann e colaboradores. [6.9] observaram um modo de vibração em 644cm^{-1} em filmes de ZnO dopados com Fe , Sb , Al , Ga e Li e sugeriram que este modo está relacionado com defeitos intrínsecos. Cheng e colaboradores. [6.10] reportaram um modo de vibração em 667cm^{-1} para nanoestruturas de $ZnO : Ce$ e o associaram a uma camada de solução sólida metastável, rica em Cério. Também, este modo é associado a um processo de dois fônons [$A_1(LO) + E_2(low)$] [6.11]

e à dopagem com Mn [6.12]. Portanto, precisa-se de mais pesquisas para determinar a origem deste modo.

Comumente, o modo ao redor de 578cm^{-1} é atribuído ao modo óptico longitudinal de A_1 , $A_1(LO)$, e pode ser observado apenas quando o eixo c da estrutura wurtzita de ZnO se encontra paralela à superfície da amostra. Quando o eixo c é perpendicular à superfície, o $E_1(LO)$ (591cm^{-1}) é observado [6.13–6.15]. Geralmente, o sinal de $A_1(LO)$ no espectro Raman de ZnO é fraco, devido a que as duas contribuições; a interação de Fröhlich e o potencial de deformação são opostos [6.16, 6.17]. No entanto, em amostras de ZnO dopadas, comumente é reportado que o modo $A_1(LO)$ é melhor observado devido à ocorrência de vacâncias de oxigênio ou Zn intersticiais na estrutura [6.18, 6.19]. Os outros picos de menores intensidades, 207cm^{-1} , 413cm^{-1} e 478cm^{-1} foram identificados como os modos $2 - TA(M)$, $E_1(TO)$ e $2LA$, respectivamente.

TABELA 6.2: Modos de vibração (em unidades cm^{-1}) da estrutura wurtzita encontrados em nanopartículas de ZnO puro e dopadas com Mn e Fe .

Posição dos modos de vibração (cm^{-1})				
ZnO	$ZnO : Mn$	$ZnO : Fe$	Simetria	Processo
207		208	$2 - TA(M)$	Segundo ordem
329		325	$2E_2(low)$	Segundo ordem
380			$A_1(TO)$	Primeira ordem
413		417	$E_1(TO)$	Primeira ordem
436	424	434	$E_2(high)$	Primeira ordem
478	460		$2LA$	—
	509		—	Vibração dopante
578	556	573	$A_1(LO)$	Primeira ordem
	637	646	—	Vibração dopante
654			$A_1(LO) + E_2(low)$	—
	667	690	—	Vibração dopante

Valores para a concentração de 5% de dopante

6.4 Efeitos da dopagem de ZnO com Mn e Fe

Além dos modos observados nas nanopartículas de ZnO puro, nas amostras dopadas são observados modos adicionais alguns dos quais são modos ativados próprios da estrutura de ZnO , outros são associados ao dopante e a outras possíveis fases. Os espectros obtidos para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn e Fe são apresentados nas Figuras 6.3 e 6.5, respectivamente.

As bandas 578 , 329 , 436cm^{-1} próprias da estrutura wurtzita do ZnO permanecem presentes em todas as amostras dopadas com diferentes concentrações de Mn e Fe . Em

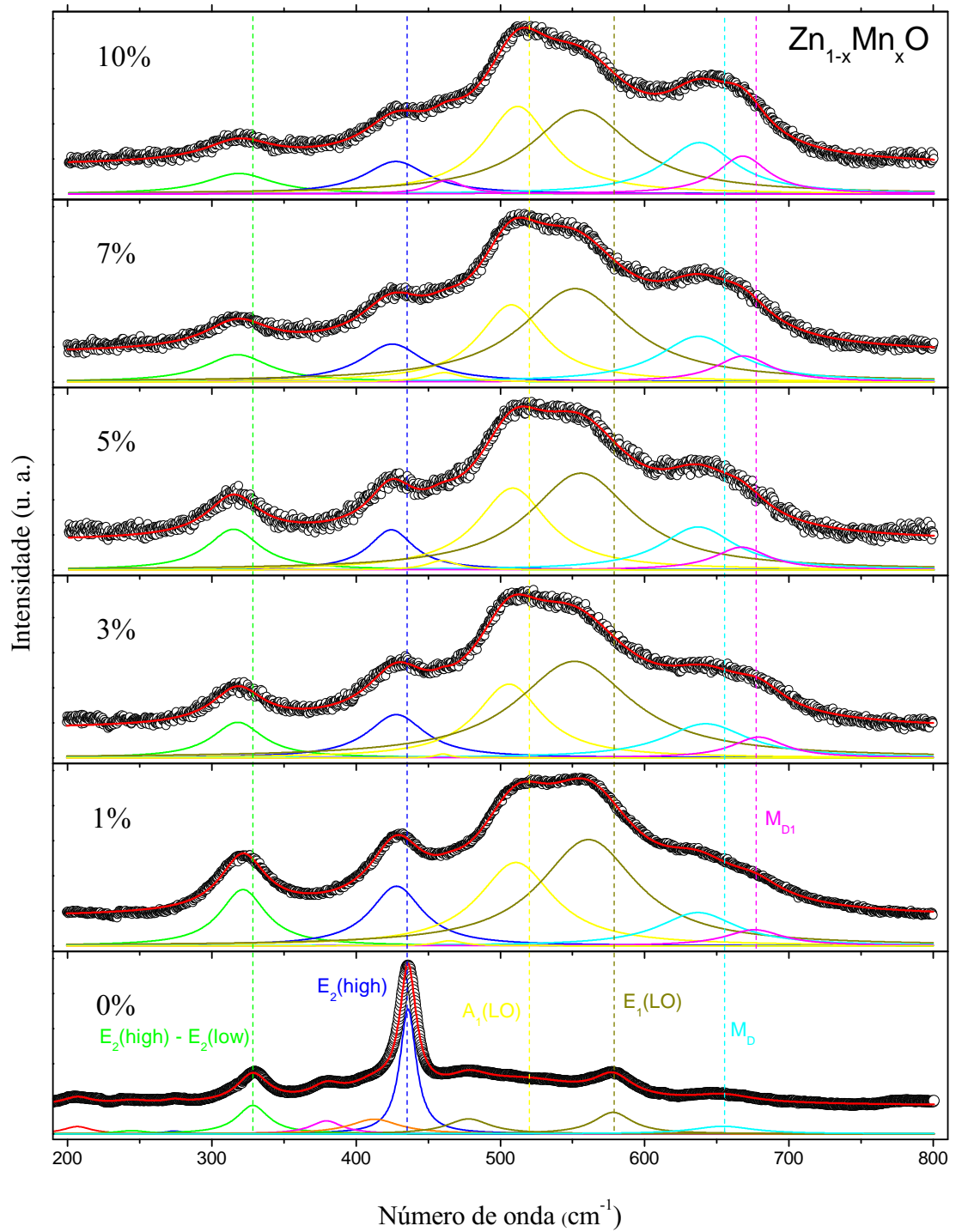


FIGURA 6.3: Ajustes dos espectros Raman das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn em diferentes concentrações

ambos os conjuntos de amostras, a intensidade do modo Raman em 436cm^{-1} , $E_2(\text{high})$, decresce e sua largura de linha fica maior à medida que a concentração de Mn e Fe é incrementada como pode observar-se nas Figuras 6.3 e 6.5. Isto indica a perda de cristalinidade das amostras com o aumento da concentração de dopante. Essa perda de cristalinidade pode ser causada pela formação de "clusters" e a geração de defeitos como vacâncias e a presença de átomos intersticiais na estrutura [6.11]. Num cristal ideal, devido à conservação do momento, fônons apenas no centro da zona de Brillouin ($q = 0$) podem ser observados por espalhamento Raman. À medida que se substitui aleatoriamente átomos de Zn pelos átomos dopantes (solução sólida) no cristal, os fônons podem ser confinados localmente devido a possíveis flutuações da desordem, que dá origem a uma quebra parcial das regras de seleção do espalhamento Raman perto do centro da zona de Brillouin [6.20]. Isto conduz ao alargamento e assimetria da forma de linha do modo Raman.

A diferença do que acontece com a banda localizada em 578cm^{-1} ($A_1(LO)$) para as nanopartículas de ZnO sem dopagem, donde o sinal é fraco, no caso das nanopartículas dopadas a intensidade do modo é incrementada visivelmente. Esse incremento de intensidade é mais claramente observado nas nanopartículas dopadas com Fe , como se mostra na Figura 6.5.

O modo localizado em torno de 509cm^{-1} tem sido reportado e estudado amplamente em pós e filmes finos de ZnO dopado com Mn [6.21, 6.22]. A origem deste modo foi assinada a fônons óptico-longitudinais (LO) associados com a incorporação de íons Mn na estrutura de ZnO [6.23]. Já que o raio iônico do Mn^{2+} é maior que o do Zn^{2+} , a substituição de Mn^{2+} por Zn^{2+} produz tensões locais na rede as que podem introduzir defeitos ativando novos modos [6.13]. Como foi mencionado anteriormente, ainda não se conhece a origem do modo em torno de 640cm^{-1} . A aparição deste modo foi relacionado com um processo de dois fônons [$A_1(LO) + E_2(\text{low})$] [6.4], mas no nosso caso particular parece ter relação com a presença de Mn na estrutura. Na Figura 6.4 mostra-se o incremento da área espectral do modo M_D (638cm^{-1}) em função da concentração de Mn .

Uma característica geral que pode ser olhada em todas as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn , é o corrimento de todos os modos para frequências menores com relação às frequências dos modos para as nanopartículas de ZnO não dopadas. Parece ser que com o incremento da dopagem, os modos relacionados com defeitos da rede cristalina são ativados e amplificados. Ao entrar na estrutura, o dopante reduz a constante de força e provoca um deslocamento da posição dos modos para frequências menores. Este deslocamento não é observado nas amostras dopadas com Fe .

Além dos modos clássicos de ZnO , um novo modo aparece na região de $600 - 700\text{cm}^{-1}$. A dependência da área espectral deste modo denominado M_{D1} (672cm^{-1}) é mostrada em função da concentração de Mn na Figura 6.4.

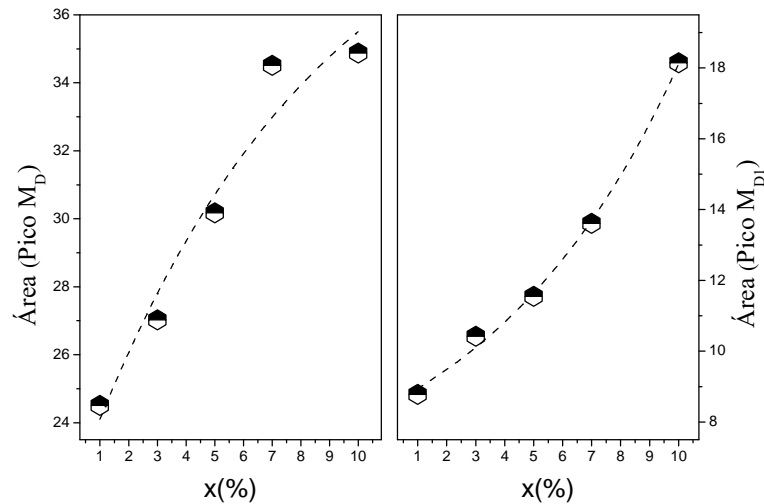


FIGURA 6.4: Incremento da área espectral dos modos M_D e M_{D1} em função da concentração de Mn

Observa-se um incremento gradual da área espectral com a concentração de Mn o que sugere uma relação direta com o dopante. A origem deste modo é difícil de associar segundo a literatura; Samanta e colaboradores [6.24] atribuíram o modo centrado em 680cm^{-1} ao modo da fase $ZnMn_2O_4$. Schumm, Cong e colaboradores [6.25, 6.26] declararam que o modo a 660cm^{-1} deve estar associado com precipitados de $ZnMnO_3$. Rubio-Marcos e colaboradores [6.12, 6.27] sugeriram uma transição de compostos de óxidos de Mn (MnO_2/Mn_2O_3) para a fase espinélio $ZnMn_2O_4$, os quais têm bandas Raman próprias localizadas ao redor de 660cm^{-1} e 681cm^{-1} , respectivamente. No entanto, o Mn_3O_4 apresenta um pico muito acentuado em 661cm^{-1} [6.28], resultados que concordam com os obtidos por difração de raios X, onde a presença de Mn_3O_4 foi determinada nas amostras tratadas termicamente a 500 e 900°C .

Nas amostras de ZnO dopadas com Fe , o pico centrado em 647cm^{-1} é associado também ao modo M_D [$A_1(LO) + E_2(low)$] que incrementa-se ao aumentar a concentração de Fe . Este incremento foi associado com os defeitos de rede induzidos pela

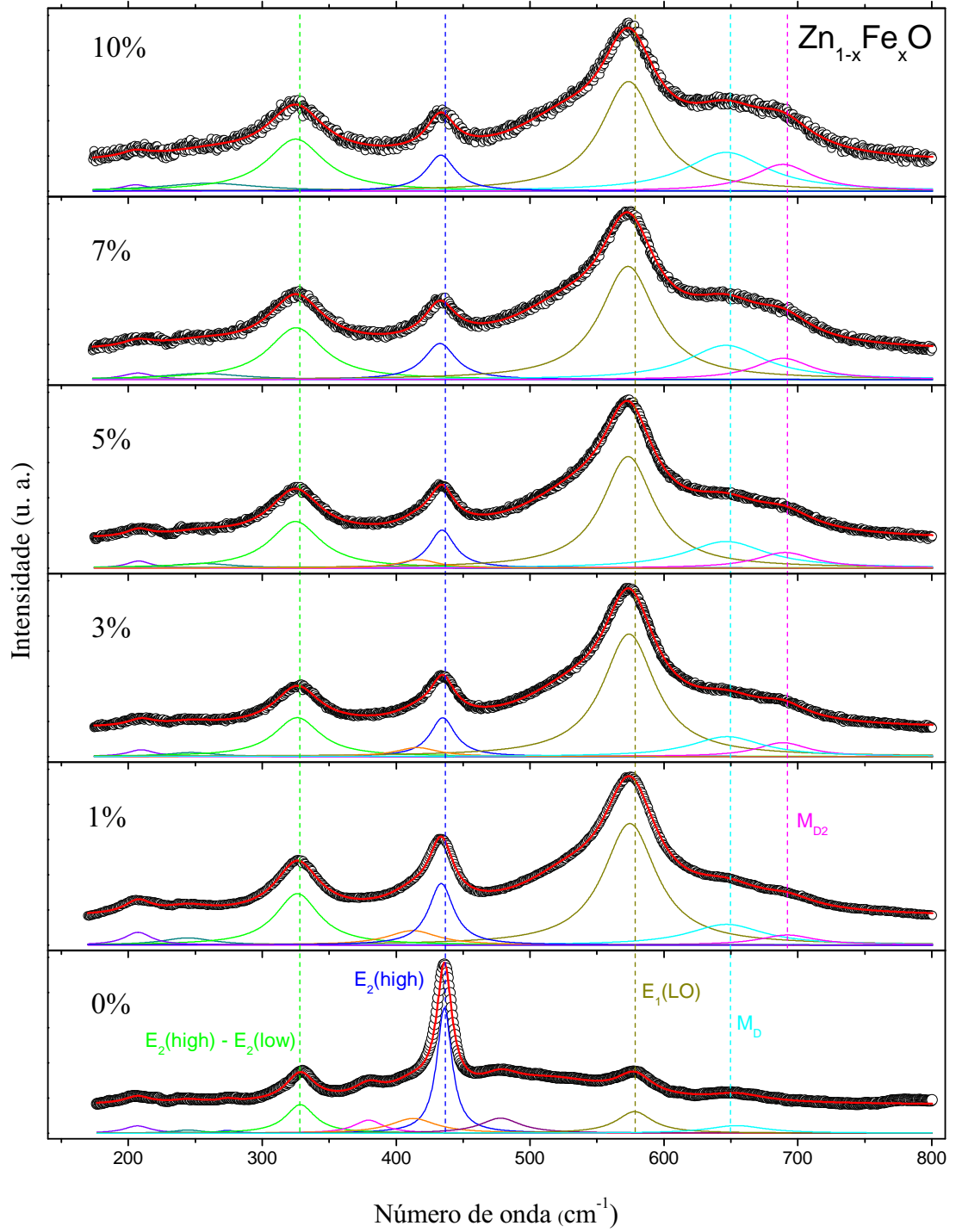


FIGURA 6.5: Ajustes dos espectros Raman para cada uma das amostras dopadas com Fe

dopagem. Com relação ao modo M_{D2} e centrado em 690cm^{-1} ainda não se tem certeza da sua origem, no entanto a área espectral deste modo também aumenta com o incremento da concentração de Fe (ver Figura 6.6).

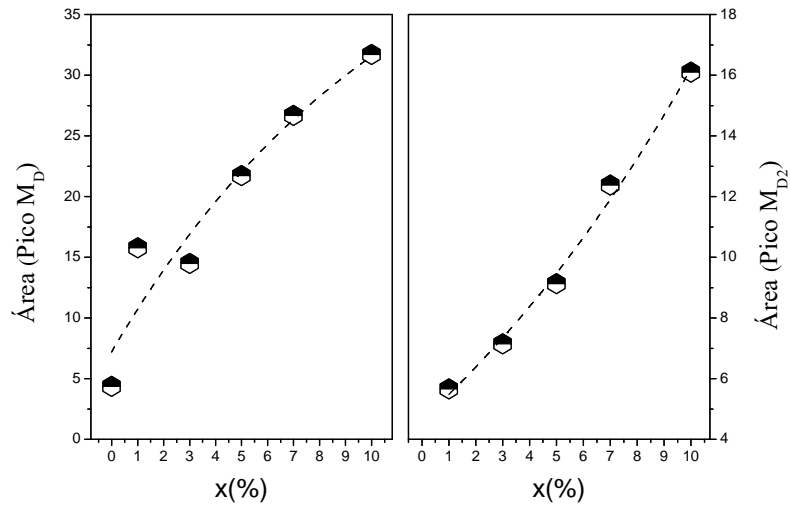


FIGURA 6.6: Incremento da área espectral dos picos M_D e M_{D2} em função da concentração de Fe

6.5 Conclusões

- O estudo feito com espectroscopia Raman permitiu identificar os picos mais representativos da estrutura wurtzita do ZnO . A linha Raman principal localizada em 436cm^{-1} , $E_2(\text{high})$, no ZnO puro fica bastante alargada e de intensidade fraca ao aumentar a concentração do dopante tanto de Mn como Fe , sugerindo a perda de cristalinidade nas nanopartículas. Além disso, alguns modos como o modo $A_1(LO)$ ficam mais intensos ao aumentar a concentração de dopante, o qual foi associado com o surgimento de vacâncias de oxigênio e/ou a presença de cátions intersticiais.
- Um modo chamado de M_D localizado em $\sim 638\text{cm}^{-1}$ foi identificado nas amostras dopadas com Mn e Fe . Este modo foi associado com os defeitos na rede induzidos pela dopagem, cuja área espectral cresce com a concentração de dopante na amostra. Um modo chamado de M_{D1} localizado em $\sim 672\text{cm}^{-1}$ foi identificado nas nanopartículas dopadas com Mn , o qual foi associado com a formação de fases secundárias como óxidos de Mn . Nas amostras dopadas com Fe , também foi identificado um modo adicional chamado de M_{D2} e localizado em $\sim 690\text{cm}^{-1}$. A pesar de observar-se que sua área espectral cresce com a concentração a sua origem ainda não é clara.

Referências

- [6.1] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [6.2] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill Book Company, 1955.
- [6.3] H. Morkoc and U. Ozgur. *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [6.4] X. Zhang, Y. Liu, and S. Chen. *J. Raman Spectrosc.*, 36, 2005.
- [6.5] L. Bergman, Xiang-Bai Chen, J. Huso, J. L. Morrison, and H. Hoeck. *J. Appl. Phys.*, 98, 2005.
- [6.6] N. O. Dantas, L. Damigo, F. Qu, J. F. R. Cunha, R. S. Silva, K. L. Miranda, E. C. Vilela, P. P. C. Sartoratto, and P. C. Morais. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (354), 2008.
- [6.7] M. Schumm. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*. PhD thesis, Würzburg, 2008.
- [6.8] R. P. Wang, G. Xu, , and P. Jin. *Phys. Rev. B*, 69, 2004.
- [6.9] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann. *Appl. Phys. Lett.*
- [6.10] B. C. Cheng, Y. H. Xiao, G. S. Wu, and L. D. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2004.
- [6.11] J. B. Wang, G. J. Huang, X. L. Zhong, L. Z. Sun, and Y. C. Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2006.

- [6.12] F. Rubio-Marcos, A. Quesada, M. A. García, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Krämer, and J. F. Fernández. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2009.
- [6.13] J. Lang, Q. Han, C. Li, J. Yang, X. Li, L. Yang, D. Wang, H. Zhai, M. Gao, Y. Zhang, X. Liu, and M. Wei. *Applied Surface Science*, 256, 2010.
- [6.14] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, and M. Lorenz. *J. Appl. Phys.*, 93, 2003.
- [6.15] V. A. Fonoberov and A. A. Balandin. *Phys. Rev. B*, 70, 2004.
- [6.16] HE Qing-Bo, XU Jia-Yue, LI Xin-Hua, A. Kamzin, and L. Kamzina. *Chin. Phys. Lett.*, 24(12), 2007.
- [6.17] J. F. Scott. *Phys. Rev. B*, 2(4), 1970.
- [6.18] J. M. Liu, C. K. Ong, and L. C. Lim. *Ferroelectrics*, 1999.
- [6.19] C. L. Du, Z. B. Gu, M. H. Lu, J. Wang, S. T. Zhang, J. Zhao, G. X. Cheng, H. Heng, and Y. F. Chen. *J. Appl. Phys.*, 99, 2006.
- [6.20] L. Y. Lin, C. W. Chang, W. H. Chen, Y. F. Chen, S. P. Guo, and M. C. Tamargo. *Phys. Rev. B*, 69, 2004.
- [6.21] Jia yue Xu, Qing bo He, Hui Shen, Min Jin, Bao liang Lu, and Yan Zhang. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21, 2011.
- [6.22] L. W. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang, T. Qiu, and Y. M. Yang. *J. Appl. Phys.*, 97, 2005.
- [6.23] L. Duan, X. Zhao, J. Liu, W. C. Geng, H. Xie, and S. Chen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2011.
- [6.24] K. Samanta, S. Dussan, R. S. Katiyar, and P. Bhattacharya. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007.
- [6.25] M. Schumm, M. Loerdel, S. Müller, C. Ronning, E. Dynowska, Z. Goäcki, W. Szuszkiewicz, and J. Geurts. *J. Appl. Phys.*, 105, 2009.
- [6.26] C. J. Cong, L. Liao, Q. Y. Liu, J. C. Li, and K. L. Zhang. *Nanotechnology*, 17, 2006.

-
- [6.27] M. A. García, M. L. Ruiz-González, A. Quesada, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, S. J. Khatib, A. Wennberg, A. C. Caballero, M. S. Martín-González, M. Villegas, F. Briones, J. M. González-Calbet, and A. Hernando. *Phys. Rev.*, 2005.
- [6.28] G. C. Silva, F. S. Almeida, M. S. S. Dantasa, A. M. Ferreira, and V. S. T. Ciminellia. *Spectrochimica Acta Part A*, 100, 2013.

Capítulo 7

Caracterização Magnética

A fim de determinar as propriedades magnéticas das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn e Fe , diferentes medidas foram realizadas para estudar essas propriedades.

7.1 Processo de medição

As curvas de magnetização em função do campo magnético ($M - H$) e da temperatura ($M - T$) foram medidas usando o módulo do magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e a susceptibilidade AC no módulo $ACMS$ do "PPMS". Certa quantidade de amostra é encapsulada num porta amostra adequado, cujo sinal magnético é relativamente fraco comparado com o sinal magnético da amostra medida. Foram feitas medidas $M - H$ e $M - T$ do porta amostra para fazer a correção dos dados obtidos para as amostras. Foram usados dois porta amostras, um porta amostra grande para colocar maior quantidade de material de amostras com sinal magnético fraco, como no caso das nanopartículas de ZnO sem dopagem, e outro porta amostra menor para materiais com sinal magnética forte, como no caso das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn e Fe .

Na Figura 7.1 se mostram as curvas $M - H$ e $M - T$ do porta amostra menor, para ter uma idéia do sinal medido. As curvas $M - H$ e $M - T$ dos porta amostras foram ajustados linear ($M - H$) e exponencialmente ($M - T$) para fazer a correção dos dados obtidos para cada uma das amostras medidas.

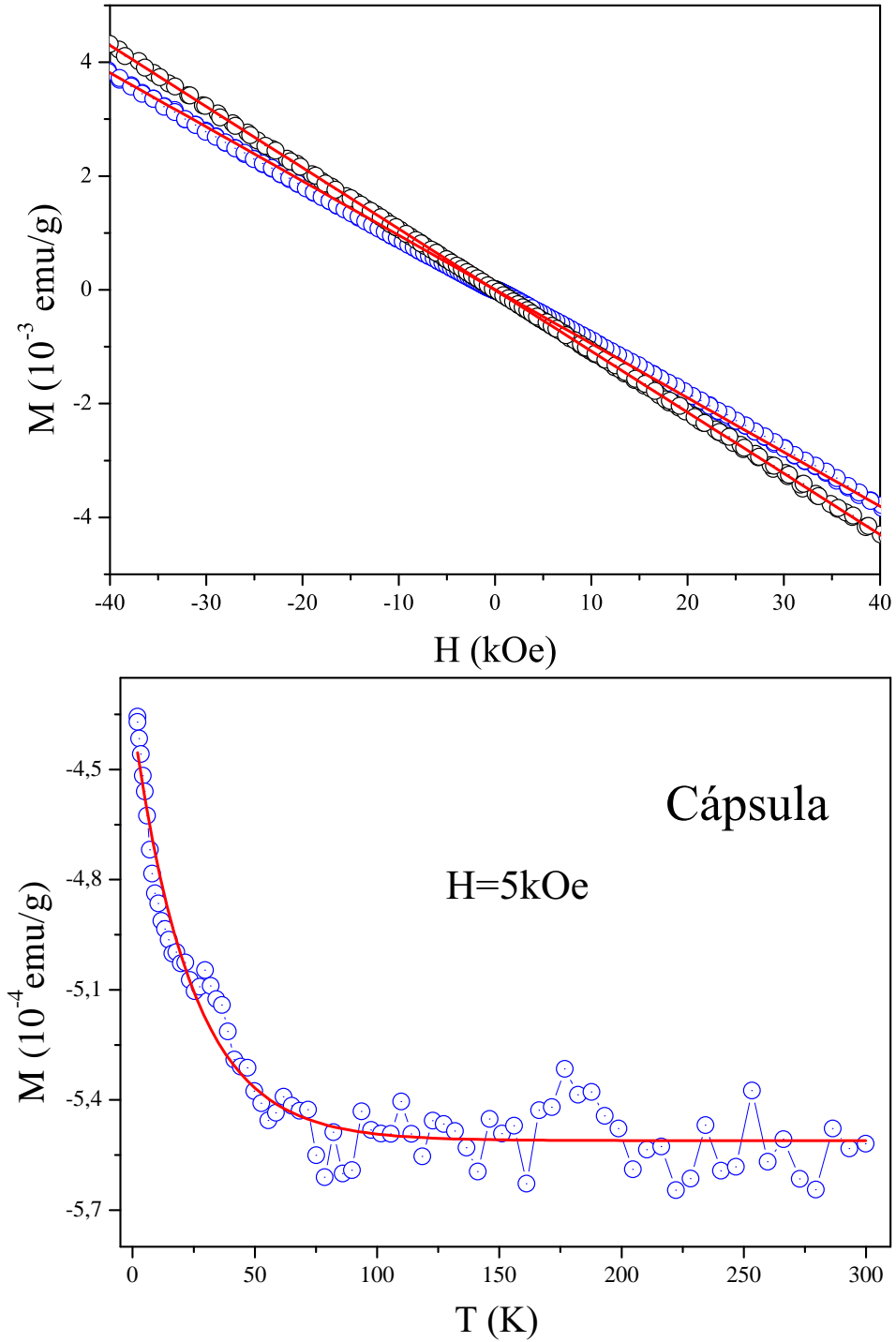


FIGURA 7.1: Curvas de magnetização (M) em função (a) do campo magnético aplicado (H) e (b) da temperatura (T) para o porta amostra menor

7.2 Nanopartículas de ZnO sem dopagem

Para estudar a resposta magnética do material dopado, primeiramente é preciso conhecer a resposta magnética do material puro (nanopartículas de ZnO sem dopagem). Foram obtidas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas temperaturas de $5K$ e $300K$. Os resultados para as amostras calcinadas a $300^\circ C$ são apresentados na Figura 7.2. Como pode observar-se, as curvas $M-H$ mostram a combinação de duas contribuições: um sinal diamagnético que é mais evidente em altos campos e uma contribuição de ordenamento magnético em baixos valores de campo. Após a subtração do sinal diamagnético (sinal diamagnético da amostra) fica mais evidente o sinal de ordenamento magnético das nanopartículas de ZnO como se mostra na Figura 7.3. A curva obtida a $300K$, mostra um comportamento ferromagnético com um campo coercivo, $H_c = 217 Oe$ e uma magnetização de saturação, $M_s = 3.5 * 10^{-3} emu/g$. Ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente em nanopartículas de ZnO tem sido reportado em diferentes trabalhos [7.1–7.3]. Por outro lado, quando a temperatura é de $5K$, a curva $M-H$ muda drasticamente. O trecho de $M-H$ para campos crescentes, mostra um comportamento metamagnético, sugerindo a ocorrência de reorientação de spins para campos de $|H| > 10 kOe$. Outra característica observada é que a magnetização somente atinge a saturação em campos acima de $20 kOe$. Nos trechos de campos decrescentes e para a curva virgem, não se observa essa transição metamagnética. O campo coercivo para a parte central é de $H_c = 1784 Oe$. Este comportamento é inesperado e não se encontraram reportes na literatura descrevendo esse tipo de reorientação de spins. Devido ao sinal pequeno das amostras, acredita-se que esse magnetismo esteja relacionado com elétrons não emparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio formadas na superfície das partículas. Contribuições ferromagnéticas, cuja origem foi associada a elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio foram reportados para nanopartículas não dopadas como SnO_2 [7.4]. Devido à natureza nanométrica das partículas, a densidade de vacâncias de oxigênio é grande o suficiente como para observar a sua contribuição magnética. No entanto, este sinal poderia ter sua origem em impurezas magnéticas presentes nos precursores usados para a síntese do material.

Com o objetivo de determinar se a contribuição ferromagnética vem de impurezas presentes nos precursores da síntese, uma alíquota das nanopartículas de ZnO em pó e calcinadas a $300^\circ C$, foram submetidas a um tratamento térmico adicional a $900^\circ C$. Na Figura 7.4 mostram-se as curvas $M-H$ obtidas a 5 e $300K$ das nanopartículas de ZnO tratadas a $900^\circ C$. Como pode ser observado, o ordenamento magnético inicial

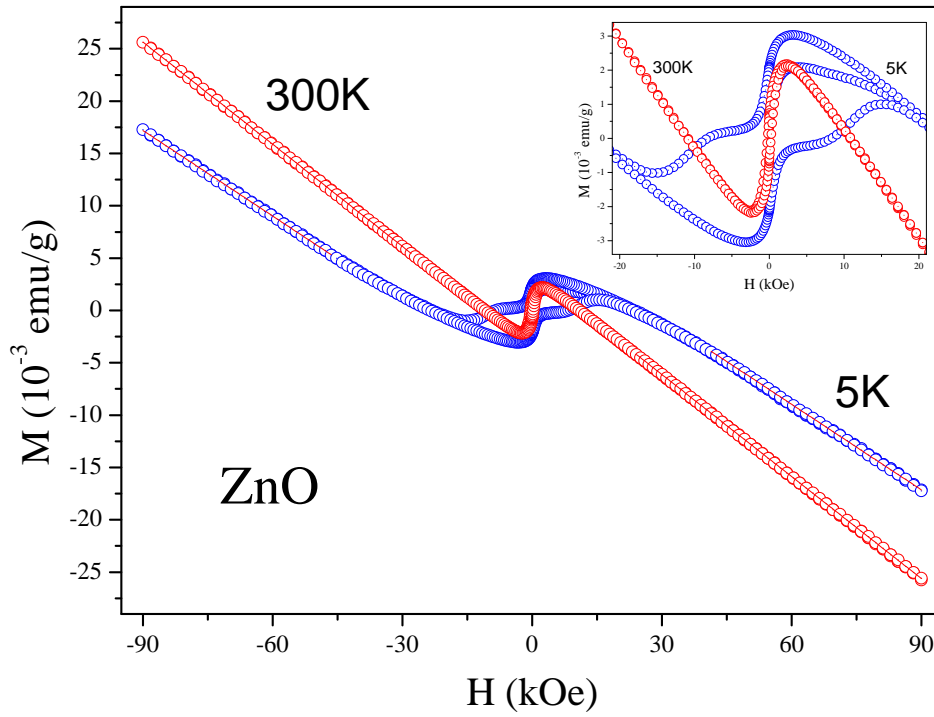


FIGURA 7.2: Magnetização em função do campo aplicado para a amostra de *ZnO* puro calcinada a 300°C

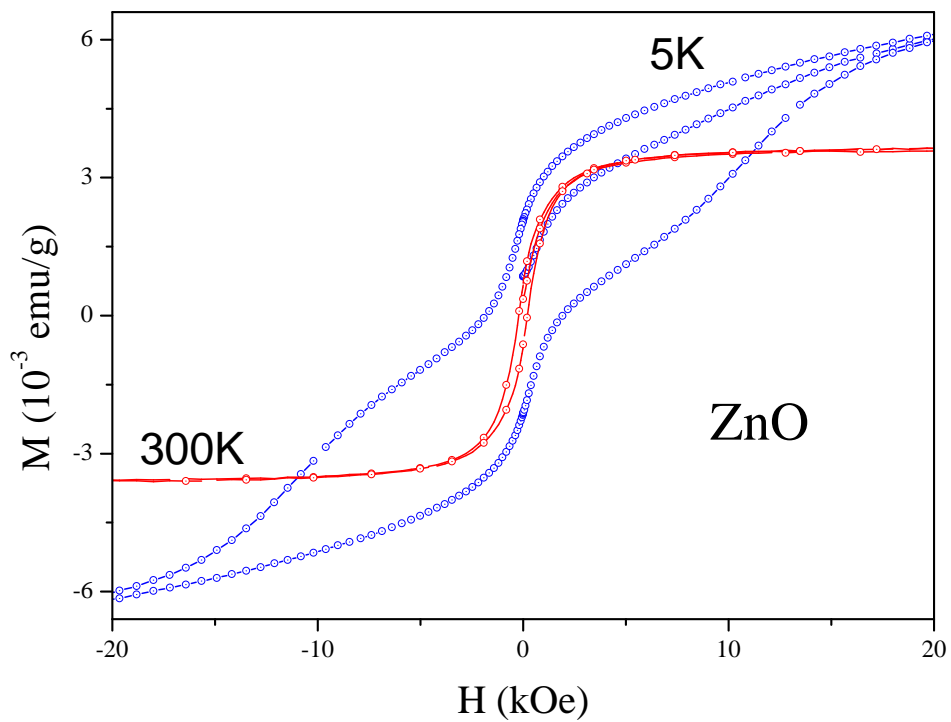


FIGURA 7.3: Curvas de magnetização para as nanopartículas de *ZnO* sem dopagem após a subtração da contribuição diamagnética da própria amostra

da amostra obtido a $300K$ desaparece após o tratamento térmico. Já a $T = 5K$, o sinal de ordenamento magnético diminui radicalmente. Lembrando que no capítulo de caracterização estrutural, determinou-se que na amostra calcinada a $300^{\circ}C$ o tamanho médio das partículas é de $\sim 14\text{ nm}$, e após o tratamento térmico de $900^{\circ}C$, o tamanho médio das partículas cresce para $\sim 76\text{ nm}$. Os resultados magnéticos mostram sem dúvida que existe uma relação entre as propriedades magnéticas do material e o tamanho de cristalito. Ou seja, devido à redução drástica da razão superfície/volume, espera-se que a densidade de vacâncias de oxigênio seja pequena, o que decresce a contribuição magnética associada a estes defeitos. Isto exclui a possibilidade de que a origem do sinal magnético esteja relacionada a impurezas magnéticas presentes nos precursores.

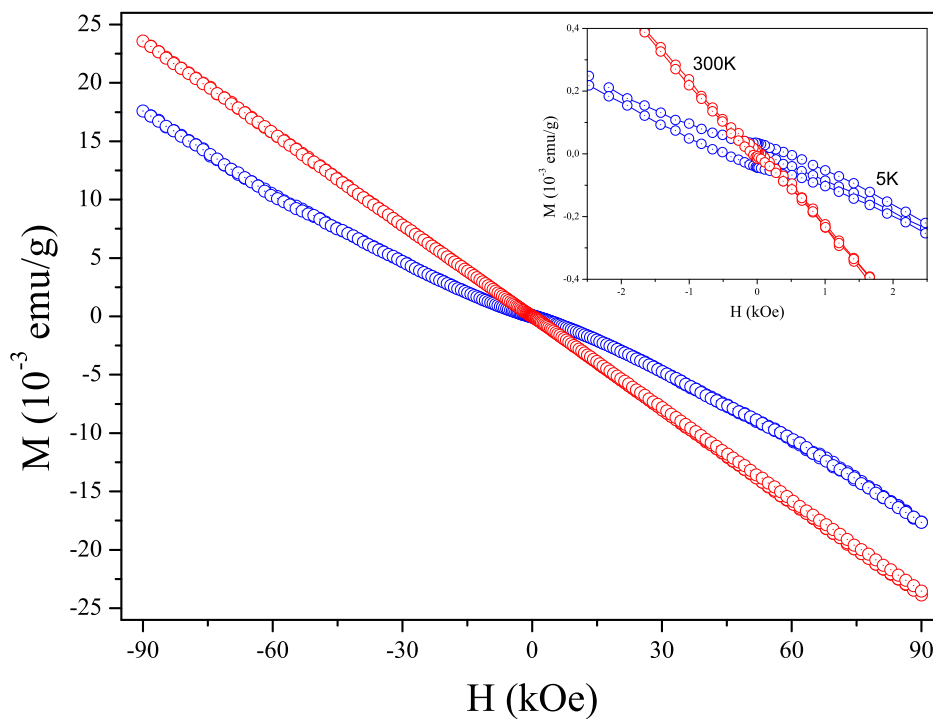


FIGURA 7.4: Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra de ZnO sem dopagem calcinado a $900^{\circ}C$

7.3 Nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

7.3.1 Medidas de magnetização em função do campo magnético

Nesta seção são apresentados os resultados magnéticos obtidos para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn para dez diferentes concentrações de Mn ($1 - 10\text{ mol}\%$). As

curvas de $M-H$ obtidas a $300K$ são mostradas na Figura 7.5. Observa-se uma tendência linear da magnetização com o campo magnético aplicado o que indica a ocorrência de um comportamento paramagnético para todas as amostras.

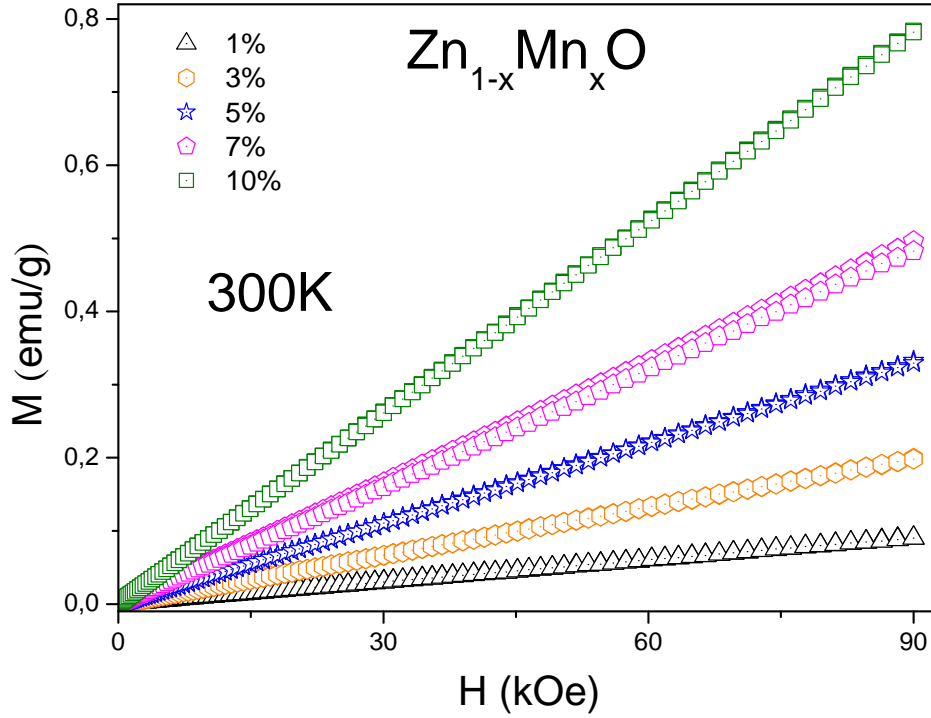


FIGURA 7.5: Curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas a $300K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

Assumindo que a magnetização pode ser descrita por (eq. 2.40):

$$M = ng\mu_B JB_J(x) \quad (7.1)$$

Onde, $x = g\mu_B JH/k_B T$

Para $g\mu_B JH \ll k_B T$, a magnetização fica dada por:

$$M = \frac{ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} H \quad (7.2)$$

Agora sim,

$$C = \frac{ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (7.3)$$

Então,

$$M = \frac{C}{T}H \implies \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \implies \chi = \frac{C}{T} \quad (7.4)$$

A constante de Curie, C tem uma relação com o momento efetivo, μ_{eff} como segue,

$$C = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B}, \quad (7.5)$$

Onde, $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$.

Então, a eq. 7.2 pode ser usada para extrair informações do comportamento linear apresentado na Figura 7.5.

O número efetivo de magnetons de Bohr por átomo de Mn pode ser determinado sabendo que:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3Ak_BTC}{XN_A\mu_B^2}} \quad (7.6)$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \times \sqrt{CM_m} \quad (7.7)$$

Onde A é a massa molecular, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, X é a quantidade de dopante, N_A o número de Avogadro, μ_B o magnéton de Bohr, M_m o peso molecular e C a constante obtida do ajuste das retas.

Na Tabela 7.1 se apresentam os valores obtidos da regressão linear das curvas $M-H$ obtidas a $300K$. Como pode observar-se, os valores dos momentos magnéticos efetivos são menores, mas estão próximos do valor esperado para o íon Mn^{3+} , cujo valor é de $4.9\mu_B$ (considerando somente o spin).

As medidas obtidas na temperatura de $5K$ são diferentes das obtidas a $300K$. Na Figura 7.6, se mostram estes resultados. Estas curvas revelam a presença de duas contribuições: uma contribuição paramagnética e outra ferromagnética.

TABELA 7.1: Momento magnético efetivo obtido das curvas $M - H$ a $300K$ das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn .

$Mn(mol\%)$	$\mu_{eff}(\mu_B)$
1	4.2292 ± 0.0005
2	4.3324 ± 0.0003
3	3.8180 ± 0.0002
4	4.1448 ± 0.0005
5	4.3434 ± 0.0003
6	4.1589 ± 0.0003
7	4.209 ± 0.001
8	4.2172 ± 0.0003
9	4.1526 ± 0.0004
10	4.3610 ± 0.0001

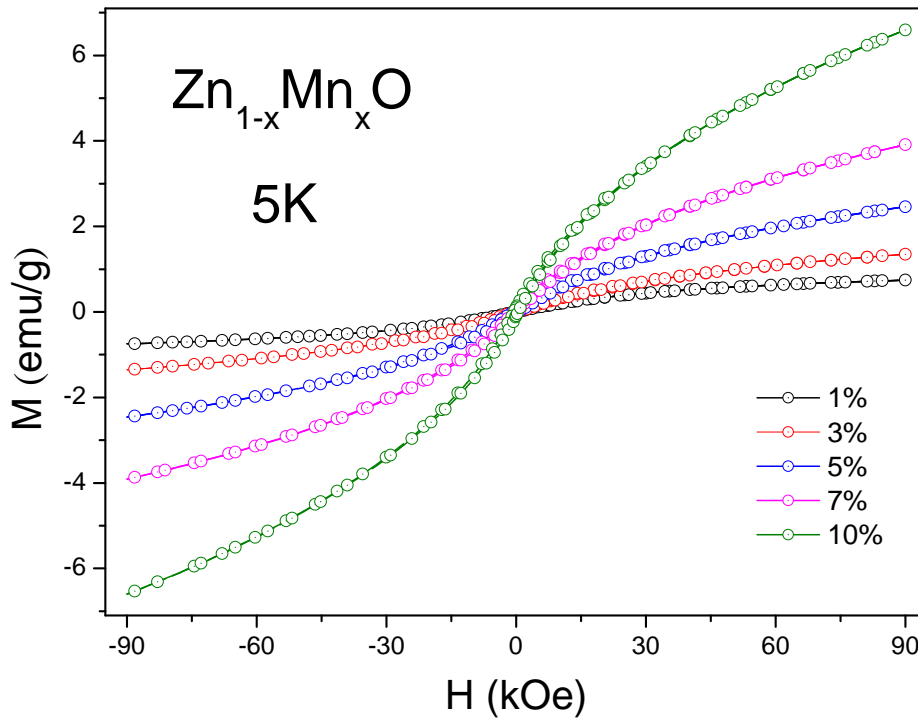


FIGURA 7.6: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $5K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

Uma análise mais detalhada para estas curvas pode ser realizada para determinar valores da magnetização de saturação. Usando a expressão da lei de aproximação à saturação dada por:

$$H = M_s(1 - a/H - b/H^2) + \chi_1 H \quad (7.8)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, a é um parâmetro usualmente relacionado com os defeitos estruturais ou inclusões não magnéticas, b é um parâmetro relacionado à anisotropia cristalina e χ_1 representa a susceptibilidade de altos campos. Usando a eq. 7.9 na região de campos altos, se obtiverem os valores da magnetização de saturação, cuja dependência com a concentração de Mn é mostrada na Figura 7.7. Como pode observar-se, a magnetização de saturação (M_s) mostra um comportamento quase linear com o incremento da concentração de Mn . Este resultado evidencia claramente que a dopagem de ZnO foi exitosa; ou seja, existem íons dopantes dispersos na matriz ZnO , já que a resposta magnética das amostras cresce à medida que se aumenta a concentração de Mn . Baseado nos resultados estruturais é possível sugerir de que os íons Mn^{3+} se encontram, na sua maioria, distribuídos em sítios intersticiais da estrutura wurtzita. Isto explicaria porque não se observa uma tendência clara dos parâmetros de rede em função da concentração de Mn .

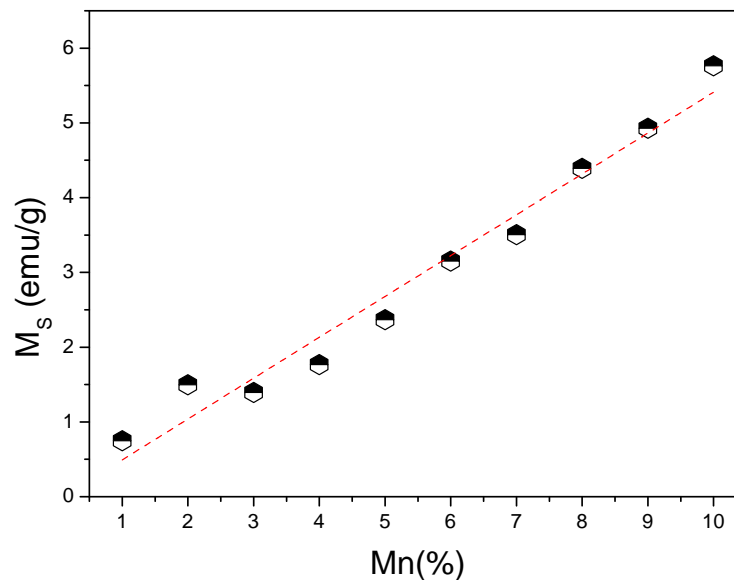


FIGURA 7.7: Magnetização de saturação em função da concentração de Mn em nanopartículas de ZnO

7.3.2 Medidas de susceptibilidade em função da temperatura

Foram feitas medidas de susceptibilidade em função da temperatura, num campo aplicado de $H = 5 \text{ kOe}$, para todas as amostras. Os dados são apresentados na Figura 7.8 e mostram um comportamento Curie-Weiss, o qual é descrito por:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (7.9)$$

onde C é a constante de Curie, χ_0 é uma contribuição independente de T e, θ é a temperatura de Curie.

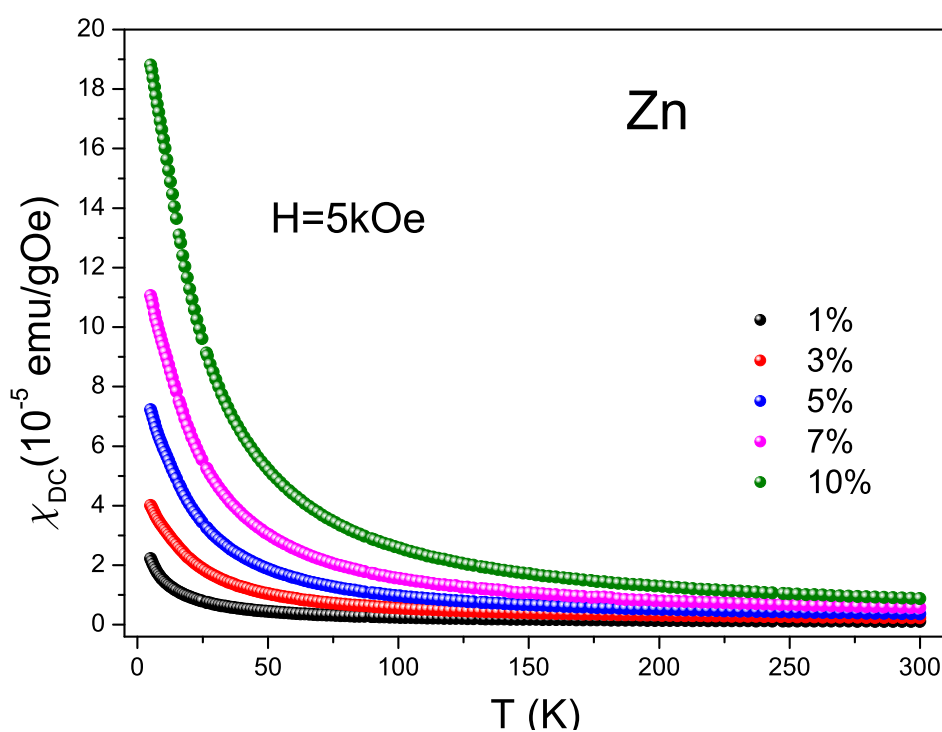


FIGURA 7.8: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura medidas com campo constante de 5 kOe para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

Como o objetivo de analisar estes resultados, se montou o gráfico da inversa da susceptibilidade (χ^{-1}) em função da temperatura. Estas curvas são mostradas na figura 7.9. Os dados experimentais foram ajustados no intervalo de 150 a 300 K , para evitar possíveis contribuições ferromagnéticas. A relação usada é a seguinte:

$$(\chi - \chi_0)^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (7.10)$$

Assumindo que $\chi_0 \approx 0$. Na Tabela 7.2 se mostram os parâmetros obtidos destes ajustes.

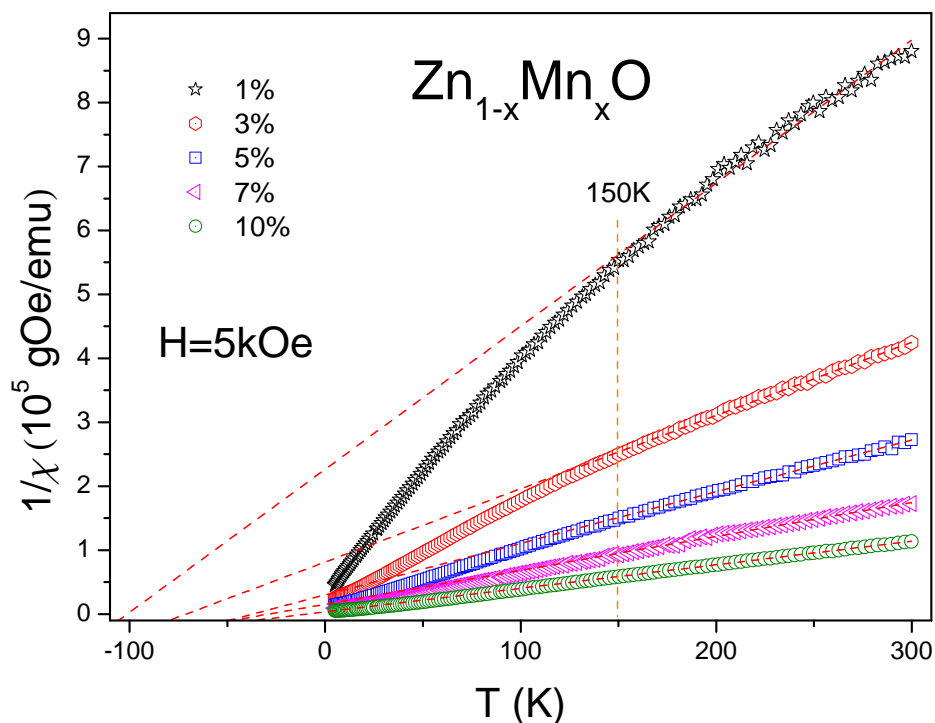


FIGURA 7.9: Ajuste linear da inversa da susceptibilidade em função da temperatura para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

TABELA 7.2: Valores da constante de Curie, momentos magnéticos efetivos e temperatura obtidos do ajuste linear das curvas da $1/\chi$ vs. T

Concentração de Mn (mol%)	C ($10^{-4}emuK/gOe$)	μ_{eff} (μ_B)	θ (K)
1	4.47	5.15 ± 0.04	-101 ± 5
2	7.28	4.92 ± 0.02	-65 ± 2
3	8.73	4.38 ± 0.01	-71 ± 2
4	9.42	4.46 ± 0.01	-43 ± 1
5	12.4	4.61 ± 0.01	-37 ± 1
6	17.1	4.41 ± 0.01	-37 ± 1
7	18.8	4.52 ± 0.02	-29 ± 2
8	20.8	4.38 ± 0.01	-21 ± 1
9	24	4.30 ± 0.01	-18 ± 1
10	27.1	4.44 ± 0.01	-9 ± 1

Os valores dos momentos magnéticos efetivos mostram uma ligeira tendência a decrescer para amostras com concentração de Mn abaixo de 3% (ver Figura 7.10). Acima dessa concentração os valores do momento efetivo ficam constantes, dentro da faixa de

flutuações. Estes valores são consistentes com os obtidos na seção anterior das curvas $M - H$, a $300K$. Isto confirma a ocorrência de íons de Mn no estado Mn^{3+} .

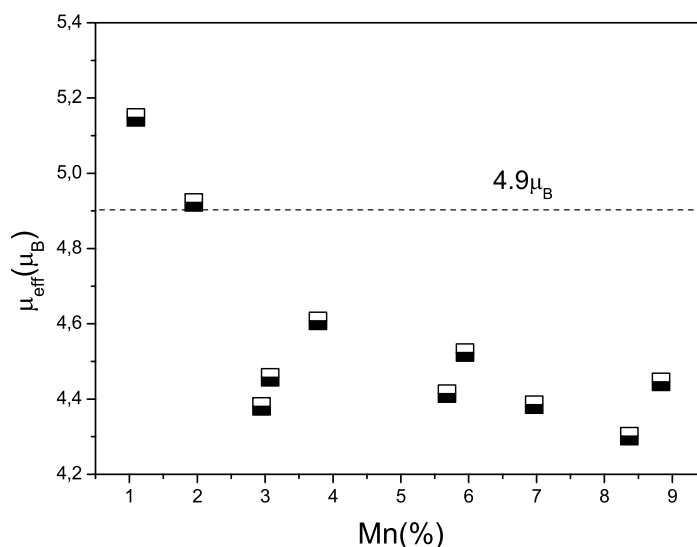


FIGURA 7.10: Momento magnético efetivo em função da concentração determinadas para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

Na Figura 7.11 é mostrada a dependência de θ na concentração de Mn . Como se observa, o valor obtido para as nanopartículas de ZnO dopadas com 1% de Mn é de $\theta = -101K$. À medida que se aumenta a concentração de Mn , esta temperatura mostra um comportamento não linear e crescente atingindo um valor de $\theta = -9K$ para a amostra dopada com 10% de Mn . Os valores negativos de θ sugerem a ocorrência de interações antiferromagnéticas entre os momentos magnéticos e que estas interações ficam enfraquecidas quando se aumenta o conteúdo de dopante. Cálculos teóricos sugerem que o ZnO tipo p dopado com Mn se comporta ferromagneticamente à temperatura ambiente. Enquanto que na ausência do tipo de carga tipo p , o ZnO dopado com Mn apresentaria propriedades antiferromagnéticas [7.5, 7.6]. Este último resultado parece ser consistente com os resultados obtidos nas amostras estudadas neste trabalho. No entanto, é necessário realizar mais medidas, especialmente medidas para determinar o tipo de portadores presente nas amostras, para chegar a uma conclusão mais clara.

Para determinar a estabilidade das amostras e confirmar a possível presença de fases adicionais (ver Capítulo 5), principalmente nas amostras dopadas com 10% de Mn , após tratamento térmico, foram realizadas medidas da magnetização em função da temperatura para amostras tratadas termicamente a diferentes temperaturas. Na Figura 7.12 são mostrados os resultados. Após o tratamento térmico de $900^{\circ}C$, é

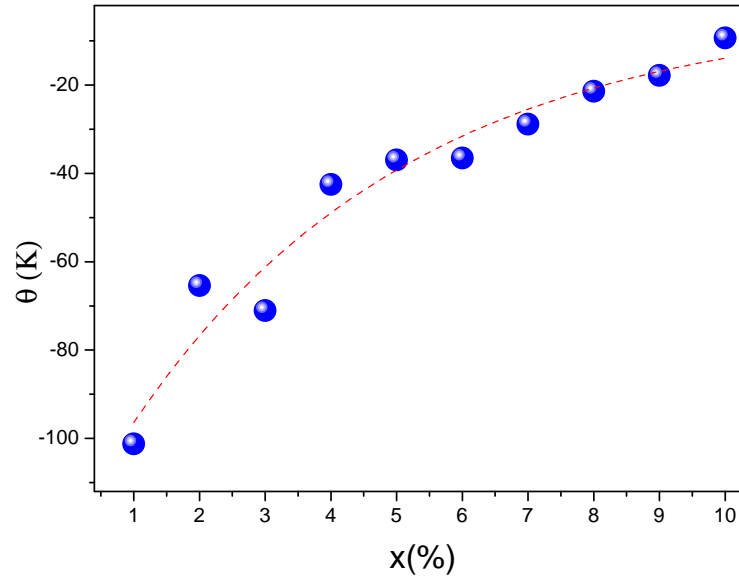


FIGURA 7.11: Temperatura de Curie (θ) em função da concentração para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn

evidente a presença de uma transição magnética centrada em $T \approx 35K$. Foi realizada uma revisão da literatura para determinar qual seria a fase que provocaria esta transição. As fases MnO e MnO_2 são antiferromagnéticas, as fases Mn_3O_4 ($T_c = 42K$), $ZnMnO_3$ ($T_c = 20K$) e $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ são ferrimagnéticas [7.7–7.9]. Segundo os resultados de difração de raios X da amostra dopada com 10% de Mn e tratada termicamente a 500 e 900°C, as fases possíveis presentes nas amostras são: a fase Mn_3O_4 e $ZnMnO_3$ (em menor quantidade e a maiores temperaturas de tratamento térmico), as quais são ferrimagnéticas e apresentam T_c 's em 42 e 20K, respectivamente. Estes valores estão próximos da temperatura crítica determinada na curva $M - T$ para a amostra tratada a 900°C. A presença destas fases poderia explicar a ocorrência de características ferromagnéticas determinadas nas amostras, especialmente em baixas temperaturas como discutido anteriormente.

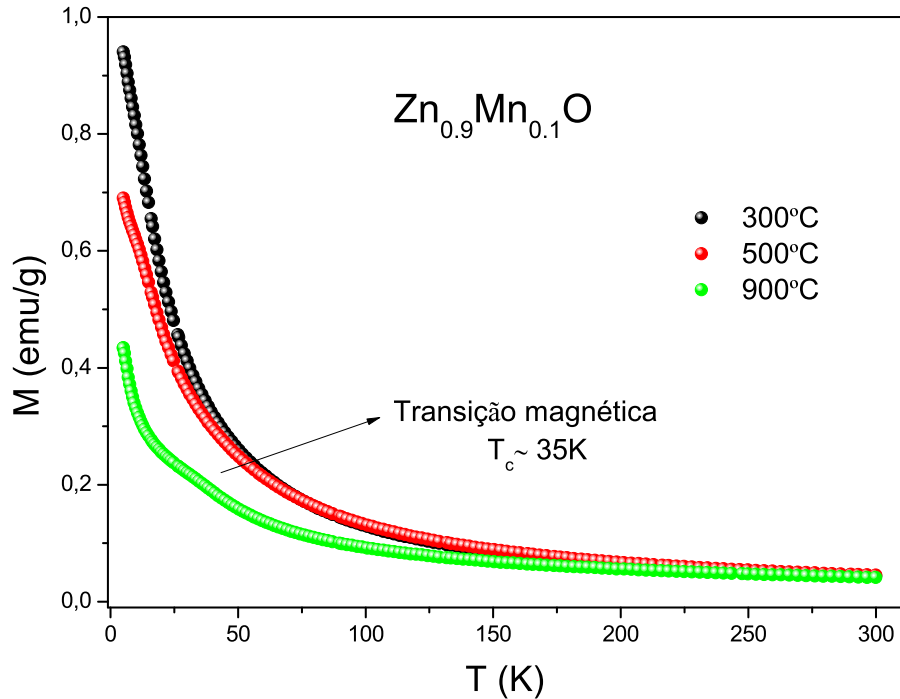


FIGURA 7.12: Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra $ZnO : Mn10\%$ tratada termicamente a $300^\circ C$, $500^\circ C$ e $900^\circ C$

7.4 Nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

7.4.1 Medidas de magnetização em função do campo magnético

De igual forma que para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn , se fez a caracterização magnética para as amostras dopadas com Fe . Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado são mostradas na Figura 7.13. Claramente se observa um ordenamento magnético onde as curvas mostram histerese magnética, característica de materiais ferromagnéticos.

Na Figura 7.14 são mostradas as curvas $M - H$ melhor resolvidas na região central. Como pode se observar, todas as amostras mostram um campo coercivo. Este campo aumenta progressivamente com a concentração de Fe como pode inferir-se da figura. Estes resultados indicam claramente que as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe apresentam um comportamento ferromagnético a $5K$. Com o objetivo de descobrir se as amostras continuam mostrando esse comportamento ferromagnético à temperatura

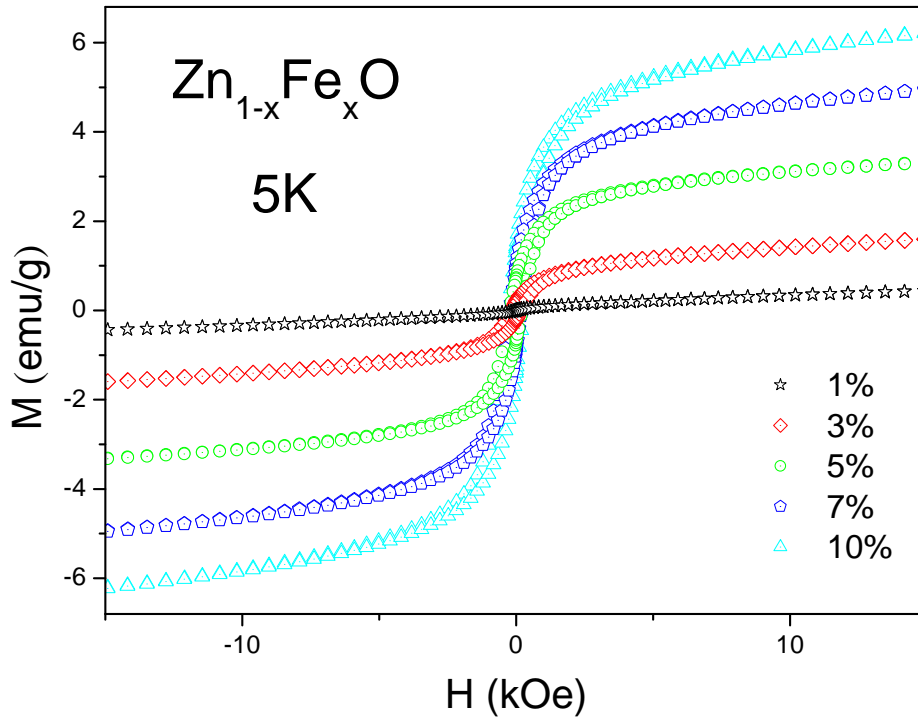


FIGURA 7.13: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a 5K para as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

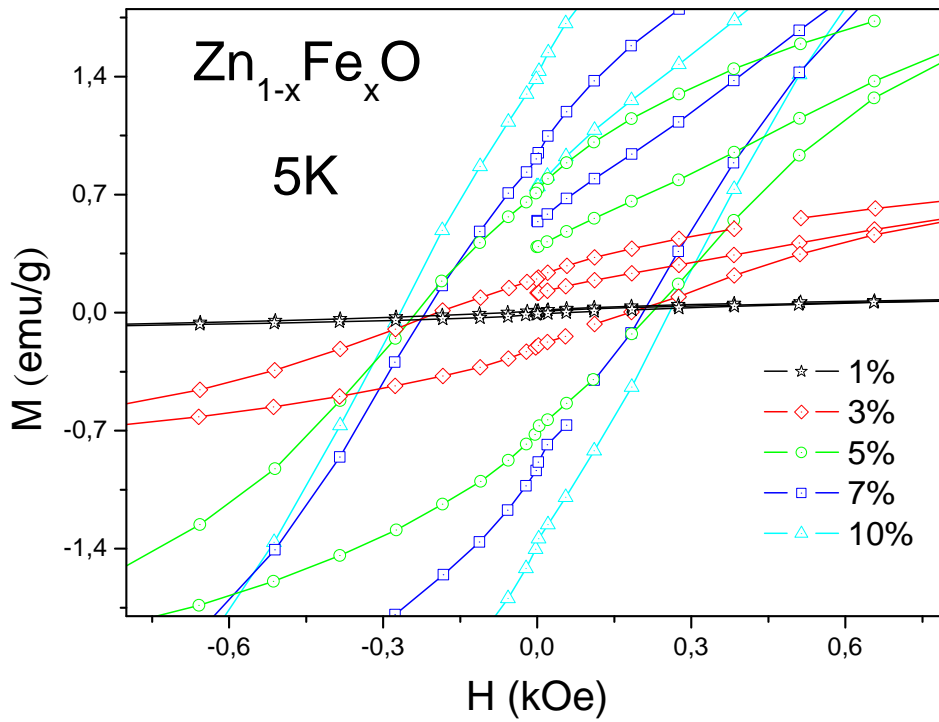


FIGURA 7.14: Parte central das curvas magnetização em função do campo aplicado obtidas a 5K

ambiente. Para isso foram também obtidas curvas de magnetização em função do campo magnético a $300K$, as que são mostradas na Figura 7.15. Como pode observa-se, as curvas mostram um comportamento próprio de ordenamento magnético induzido pelo campo aplicado, as quais apresentam um campo coercivo quase nulo. A Figura 7.16 mostra a parte central destas curvas $M - H$.

A região linear da curva M vs. H (região de campos altos) obtidas a $300K$ foi usada para estimar o momento magnético efetivo. Na Figura 7.17 se mostra os momentos efetivos em função da concentração de Fe . Pode observa-se, estes valores são próximos dos valores de momento efetivo do íon Fe^{2+} (considerando somente o spin), o que sugere que o estado de valência dos íons dopantes é de Fe^{2+} .

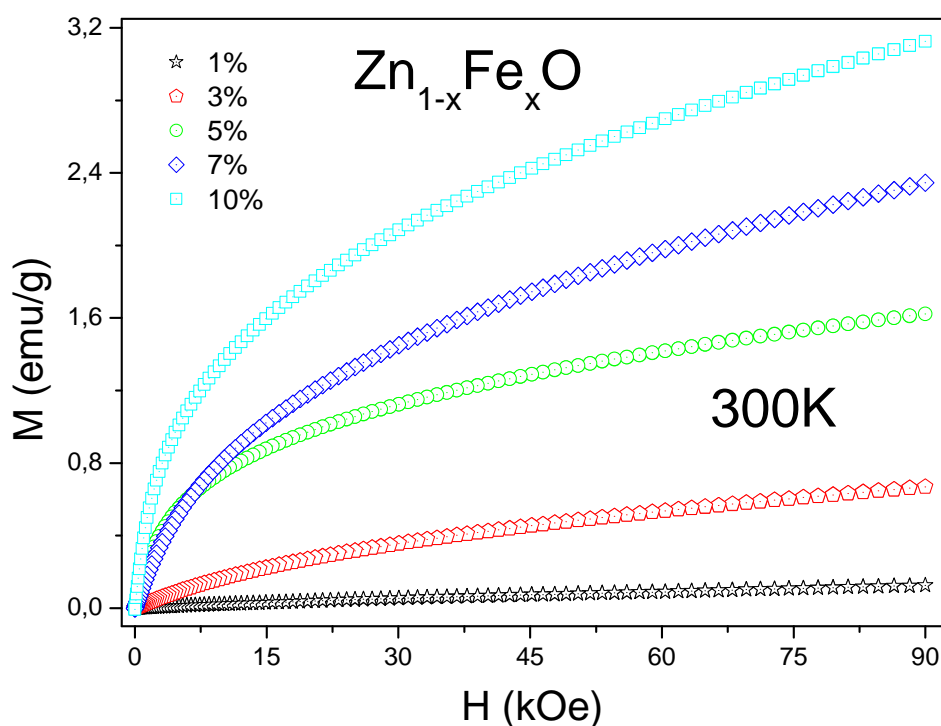


FIGURA 7.15: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $300K$ para as nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

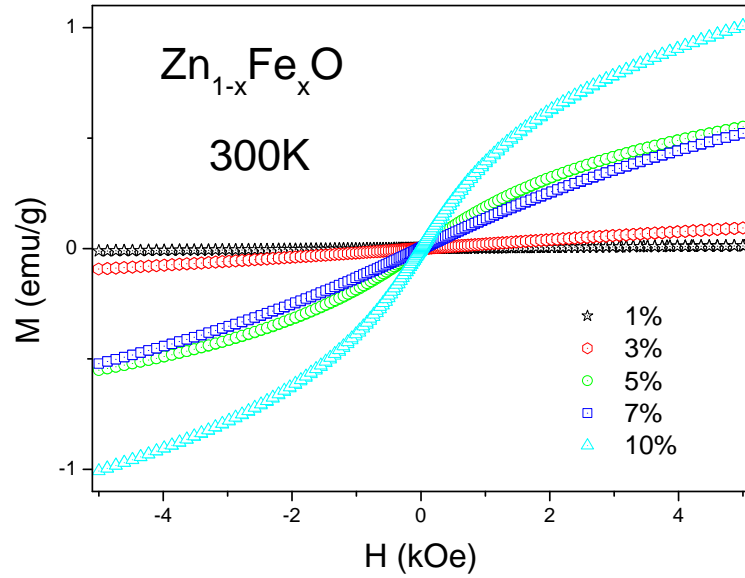


FIGURA 7.16: Parte central das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a 300K das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe

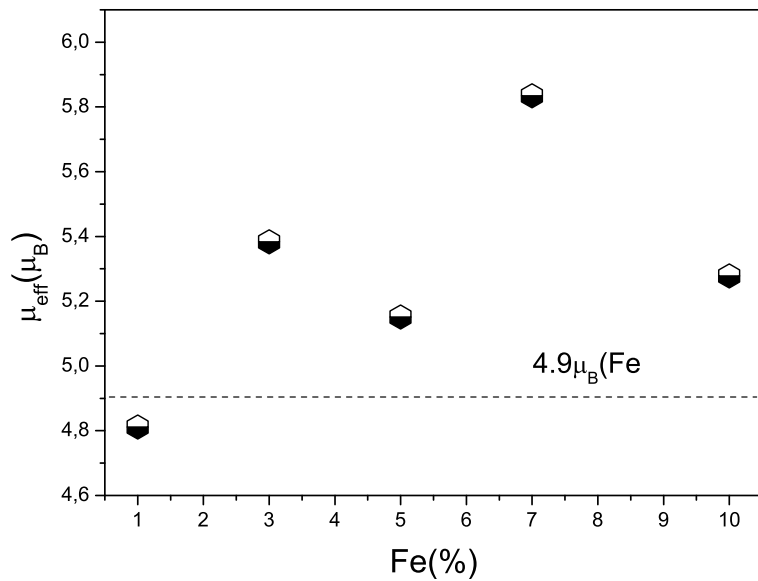


FIGURA 7.17: Valores do momento efetivo dos íons de Fe calculados a partir da região linear das curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas a 300K para as amostras dopadas com Fe

7.4.2 Curvas ZFC e FC

O comportamento magnético das nanopartículas de ZnO dopadas com Fe é bem diferente ao observado nas amostras contendo Mn . Isto se confirma ao obter-se as curvas zero-field-cooled (ZFC) e field-cooled (FC). Na Figura 7.18 mostra-se as curvas ZFC e FC para as nanopartículas de ZnO dopadas com 10% de Fe obtidas em um campo de 100 Oe. Estas curvas mostram evidências de relaxação térmica própria de sistemas superparamagnéticos ou com comportamento vidro de spin. Ou seja, um comportamento irreversível entre ambas as curvas abaixo de 30K e um máximo bem definido na curva ZFC. Estas características foram observadas em todas as amostras, com a diferença de que a posição do máximo das curvas ZFC depende da concentração de Fe . Assumindo que esse comportamento pode estar associado com o tamanho nanométrico das partículas, o máximo pode ser associado com a temperatura de bloqueio (T_B) representativa do sistema.

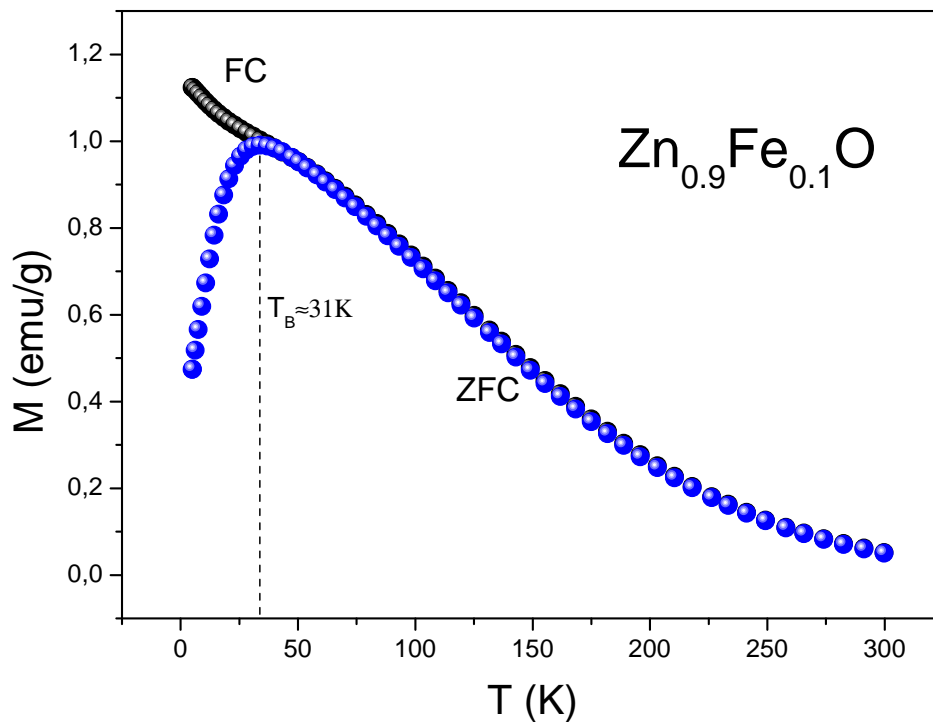


FIGURA 7.18: Curvas ZFC e FC obtidas em um campo magnético de 100 Oe para a amostra dopada com 10% de Fe

Na Figura 7.19 mostra-se a dependência da temperatura de bloqueio com a concentração de Fe . Como pode se observar, essa temperatura cresce rapidamente. Este

crescimento pode estar associado com o crescimento do tamanho médio das nanopartículas determinado no Capítulo 5. No entanto, são necessárias mais medidas para elucidar a origem deste comportamento.

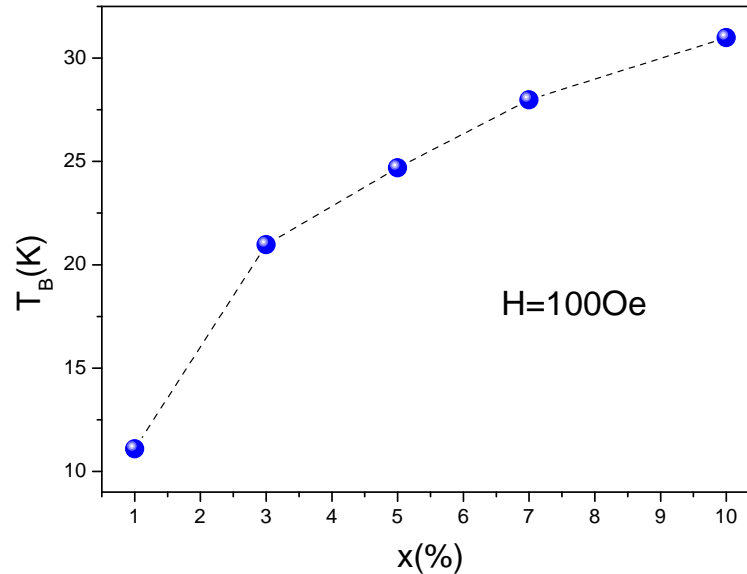


FIGURA 7.19: Dependência da temperatura de bloqueio com a concentração para as amostras dopadas com Fe

7.4.3 Medidas de susceptibilidade AC

Para caracterizar as propriedades dinâmicas foram feitas medidas de susceptibilidade AC . Na Figura 7.20 mostram-se a parte real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade AC em função da temperatura para as nanopartículas de ZnO com 10% de Mn , as quais foram obtidas em diferentes frequências do campo alternado. Como pode se observar, ambas as curvas mostram um máximo. A posição do máximo (T_f) da curva χ' vs. T se desloca para temperaturas maiores à medida que se aumenta a frequência. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de bloqueio de um sistema superparamagnético ou processo de congelamento em sistemas de vidro de spin [7.10–7.12].

Uma forma de determinar se o sistema estudado é um sistema superparamagnético ou vidro de spin, é através da análise do comportamento de T_f com a frequência (f). A dependência de T_f com a frequência pode ser descrita pela lei de Arrhenius para um sistema de partículas magnéticas não-interagentes. Neste caso, o tempo de relaxação da partícula é dado por:

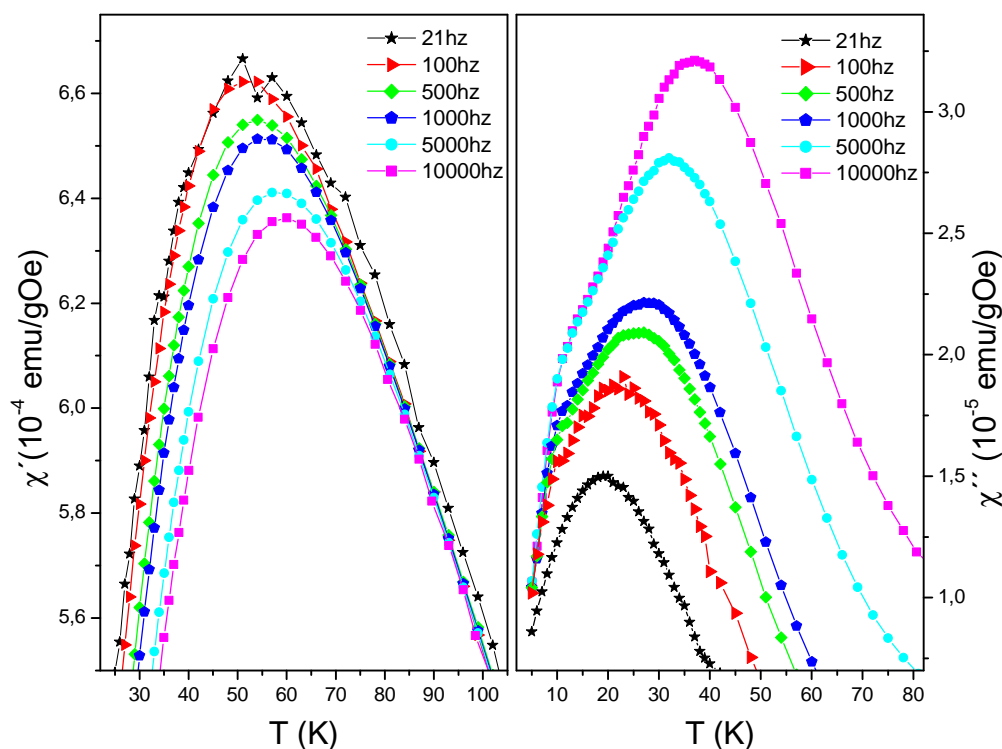


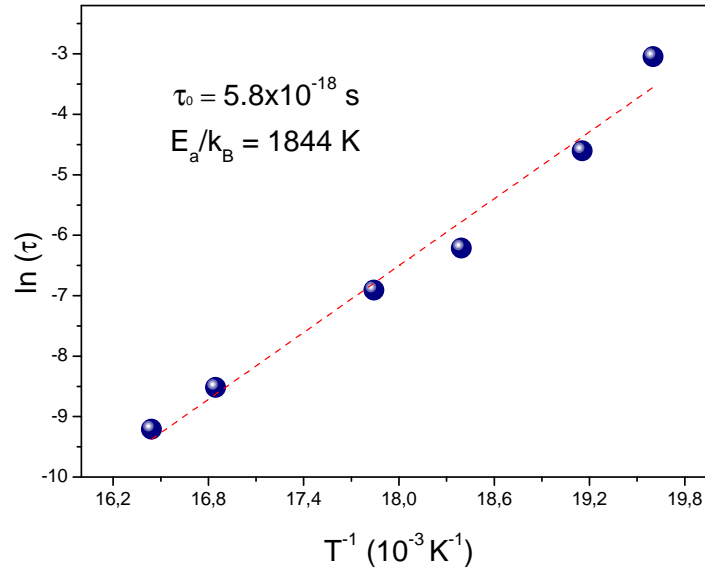
FIGURA 7.20: Curvas de susceptibilidade AC (parte real, χ' e parte imaginária, χ'') em função da temperatura para a amostra dopada à 10% de Fe

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/k_B T} \quad (7.11)$$

ou,

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{k_B} T^{-1} \quad (7.12)$$

onde E_a é a energia da barreira de energia, τ é o inverso da frequência de medição e τ_0 é um tempo característico. Quando $\tau = 1/f$ teremos que as relaxações se encontram na janela experimental da técnica de susceptibilidade AC onde $T = T_f$. O gráfico de $1/T_f$ vs. $\ln \tau$ é mostrado na Figura 7.21. O comportamento linear pode ser ajustado com a relação de Arrhenius, o que proporciona um $\tau_0 = 5.8 \cdot 10^{-18} s$, o qual é muito pequeno para ter um significado físico. É bom saber que valores de τ_0 para partículas superparamagnéticas se encontram na faixa entre 10^{-9} a $10^{-13} s$ [7.13, 7.14]. Este resultado indica que o modelo simples de relaxação descrita pela lei de Arrhenius não é adequado para explicar o comportamento do sistema estudado.


 FIGURA 7.21: Gráfico de $\ln\tau$ vs. $1/T_f$ da amostra com 10% de Fe

Várias leis fenomenológicas têm sido usadas para explicar o comportamento dinâmico magnético de sistemas que apresentam relaxação térmica [7.13]. Para considerar as interações entre as unidades magnéticas podem ser modelas com a lei de Vogel-Fulcher (VF) dada por:

$$\omega = \omega_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k_B} \frac{1}{(T_f - T_0)} \right] \quad (7.13)$$

$$T_f = T_0 - \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{\ln(\omega/\omega_0)} = T_0 + \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{\ln(f_0/f)} \quad (7.14)$$

onde E_a é a energia de ativação ou barreira de energia que separa dois estados magnéticos diferentes, ω_0 é uma frequência característica, T_f a temperatura de congelamento e T_0 ¹ é a temperatura de Vogel-Fulcher, que quantifica a intensidade da interação entre as unidades magnéticas. Quando $T_0 = 0$, a lei de Vogel-Fulcher é transformada na lei de Arrhenius, que descreve os processos de relaxação de partículas não-interagentes. A ordem de ω_0 é de $\omega_0/2\pi = 10^{12} Hz$ [7.13, 7.15]. Na Figura 7.22 o gráfico de T_f em função de $1/\ln(f_0/f)$ é mostrado. Os parâmetros obtidos do ajuste linear dos dados experimentais usando a lei de Vogel-Fulcher são $T_0 = 20K$ e $E_a/k_B = 748K$.

¹ T_0 é um parâmetro não muito claro fisicamente, mas tem sido considerada como um parâmetro fenomenológico que descreve as interações entre as partículas.

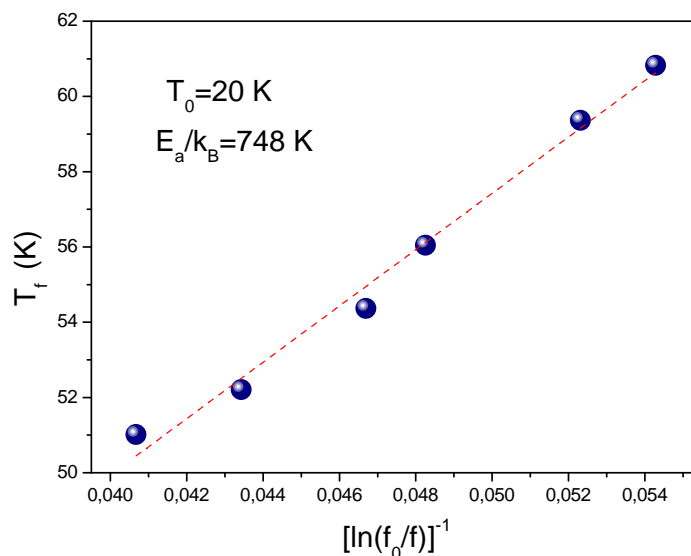


FIGURA 7.22: Ajuste linear usando a lei de Vogel-Fulcher dos pontos experimentais obtidos para a amostra dopada com 10% de Fe

A lei fenomenológica de VF foi introduzida na área de vidros de spin e magnetismo. Esta lei VF é útil para comparar a dependência de T_f com a frequência nos diferentes sistemas magnéticos (vidros de spin, superparamagnéticos) através da relação:

$$t^* = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad (7.15)$$

Para os vidros de spin canônico, se espera que $t^* < 0.1$ [7.13, 7.16] entanto que para "cluster glasses" (sistema que apresenta comportamento tipo vidro de spin), $t^* \geq 0.5$. Usando o valor de T_0 que foi obtido da análise, e o valor de T_f para $f = 21Hz$ (ver Tabela 7.3), o resultado é de $t^* = 0.6$. Este valor permite qualificar o comportamento magnético das amostras como "cluster glass".

Um critério útil para classificar o processo de relaxação térmica observado nas nanopartículas de ZnO dopadas com Fe é determinar o parâmetro empírico ϕ [7.13, 7.17]. Este parâmetro é dado por:

$$\phi = \frac{\Delta T_f}{T_f} \Delta \log_{10}(f) \quad (7.16)$$

onde ΔT_f é a diferença entre temperaturas de congelamento T_f obtido para a $\Delta \log_{10}(f)$, e f é a frequência do campo magnético AC . Deve-se saber que para sistemas superparamagnéticos o valor de ϕ está na faixa de 0.05 – 0.10 [7.18] e para sistemas

com comportamento vidro de spin (cluster glasses) $\phi < 0.05$. Os valores determinados do parâmetro ϕ são reunidos na Tabela 7.3. Estes resultados que se encontram na faixa de 0.022 – 0.025 sugerem fortemente um comportamento de vidro de spin nas amostras estudadas.

TABELA 7.3: Valores de f e T_f usados nos experimentos para determinar os valores do parâmetro ϕ .

$f(Hz)$	$T_f(K)$	ϕ
21	51.0174	–
100	52.2076	0.025
500	54.3671	0.025
1000	56.0471	0.022
5000	59.3618	–
10000	60.8228	–

7.5 Conclusões

- Medidas magnéticas realizadas nas nanopartículas de ZnO puras mostram evidências de um ordenamento magnético. Este magnetismo foi associado ao ordenamento magnético de elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio localizadas provavelmente na superfície das nanopartículas. O sinal magnético destes elétrons é mensurável devido ao valor alto da razão superfície/volume nas nanopartículas de ZnO de tamanho $\sim 14nm$. Este sinal decresce notoriamente nas amostras tratadas termicamente a $900^{\circ}C$, nas quais o tamanho médio do cristalito é de $\sim 76nm$.
- As medidas magnéticas realizadas para as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn mostram a presença de duas contribuições: uma paramagnética, devido à interação de spins acoplados antiferromagneticamente, cuja contribuição cresce ao aumentar a concentração de Mn e outra ferromagnética de sinal fraco. Este último foi associado com a presença de fases secundárias nas amostras, especialmente nas amostras com maior conteúdo de Mn . As medidas de magnetização em função da temperatura seguem um comportamento Curie-Weiss e análise dos dados experimentais revela que existem interações antiferromagnéticas entre os spins as quais ficam enfraquecidas ao aumentar a concentração de Mn . Os momentos magnéticos efetivos sugerem que o estado de valência dos íons de Mn é o de Mn^{3+} .
- A diferença das nanopartículas de ZnO dopadas com Mn , nas dopadas com Fe o comportamento observado é ferromagnético em baixas temperaturas, com campos coercivos cujo valor depende da concentração de Fe . No entanto, medidas feitas a $300K$ mostram que o comportamento é paramagnético, onde os campos coercivos são próximos de zero. Através do comportamento linear da magnetização em função do campo, na região de campos altos, se determinou que o estado de valência dos íons de Fe é Fe^{2+} .
- Curvas ZFC e FC obtidas em campo de $100 Oe$ permitiram determinar um comportamento superparamagnético ou de vidro de spin nas nanopartículas de ZnO dopadas com Fe , cujas características dependem da concentração do dopante. A análise das medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura e variando a frequência do campo alternado sugerem que o comportamento é bem descrito por um comportamento de vidro de spin e não por um sistema superparamagnético de momentos magnéticos não interagentes.

Referências

- [7.1] C. Zhao, Y. Huang, and J. T. Abiade. *Materials Letters*, 85, 2012.
- [7.2] Q. Xua, S. Zhou, and H. Schmidt. *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 2009.
- [7.3] X. Bie, C. Wang, H. Ehrenberg, Y. Wei, G. Chen, X. Meng, G. Zou, and F. Du. *Solid State Sciences*, 12, 2010.
- [7.4] A. Punnoose, K. M. Reddy, J. Hays, and A. Thurber. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006.
- [7.5] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. *Physica E*, 10, 2001.
- [7.6] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. *Physica B*, 308, 2001.
- [7.7] K. Dwight and N. Menyuk. *Physical Review*, 119(5), 1960.
- [7.8] G. Srinivasan and M. S. Seehra. *Phys. Rev. B*, 28, 1983.
- [7.9] J. D. Rall, S. Thota, J. Kumar, and M. S. Seehra. *Appl. Phys. Lett.*, 100, 2012.
- [7.10] J. A. Mydosh. *J. Magn. Magn. Mater.*, 606, 1996.
- [7.11] L. Néel and C. R. Hebd. *Acad. Sci.*, 228, 1949.
- [7.12] W. F. Brown. *Phys. Rev.*, 130, 1963.
- [7.13] A. Mydosh. *Spin Glasses: An experimental Introduction*. Taylor e Francis, London, 1993.
- [7.14] S. H. Kilcoyne and R. Cywinski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1466, 1995.
- [7.15] C. A. Cardoso, F. M. Araujo-Moreira, V. P. S. Awana, E. Takayama-Muromachi, O. F. de Lima, H. Yamauchi, and M. Karppinen. *Phys. Rev.*, 67, 2003.
- [7.16] S. Mukherjee, R. Ranganthan, P. S. Anilkumar, and P. A. Joy. *Phys. Rev. B*, 54, 1996.

- [7.17] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, and M. P. Morales. *J. Appl. Phys.*, 94, 2003.
- [7.18] S. H. Masunaga and R. F. Jardim. *Phys. Rev. B*, 80, 2009.

Apêndice A

Bandas representativas de alguns compostos durante a síntese

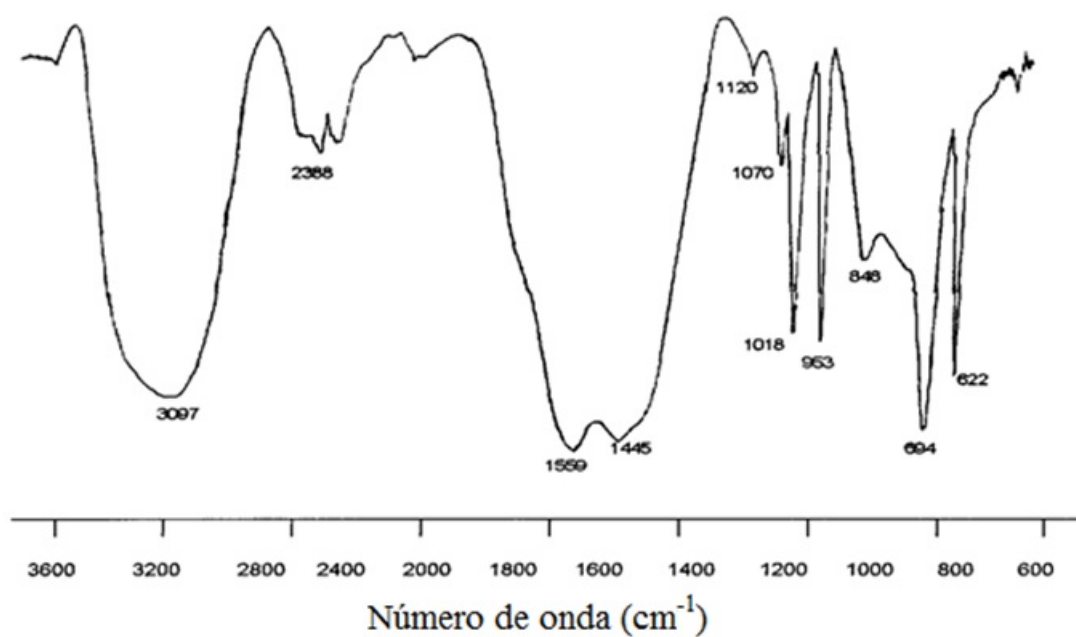


FIGURA A.1: Espectro infravermelho do acetato de zinco.

TABELA A.1: Bandas correspondentes aos modos vibracionais do acetato, oxiacetato e alcóxidos de zinco [A.1, A.2, A.3].

$Zn(CH_3COO)_2$	$Zn_4O(CH_3COO)_6$	Alcóxidos de zinco ou grupos etóxido
3485 - $\nu(OH)$	3009 - $\nu_{as}(CH)$	2978 - $\nu(CH)$
2936 - $\nu(CH)$	2978 - $\nu_{as}(CH_3)$	2854 - $\nu(CH)$
1555 - $\nu_{as}(COO)$	2933 - $\nu_s(CH)$	—
1455 - $\nu_s(COO)$	1587 - $\nu_{as}(COO)$	—
1435 - $\delta(CH_3)$	1451 - $\nu_s(COO)$	1445 - $\delta(CH_2)$
1420 - $\nu_{as}(CH_3)$	1419 - $\delta_{as}(CH_3)$	1422 - $\delta(CH_2)$
1290 - $\nu_s(CH_3) + \delta(COH)$	1336 - $\delta_s(CH_3)$	—
1050 - $\rho_r(CH_3)$	1050 - $\rho_r(CH_3)$	1050 - $\nu(C - O)$
1028 - $\rho_r(CH_3)$	1028 - $\rho_r(CH_3)$	1028 - $\nu(C - O)$
937 - $\nu(CC)$	937 - $\nu(CC)$	—
679 - $\delta(COO)$	679 - $\delta(COO)$	—
618 - $\pi(COO)/\pi(CH)$	618 - $\pi(COO)$	—
471 - $\rho(COO)$ ou $\delta(CH)$	518 - $\nu(Zn - O)$	518 - $\nu(Zn - O)$

Referências

- [A.1] K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- [A.2] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur. *Metal alkoxides*. Academic Press., 1978.
- [A.3] M. K. Johnson, D. B. Powell, and R. D. Cannon. *Socet. Acta*, 38a, 2, 1982.

Apêndice B

Considerações gerais do refinamento pelo método Rietveld

O método Rietveld é uma técnica de refinamento usada para determinar com bastante precisão os parâmetros estruturais da amostra a partir da construção de um modelo teórico que se encaixa no padrão de difração experimental, utilizando o método dos mínimos quadrados. No modelo teórico inclui-se parâmetros estruturais, tais como: estrutura de cristal, o grupo espacial, posição dos átomos na célula unitária, etc.

Alguns dos programas livres que são utilizados para o refinamento Rietveld são: *DBWS*, *Fullprof*, *Rietan*, etc.. Neste trabalho foi usado o programa *DBWS* versão 9411.

A função que é minimizada por mínimos quadrados é chamada de resíduo, que é definida como S_y e é calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (\text{B.1})$$

Nesta função, $y_{i(obs)}$ e $y_{i(cal)}$ são as intensidades experimentais calculadas no ponto i do padrão de difração, respectivamente. W_i é o peso respectivo dado a estas intensidades, entre tanto, a somatória é sobre todos os pontos do padrão de difração.

O valor de S_y é uma função complexa que inclui todos os parâmetros que dão origem ao padrão de difração. O refinamento consiste em encontrar os valores ótimos de todos

estes parâmetros de modo que S_y adote o valor mínimo possível. Existem diferentes fusões para modelar o perfil de um pico de difração. As mais comuns são:

- Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (\text{B.2})$$

Onde, H_k é a largura a meia altura do pico de difração para a k -ésima reflexão. $(2\theta_i - 2\theta_k)$ é o ângulo de Bragg para a k -ésima reflexão.

- Lorentziana (L)

$$L = \frac{2}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (\text{B.3})$$

Onde, H_k é a largura a meia altura do pico de difração para a k -ésima reflexão. $(2\theta_i - 2\theta_k)$ é o ângulo de Bragg para a k -ésima reflexão.

- Pseudo - Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{B.4})$$

A função pseudo - Voigt está formada por uma combinação lineal de uma função Gaussiana e uma Lorentziana. O parâmetro $\eta = 0$ descreve se a forma do pico de difração é Gaussiana, $\eta = 1$ se é Lorentziana. Se o valor encontra-se entre 0 e 1, tem-se uma combinação das duas funções.

As fórmulas do modelo pseudo - Voigt são:

$$\eta = N_A + N_B * 2\theta \quad (\text{B.5})$$

onde N_A e N_B são variáveis refináveis.

- Pseudo - Voigt modificada por Thompson - Cox - Hastings ($TCHZ$)

Este modelo de Thompson - Cox - Hastings é uma variante da função pseudo - Voigt. A diferencia radica na seleção dos parâmetros refináveis. Na pseudo - Voigt refinam-se (η, H) e se calculam H_G e H_L e na Thompson - Cox - Hastings se refinam (H_G, H_L) e se calculam (η, H) .

As fórmulas do modelo são:

$$H_G = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (\text{B.6})$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (\text{B.7})$$

$$H = (H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (\text{B.8})$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (\text{B.9})$$

Onde H_G é a ampliação parcial do pico de difração da componente Gaussiana, o qual se obtém através do refinamento de U , V e W (alargamento instrumental) e I_G (alargamento devido ao tamanho do cristal da componente Gaussiana).

H_L é a componente parcial do pico de difração da componente Lorentziana. Os termos da eq. B.7 representam as contribuições por microdeformações ($X \tan \theta$) e tamanho de cristal ($Y / \cos \theta$) originadas pelo alargamento Lorentziano do pico de difração. Estes valores obtêm se através do refinamento de X e Y .

H é o alargamento total do pico de difração originado das contribuições devido à componente Gaussiana e Lorentziana, e η é o parâmetro de mistura das duas componentes.