

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

TIAGO DE JESUS E CASTRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO
NANOCOMPÓSITO $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$**

Brasília
Agosto de 2013

TIAGO DE JESUS E CASTRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO
NANOCOMPÓSITO $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Física, da
Universidade de Brasília, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Brasília

Agosto de 2013

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

Carl Sagan

*Dedico este trabalho à
minha amada Jadi*

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente à minha mãe, Teresinha, pelo carinho, apoio e preocupação durante todos esses anos.

À minha noiva, Jadi Dantas (Castro), pelo amor, companheirismo, cuidado e por compreender todas as vezes que deixamos de fazer alguma coisa para que esta dissertação fosse concretizada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião William da Silva, pelos ensinamentos, paciência, discussões e amizade. Grande parte daquilo que aprendi neste trabalho eu devo a ele.

Ao meu “irmão” de laboratório, Fábio Nakagomi, pela fundamental ajuda, principalmente com o Método de Rietveld e Espectroscopia Raman.

Ao professor Dr. Adolfo Franco Júnior (Universidade Federal de Goiás), e seu grupo, pela síntese das amostras. Agradeço também ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), da UFG, pelas micrografias (MEV) e pelas medidas de EDS.

Aos membros do Laboratório de Difractometria de Raios-X do IG-UnB, pelas medidas de DRX, e também aos professores Dr. Vijayendra Kumar Garg e Dr. Aderbal Carlos de Oliveira pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer.

Ao Instituto Federal de Brasília (IFB), Campus Gama, por entender que qualificação é essencial e me conceder 12h semanais para pós-graduação.

Aos meus colegas de mestrado, principalmente aos meus “primos”, Horácio Júnior (“Olacho”) e Valdeir.

Aos meus amigos não-físicos de Brasília e Orizona.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Neste trabalho, os efeitos da variação do teor de ferrita de cobalto (amostras denominadas ZFX) e da temperatura de recozimento (amostras ZFT) sobre as propriedades estruturais do nanocompósito do tipo $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$ foram investigados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e das Espectroscopias Raman e Mössbauer. As amostras foram preparadas por meio da mistura de nanopartículas de CoFe_2O_4 e ZnO , previamente sintetizadas pelo método de reação de combustão, e posteriormente recozidas em diferentes temperaturas. O método de Rietveld foi utilizado para refinar os dados de DRX. Esses dados, de modo geral, evidenciaram a troca de íons Zn^{2+} da fase wurtzita por íons Co^{2+} e Fe^{3+} da fase espinélio em ambos os conjuntos de amostras. Como resultado desta troca iônica, foi possível verificar a presença de microdeformações anisotrópicas (*strain anisotrópico*) ao longo dos diferentes eixos cristalográficos. Por exemplo, foi verificado que para a fase espinélio cúbica, o *strain* é máximo para as direções cristalográficas: $(h00)$, $(0k0)$ e $(00l)$. Por outro lado, para a fase wurtzita hexagonal, foi observado que as microdeformações são maiores ao longo do eixo l . Contudo, somente a existência de tensões compressivas, $\epsilon_{cc} < 0$, não foram suficientes para explicar a variação do deslocamento Raman, observado para o modo E_2^{high} da fase wurtzita hexagonal. Para investigar esta discrepância, foi empregado o Modelo de Confinamento de Fônons para o modo E_2^{high} , o qual mostrou que o comprimento de correlação L (região espacial no qual o fônon está confinado) decresce à medida que x e T aumentam.

Palavras-chaves: óxido de zinco, ferrita de cobalto, difração de raios-X, método de Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, Modelo de Stephens, Modelo de Confinamento de Fônons.

ABSTRACT

In this study, the effects of varying the cobalt ferrite content (referred as ZFX samples) and the annealing temperature (ZFT samples) on the structural properties of the nanocomposites of type $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$ were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray (EDS), Raman and Mössbauer Spectroscopies. The samples were prepared by mixing ZnO and CoFe_2O_4 nanoparticles, synthesized by the combustion reaction method previously performed and subsequently annealed at different temperatures. The Rietveld Method was used to refine the XRD data. In a general way, the results showed exchange of ions Zn^{2+} from wurtzite phase to $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions from spinel phase, for both set of samples. As a result, it was possible to verify the presence of anisotropic strain along the different axes. For example, it was found that cubic spinel phase have maximum strain in the crystallographic directions: $(h00)$, $(0k0)$ and $(00l)$. On the other hand, for the hexagonal wurtzite phase, it was observed that strain are greater along l axis. However, only the existence of compressive strain, $\varepsilon_{cc} < 0$, were not sufficient to explain the variation of the Raman shift from E_2^{high} mode (wurtzite hexagonal phase). To investigate this discrepancy, the Phonon Confinement Model was employed, which showed that the correlation length L (spatial region in which the phonon is confined) decreases as x and T increases.

Keywords: zinc oxide, cobalt ferrite, X-ray diffraction, Rietveld method, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, Stephens Model, Phonon Confinement Model.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. BREVE REVISÃO SOBRE OS MATERIAIS UTILIZADOS	18
2.1. MATERIAIS MAGNÉTICOS	18
2.2. ESTRUTURA ESPINÉLIO CÚBICA	19
2.3. FERRITA DE COBALTO (CoFe₂O₄)	20
2.4. ÓXIDO DE ZINCO (ZNO)	21
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	24
3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	24
3.1.1. A produção de raios-X	24
3.1.2. A Lei de Bragg	26
3.1.4. Índices de Miller	29
3.1.5. Intensidade do feixe difratado	29
3.1.5.1. Fator de multiplicidade	32
3.1.5.2. Fator de Lorentz	32
3.1.5.3. Fator de absorção	33
3.1.5.4. Fator de temperatura	34
3.1.5.5. Forma geral da intensidade de raios-X difratados por um pó cristalino .	34
3.1.6. Microdeformações cristalinas (<i>strain</i>)	34
3.1.7. Modelo de Stephens para a microdeformação anisotrópica	36
3.2. MÉTODO DE RIETVELD	38
3.2.2. GSAS (General Structure Analysis System)	40
3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	43
3.3.1. Descrição clássica	44
.....	46

3.3.2. Regras de seleção básicas	47
3.3.3. Modos de Rede	47
3.3.4. ESPALHAMENTO RAMAN EM CoFe_2O_4 E ZNO	48
3.3.5. Modelo de confinamento de fônons (<i>Phonon Confinement Model - PCM</i>).....	51
3.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	52
3.4.1. Pequeno histórico e origem do Efeito Mössbauer	52
3.4.2. Interações hiperfinas	54
3.4.2.1. Interações Monopolares Elétricas.....	55
3.4.2.2. Desvio isomérico (<i>Isomer shift - If</i>).....	56
3.4.2.3. Interação quadrupolar elétrica (<i>Quadrupole splitting - Q_s</i>)	58
3.4.2.4. Interações Magnéticas Dipolares	59
3.4.2.5. Divisão magnética	59
3.4.2.6. Campo magnético efetivo.....	60
3.4.3. Interações de supertroca em ferritas espinélio	61
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	62
3.6. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY-EDS).....	63
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	65
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	65
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	65
4.3. REFINAMENTO RIETVELD.....	66
4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN	66
4.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	66
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68

5.1. ZNO DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CoFe₂O₄ (ZFX)	68
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)	68
5.1.2. Difração de raios-X (DRX)	70
5.1.3. Espectroscopia Raman	80
5.1.4. Análise de microdeformação (<i>strain</i>) e confinamento de fônons.....	83
5.1.5. Espectroscopia Mössbauer	88
5.2. EFEITO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO	91
5.2.1. Difração de raios-X (DRX)	91
5.2.2. Espectroscopia Raman	93
5.2.3. Análise de microdeformação (<i>strain</i>) e confinamento de fônons.....	95
6. CONCLUSÕES.....	98
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Representação da estrutura espinélio cúbica (HARRIS et al., 2009).....	19
Figura 2.2 - As formas estruturais do ZnO: (a) Rocksalt, (b) zinc-blende e (c) wurtzita (ÖZGÜR et al., 2005).....	22
Figura 3.1 - Espectro de raios-X de molibdênio como função da voltagem aplicada (CULLITY, 1967).	25
Figura 3.4 - Efeito do tamanho da partícula em uma curva de difração (CULLITY, 1967).....	28
Figura 3.5 - Representação dos índices de Miller para o plano (<i>hkl</i>) (CULLITY, 1967).	29
Figura 3.6 - Feixe incidente na direção Ox encontra um elétron em O e é espalhado até o ponto P. (CULLITY, 1967).....	30
Figura 3.7 - Fator de espalhamento atômico para oxigênio, ferro, cobalto e zinco para comprimento de onda fixo.	31
Figura 3.8 - Efeitos do strain sobre uma determinada reflexão cristalina (CULLITY, 1967).....	35
Figura 3.9 - Polarização (P) induzida na nuvem eletrônica de uma molécula por um campo elétrico incidente (MCREERY, 2000).	44
Figura 3.10 - Representação energética dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes (RUFF, 1998).	45
Figura 3.11 - (a) Espectro de arco de mercúrio na região de $4358,3\text{Å}$ (43583 nm , $\nu_I=22938\text{cm}^{-1}$). (b) Espectros Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por radiação de arco de mercúrio, $\nu_I=22938\text{cm}^{-1}$. (c) Espectros Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser de íons de argônio, $\nu_I=2048\text{cm}^{-1}$ ($4879,9\text{Å}$, $487,99\text{nm}$) e gravado diretamente (LONG, 2002).....	46
Figura 3.12 - Modos Raman para a estrutura espinélio(VERBLE, 1974) e espectro Raman para nanopartículas de ferrita de cobalto.....	49
Figura 3.13 - Modos Raman do ZnO (LIN, 2011) e espectro Raman típico para o óxido de zinco nanoparticulado.	50
Figura 3.14 - Recuo de um núcleo após a emissão de um raio- γ (CHEN; YANG, 2007).	53

Figura 3.15 - Curva de absorção ressonante de raios-γ de 129keV por ^{191}Ir (CHEN; YANG, 2007).	54
Figura 3.16 -(a) Desvio dos níveis de energia nucleares devido a interação de monopolo elétrico. (b) Espectro Mössbauer típico na presença de um desvio isômero (VERMA, 2007).	57
Figura 3.17 - (a) Divisão da interação quadrupolar elétrica para os níveis de energia do ^{57}Fe. (b) Espectro Mössbauer mostrando uma divisão quadrupolar.	58
Figura 3.18 - (a) Divisão magnética dos níveis de energia do ^{57}Fe. (b) Um espectro Mössbauer do FeF_3 a 4,2 K mostrando um sexteto devido à divisão magnética.	60
Figura 3.19 - Detalhes de uma amostra contendo ferrita de cobalto e óxido de zinco obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Essa micrografia foi obtida através de um microscópio eletrônico de varredura da marca japonesa JEOL, modelo JSM 840A.	62
Figura 3.20 - Esquema mostrando a produção de um fóton de raio-X característico devido a incidência de um elétron (a) sobre um átomo. Em (b), um elétron de uma camada interna é emitido. Em (c), um elétron de uma camada mais externa ocupa o nível deixado e um fóton de raio-X é emitido (GOLDSTEIN, 2003).	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Porcentagens molares de Fe, Co e Zn nominais obtidas via EDS.....	70
Tabela 5. 2 - Parâmetros de strain anisotrópico $S_s(hkl)$ para todas as amostras.	77
Tabela 5.3 - Valores calculados para a microdeformação e frequência do modo E_2^{high} da estrutura ZnO wurtzita hexagonal. A última linha da tabela mostra os valores obtidos pela Espectroscopia Raman.....	85
Tabela 5.4 - Strain na fase wurtzita hexagonal obtido pela variação do parâmetro de rede c do óxido de zinco. Valores experimentais e teóricos obtidos para o deslocamento Raman do modo E_2^{high} como função da temperatura de recozimento.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios-X.

LEDs – Diodos Emissores de Luz.

FWHM – Largura Total a Meia Altura.

PCM – Modelo de Confinamento de Fônons.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

GSAS - *General Structure Analysis System*

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, por apresentar resultados inovadores e muitas vezes surpreendentes, tem emergido no primeiro plano da ciência e da tecnologia contemporânea. Isto ocorre devido ao desenvolvimento de uma extensa gama de nanomateriais semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros (GUBIN, 2009).

Nanomateriais são sistemas com uma ou mais dimensões inferiores a *100* nanômetros, podendo ser produzidos por diferentes materiais e em diferentes formas, tais como esferas, fios, tubos, etc. (LIU, 2006). Devido às suas dimensões extremamente reduzidas, as nanopartículas exibem área relativa muito maior que a das formas convencionais (GUBIN, 2009) de forma que efeitos de superfície e efeitos quânticos induzem ao surgimento de propriedades físicas e químicas até então inéditas. (GAJEWICZ et al., 2012). Como resultado, melhoramentos significativos nas propriedades óticas, mecânicas, elétricas, estruturais e magnéticas são comumente encontrados em materiais nanoparticulados (LINES, 2008).

Outro campo da ciência que está em franco desenvolvimento é a spintrônica. Este ramo da Física tem se mostrado como um dos mais excitantes da atualidade, não apenas por suas contribuições para o avanço do conhecimento científico, mas principalmente por suas potenciais aplicações tecnológicas (WANG et al., 2005). A produção de dispositivos magneto-resistivos para memórias magnéticas e sensores já é uma realidade propiciada por esses conhecimentos (FERT, 2008). Além disso, o desenvolvimento de novos dispositivos spintrônicos promete gerar novos padrões na futura tecnologia da informação e nanoeletrônica (DAS SARMA et al., 2000). Estas perspectivas têm levado a uma busca por uma nova classe de materiais denominados multifuncionais, os quais apresentam propriedades que podem ser manipuladas por vários estímulos independentes (VELEV et al., 2011).

De um modo geral, materiais multifuncionais são necessariamente compósitos, os quais compreendem multicomponentes híbridos, dispostos de maneira controlada (PEDROZA et al., 2005). Além do mais, tem ficado cada vez mais claro que compósitos nanoestruturados podem produzir multifuncionalidades que compostos convencionais não podem produzir (GIBSON, 2010). Devido às propriedades sinérgicas geralmente induzidas pelo contato íntimo e interações entre diferentes componentes, materiais nanocompósitos apresentam propriedades melhoradas, as quais fornecem novas funcionalidades que não estão disponíveis nas nanoestruturas de fase única. Essas vantagens fazem das nanoestruturas híbridas um dos candidatos mais promissores para a exploração de novas aplicações.

Dentro desta nova classe de materiais, nanoestruturas semicondutoras e magnéticas híbridas estão atualmente sob intensa investigação devido às suas potenciais aplicações em optoeletrônica, spintrônica, nanoeletrônica e biomedicina (ZHENG et al., 2011) (KACHYNSKI et al., 2008).

O óxido de zinco (ZnO) e as ferritas espinélio cúbicas são materiais com aplicações promissoras nesse campo. O primeiro é um semicondutor de óxido metálico típico com *gap* de energia largo ($E_g = 3,37 \text{ eV}$) (CHEN et al., 2004), já integrado em muitos dispositivos óticos, eletrônicos e acústicos (SHIH; WANG; PEN, 2012). Por outro lado, as ferritas espinélio cúbicas apresentam propriedades notáveis, tais como elevada resistividade elétrica, maior dureza mecânica e estabilidade química superior, entre outras. Dentre estes materiais, destaca-se a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) uma vez que esta apresenta alta coercividade, magnetização de saturação moderada e grande estabilidade física e química (GUGLIELMO et al., 2010) (MOHAMED et al., 2010). Outro ponto importante é fato que a ferrita de cobalto pode ser usada em combinação com materiais ferroelétricos para produzir efeitos magnetoelétricos.

Portanto, a combinação das monofases de CoFe_2O_4 e ZnO para formar nanocompósitos deverá fornecer novos materiais com propriedades múltiplas. Estudos envolvendo este tipo nanocompósito ainda são raros na literatura (Zhou et al., 2008), (Zhang et al., 2009), assim novas investigações se fazem necessárias. Neste contexto, este trabalho relata a caracterização de nanocompósitos à base de $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{ZnO})_{1-x}$.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 é feita uma pequena revisão teórica sobre as propriedades e características das amostras; no Capítulo 3 é apresentado um pequeno estudo sobre as técnicas experimentais envolvidas neste trabalho, ou seja, difração de raios-X (DRX), espectroscopias Raman e Mössbauer, entre outros assuntos; o Capítulo 4 traz os procedimentos experimentais executados; os resultados obtidos e as discussões feitas estão presentes no Capítulo 5; o Capítulo 6 finaliza com as conclusões do estudo.

2. BREVE REVISÃO SOBRE OS MATERIAIS UTILIZADOS

2.1. Materiais magnéticos

Materiais podem ser classificados utilizando suas respostas a um campo magnético externo. Basicamente, existem cinco tipos de materiais magnéticos: *diamagnéticos*, *paramagnéticos*, *ferromagnéticos*, *antiferromagnéticos* e *ferrimagnéticos* (MATHEW; JUANG, 2007).

Materiais *diamagnéticos* respondem a um campo magnético externo, produzindo uma fraca repulsão. Este comportamento é observado em materiais com subcamadas eletrônicas preenchidas, onde os momentos magnéticos são pareados e se cancelam (MATHEW; JUANG, 2007).

Todos os outros tipos de comportamentos magnéticos observados em materiais são, pelo menos parcialmente, atribuídos ao desparelhamento dos elétrons em camadas atômicas, geralmente em *3d* ou *4f* (MATHEW; JUANG, 2007). Materiais onde os momentos magnéticos atômicos são desacoplados apresentam *paramagnetismo*. Neste caso, são fracamente atraídos por campos magnéticos.

Ferromagnetismo é o fenômeno apresentado por materiais que possuem momentos magnéticos atômicos alinhados e de iguais intensidades, além de uma estrutura cristalina que permite um acoplamento direto das interações entre esses momentos. Essas características são mantidas mesmo na ausência de um campo magnético externo. Para esses materiais, existe uma temperatura, denominada de *temperatura de Curie* T_c , acima da qual a magnetização espontânea desaparece. Esse fato ocorre porque a energia térmica se torna suficiente para sobrepor as forças de alinhamento do material (KITTEL, 2005).

No *antiferromagnetismo* os *spins* são ordenados em um arranjo antiparalelo de modo que o momento global é igual a zero em temperaturas abaixo da temperatura de ordenamento (*temperatura de Néel*) (KITTEL, 2005).

Ferrimagnetismo é a propriedade exibida por materiais nos quais os átomos ou íons tendem a assumir um arranjo ordenando, mas não paralelo, sem a presença de campo magnético externo e abaixo da temperatura de Néel. Acima desta temperatura o material se torna paramagnético (MATHEW; JUANG, 2007).

A formação de nanopartículas magnéticas leva a ocorrência de outro tipo de fenômeno: o *superparamagnetismo*. Neste caso, para tamanhos menores que um valor crítico,

ocorre a formação de partículas com apenas um domínio (grupos de *spins* apontando para uma mesma direção). Através de flutuações térmicas ou campos externos, os momentos magnéticos das nanopartículas podem se mover entre seus eixos preferenciais. Neste caso, cada partícula se comporta como um átomo paramagnético, porém com momento magnético gigante (MATHEW; JUANG, 2007).

2.2. Estrutura espinélio cúbica

Vários calcogenídios binários que tem a fórmula geral AB_2X_4 (Ae B são cátions; X é um ânion (O, S, Se, Te)) cristalizam-se na mesma estrutura do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). A maioria desses componentes pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ ($F_{1/d}^4 3_{2/m}^-$; O_h^7 ; N°. 227 na tabela internacional).

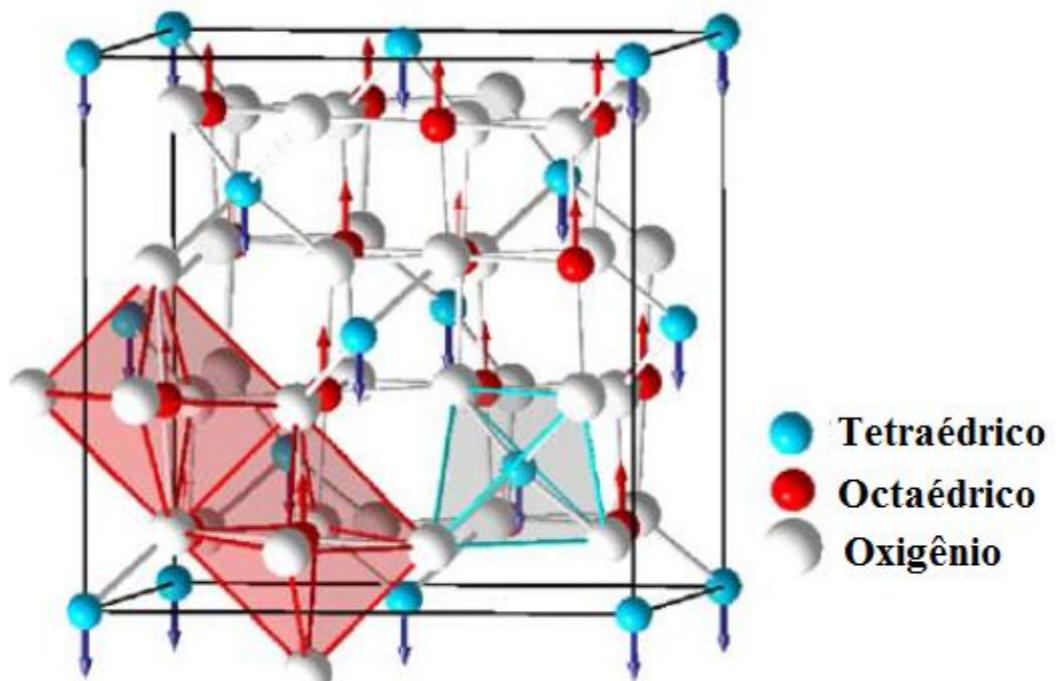


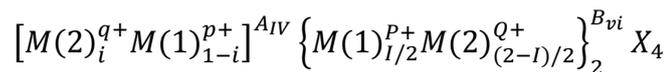
Figura 2.1 - Representação da estrutura espinélio cúbica (HARRIS et al., 2009).

Na estrutura espinélio, quatro células unitárias primitivas se combinam para formar a célula unitária espinélio. Conseqüentemente, existem $Z=8$ unidades de fórmula por célula unitária cúbica, cada uma das quais consistindo de 32 ânions e 24 cátions, para um total de 56 átomos. A rede de Bravais da célula unitária convencional é cúbica de face centrada

(*fcc-facecentered cubic*). A sub-rede aniônica é arranjada de modo a formar um arranjo espacial *ccp* (*pseudo-cubic close-packed*), embora alguns espinélios possuam uma sub-rede *ccp* quase ideal.

Existem 96 interstícios entre os ânions na célula unitária cúbica; porém, somente 24 são ocupados pelos cátions. Dos 64 interstícios tetraédricos existentes entre os ânions, 8 são ocupados por cátions. Os 16 cátions remanescentes ocupam a metade dos 32 interstícios octaédricos. Os cátions tetraedricamente coordenados formam uma rede cúbica do tipo diamante com uma unidade igual ao parâmetro de rede. Os sítios tetraédricos catiônicos também são chamados de sítios-A enquanto que os sítios octaédricos catiônicos são chamados de sítios-B (SICKAFUS; WILLS, 1999).

A fórmula estrutural para um espinélio binário com composição $M(1)M(2)_2X_4$ pode ser escrita como:



onde $M(1)^{p+}$ e $M(2)^{q+}$ são cátions minoritários e majoritários, respectivamente. A primeira quantidade em colchetes representa a ocupação média dos sítios A (número de coordenação IV), enquanto que a segunda quantidade entre colchetes representa a média da ocupação dos sítios B (número de coordenação VI). A variável i é chamada de parâmetro de inversão, o qual especifica a fração dos sítios A ocupados por íons majoritários.

2.3. Ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$)

As ferritas possuem fórmula MFe_2O_4 e pertencem a uma classe ampla de compostos com estrutura espinélio, onde M representa um cátion metálico divalente (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc.). De uma maneira mais geral, podemos escrever $(M_xFe_{1-x})[M_{1-x}Fe_{1-x}]O_4$, onde x é o fator de distribuição catiônico. O primeiro parêntesis representa o sítio tetraédrico e o colchete o sítio octaédrico. Para ferritas espinélio normais, $x=1$, com todos os cátions divalentes (M^{2+}) nos sítios tetraédricos e os cátions trivalentes (Fe^{3+}) nos sítios octaédricos, de modo que podemos representar: $(M^{2+})[Fe^{3+}Fe^{3+}]O_4$. Porém, $x=0$ representa uma ferrita espinélio inversa, com fórmula $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$, na qual os cátions divalentes ocupam o sítio B e os cátions trivalentes são igualmente divididos entre os sítios A e B (VARSHNEY et al., 2011).

De maneira particular, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) possui estrutura cristalina espinélio inversa, de modo que os íons Fe^{3+} ocupam igualmente, mas com *spins* em direções opostas, os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) (ZHOU et al., 2006).

As propriedades das ferritas espinélio, dependem fortemente de sua composição química, condições de calcinação, estrutura cristalina, etc. Além disso, íons substitucionais também exercem uma forte influência (ZHOU et al., 2006). As propriedades magnéticas dependem principalmente dos íons Co^{2+} ($3d^7$) que possuem um momento orbital de $3.7 \mu_B$ por unidade de fórmula (SOMAIHA et al., 2012).

Em se tratando de magnetismo, ferritas espinélio apresentam ordenamento ferrimagnético. Os momentos magnéticos dos cátions nos sítios-A e B são alinhados paralelamente com respeito uns aos outros. Entre esses dois sítios o arranjo é antiparalelo e como existem duas vezes mais sítios-B do que sítios-A existe um momento global de *spins* formando um ordenamento ferrimagnético para o cristal. A escolha do cátion metálico e a distribuição dos íons entre os sítios-A e B, oferece um sistema magnético sintonizável (MATHEW; JUANG, 2007).

2.4. Óxido de Zinco (*ZnO*)

Nos últimos anos, o interesse em nanoestruturas compostas de óxido de zinco (ZnO) tem aumentado enormemente devido a sua grande variedade de aplicações (PAN et al., 2008). Algumas destas incluem dispositivos spintrônicos, condutores transparentes para células solares e displays, dispositivos optoeletrônicos, filmes de proteção transparentes ao ultravioleta (HADŽIĆ et al., 2012), diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos termoelétricos, etc. (ARSHAD et al., 2011).

No entanto, ZnO não é um material recém descoberto. Registros de sua caracterização são datados da década de 1930 e suas características estruturais, como por exemplo, seus parâmetros de rede, assim como suas propriedades vibracionais, têm sido investigadas por muitas décadas (ÖZGÜR et al., 2005).

É importante destacar o papel do ZnO para o campo da spintrônica. Esse material pode ser dopado de modo a gerar um semicondutor magnético diluído (*diluted magnetic semiconductor- DMS*), o qual nada mais é do que um composto com propriedades intermediárias entre um semicondutor não-magnético e um elemento magnético. Este comportamento é obtido através da dopagem de um semicondutor não-magnético com um metal de transição (*transition metal - TM*), por exemplo Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu.

No entanto, a maioria dos DMSs possui uma baixa temperatura de Curie (T_c), o que limita o seu uso em aplicações práticas. Após trabalhos teóricos (SATO; YOSHIDA, 2000) e experimentais (UEDA et al., 2001), observou-se que ZnO dopado com TM exibia ferromagnetismo a temperatura ambiente (*room temperature ferromagnetism -RTFM*). No entanto, ainda existem dúvidas sobre esses resultados, uma vez que podem depender do método de fabricação (MILLOT et al., 2006).

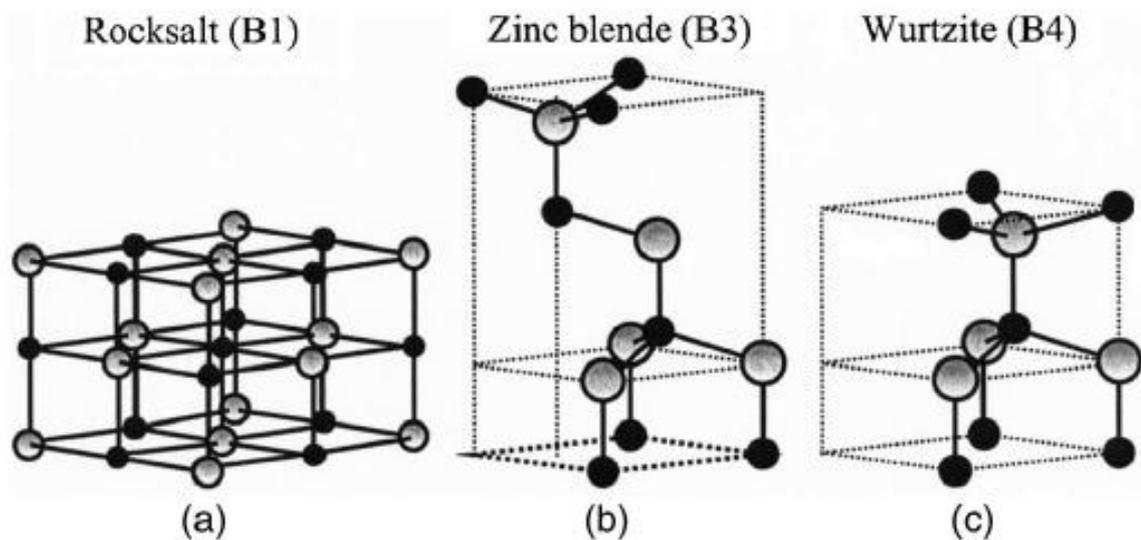


Figura 2.2 - As formas estruturais do ZnO: (a) *Rocksalt*, (b) *zinc-blende* e (c) *wurtzita* (ÖZGÜR et al., 2005).

Como já foi dito na introdução deste trabalho, o óxido de zinco é um semicondutor de *band-gap* largo (3,37 eV) e com energia de ligação excitônica extremamente grande, 60 meV (MA et al., 2005). Cristalograficamente falando, ZnO pode adquirir as formas estruturais wurtzita, *zinc-blende* ou *rocksalt* (NaCl). No entanto, em condições normais de temperatura e pressão, a estrutura termodinamicamente mais estável é a primeira.

A estrutura wurtzita possui célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede, a e c , satisfazendo a seguinte relação: $c/a = \sqrt{8/3} \cong 1,633$. Além disso, pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ (ÖZGÜR et al., 2005). Na Fig. 2.2 são mostradas representações esquemáticas das três formas estruturais apresentadas pelo óxido de zinco: *rock-salt*, *zinc-blende* e estrutura wurtzita. A estrutura wurtzita é composta por duas sub-redes hexagonais

compactas (*hexagonalclose packed-hcp*), cada uma das quais consistindo de um tipo de átomo deslocado com respeito a cada outro por uma quantidade $u=3/8=0,375$ (em uma estrutura ideal) na direção c . Cada sub-rede inclui quatro átomos por unidade de célula unitária e cada átomo de um tipo (átomos do grupo II) é rodeado por quatro átomos do outro tipo (grupo VI), ou vice-versa. Em situações não ideais, a estrutura wurtzita diverge levemente deste modelo, mudando a taxa c/a e o parâmetro u . Existe uma forte correlação entre a taxa c/a e o parâmetro u , de modo que quando c/a decresce, u aumenta de modo que as quatro distâncias tetraédricas permanecem aproximadamente constantes. Estes comprimentos de ligação serão iguais se a seguinte relação permanecer válida (ÖZGÜR et al., 2005):

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{4} \quad (2.2)$$

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

A estrutura *zinc-blende* é metaestável e pode ser estabilizada somente por crescimento heteroepitaxial sobre sub-redes cúbicas como o ZnS, GaAs/ZnS e Pt/Ti/SiO₂/Si. Esta estrutura pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e é composta de dois cubos de face centrada (*facecenteredcubic-fcc*) interpenetrantes e deslocados ao longo da diagonal por um quarto da diagonal da célula unitária. Existem quatro átomos por célula unitária e cada átomo de um tipo(grupo II) é tetraedricamente coordenado com quatro átomos de outro tipo (grupo VI) e vice-versa (veja Fig. 2.2).

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

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Difração de raios-X (DRX) teve seu início na década de 1910, quando von Laue descobriu a difração de raios-X por cristais. A técnica se desenvolveu e hoje se usa DRX para a determinação de estruturas cristalinas, medidas de estresse cristalino, equilíbrio de fases, tamanho de partículas, etc.

3.1.1. A produção de raios-X

Os raios-X assim como a luz visível, possuem a natureza de radiação eletromagnética, porém com comprimento de onda muito menor, ou seja, são mais energéticos (WASEDA et al., 2011).

Os raios-X são produzidos quando uma partícula carregada e com energia cinética suficientemente grande é rapidamente desacelerada. Em um tubo de raios-X, elétrons são acelerados contra um alvo metálico e o atingem com altíssima velocidade devido a uma diferença de potencial de dezena de milhares de volts. No ponto de impacto, raios-X são produzidos e irradiados em todas as direções.

Se e é a carga do elétron e V é a voltagem entre os eletrodos, então a energia cinética dos elétrons no impacto é dada por:

$$KE = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

onde m é a massa do elétron e v é a sua velocidade imediatamente antes de atingir o alvo metálico. Apenas um por cento da energia cinética dos elétrons é transformada em raios-X. O resto é transformado em calor.

Os raios-X produzidos no alvo metálico são uma mistura de diferentes comprimentos de onda e a variação da intensidade em relação a essa grandeza física depende da voltagem no tubo. Veja a Fig. 3.1, a seguir:

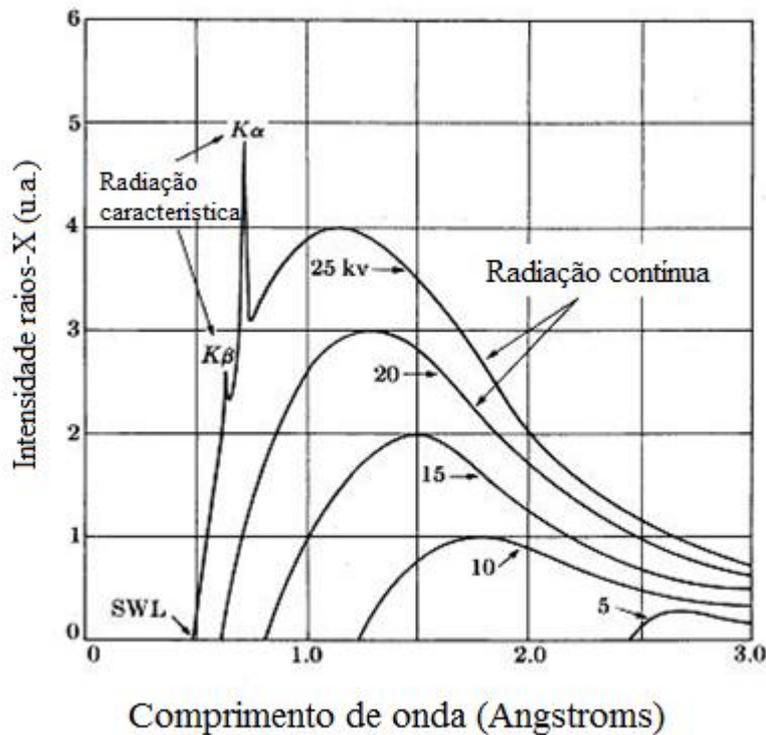


Figura 3.1 - Espectro de raios-X de molibdênio como função da voltagem aplicada (CULLITY, 1967).

O espectro contínuo mostrado na Fig. 3.1 é devido à rápida desaceleração dos elétrons que atingem o alvo metálico. Nem todos os elétrons são desacelerados da mesma forma, o que tem como resultado a geração desta curva contínua. Aqueles elétrons que param em um impacto e transferem toda suas energias cinéticas darão resultado aos fótons de máxima energia, ou seja, aqueles de menor comprimento de onda, (*SWL- shortwavelength limit*). Para essas cargas pode-se escrever:

$$eV = h\nu_{max} \quad (3.2)$$

Pode-se observar na Fig.3.1 que quando a voltagem no tubo de raios-X ultrapassa certo valor crítico, característico do alvo metálico, aparecem picos estreitos (linhas características) em certos comprimentos de onda superpostos ao espectro contínuo. Essas linhas aparecem porque se um dos elétrons que atinge o alvo metálico possui energia cinética suficiente, este pode arrancar um elétron da camada *K*, deixando o átomo em um nível de energia excitado. Imediatamente, outro elétron atômico irá preencher a vacância deixada na

camada K , emitindo energia característica da transição, e deixará o átomo em um estado normal.

A vacância da camada K pode ser preenchida com um elétron de qualquer uma das outras camadas, dando origem a uma série de linhas K . As linhas $K\alpha$ e $K\beta$, por exemplo, resultam do preenchimento da vacância da camada K pelos elétrons das camadas L e M , respectivamente.

3.1.2. A Lei de Bragg

A Fig. 3.2 mostra a secção de um cristal com seus átomos arranjados de maneira a formar um conjunto de planos paralelos, separados por uma distância d . Um feixe de raios-X perfeitamente monocromático, com comprimento de onda λ , atinge o cristal em um ângulo θ . Para que ocorra difração da radiação incidente, a diferença de caminho entre raios adjacentes deve ser igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ . De acordo com a Fig. 3.2, essa diferença para os raios 1 e 2 é igual a $2d\sin\theta$. Dessa maneira, chegamos ao resultado expresso pela *Lei de Bragg*:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.3)$$

Experimentalmente, utiliza-se a Lei de Bragg usando-se raios-X de comprimento de onda conhecido de modo que ao determinarmos θ podemos encontrar d .

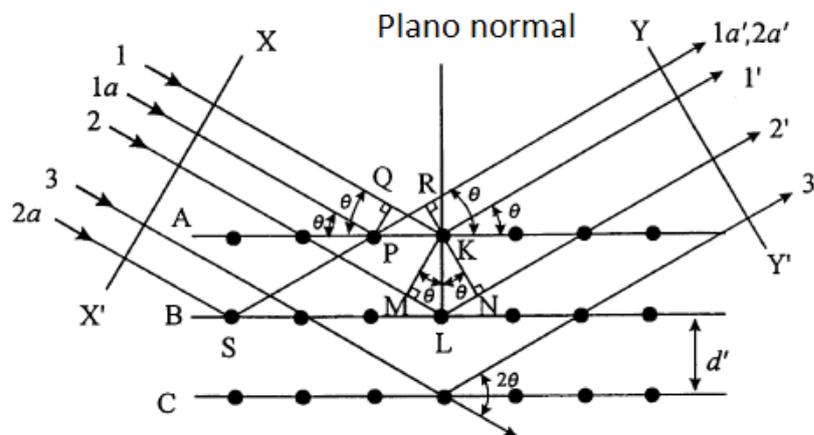


Figura 3.2 – Feixes de raios-X refletidos em planos cristalinos de modo a satisfazer a Lei de Bragg (CULLITY, 1967).

3.1.3. Fórmula de Scherrer

A fórmula de Scherrer relaciona o tamanho dos cristalitos em uma amostra nanoparticulada com a largura total a meia altura (*Full Width at Half Maximum – FWHM*) de uma dada reflexão.

Supondo que um cristal tem uma largura p , medida em uma direção perpendicular ao conjunto de planos, os quais perfazem um número de planos iguais a $(m+1)$ e que θ_B é um ângulo que satisfaz exatamente a Lei de Bragg para certo comprimento de onda, tem-se.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.4)$$

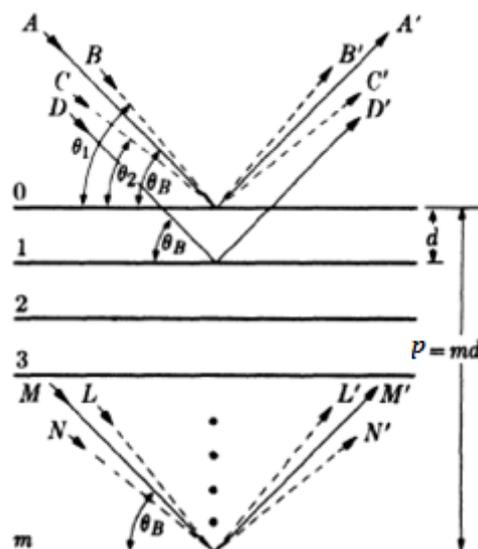


Figura 3.3 – Interferência em um cristalito para raios com ângulos de incidência levemente diferentes do ângulo de Bragg (CULLITY, 1967).

Quando um raio incidente que faz um ângulo levemente diferente de θ_B atinge o cristal, não há uma interferência destrutiva completa. O raio B da Fig. 3.3 faz um ângulo levemente maior, θ_1 , de modo que o raio L' do m -ésimo plano abaixo da superfície é $(m+1)$ comprimentos de onda fora de fase com B' . Isso implica que na metade do caminho há um plano espalhando um raio o qual é meio (na verdade, um número inteiro mais um meio) comprimento de onda fora de fase com o raio B' , de modo que esses raios se cancelam. O

mesmo acontece com outros raios de pares similares através do cristal. Dessa forma, a intensidade dos raios difratados em um ângulo $2\theta_1$ é nula. A intensidade também é igual a zero em $2\theta_2$ onde θ_2 é tal que N' do m -ésimo plano abaixo da superfície é $(m-1)$ comprimentos de onda fora de fase com o raio C' . A Fig. 3.4 mostra uma curva típica de intensidade difratada em função de 2θ .

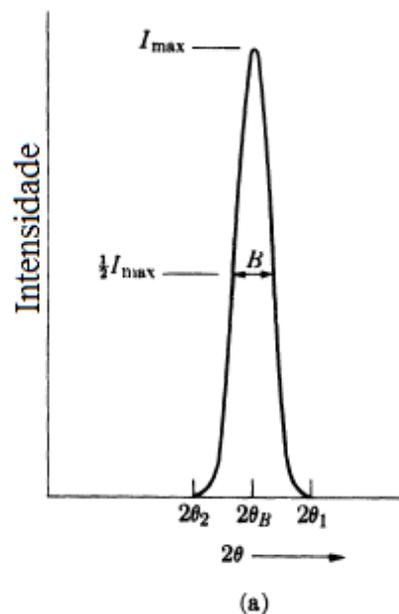


Figura 3.4 - Efeito do tamanho da partícula em uma curva de difração (CULLITY, 1967).

A largura da curva de difração da Fig. 3.4 aumenta quando a espessura do cristal decresce. De forma que:

$$p = \frac{K\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (3.5)$$

onde K é a constante de Scherrer e B é a largura total a meia altura da curva (*Full Width at Half Maximum – FWHM*). Nesse trabalho, usou-se $K=0,9$. Essa expressão, conhecida com a *Fórmula de Scherrer*, permite determinar o diâmetro médio das nanopartículas de um material nanoparticulado.

3.1.4. Índices de Miller

Os *índices de Miller* são definidos como o recíproco das intersecções que planos fazem com os eixos cristalográficos. Por exemplo, se um plano é descrito pelos índices (hkl) , o plano faz intersecções em $1/h$, $1/k$ e $1/l$ com os eixos a , b , e c , respectivamente. Veja a Fig. 3.5:

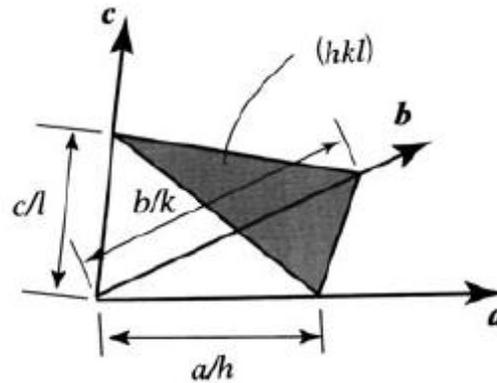


Figura 3.5 - Representação dos índices de Miller para o plano (hkl) (CULLITY, 1967).

3.1.5. Intensidade do feixe difratado

A intensidade I de um feixe espalhado por um único elétron de carga e e massa m , a uma distância r do elétron é dada por (CULLITY, 1967):

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (3.6)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, c é a velocidade da luz e α é o ângulo entre a direção de espalhamento e a direção de aceleração do elétron.

Um feixe incidente na direção Ox , ao encontrar um elétron em O , produzirá uma intensidade espalhada em P , no plano xz , igual a (ver Fig. 3.6):

$$I_P = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.7)$$

Esta é a Equação de Thomson. O termo $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$ é chamado de *fator de polarização*.

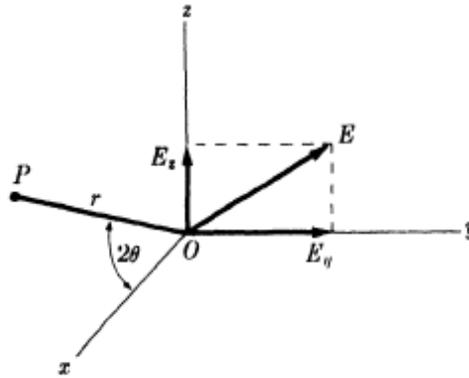


Figura 3.6 - Feixe incidente na direção Ox encontra um elétron em O e é espalhado até o ponto P . (CULLITY, 1967).

Quando um feixe de raios-X atinge um átomo, cada elétron espalha parte da radiação coerentemente de acordo com a Equação de Thomson. Devido à massa extremamente grande em relação aos elétrons, o núcleo do átomo não espalha radiação apreciavelmente. Por isso, o efeito do espalhamento de raios-X é devido somente aos elétrons contidos no átomo.

Um parâmetro importante no estudo da difração de raios-X é o *fator de espalhamento atômico* f .

$$f = \frac{A_a}{A_e} \quad (3.8)$$

onde A_a é a amplitude da onda espalhada por um átomo e A_e é a amplitude da onda espalhada por um elétron. Este fator é usado para descrever a eficiência do espalhamento por um dado átomo em uma dada direção. Devido à diferença de fase entre feixes espalhados por elétrons em diferentes posições ao redor do átomo, com o aumento do ângulo θ , as ondas espalhadas individualmente pelos elétrons se tornam mais fora de fase e f decresce. Outra dependência do fator de espalhamento é em relação ao comprimento de onda do feixe incidente. A Fig. 3.7 mostra a dependência dos fatores de espalhamento do cobalto, do zinco, do oxigênio e do ferro em função de $\sin\theta/\lambda$.

Em relação a um cristal, a onda resultante espalhada por todos os átomos da célula unitária é chamada de *fator de estrutura*, sendo designado pelo símbolo F . Essa grandeza é obtida simplesmente pela soma de todas as ondas espalhadas pelos átomos individualmente. Se a célula unitária contém os átomos $1, 2, 3, \dots, N$, com coordenadas fracionais $u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2, u_3, v_3, w_3, \dots$ e fatores de espalhamento atômicos $f_1, f_2, f_3, \dots, f_N$, então o fator de estrutura para a reflexão hkl é dada por:

$$F = f_1 e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + f_3 e^{2\pi i(hu_3 + kv_3 + lw_3)} + \dots \quad (3.9)$$

ou de maneira mais compacta:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3.10)$$

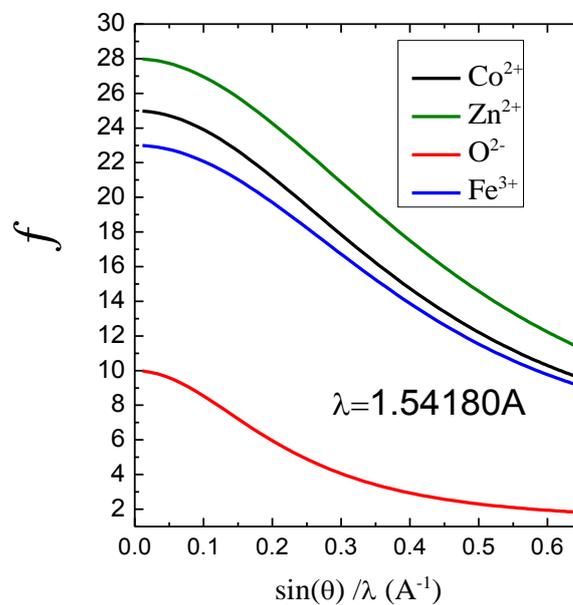


Figura 3.7 - Fator de espalhamento atômico para oxigênio, ferro, cobalto e zinco para comprimento de onda fixo.

sendo a soma estendida sobre todos os átomos da célula unitária. O valor absoluto de F_{hkl} dá a amplitude da onda resultante em termos da amplitude da onda espalhada por um único elétron. Ou seja:

$$|F| = \frac{A_c}{A_e} \quad (3.11)$$

onde A_c é a amplitude de uma onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e A_e é amplitude da onda espalhada por um elétron.

3.1.5.1. Fator de multiplicidade

Este fator, representado aqui pela letra m , é definido como o número de diferentes planos tendo o mesmo espaço interplanar. Considerando a reflexão (100) de uma rede cúbica, por exemplo, alguns cristais podem estar orientados de tal forma que os planos (010) ou (001) podem gerar a mesma reflexão.

Os valores de m dependem do sistema cristalino. Em um cristal tetragonal, por exemplo, os planos (100) e (001) são reduzidos para quatro.

3.1.5.2. Fator de Lorentz

Como já foi mencionado, a intensidade de raios-X difratada é máxima quando a relação de Bragg é satisfeita, ou seja, em θ_B . Porém, a intensidade não é nula para ângulos levemente diferentes desse valor. Quando todos os feixes de raios-X difratados por um cristal em rotação em um difratômetro atingem um detector, a energia total dessa radiação pode ser medida. Essa grandeza denominada *intensidade integrada*, corresponde à área sob o pico, como é mostrado na Fig. 3.4. Esse valor depende do ângulo de difração, o que torna necessário levar em consideração tal efeito na comparação entre intensidades difratadas por diferentes planos cristalinos. O chamado *Fator de Lorentz* representa essas considerações. Para uma amostra em forma de pó, o Fator de Lorentz é dado por:

$$[F_L] = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.12)$$

Esse valor combinado com o fator de polarização $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ fornece o

Fator de Polarização de Lorentz:

$$[F_L] = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.13)$$

Note que as constantes foram omitidas.

3.1.5.3. Fator de absorção

Este fator é devido à absorção de raios-X pela amostra. Sendo I_0 a intensidade da radiação incidente por unidade e seção de choque, γ o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe de raios-X, e dI a intensidade difratada por uma camada infinitesimal com espessura dx localizada a profundidade x abaixo da superfície e em um ângulo β em relação a esta, encontra-se a seguinte expressão para a intensidade difratada por esse pequeno volume de amostra:

$$dI = \frac{I_0}{\sin \gamma} \exp\left(-\mu x \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin \beta}\right)\right) dx \quad (3.14)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear do material. Integrando a equação anterior sobre uma espessura infinitamente pequena e usando $\gamma = \beta = \theta$:

$$I_D = \frac{I_0}{\sin \theta} \int_0^t \exp\left(\frac{2\mu x}{\sin \theta}\right) dx = \frac{I_0}{2\mu} \left(1 + \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right)\right) \quad (3.15)$$

O fator $\left(1 + \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right)\right)/2$ é chamado de *fator de absorção*. Como foi considerado uma amostra com espessura infinitamente pequena, isto é $t \rightarrow \infty$, conclui-se que o fator de absorção é simplesmente $1/2\mu$.

No entanto, o fator de absorção para medidas com difratômetros comumente usados pode ser ignorado uma vez que esta grandeza é considerada constante e independente do ângulo de difração.

3.1.5.4. Fator de temperatura

Os átomos em um cristal não são mantidos presos a pontos fixos, mas ao contrário, se movem ao redor de sua posição média através de vibrações térmicas. Estas vibrações causam reduções detectáveis da intensidade de raios-X difratados por um cristal. Esse efeito é introduzido na equação da intensidade da seguinte forma:

$$f = f_0 \exp(-M_T) \quad (3.16)$$

onde

$$M_T = 8\pi \langle U^2 \rangle \left(\sin \frac{\theta}{\lambda} \right)^2 = B_T \left(\sin \frac{\theta}{\lambda} \right)^2 \quad (3.17)$$

Na equação acima, $\langle U^2 \rangle$ é o deslocamento médio quadrático de um átomo na direção normal do plano difratado.

3.1.5.5. Forma geral da intensidade de raios-X difratados por um pó cristalino

Utilizando todas as expressões mencionadas anteriormente, chega-se à seguinte forma para a intensidade difratada por raios-X de uma amostra cristalina em forma de pó (CULLITY, 1967):

$$I = |F|^2 m \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} \left(1 - \exp \left(-\frac{2\mu}{\sin \theta} \right) \right) \exp(-2M_T) \quad (3.18)$$

3.1.6. Microdeformações cristalinas (*strain*)

É bem estabelecido que nenhum material é livre de estresse residual, o qual sempre é produzido se regiões são deformadas, de maneira não homogênea, permanentemente. Especialmente em partes estruturais, uma grande variedade de estresse residual existe como consequência de tratamentos técnicos ou processos de fabricação. O estado de estresse é um parâmetro característico de um material e, junto com microestrutura e textura, define suas propriedades físicas e químicas (HAUK, 1986).

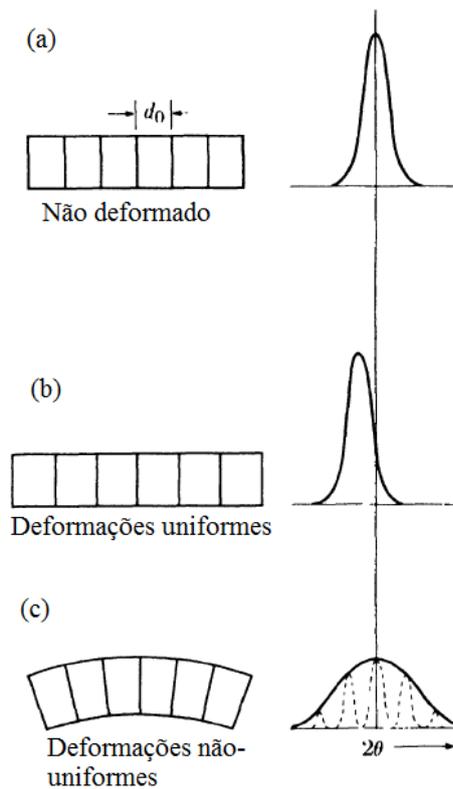


Figura 3.8 - Efeitos do *strain* sobre uma determinada reflexão cristalina (CULLITY, 1967).

Quando um policristal é plasticamente deformado, ficando achatado ou alongado em certa direção, a mudança de forma de qualquer grão é determinada não somente pelas forças aplicadas a peça como um todo, mas também pelo fato de que cada grão mantém contato em sua fronteira com todos os seus vizinhos. Devido à interação, um grão plasticamente deformado em um agregado sólido geralmente tem regiões de sua rede cristalina mantidas curvadas ou retorcidas ou ainda em um estado de tensão ou compressão uniforme. Esse material, então, é dito conter *estresse residual*. Esse termo enfatiza o fato de que o estresse permanece após todas as forças externas serem removidas. Estresses desse tipo são chamados de microestresse uma vez que variam de grão para grão, ou de uma parte do grão para outra parte, em uma escala microscópica (CULLITY, 1967).

O efeito das deformações (*strain*), uniforme ou não uniforme, na direção dos raios-X refletidos é ilustrado na Fig. 3.8. Uma porção de um grão não deformado aparece em Fig. 3.8 (a), sendo que conjunto de planos transversos possui distância interplanar constante d_0 . Se o grão sofre uma tensão uniforme em ângulos retos em relação aos planos refletivos, seu espaço

interplanar se torna maior que d_0 e a correspondente linha de difração se desloca para menores ângulos, Fig. 3.8 (b). Se o grão é curvado e as deformações são não-uniformes (na parte superior o espaço interplanar excede d_0 , na parte inferior é menor que d_0 , e no centro igual a d_0), Fig. 3.8 (c), isso resultará em várias linhas de difração estreitas, as quais são somadas resultando em uma curva de difração ampliada. A relação entre esta ampliação ($\delta 2\theta$) e as microdeformações ($\delta d/d$) é obtida através da diferenciação da Lei de Bragg. O resultado desse processo é, a menos de uma constante (-2):

$$\delta 2\theta = \frac{\delta d}{d} \tan\theta = \epsilon \tan\theta \quad (3.19)$$

Tendo medido o *strain*, o estresse pode ser determinado através da multiplicação desta grandeza por um valor apropriado, conhecido como módulo de Young E (CULLITY, 1967).

3.1.7. Modelo de Stephens para a microdeformação anisotrópica

Uma das aproximações mais simples para determinação do *strain* um material é considerar essa grandeza constante para todos os planos cristalinos. No entanto, em muitos casos isto não produz uma descrição adequada das variações sistemáticas do formato de linha das reflexões de um padrão de raios-X. Para contornar esse problema, Stephens (STEPHENS, 1999) desenvolveu um modelo de microdeformação anisotrópica (*anisotropic strain broadening*) usando um modelo semi-empírico (BLANCO et al., 2008). Tal modelo parte da expressão geral para o espaço interplanar para uma dada reflexão, dado por:

$$\frac{1}{d^2} = M_{hkl} = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + \alpha_4 kl + \alpha_5 hl + \alpha_6 hk \quad (3.20)$$

onde α_i são parâmetros métricos. Para o caso de uma rede cúbica, por exemplo,

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{a^2} \text{ e } \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0$$

Segundo o modelo de Stephens, os efeitos de *strain* são o resultado da distribuição dos parâmetros α_i ao longo do material, de modo que cada região individual tem seu próprio conjunto ($\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$), o qual difere dos valores médios de α_i . Assumindo que os parâmetros α_i têm uma distribuição Gaussiana caracterizada por uma matriz de covariância $C_{ij} =$

$\langle(\alpha_i - \langle\alpha_i\rangle)(\alpha_j - \langle\alpha_j\rangle)\rangle$, com $C_{ij} = \sigma^2(\alpha_i)$, a variância de α_i . M_{hkl} é linear em α_i , de modo que a variância de M_{hkl} é dada por:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \quad (3.21)$$

Individualmente, as derivadas parciais são:

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_1} = h^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_2} = k^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_3} = l^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_4} = kl, \frac{\partial M}{\partial \alpha_5} = hl \text{ e } \frac{\partial M}{\partial \alpha_6} = hk$$

A matriz de variância-covariância se torna, então:

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} = \begin{bmatrix} h^4 & h^2k^2 & h^2l^2 & h^2kl & h^3l & h^3k \\ h^2k^2 & k^4 & k^2l^2 & k^3l & hk^2l & hk^3 \\ h^2l^2 & k^2l^2 & l^4 & kl^3 & hl^3 & hkl^2 \\ h^2kl & k^3l & kl^3 & k^2l^2 & hkl^2 & hk^2l \\ h^3l & hk^2l & hl^3 & hkl^2 & h^2l^2 & h^2kl \\ h^3k & hk^3 & hkl^2 & hk^2l & h^2kl & h^2k^2 \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

De forma que a expressão (3.21) pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L, \text{ com } H+K+L=4 \quad (3.23)$$

Dessa forma, a contribuição anisotrópica para a largura total a meia altura (FWHM) (em radianos) de uma linha de difração é dada por:

$$\Gamma_A = \frac{\sqrt{[\sigma^2(M_{hkl})]}}{M_{hkl}} \tan\theta \quad (3.24)$$

O valor $\frac{\sqrt{\sigma^2(M_{hkl})}}{M_{hkl}}$ é definido como o *strain* anisotrópico $\frac{\delta d}{d}$, também representado como $S_s(hkl)$. De forma que:

$$S_s(hkl) = \frac{\delta d}{d} = \frac{\sqrt{\sigma^2(M_{hkl})}}{M_{hkl}} = \frac{\sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L}}{1/d^2} = d^2 \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \quad (3.25)$$

No GSAS (veja seção 3.2.2), a unidade de medidas da variação angular é o centígraus, o que faz com que a equação (3.32) tenha que ser convertida para radianos. Assim, para o GSAS, encontramos:

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \quad (3.26)$$

Para o caso triclinico:

$$\begin{aligned} \Gamma_S^2 = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2) \\ & + 2(S_{310}h^3k + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l + S_{013}kl^3) \\ & + 4(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Então existem 15 possíveis coeficientes S_{HKL} . Para simetrias de Laue que não a triclinica, a simetria impõe restrições sobre os valores de S_{HKL} permitidos. Assim, para o caso cúbico:

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2) \quad (3.28)$$

Já para a simetria hexagonal, temos:

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + k^2l^2) \quad (3.29)$$

(STEPHENS, 1999).

3.2. Método de Rietveld

Atualmente, o Método de Rietveld é amplamente utilizado em diferentes tipos de análise. Esta técnica foi desenvolvida na década de 1960 por H.M. Rietveld, o qual enfrentava dificuldades no estudo de alguns tipos de estruturas cristalinas devido à sobreposição de picos de reflexão obtidos do estudo dos padrões de difração de nêutrons (YOUNG, 1993).

O primeiro programa desenvolvido por Rietveld foi em 1967. No entanto, não levava em conta nada além de parâmetros atômicos. Uma aceitação ampla do método foi obtida no final da década de 1970, quando apareceram versões em Fortran. Foi nessa época que o método passou ser aplicado também para o refinamento de dados de difração de raios-X (YOUNG, 1993).

Deferentemente de outras abordagens, o método de Rietveld não busca medir intensidades integradas, mas sim, o padrão de difração inteiro. A medida da intensidade em cada passo de 2θ constitui um ponto e o conjunto inteiro de dados é comparado com aqueles calculados (HAMMOND, 2009). Isto inclui as modificações do perfil devido a efeitos experimentais tais como a forma do pico, absorção, correções de polarização, fator de Debye-Waller, geometria da amostra, *background*, etc. O perfil de intensidade calculada é comparado ao dado experimental e cada parâmetro do modelo é refinado para se obter o melhor ajuste (EGUAMI, 2003). Esses parâmetros são variados através do método de mínimos quadrados até que o padrão calculado se ajuste ao padrão observado. A quantidade R a ser minimizada é dada por:

$$R_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.30)$$

onde $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo e y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo. A soma se realiza sobre todos os pontos i (YOUNG, 1993).

Um padrão de difração de um pó cristalino pode ser pensado como uma coleção de perfis individuais de reflexão, cada um dos quais com um peso, uma posição de pico, uma largura, caudas que decaem gradualmente com a distância de uma posição de pico, e uma área integrada que é proporcional a intensidade de Bragg, I_K , onde K se refere aos índices de Miller, h , k e l .

A expressão para y_{ci} é dada por:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 H(\Delta T) P_K A + y_{bi} \quad (3.31)$$

onde s é um fator de escala, K representa os índices de Miller para uma dada reflexão, L_K contém o fator de polarização de Lorentz e o fator de multiplicidade, $H(\Delta T)$ é a função do perfil de reflexão (veja seção 3.2.2), P_K é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade do *background* para o i -ésimo passo (YOUNG, 1993).

Algumas condições teóricas e experimentais necessitam ser observadas para se obter bons resultados no uso do Refinamento Rietveld. Primeiro, as informações estruturais de “entrada” (dimensões da célula unitária, posições atômicas, ocupação de sítios atômicos, etc.) precisam ser próximas àquelas que serão determinadas pelo refinamento. Em termos experimentais, é importante assegurar um alinhamento acurado do difratômetro, posicionamento correto da amostra, escolha correta da fenda Soller (a qual limita a divergência lateral do feixe no difratômetro), eliminação dos efeitos de orientação preferencial, etc (HAMMOND, 2009).

3.2.2. GSAS (General Structure Analysis System)

Os programas mais conhecidos que executam o Refinamento Rietveld são o DBWS, Fullproff e o GSAS. Neste trabalho utilizamos o GSAS (*General Structure Analysis System*).

Existem atualmente sete funções de *background* disponíveis no GSAS para o ajuste de dados de DRX. A utilizada neste trabalho foi a função polinomial de primeiro tipo de Chebyshev. Uma conversão é aplicada para fazer o polinômio de Chebyshev ortogonal:

$$B_c = \frac{2(T-T_{min})}{T_{max}-T_{min}} \quad (3.32)$$

onde T_{min} e T_{max} são as amplitudes de dados usadas no cálculo. A intensidade de *background* é calculada da seguinte forma:

$$y_{bi} = \sum_{j=1}^N B_j T_{j-1} \quad (3.33)$$

onde T_{j-1} são os coeficientes do polinômio de Chebyshev. Os coeficientes B_j são determinados pelo método de mínimos quadrados durante o refinamento.

Atualmente existem cinco funções de perfil no GSAS para situações de comprimento de onda constante. Para este estudo, foi usado a função 4. Esta função é formada pela convolução de uma pseudo-Voigt com o resultado da consideração da intersecção do cone de difração de Debye Scherrer. Este cone está no ângulo de espalhamento de 2θ e uma fenda finita posicionada abaixo de 2θ por τ .

Uma pseudo-Voigt é uma combinação linear de uma Lorentziana e uma Gaussiana, assim:

$$P(\Delta T) = \eta L(\Delta T - t) + (1 - \eta)G(\Delta T - t) \quad (3.34)$$

onde:

$$G(\Delta T - t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(\Delta T - t)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.35)$$

$$L(\Delta T - t) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{\left[\left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 + (\Delta T - t)^2 \right]}$$

A função de interceptação da fenda é:

$$D(\tau) = \frac{L^2 \sin 2\theta}{4 \cdot A \cdot S \cdot h(\tau) \cdot \cos(2\theta - \tau)} W(\tau) \quad (3.36)$$

onde L é o raio do difratrômetro, A e S são as alturas da amostra e do detector. As funções $h(\tau)$ e $W(\tau)$ são:

$$h(\tau) = L \sqrt{\frac{\cos^2(2\theta - \tau)}{\cos^2 2\theta - 1}} \quad (3.37)$$

$$W(\tau) = A + S - h(\tau) \quad \text{para} \quad \tau_{infl} \leq \tau \leq \tau_{min} \quad (3.38)$$

$$W(\tau) = 2\min(A, S) \quad \text{para} \quad 0 \leq \tau \leq \tau_{infl} \quad (3.39)$$

e $W(\tau) = 0$ para qualquer outra situação. O ponto de inflexão é onde a fenda inteira vê a amostra e é dado por:

$$\tau_{infl} = 2\theta - \cos^{-1} \left[\cos 2\theta \sqrt{\left(\frac{A-S}{L} \right)^2 + 1} \right] \quad (3.40)$$

O ponto de primeiro contato entre a fenda e o cone é:

$$\tau_{min} = 2\theta - \cos^{-1} \left[\cos 2\theta \sqrt{\left(\frac{A+S}{L} \right)^2 + 1} \right] \quad (3.41)$$

A convolução entre estas funções e a pseudo-Voigt, $P(\Delta T)$, é:

$$H(\Delta T) = \int P(\Delta T - \tau) D(\tau) d\tau = \frac{L^2 \sin 2\theta}{4 \cdot A \cdot S} \int \frac{W(\tau) P(\Delta T - \tau)}{h(\tau) \cos(2\theta - \tau)} d\tau \quad (3.42)$$

O intervalo de integração é de $0 \leq \tau \leq \tau_{min}$.

Para a função 4, a variação Gaussiana do pico, σ^2 , obedece:

$$\sigma^2 = (U + \sigma_s^2 d^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (3.43)$$

onde U , V e W são os coeficientes descritos por Cagliotti, Pauletti e Ricci em 1958 e P é o coeficiente para a ampliação Gaussiana. A variação Lorentziana é dada por:

$$\Gamma = \frac{X+X_e \cos\phi}{\cos\theta} + (\gamma_s d^2) \tan\theta \quad (3.44)$$

O primeiro termo da expressão (3.44) é o termo Lorentziano de Scherrer, o qual inclui o coeficiente de anisotropia X_e . Dessa forma, o tamanho das partículas pode ser obtido por:

$$p = \frac{K\lambda}{X} \quad (3.45)$$

Como o GSAS adota a unidade de centígraus, após a conversão para radianos, a expressão acima se torna:

$$p = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad (3.46)$$

Os termos que acompanham a função tangente descrevem as microdeformações (*strain*) e também incluem termos de anisotropia.

As duas contribuições para a ampliação Gaussiana e Lorentziana, σ_s^2 e γ_s são encontradas da mistura dos coeficientes, η e Γ_s^2 , da seguinte forma:

$$\gamma_s = \eta \Gamma_s \quad (3.47)$$

e

$$\sigma_s = (1 - \eta) \Gamma_s \quad (3.48)$$

onde:

$$\Gamma_s^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L, H+K+L=4. \quad (3.49)$$

No GSAS, U , V , W , P , X , X_e , T_s , S_s , X_s , S/L , H/L , η , e S_{HKL} são chamados de GU , GV , GW , GP , LX , $ptec$, $trns$, $shft$, $sfec$, S/L , H/L , eta , $S400$, respectivamente.

O fator de temperatura é expresso no GSAS como U_{iso} , onde a correção térmica para o fator de estrutura é:

$$T' = e - (8\pi^2 U_{iso} \sin^2\theta / \lambda^2) \quad (3.50)$$

(LARSON, VON DREELE, 2004).

3.3. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman permite obter informações sobre estrutura química e física de materiais, identificar substâncias através de padrões espectrais característicos, caracterizar quantitativamente ou semi-quantitativamente uma substância em uma amostra (SMITH; DENT, 2005), etc.

Historicamente, a descoberta do espalhamento Raman se deu devido aos trabalhos de Krishna e Raman em 1928 (MCREERY, 2000). O indiano Chandrasekhara Venkata Raman foi um dos pioneiros no estudo da relação entre luz espalhada e vibrações moleculares. Através de um amplo trabalho, Raman conseguiu descobrir o que ficou conhecido como espalhamento inelástico da luz, o qual lhe rendeu o prêmio Nobel física de 1930 (RUF, 1998).

De acordo com a teoria, na interação da luz com a matéria, os fótons podem ser absorvidos, espalhados ou podem não interagir com o material, passando através deste. Quando um feixe de luz monocromática de energia $h\nu_0$ atinge um gás, um sólido ou um líquido ocorre uma distorção (polarização) da nuvem eletrônica ao redor do núcleo, dando como resultado um estado de vida curto, chamado de *estado virtual*. Essa transferência de energia pode ser detectada da radiação espalhada pela amostra pela diferença de energia entre fótons incidentes e espalhados (SMITH; DENT, 2005).

As mudanças de energia detectadas em espectroscopias vibracionais são aquelas requeridas para causar movimento nuclear. Se somente a nuvem eletrônica é distorcida, os fótons espalhados terão pequenas diferenças de energia, uma vez que os elétrons são relativamente leves. Este é um tipo de processo elástico, o qual é chamado de *espalhamento Rayleigh*. Se, no entanto, ocorre a indução de movimento nuclear, certa quantidade de energia irá ser transferida do fóton incidente para o núcleo ou do núcleo para o fóton incidente. Nestes casos, o processo é inelástico e a energia do fóton espalhado é diferente daquela do fóton incidente por uma unidade vibracional. Este é o chamado *espalhamento Raman*. Trata-se de um processo extremamente fraco, acontecendo com um a cada 10^6 - 10^8 fótons que atingem a amostra (SMITH; DENT, 2005).

3.3.1. Descrição clássica

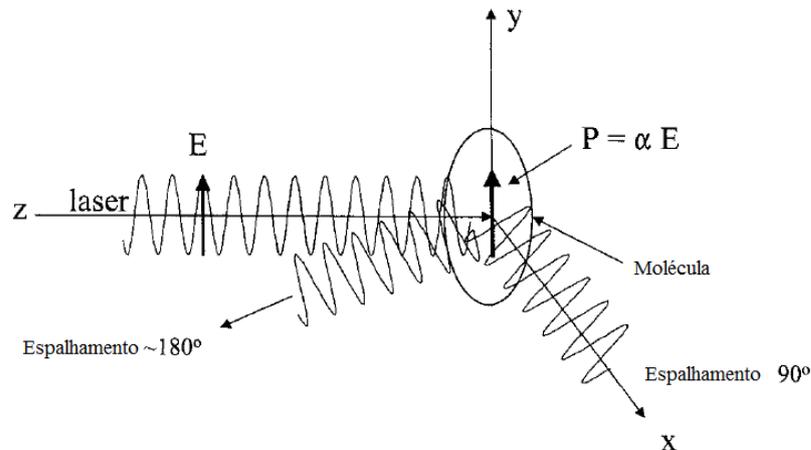


Figura 3.9 - Polarização (P) induzida na nuvem eletrônica de uma molécula por um campo elétrico incidente (MCREERY, 2000).

Esta descrição é baseada na polarização induzida em uma molécula devido ao campo elétrico oscilante de uma radiação incidente. Este dipolo induzido irá irradiar luz com energia igual ou diferente daquela incidente (ver Fig. 3.9). A polarização induzida é dada por:

$$P = \alpha E \quad (3.51)$$

onde α é a polarizabilidade (MCREERY, 2000).

Os componentes da polarizabilidade podem ser descritos em termos de um tensor, então:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.52)$$

onde o primeiro índice se refere a direção de polarizabilidade da molécula e o segundo se refere a polarizabilidade da luz incidente (SMITH; DENT, 2005).

Considerando que o campo elétrico incidente seja dado por:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.53)$$

As vibrações moleculares são geralmente compostas de modos normais, Q_j , sendo que existem $3N-6$ modos em uma molécula com N átomos:

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t) \quad (3.54)$$

onde ν_j é a frequência harmônica característica do j -ésimo modo. Dessa forma, pode-se escrever a polarizabilidade como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_j}\right) Q_j + \dots \quad (3.55)$$

Usando as equações anteriores e lembrando que $\cos a \cos b = [\cos(a + b) + \cos(a - b)]/2$, podemos escrever:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_j}\right) \frac{\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_j)t)}{2} + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_j}\right) \frac{\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_j)t)}{2} \quad (3.56)$$

Observe que na Eq. (3.56), os termos de ordem mais elevada da polarizabilidade foram ignorados.

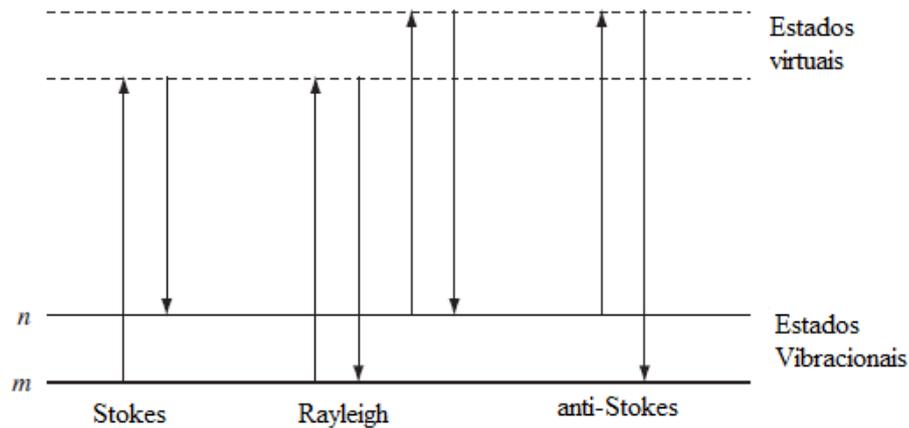


Figura 3.10 - Representação energética dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes (RUFF, 1998).

A Eq. (3.56) mostra que a luz será espalhada em três diferentes frequências. O primeiro termo representa o espalhamento Rayleigh, o segundo o espalhamento Raman anti-Stokes e o terceiro é o espalhamento Raman Stokes. A Fig. 3.10 esquematiza esses espalhamentos (MCREERY, 2000). A intensidade do espalhamento Raman é definida pela equação:

$$I_R = KI\alpha^2\omega \quad (3.57)$$

onde K é uma grandeza composta de algumas constantes fundamentais, tais como a velocidade da luz. I é a intensidade da potência do laser, ω é a frequência da radiação incidente, e α é a polarizabilidade dos elétrons na molécula (LONG, 2005).

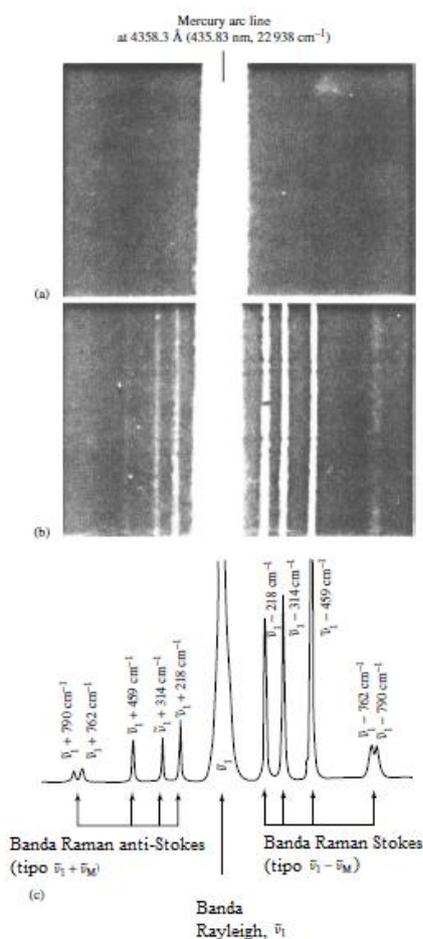


Figura 3.11 - (a) Espectro de arco de mercúrio na região de 4358,3Å (43583nm, $\tilde{\nu}_1 = 22938 \text{ cm}^{-1}$). (b) Espectros Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por radiação de arco de mercúrio, $\tilde{\nu}_1 = 22938 \text{ cm}^{-1}$. (c) Espectros Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser de íons de argônio, $\tilde{\nu}_1 = 2048 \text{ cm}^{-1}$ (4879,9Å, 487,99nm) e gravado diretamente (LONG, 2002).

A Fig. 3.11 mostra espectros fotografados e publicados originalmente por Raman e Krishina. Em Fig. 3.11(a) é mostrado um espectro proveniente essencialmente de radiação monocromática (arco de mercúrio). Em Fig. 3.11(b) é mostrado um espectro

fotograficamente gravado da radiação após ser espalhada por tetracloreto de carbono líquido. O espectro possui uma forte banda em $\tilde{\nu}_1 = 22938 \text{ cm}^{-1}$ devido ao espalhamento Rayleigh da radiação incidente. As outras linhas estão associadas com os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. Na Fig. 3.11(c) é mostrado um espectro do mesmo material (apresentado de forma mais atual), obtido através do uso de um laser de íon de argônio.

3.3.2. Regras de seleção básicas

Essas regras vêm do fato de que no espalhamento Raman ocorre a mudança de polarizabilidade da molécula.

A energia de uma molécula se manifesta de forma translacional, vibracional e rotacional. Quando uma molécula tem um número de elementos de simetria em sua estrutura, mais regras de seleção são aplicadas.

Qualquer molécula pode ser classificada por seus elementos de simetria (isto é, eixos e planos). Com isso é possível enquadrá-la em um grupo pontual, o qual possui esses mesmos elementos. Isto pode, então, ser usado para prever quais bandas serão ativas via Raman, ou também via infravermelho. Tendo identificado uma molécula como pertencente a um grupo espacial, a teoria de grupos pode ser usada para prever quais serão as bandas ativas via Raman. No entanto, somente através de cálculos pode-se dizer o quão intensas essas bandas serão.

3.3.3. Modos de Rede

Materiais sólidos, como por exemplo, o cloreto de sódio (NaCl) e o silício (Si), exibem espectro vibracional mas não possuem moléculas definidas, nas quais os átomos são unidos por ligações covalentes. Neste caso, quando a radiação interage com o material isto induz vibrações através de toda a rede. Um tipo de vibração se forma ao longo da direção de propagação da radiação (modos L ou longitudinais) e a outra se forma com um ângulo reto (modos T ou transversos). Esses modos se formam através de todo o cristal e cada um

consiste de um grande número de vibrações de energias similares, as quais ocupam uma banda de energia no material. A largura desta banda varia dependendo do material. Através do estudo destas bandas, a espectroscopia Raman pode ser usada para investigar as propriedades dos elementos. Essas bandas são chamadas modos de rede.

No cloreto de sódio, por exemplo, existem dois tipos de modos de rede. Em um tipo, o deslocamento é tal que os íons cloreto e os íons sódio se movem juntos e o outro é de tal forma que eles se movem de maneira contrária, causando a separação das cargas. O primeiro tipo de modo de rede possui menor energia, com frequências caindo normalmente no intervalo de energia acústico. Modos deste tipo são chamados de modos acústicos (LA e TA). Os modos de maior energia são chamados de modos óticos (LO e TO) (DENT, 2005).

3.3.4. Espalhamento Raman em CoFe_2O_4 e ZnO

De acordo com a teoria de grupos, a ferrita de cobalto, com grupo espacial $Fd3m$, possui a seguinte distribuição ótica de fônons: $5T_{1u}+A_{1g}+E_g+3T_{2g}$. No entanto, somente os modos ($A_{1g}+E_g+3T_{2g}$) são ativos via Raman (VARSHNEY et al., 2011).

Os tensores de polarizabilidade da simetria cúbica são dados por:

$$A_{1g} : a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$E_g : b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, b\sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{2g} : c \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, c \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, c \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(SHEBANOVA, 2003).

A Fig. 3.11 mostra as vibrações da rede cristalina da ferrita de cobalto e quais modos Raman são associados a esses movimentos. A mesma figura também mostra um espectro

típico espectro desse material. Observe que existem modos em, aproximadamente, 333cm^{-1} , 380cm^{-1} , 409cm^{-1} , 438cm^{-1} , 540cm^{-1} e 587cm^{-1} .

Os tensores Raman para cada um dos modos do ZnO são dados por:

$$E_2^{(1)} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, E_2^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}, E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} e$$

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

(SHINDE et al., 2010).

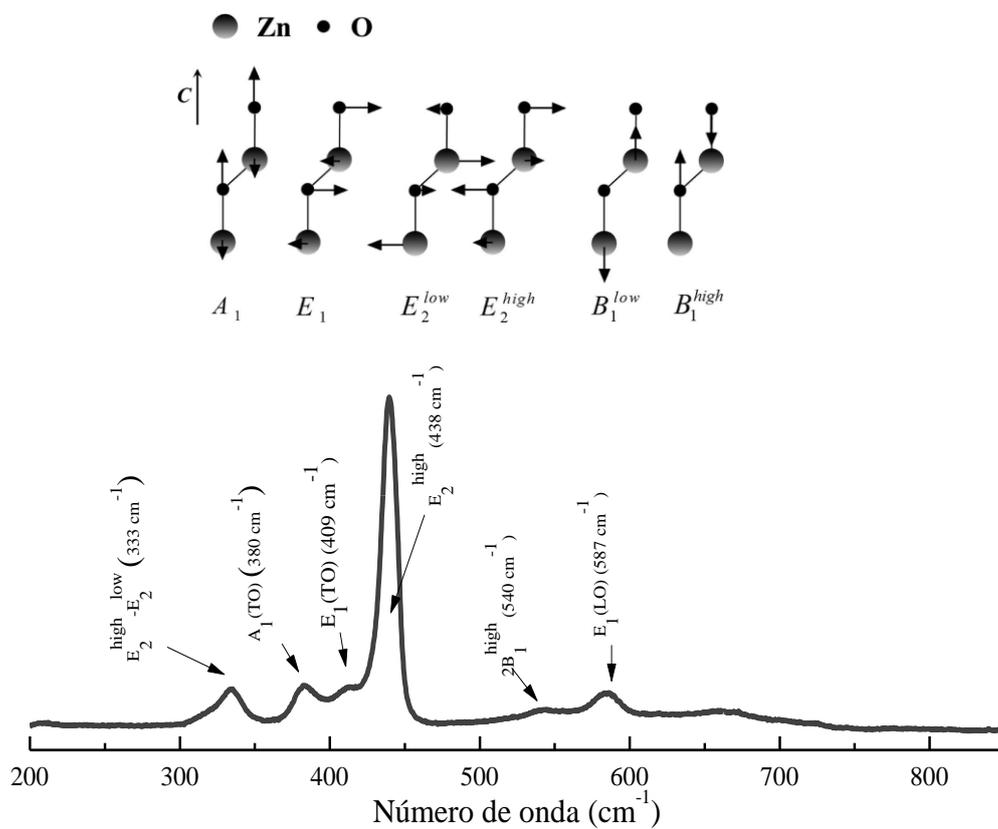


Figura 3.13 - Modos Raman do ZnO (LIN, 2011) e espectro Raman típico para o óxido de zinco nanoparticulado.

3.3.5. Modelo de confinamento de fônons (*Phonon Confinement Model - PCM*)

No modelo proposto por RICHTER (RICHTER et al., 1981), onde se considera que a função de onda de um fônon está parcialmente confinado no volume de um cristalito pode-se escrever a função de onda para um fônon com vetor de onda \vec{q}_0 em um cristal infinito como sendo:

$$\Phi(\vec{q}, \vec{r}) = u(\vec{q}, \vec{r}) \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) \quad (3.59)$$

onde $u(\vec{q}, \vec{r})$ tem a periodicidade da rede. Assim:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, \vec{L}) \Phi(\vec{q}, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (3.60)$$

Neste caso, $W(\vec{r}, \vec{L})$ é a fração de ponderação do fônon. RICHTER et al. escolheu $W(\vec{r}, \vec{L})$ como uma função gaussiana, $\exp(-\frac{2r^2}{L})$, com amplitude de fônon de $\frac{1}{e}$ na fronteira do microcristal.

Para calcular o efeito no espectro Raman, expande-se Ψ' em séries de Fourier:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int C(\vec{q}_0, \vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (3.61)$$

com coeficientes de Fourier $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ dados por:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (3.62)$$

A função de onda do fônon do micro cristal é a superposição das autofunções com vetores \vec{q} centrados em \vec{q}_0 . Para um cristal esférico, podemos escrever:

$$|C(0, q)|^2 \cong \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (3.63)$$

onde foi negligenciado o fator de escala. Assumido que $q_0=0$, o qual é apropriado para um espalhamento de fônon.

O espectro Raman de primeira ordem $I(\omega)$ será:

$$I(\omega) \cong \int \frac{|C(0, q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma^2/2)} d^3q \quad (3.64)$$

onde $\omega(q)$ é a curva de dispersão do fônon e Γ_0 é a largura natural de linha. Para simplificar os cálculos,

foi usada uma zona de Brillouin esférica e considerado uma curva de dispersão de fônons isotrópica (CAMPBELL & FAUCHET, 1986).

3.4. Espectroscopia Mössbauer

Espectroscopia Mössbauer é uma técnica versátil e útil em muitas áreas da ciência, tais como Física, Química, Biologia e Metalurgia. Dentre suas vantagens está o fato de fornecer informações muito precisas a respeito de propriedades químicas, estruturais e magnéticas de um material (VERMA, 2007).

3.4.1. Pequeno histórico e origem do Efeito Mössbauer

No final da década de 1950, enquanto trabalhava em sua tese de doutorado, Rudolf L. Mössbauer descobriu o fenômeno da *absorção nuclear de raios- γ ressonante e sem recuo*, ou, como ficou conhecido posteriormente, *efeito Mössbauer* (GUTLICH, 2010). Esta descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física de 1961.

Devido ao fato de a energia de um núcleo atômico ser quantizada, em uma transição do núcleo de um estado excitado para o estado fundamental, um quantum γ é emitido com energia $E = \hbar\omega$. O valor mais provável dessa energia para um núcleo livre e infinitamente pesado é a diferença entre as energias dos estados fundamental e excitado: $E_0 = E_e - E_f$. (OVCHINNIKOV, 2002).

Um núcleo atômico absorverá raios- γ se a energia dessa radiação for exatamente aquela necessária para o átomo atingir estados excitados. Um aspecto importante dessa absorção é que ela não ocorrerá se a energia da radiação incidente for diferente daquela de ressonância por uma parte em 10^{12} .

Quando um núcleo emite um raio- γ , este recua para conservar seu momento linear. Como resultado desse movimento, a energia da radiação emitida é diminuída pelo efeito Doppler, de modo a tornar impossível sua absorção por um núcleo de mesma espécie. Mössbauer mostrou que se um núcleo em estado excitado está livre, a energia de recuo e o

momento linear serão absorvidos pelo próprio núcleo. Porém, em um sólido, onde os átomos estão ligados a uma rede cristalina, o momento linear e a energia serão transferidos para as vibrações da rede (fônons) (VERMA, 2007). Mössbauer percebeu que se núcleos radioativos estivessem rigidamente presos em uma rede cristalina, o recuo poderia ser efetivamente eliminado e a absorção ressonante poderia ser prontamente observada.

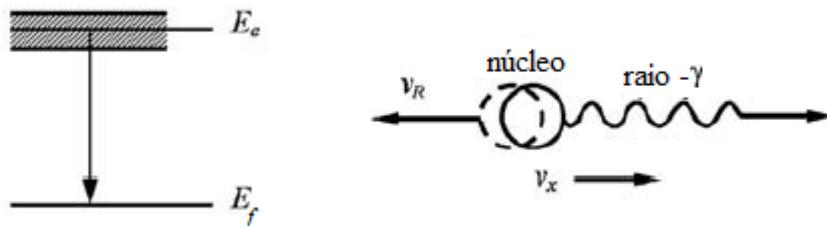


Figura 3.14 - Recuo de um núcleo após a emissão de um raio- γ (CHEN; YANG, 2007)

Suponha que um núcleo livre, de massa M e velocidade v , está em um estado excitado E_e . Suponha também que este emite um raio- γ na direção x e retorna ao seu estado fundamental de energia E_f (veja Fig. 3.14). Se E_γ é a energia do raio- γ emitido, v_x é a componente x da velocidade inicial e v_R é a velocidade de recuo, usando a conservação de energia e momento linear, encontra-se (CHEN; YANG, 2007):

$$\begin{aligned} Mv_x &= \frac{E_\gamma}{c} + M(v_x - v_R) \\ E_e + \frac{1}{2}Mv_x^2 &= E_f + E_\gamma + \frac{1}{2}M(v_x + v_R)^2 \end{aligned} \quad (3.65)$$

Nesse caso, a energia de recuo pode ser calculada como sendo:

$$E_R = \frac{1}{2}Mv_R^2 = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (3.66)$$

Em uma rede cristalina, um átomo é mantido em sua posição de equilíbrio por fortes ligações químicas. Nesse caso, quando um raio- γ é emitido por um núcleo, este não recuará sozinho, mas todo o cristal recua junto (um total de aproximadamente 10^{18} átomos). Neste caso, a massa M na Eq. (3.66) é aquela de todo o cristal. Isto reduz a energia de recuo a quantidades negligenciáveis ($\sim 10^{-20}$ eV) (CHEN; YANG, 2007).

No primeiro experimento realizado por Mössbauer onde se observou a absorção ressonante de raios- γ sem recuo, a fonte de radiação foi um cristal contendo ^{191}Os e o absorvedor foi um cristal de irídio, ambos a uma temperatura de 88K . Um absorvedor de platina (Pt) comparador da mesma espessura foi usado para medir a radiação de fundo. Devido ao fato de se tratar de uma absorção sem recuo, a velocidade Doppler somente precisou ser da ordem de vários centímetros por segundo. O resultado de tal experimento é mostrado na Fig. 3.15, onde o eixo horizontal representa a variação de energia dos raios- γ (ou a velocidade da fonte v). Quando a fonte está se movendo para o absorvedor, $v > 0$, e quando esta se afastando, $v < 0$. O eixo vertical representa a mudança relativa nas intensidades dos raios- γ , $(I_{\text{Ir}} - I_{\text{Pt}})/I_{\text{Pt}}$, onde I_{Ir} e I_{Pt} são as intensidades de raios- γ transmitidos através dos absorvedores de Ir e Pt, respectivamente (CHEN; YANG, 2007).

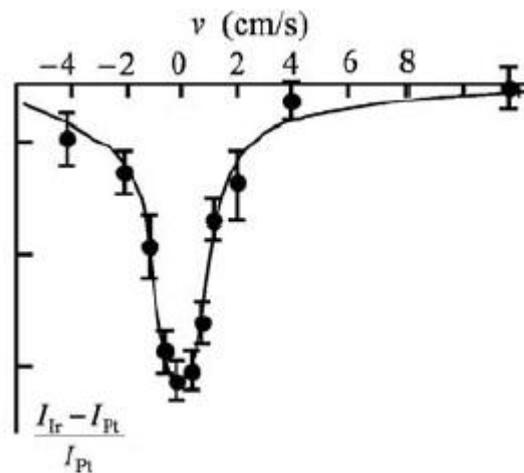


Figura 3.15 - Curva de absorção ressonante de raios- γ de 129keV por ^{191}Ir (CHEN; YANG, 2007).

3.4.2. Interações hiperfinas

Para um átomo livre, as interações entre o núcleo e o campo eletromagnético produzido pelos elétrons desse átomo são chamadas de interações hiperfinas. Em um sólido, é necessário também incluir o campo eletromagnético produzido pelos átomos e íons vizinhos.

No efeito Mössbauer existem, principalmente, os seguintes tipos de interações hiperfinas:

1. *Interações monopolares elétricas*, as quais causam desvio isomérico, um desvio do espectro de ressonância inteiro.
2. *Interações quadrupolares elétricas*, as quais causam divisões das linhas espectrais.
3. *Interações dipolares magnéticas*, as quais causam divisões Zeeman das linhas espectrais.

3.4.2.1. Interações Monopulares Elétricas

Considere que o núcleo tenha certo volume e certa distribuição de cargas e que o núcleo esteja na origem do sistema de coordenadas. Em \vec{r} , $\bar{\rho}_n(\vec{r})$ será a densidade nuclear de cargas e $V(\vec{r})$ será o potencial elétrico devido as cargas exteriores ao núcleo. Sua energia de interação Colombiana será então:

$$E_e = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (3.67)$$

onde a integral é sobre todo o volume do núcleo. Uma vez que o diâmetro nuclear é pequeno comparado à distância das cargas elétricas exteriores, pode-se aproximar o potencial por uma expansão de Taylor próximo à origem:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.68)$$

Substituindo a Eq. (3.68) dentro da Eq.(3.67),

$$E_e = V(0) \int \rho_n(\vec{r}) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho_n(\vec{r}) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(\vec{r}) x_i x_j d\tau + \dots \quad (3.69)$$

Nesta expressão, o primeiro termo é a interação da energia com o potencial do núcleo se tratado como uma carga pontual. O segundo termo é nulo, pois o núcleo não possui momento de dipolo elétrico. O terceiro termo, denotado por E_3 , pode ser escrito como:

$$E_3 = \frac{1}{2} [\sum_{i=1}^3 V_{ii}] \int \frac{1}{3} r'^2 \rho_n(\vec{r}') d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (3.70)$$

onde

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau \quad (3.71)$$

é conhecido como o tensor do momento de quadrupolo nuclear, e

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (3.72)$$

é o tensor do gradiente do campo elétrico calculado no núcleo.

Na Eq. (3.70), a primeira contribuição é a energia do monopolo de interação, a qual é devido ao volume finito do núcleo. A segunda contribuição é a energia de interação do momento de quadrupolo de algum dos estados nucleares.

3.4.2.2. Desvio isomérico (*Isomer shift - If*)

O primeiro termo da Eq. (3.70) pode ser escrito como:

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (3.73)$$

onde

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2 \rho_n(\vec{r}') d\tau}{\int \rho_n(\vec{r}') d\tau} = \frac{\int r^2 \rho_n(\vec{r}') d\tau}{ze} \quad (3.74)$$

é o raio médio da distribuição de carga nuclear.

Da Eq. (3.73), verifica-se que, devido ao volume finito do núcleo, a energia irá mudar por uma quantidade δE com respeito ao núcleo com carga pontual. Porém, o raio nuclear em

um estado excitado pode ser diferente daquele do estado fundamental e a correspondente mudança de energia δE^f e δE^e também pode ser diferente.

O desvio isomérico é calculado através da diferença entre as energias de um raio- γ emitido por uma fonte e aquele absorvido por um absorvedor:

$$\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi}{3} zS'(z)e^2(|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2)(\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle)$$

$$\delta = \frac{4\pi}{5} zS'(z)eR^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right) \Delta\rho(0) = \alpha\Delta\rho(0) \quad (3.75)$$

onde $\Delta R = R_e - R_f$ é a diferença entre os raios nucleares no estado excitado e fundamental e $\Delta\rho(0) = e(|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2)$. $S'(z)$ é chamado de fator relativístico e é introduzido devido aos efeitos relativísticos em elementos pesados. Pode-se concluir que δ é diretamente proporcional a $\Delta\rho(0)$, com uma constante de proporcionalidade α (conhecida como constante de calibração). A Fig. 3.16 mostra o desvio dos níveis de energia nucleares devido à interação de monopolo elétrico em (a) e um espectro Mössbauer típico onde ocorre desvio isomérico em (b).

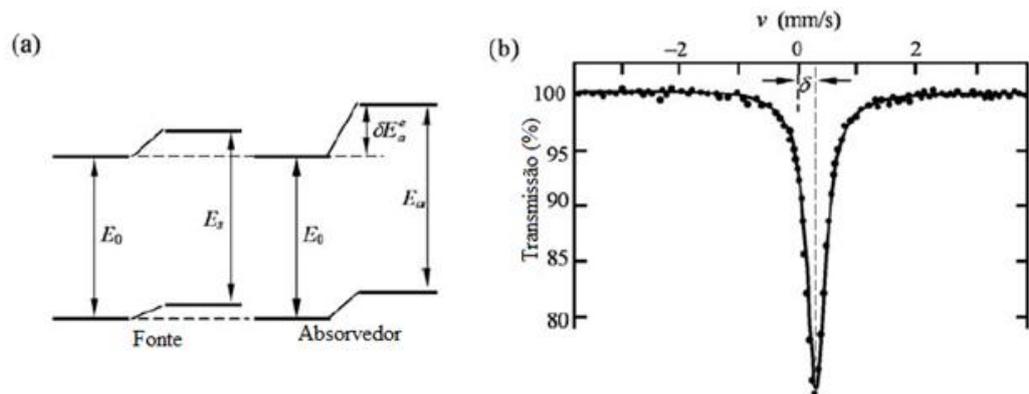


Figura 3.16 - (a) Desvio dos níveis de energia nucleares devido a interação de monopolo elétrico. (b) Espectro Mössbauer típico na presença de um desvio isômero (VERMA, 2007).

3.4.2.3. Interação quadrupolar elétrica (*Quadrupole splitting - Q_s*)

No caso de um núcleo axialmente simétrico, pode-se escolher seu eixo simétrico (isto é, eixo de quantização) como o eixo principal z' do tensor nuclear de momento quadrupolar ($Q_{ij} = \int (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau'$). Neste sistema de coordenadas, somente os elementos da diagonal, Q_{11} , Q_{22} e Q_{33} são não nulos. Também pode-se escrever que $Q_{11}=Q_{22}$ devido ao eixo de simetria e $Q_{11}+Q_{22}+Q_{33}=0$, uma vez que o tensor possui traço nulo. Portanto, somente uma quantidade independente Q é necessária para descrever o momento de quadrupolo nuclear para esse caso:

$$eQ = Q_{33} \quad (3.76)$$

ou

$$Q = \int (3z'^2 - r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau' \quad (3.77)$$

Se o núcleo tem um formato esferoide prolato (maior ao longo do eixo z' , e menor ao longo dos eixos x' ou y') então $Q>0$. Caso tenha a forma oblata, então $Q<0$. Quando o *spin* nuclear é $I=0$ ou $I=1/2$, o núcleo tem simetria esférica, $Q=0$. Somente quando $I>1/2$ haverá interação quadrupolar.

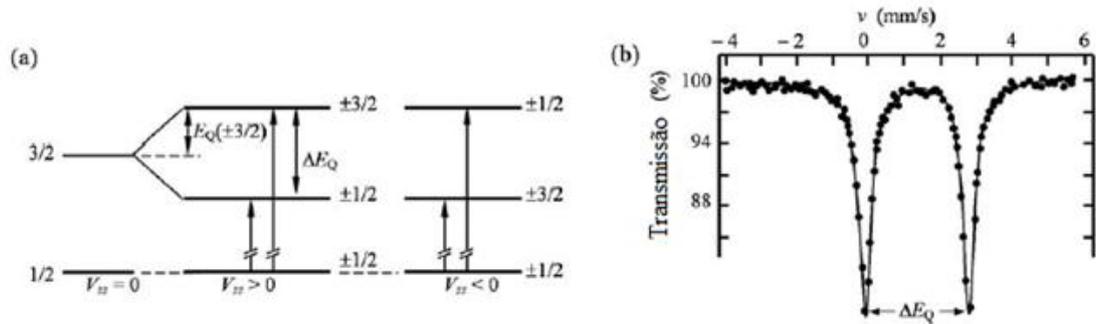


Figura 3.17 - (a) Divisão da interação quadrupolar elétrica para os níveis de energia do ^{57}Fe . (b) Espectro Mössbauer mostrando uma divisão quadrupolar.

Para estudar as interações quadrupolares em um sólido, o eixo principal do sistema deve ser escolhido de forma que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$.

A Hamiltoniana para a interação quadrupolar possui autovalores dados por:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (3.78)$$

onde $m = I, I-1, \dots, -|I|$ e $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

O nível de energia com $14,4\text{keV}$ do ^{57}Fe tem *spin* nuclear de $I=3/2$, o qual se divide em dois subníveis ($m=\pm 3/2$ e $m=\pm 1/2$) devido a interação de quadrupolo. A diferença energética entre esses subníveis pode ser calculada como:

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (3.79)$$

A Fig. 3.16 mostra a divisão do estado excitado do ^{57}Fe em dois subníveis (divisão quadrupolar), resultando naquilo que é conhecido como dubleto.

3.4.2.4. Interações Magnéticas Dipolares

As interações entre o momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}$ e o campo magnético no núcleo \vec{B} , produzido pelos elétrons exteriores ou íons, são chamadas de interações magnéticas hiperfinas. Estas interações aumentam a degenerescência dos níveis de energia nucleares, de *spin* I , dividindo-a em $(2I+1)$ subníveis.

3.4.2.5. Divisão magnética

A Hamiltoniana da interação entre o momento de dipolo magnético e o campo magnético \vec{B} é:

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (3.80)$$

e o correspondente nível de energia é:

$$E_M = -gmB\mu_N \quad (3.81)$$

onde g é o fator nuclear- g , $m=I, I-1, \dots, -I$, e μ_N é a magnetização nuclear.

O primeiro estado excitado com *spin* $\frac{3}{2}$ se divide em quatro subníveis igualmente separados por $g_e B \mu_N$, enquanto o estado fundamental com *spin* $\frac{1}{2}$ se divide em dois subníveis. O fator g_f do estado excitado é diferente de g_e do estado excitado. Portanto, a separação entre

os subníveis no estado fundamental é diferente daquela do estado excitado. Uma vez que a transição- γ no ^{57}Fe é do tipo dipolo magnético, isto pode tomar parte desde que a regra de seleção $\Delta m = \pm 1$ ou $\Delta m = 0$ seja obedecida. Então as seis transições permitidas dão seis linhas de absorção. A transição com $\Delta m = \pm 2$ é proibida.

A posição de cada linha em um sexteto característico pode ser facilmente calculada de acordo com a Eq. (3.81). Como pode ser visto através da equação $\delta = a(\rho(0) - c)$, as separações sucessivas entre linhas adjacentes para o ^{57}Fe é $x = (g_f - |g_e|)/|g_e| \approx \frac{3}{4}$, $g_f = 0,1808$ e $g_e = -0,1031$. A Fig. 3.17 mostra a divisão magnética dos níveis de energia do ^{57}Fe em (a) e um espectro Mössbauer do FeF_3 a $4,2\text{ K}$ onde ocorre um sexteto devido à divisão magnética (b).

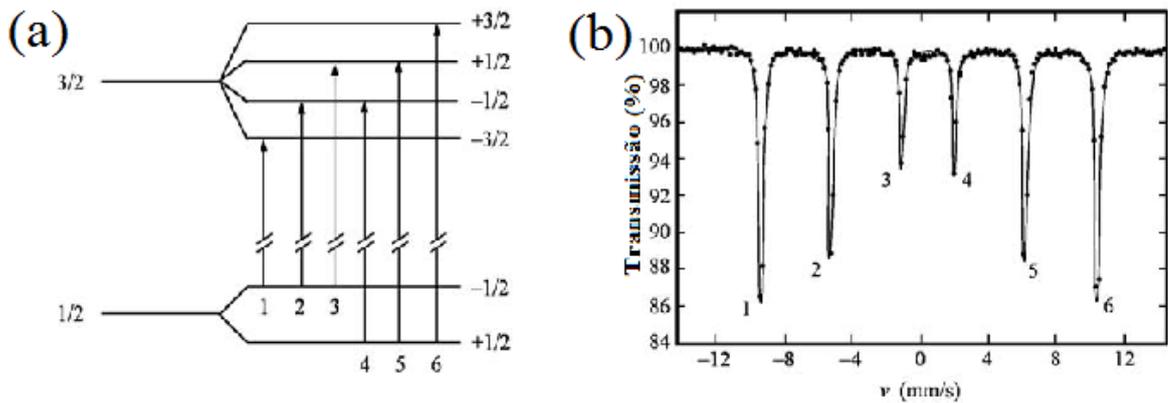


Figura 3.18 - (a) Divisão magnética dos níveis de energia do ^{57}Fe . (b) Um espectro Mössbauer do FeF_3 a $4,2\text{ K}$ mostrando um sexteto devido à divisão magnética.

3.4.2.6. Campo magnético efetivo

Um jeito conveniente de descrever a interação magnética hiperfina é usando o campo magnético efetivo, o qual é a soma do campo magnético local \vec{B}_{loc} no núcleo Mössbauer, devido à rede, e o campo magnético hiperfino \vec{B}_{hf} devido aos próprios elétrons do átomo.

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{loc} + \vec{B}_{hf} \quad (3.82)$$

O campo local devido à rede pode ser devido ao ordenamento magnético do material ou pode ser aplicado externamente, ou ambos. Isto pode ter as seguintes contribuições:

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} - D\vec{M} + \frac{4\pi}{3}\vec{M} \quad (3.83)$$

onde \vec{B}_{ext} é o campo externo, \vec{M} é a magnetização, $D\vec{M}$ representa o campo de desmagnetização e $4\pi\vec{M}/3$ representa o campo de Lorentz. Em geral, o campo local é muito menor que o campo hiperfino.

O campo hiperfino tem três contribuições:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_S + \vec{B}_L + \vec{B}_D \quad (3.84)$$

onde \vec{B}_S é chamado de campo de Fermi. \vec{B}_L é o de campo orbital (devido ao movimento de elétrons não pareados ao redor do núcleo). \vec{B}_D é o campo dipolar no núcleo, o qual é nulo para qualquer distribuição de cargas com simetria cúbica.

3.4.3. Interações de supertroca em ferritas espinélio

Em materiais como a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), a ferrita de manganês (MnFe_2O_4) e a ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) a dependência do campo hiperfino no núcleo de ^{57}Fe nos sítios B e, então, a magnetização dependem do número de átomos de Co, Mn, Mg ou Fe próximos ao sítio A vizinho ao íon do sítio B.

Pode-se calcular o campo molecular agindo no sítio B da seguinte forma:

$$\vec{H}(B) = \sum_i N_{AiB} \vec{M}_{Ai} + \sum_j N_{BjB} \vec{M}_{Bj} \quad (3.85)$$

onde N_{AiB} e N_{BjB} são os coeficientes de campo molecular correspondendo as interações de supertroca A-B e B-B. A soma é feita sobre todos os diferentes tipos de íons nos dois sítios. Se os campos moleculares são oriundos somente das interações entre vizinhos, pode-se escrever Eq. (3.85) em termos de integrais de troca J . Então:

$$H(B) = 2J_1 n \langle S_Z(A_1) \rangle + 2J_2 (6 - n) \langle S_Z(A_2) \rangle \quad (3.86)$$

onde assumiu-se que existem somente dois tipos de íons nos sítios A. Além disso, interações B-B foram negligenciadas. J_1 e J_2 são as integrais de troca correspondentes aos dois tipos de íons no sítio A, n é o número de vizinhos mais próximos dos íons do sítio A do tipo 1, e $(6-n)$

é o número de vizinhos mais próximos aos íons tipo 2 desse mesmo sítio. $\langle S_z(A) \rangle$ é o valor médio da componente z do *spin* para os dois tipos de íons referidos com os índices 1 e 2.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

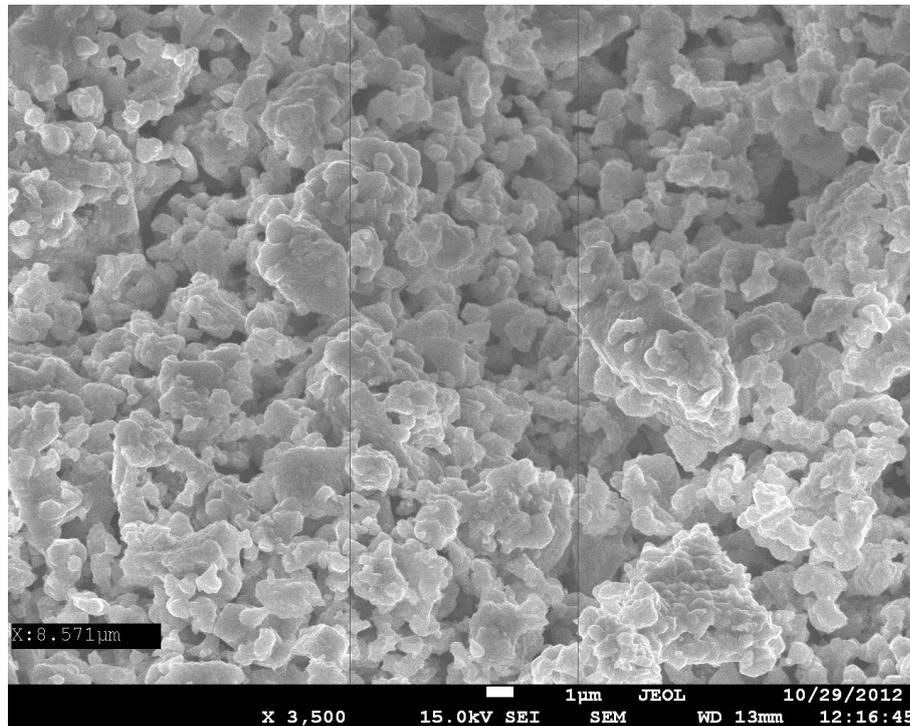


Figura 3.19 - Detalhes de uma amostra contendo ferrita de cobalto e óxido de zinco obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Essa micrografia foi obtida através de um microscópio eletrônico de varredura da marca japonesa JEOL, modelo JSM 840A.

Esta técnica permite a obtenção de imagens com resolução entre 1nm e 10nm , com profundidade de foco relativamente grande. Apesar de produzir ampliações menores que aquelas obtidas com microscopia eletrônica de transmissão (MET), a MEV possui a vantagem de permitir a investigação de amostras mais espessas (material *bulk*) (EGERTON, 2003).

O primeiro microscópio eletrônico de varredura foi desenvolvido pelos Laboratórios RCA em Nova Jersey, em 1942. Os primeiros modelos usavam fontes eletrônicas constituídas de filamentos aquecidos e lentes eletrostáticas para focar o feixe de elétrons. Nesta época, a resolução espacial estimada não passava de 50nm . Modelos comerciais, no entanto, só começaram a ser produzidos na década de 1950 (EGERTON, 2003).

Funcionamento - Elétrons podem ser realmente refletidos (espalhados) de um material *bulk*, mas também existe a possibilidade dos elétrons penetrantes (primários) fornecerem energia para os elétrons atômicos, presentes no sólido (secundários), os quais podem ser emitidos em diversos intervalos de energia.

Na MEV, a formação de imagens pelas lentes eletrônicas usa o seguinte princípio: elétrons primários são focados dentro de uma sonda eletrônica de pequeno diâmetro que realiza uma varredura através da amostra, fazendo uso do fato de que campos magnéticos ou elétricos, aplicados em ângulos retos ao feixe, podem ser usados para mudar a sua direção de propagação. Através da varredura em duas direções perpendiculares, uma área quadrada ou retangular pode ser coberta e uma imagem pode ser formada através da coleta de elétrons secundários de cada ponto da amostra (PENNYCOOK; NELLIST, 2011)

Se os sinais elétricos secundários são amplificados e enviados para um tubo de raios catódicos, a variação resultante no brilho em uma tela de fósforo representa uma imagem dos elétrons secundários da amostra. Nesse processo, a imagem é gerada ponto a ponto (PENNYCOOK; NELLIST, 2011).

3.6. Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy-EDS)

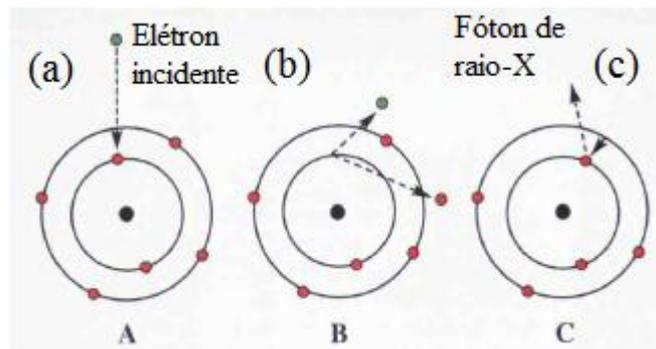


Figura 3.20 - Esquema mostrando a produção de um fóton de raio-X característico devido a incidência de um elétron (a) sobre um átomo. Em (b), um elétron de uma camada interna é emitido. Em (c), um elétron de uma camada mais externa ocupa o nível deixado e um fóton de raio-X é emitido (GOLDSTEIN, 2003).

EDS é uma técnica padrão para a identificação de elementos. O sistema de EDS é montado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e usa o feixe primário do microscópio para gerar raios-X característicos.

Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de elétrons de um Microscópio Eletrônico de Varredura, elétrons são ejetados dos átomos presentes na superfície da amostra. As vacâncias eletrônicas resultantes deixadas em um nível eletrônico são preenchidas por elétrons de camada mais externa. Nesse processo, um raio-X é emitido para compensar a diferença energética entre os dois estados envolvidos (veja Fig. 3.19). Como a estrutura eletrônica de um átomo é única, a energia deste raio-X é característica do elemento do qual este foi emitido, permitindo assim a identificação do material (HOLLERITH et al., 2004).

A análise qualitativa dos resultados obtidos via EDS é feita comparando os valores de energia dos raios-X emitidos pelas amostras com valores característicos conhecidos. Com isso, determina-se a presença de um elemento na amostra. Elementos com número atômico variando do berílio (Be) ao urânio (U) podem ser detectados. O limite mínimo de detecção varia de aproximadamente 0,1 a poucos percentuais atômicos, dependendo do elemento e da matriz. A análise quantitativa é obtida da contagem relativa de raios-X nos níveis de energia característicos (GOLDSTEIN, 2003).

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Preparação das amostras

Foram preparados dois conjuntos de amostras: um onde se variou a proporção (x) entre os constituintes do nanocompósito (ZnO e CoFe_2O_4), o qual será chamado de ZFX, e outro com composição fixa (CoFe_2O_4)_{0,20}+ ZnO _{0,80}) mas com diferentes temperaturas (T) de recozimento, o qual será identificado como ZFT.

Para o primeiro conjunto (ZFX), nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foram preparadas pelo método de reação de combustão (FRANCO JÚNIOR, A. et al., 2007). Todos os reagentes ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) foram manipulados em ambiente aeróbico. Então, para cada conteúdo relativo selecionado, óxido de zinco e ferrita de cobalto foram dispersos em 100 mL de 2-propanol. A mistura foi colocada dentro de um recipiente com três quartos (em volume) de polietileno (com ítria estabilizada em um meio de zircônia) e mantido em um moinho de bolas por 5h. A mistura resultante foi seca em um forno a 70°C por 24h. Finalmente, nanocompósitos de $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{ZnO})_{1-x}$ com taxa molar nominal variando de 0,5% a 40% foram preparados pelo aquecimento das misturas em um forno resistivo sob atmosfera aeróbica. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min. A temperatura atingida foi de 1100°C, a qual foi mantida por 2h. Por fim, as amostras foram lentamente resfriadas até a temperatura ambiente.

Para o conjunto ZFT, o mesmo método foi adotado. No entanto, variou-se a temperatura de recozimento ($T=700^\circ\text{C}$, 800°C , 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C) e a taxa molar nominal dos constituintes foi fixada em 20% de CoFe_2O_4 e 80% de ZnO .

As amostras foram sintetizadas na Universidade Federal de Goiás pelo grupo do professor Adolfo Franco Júnior.

4.2. Difração de raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Utilizou-se um difratômetro modelo Rigaku (Ultima IV) na configuração $\theta - 2\theta$.

A fonte de radiação utilizada foi um tubo de cobre, $K_{\alpha}(\text{médio})=1,5418\text{\AA}$. As medidas foram feitas no intervalo de 20° a 120° , com um passo de $0,05^{\circ}$ e com uma velocidade de varredura de $0,5^{\circ}$ por minuto.

4.3. Refinamento Rietveld

Os dados de difração de raios-X foram refinados via Método de Rietveld. Para isso, uma amostra de silício cristalino foi utilizada como padrão (NIST 640d). Usou-se o Programa GSAS e a interface gráfica EXPGUI.

Para o ajuste do *background*, utilizou-se a função polinomial de primeiro tipo de Chebyshev. A função de perfil utilizada foi a de número 4. Foram refinados os parâmetros de rede de ambas as fases, as frações de fase, *trns*, *shft*, *GW*, *GV*, *GU*, *GP*, *ptec*, *U*, *X* (oxigênio), *S400*, *S220*, *S004* e *S202*.

4.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi feita a temperatura ambiente. O equipamento usado foi um espectrômetro triplo Jobin-Yvon (T64000) acoplado a um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido.

Para a excitação das amostras foi usado um laser de íon Argônio (*Coherent CW*) sintonizado na linha $514,5\text{ nm}$ e potência de 20 mW . A Fig. 4.1 mostra um esquema do aparato experimental utilizado na espectroscopia Raman.

4.5. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi realizada utilizando uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio (Rh) e uma folha fina de Fe para calibração. Esses experimentos foram realizados a temperatura ambiente. Os ajustes foram realizados usando critérios de mínimos quadrados e combinação de Lorentzianas.

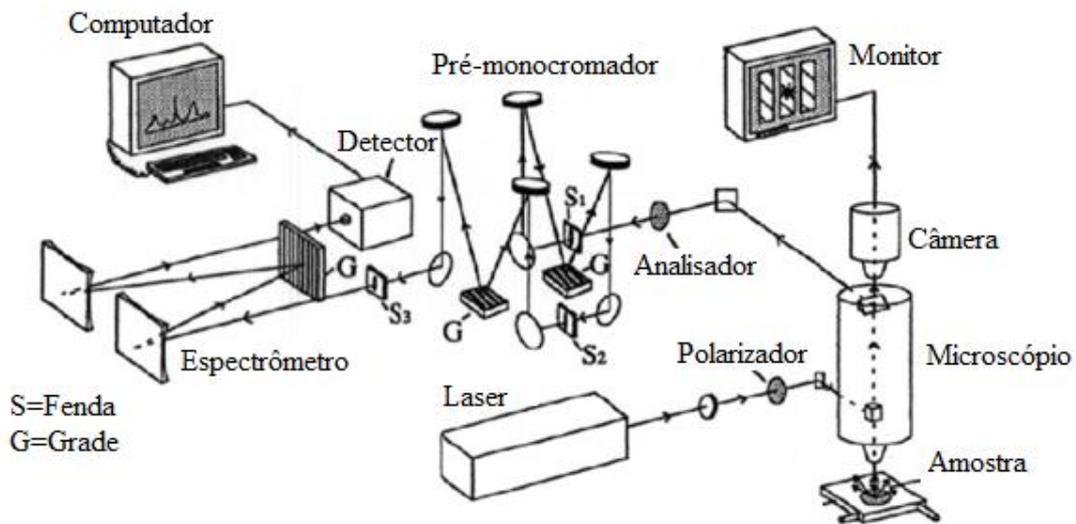


Figura 4.1 - Aparato experimental para espectroscopia Raman (DE WOLF, 1996).

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia e a composição química das amostras foi examinada usando um microscópio eletrônico de transmissão, JEOL JEM 2100, equipado com um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS). Cada amostra foi dispersa em 3 ml de n-propanol, além de passar por um processo de sonicação por 5 minutos. Gotículas desta dispersão foram colocadas sobre uma grade de cobre revestida com parlodion e filmes de ouro e seca em ambiente aeróbico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ZnO dopado com diferentes concentrações de CoFe_2O_4 (ZFX)

Antes de iniciarmos a apresentação dos resultados, é importante reforçarmos alguns aspectos sobre a natureza das amostras. Os nanocompósitos formados são o resultado da mistura de duas fases distintas obtidas por reação de combustão: CoFe_2O_4 (estrutura espinélio cúbica) e ZnO (estrutura wurtzita hexagonal). O índice x que aparecerá em alguns gráficos e ao longo do texto irá se referir à proporção molar de ferrita de cobalto na amostra. Assim, a amostra $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,20} + \text{ZnO}_{0,80}$ ($x=0,20$) foi obtida pela mistura de 20% de CoFe_2O_4 com 80% de ZnO. O que iremos mostrar neste trabalho é que com o tratamento térmico, ocorre a troca de íons metálicos entre a ferrita de cobalto e o óxido de zinco e esse intercâmbio iônico depende da proporção entre ZnO e $\text{CoFe}_2\text{O}_4(x)$ e da temperatura de recozimento (T).

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanocompósitos $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{ZnO})_{1-x}$ são mostradas na Fig. 5.1. As imagens revelam a presença de grandes agregados, provavelmente decorrentes do tratamento térmico. Além do mais, é perceptível a variação da morfologia com a variação de x . Por exemplo, é observado que o tamanho dos agregados cresce com o aumento do teor de CoFe_2O_4 . Análise composicional dos nanocompósitos, determinada por EDS, mostra que a composição de todas as amostras está próxima da estequiometria (ver Tab. 5.1). Os padrões de EDS revelam que somente os elementos Co, Fe, Zn, Au e O estão presentes nas amostras. Como se pode verificar, com exceção do pico de ouro, não foram registados picos adicionais. O pico de ouro aparece devido ao fino revestimento da superfície das amostras para torná-las condutoras. Este resultado revela que não existe contaminação.

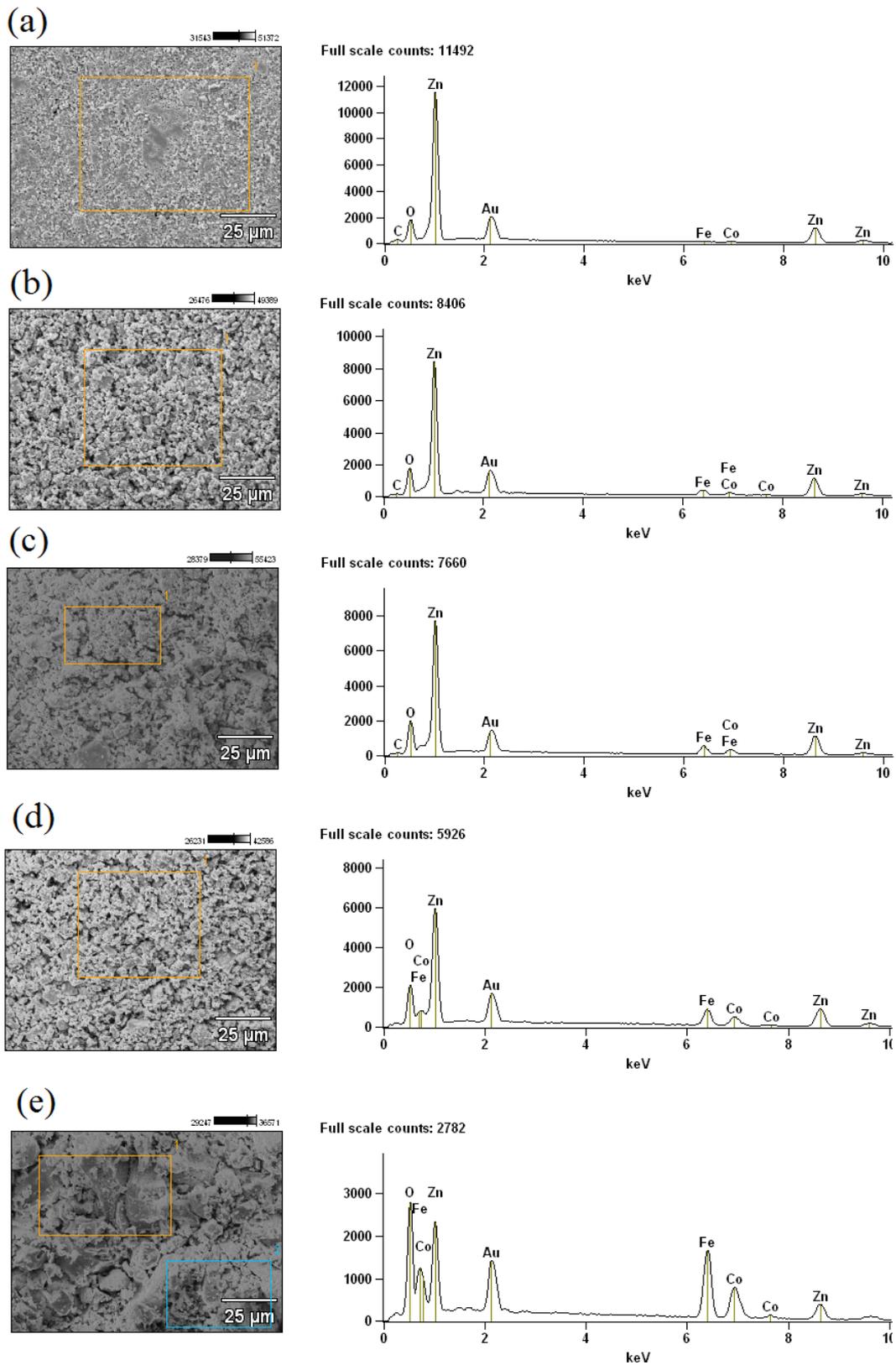


Figura 5.1 - Detalhes das amostras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=0,005$ (a), $0,05$ (b), $0,10$ (c), $0,20$ (d) e $0,40$ (e)) obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Espectroscopia de dispersão de energia para as mesmas amostras.

Tabela 5.1 - Porcentagens molares de Fe, Co e Zn nominais obtidas via EDS.

	EDS (% em átomos)			Nominal (% em átomos)		
	Fe	Co	Zn	Fe	Co	Zn
$x=0,005$	1,83±0,18	1,35±0,19	96,82±1,54	0,990	0,495	98,5
$x=0,05$	8,83±0,36	4,62±0,22	86,55±1,35	9,01	4,55	86,4
$x=0,10$	11,19±0,22	7,63±0,40	81,18±1,28	16,6	8,33	75,0
$x=0,20$	20,68±0,50	12,98±0,54	66,33±1,32	28,6	14,3	57,1
$x=0,40$	40,88±0,61	22,30±0,65	36,81±1,22	44,4	22,2	33,3

5.1.2. Difração de raios-X (DRX)

Na Fig. 5.2 (a) são apresentados os padrões de DRX das amostras de ZnO puro, do nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,20}+(\text{ZnO})_{0,80}$, e da fase CoFe_2O_4 pura. Em Fig. 5.2(b), é possível observar uma ampliação da região ao redor do pico (311) da fase ferrita e dos picos (002) e (101) da fase ZnO. Todos os picos observados são bem indexados como estrutura ZnO wurtzita (JCPDS card N°. 79-2205) e estrutura CoFe_2O_4 espinélio (JCPDS card N° 22-1086). O fato de não se verificar reflexões extras nos padrões de difração sugere a alta pureza de todas as fases. Pode ser visto claramente na Fig. 5.2 (b) que tanto as intensidades relativas quanto as posições angulares dos picos de DRX, associados a ambas as fases, mudam sistematicamente com o acréscimo do teor de ferrita de cobalto (x). Para entender melhor estas mudanças, todos os dados foram analisados usando o Método de Rietveld. Para isso foi utilizado o programa GSAS e a interface gráfica EXPGUI. A Fig. 5.3 mostra os resultados dos ajustes.

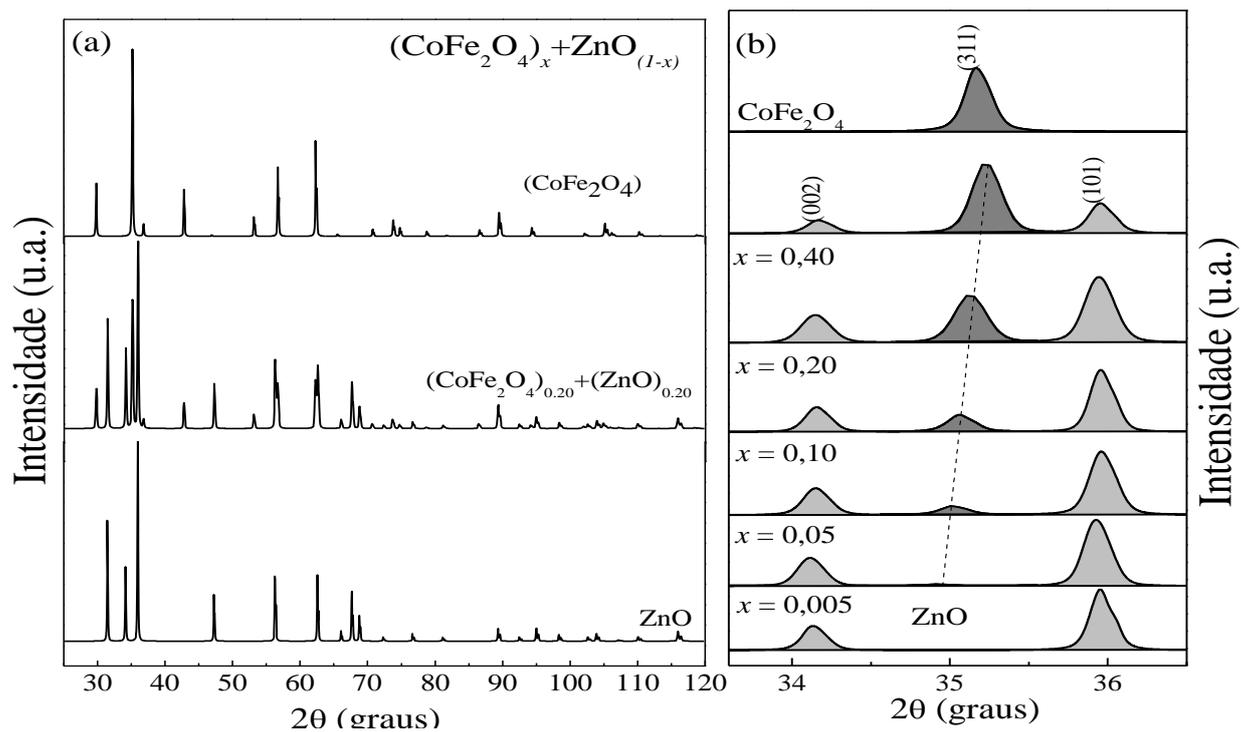


Figura 5.2 - (a) Padrão de DRX da fase pura de ZnO, nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,20} + (\text{ZnO})_{0,80}$ e fase pura de CoFe_2O_4 . (b) Padrão de DRX mostrando detalhe da região em torno do pico (311) da CoFe_2O_4 e (101) do ZnO.

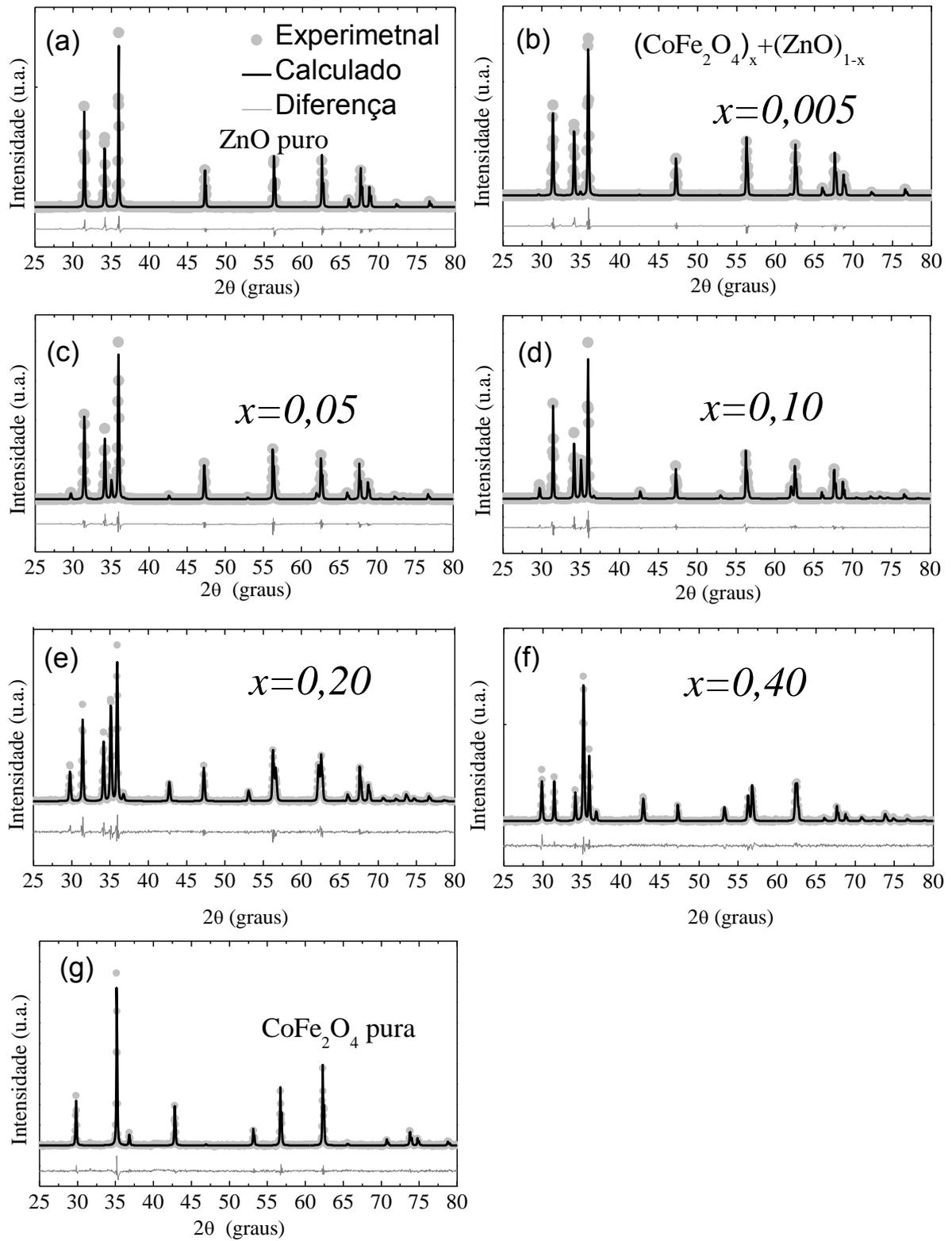


Figura 5.3 - Refinamento Rietveld dos padrões de DRX dos nanocompósitos de $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{ZnO})_{1-x}$ com diferentes valores de x .

O Refinamento Rietveld revelou que o tamanho médio das partículas $\left(p = \frac{18000K\lambda}{\pi X}\right)$ é próximo para todas as amostras, mesmo para aquelas monofásicas. Mais precisamente, obtivemos resultados próximos a $55nm$ e $60nm$ para as fases ZnO e $CoFe_2O_4$, respectivamente. A análise dos dados de difração de raios-X através do Método de Rietveld também mostrou que a taxa molar da fase espinélio é superior ao teor nominal ($0,005$, $0,05$, $0,10$, $0,20$ e $0,40$) para todos os nanocompósitos. Os valores obtidos foram: $x=0,012$, $0,064$, $0,106$, $0,231$ e $0,517$.

Foi observado também, via Refinamento Rietveld, que o parâmetro de rede a da fase espinélio cúbico decresce linearmente com o aumento do teor x , até $x = 0,40$ (Fig. 5.4 (a)). Foi encontrado que para $x = 0,005$ o parâmetro de rede da fase ferrita cúbica ($8,443 \text{ \AA}$) está muito próxima do valor reportado para a ferrita de zinco *bulk* ($ZnFe_2O_4$ - JCPDS card #22-1012 $a = 8,441 \text{ \AA}$), enquanto que para $x=0,40$ um valor de parâmetro de rede da fase ferrita cúbica está muito próximo ao valor reportado para a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$ - JCPDS card #22-1086 $a = 8,392 \text{ \AA}$). Essa variação do parâmetro de rede pode ser atribuídas à troca de íons metálicos entre as fases $CoFe_2O_4$ e ZnO. Com uma temperatura de recozimento de $1100^\circ C$, cátions podem adquirir energia suficiente para se difundirem e reagirem com íons de oxigênio das nanopartículas vizinhas. Para pequenos valores de x (baixos teores de $CoFe_2O_4$), grandes quantidades de íons Zn^{2+} da fase ZnO estão disponíveis para troca. Como resultado, certa quantidade de íons Fe^{3+} e Co^{2+} da fase ferrita cúbica são trocados por íons Zn^{2+} . Neste processo, a fase ferrita cúbica se torna não-estequiométrica, isto é $Zn_y(CoFe)_{1-y}O_4$. Então, a substituição interfacial de íons Fe^{3+} ($0,63 \text{ \AA}$ – sítio A e $0,78 \text{ \AA}$ – sítio B) e íons Co^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$ – sítio A e $0,79 \text{ \AA}$ – sítio B) da fase espinélio cúbica por íons Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$ – sítio A e $0,88 \text{ \AA}$ – sítio B) (KURIHARA; SUIB, 1993) explica o aumento observado do parâmetro de rede a medida que o teor x decresce.

Variações nos parâmetros de rede da fase ZnO também foram verificadas. Neste caso, foi observado que os parâmetros de rede (a e c) da fase wurtzita mostram um comportamento oposto. Ou seja, a aumenta, c diminui, à medida que o teor de $CoFe_2O_4$ (x) aumenta no nanocompósito (veja Fig. 5.4(b) e (c)). Do mesmo modo, na estrutura cristalina wurtzita (ZnO) a troca dos íons Zn^{2+} por íons Fe^{3+} e/ou Co^{2+} é responsável pela variação dos parâmetros (a e c).

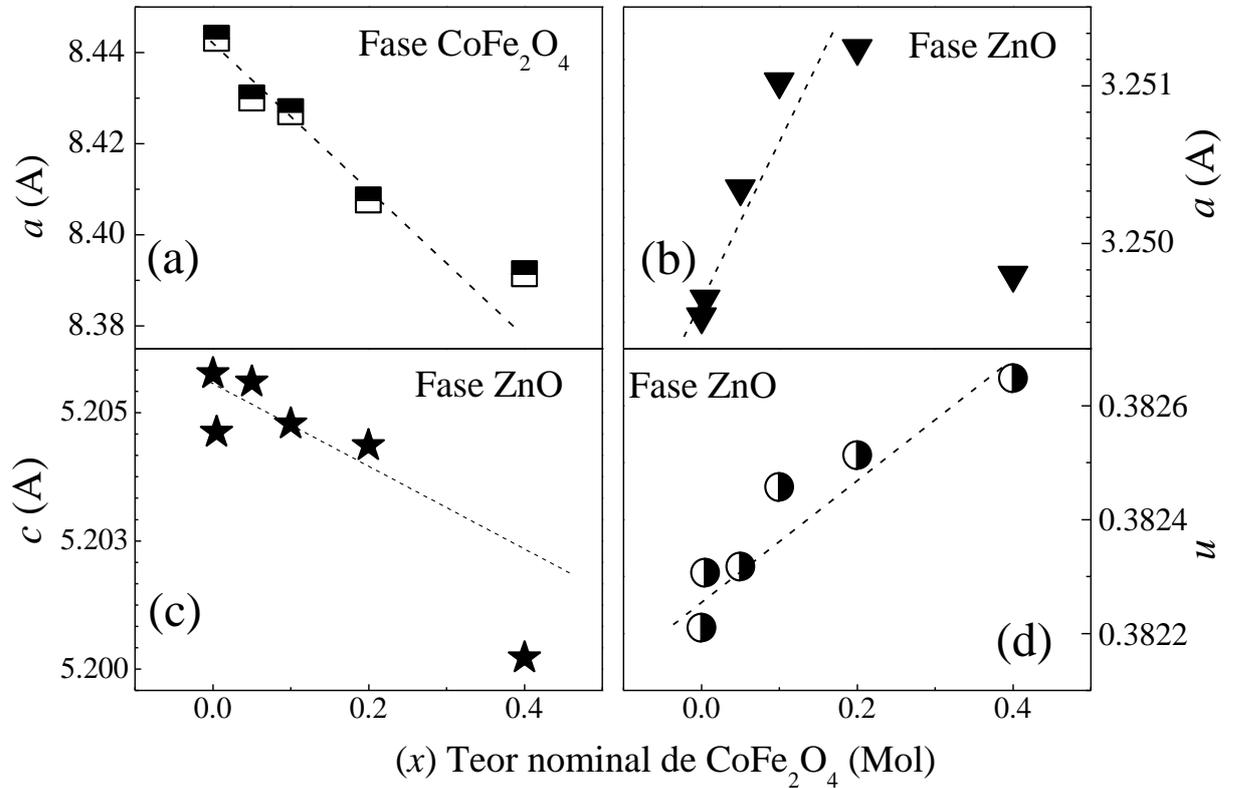


Figura 5.4 - Parâmetros de rede da fase espinélio (a) e wurtzita (b) e (c) – como função do teor nominal de ferrita de cobalto. No painel (d), o parâmetro u é representado em função do teor nominal de CoFe_2O_4 (x). As linhas pontilhadas em vermelho servem apenas como guia.

A Fig. 5.4(d) mostra que o parâmetro u cresce linearmente com o aumento do teor de ferrita. Na estrutura wurtzita, o parâmetro u descreve a posição relativa do ânion na sub-rede com respeito à sub-rede do cátion, ao longo do eixo c . Para todos os compostos com estrutura wurtzita, esse parâmetro é dado por: $u = \frac{a}{c} \sqrt{\frac{3}{8}}$ (DESGRENIERS, 1998) (KISI; ELCOMBE, 1989). No entanto, observou-se que essa relação é válida somente para $x=0$. Análises utilizando o Método de Rietveld mostraram que a correlação ideal entre u e c/a na estrutura wurtzita é afetada pela troca de íons Zn^{2+} por íons Fe^{3+} e Co^{2+} . Provavelmente, o crescimento

de u está relacionado com o decréscimo da densidade da fase ZnO, a qual também foi mostrada pela análise dos dados obtidos do Refinamento Rietveld.

Outro ponto importante a ser analisado, em sistemas monométricos, é a presença de *strain* e seus efeitos nas propriedades físicas e magnéticas. Para um material com *strain* isotrópico ou uniforme o alargamento lorentziano dos picos de cada reflexão (FWHM) é dado por:

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos\theta} + \varepsilon \tan\theta \quad (5.3)$$

sendo X relacionado ao diâmetro dos cristalitos (equação de Scherrer) e ε ao *strain* isotrópico.

A Fig. 5.5 mostra a variação da largura total a meia altura (FWHM) como função do ângulo de reflexão (2θ) para as fases espinélio cúbico e wurtzita hexagonal, estudadas neste trabalho. Como pode ser observado, a largura total a meia altura dos picos de difração tende a crescer com o aumento de 2θ , na maioria dos casos. Este comportamento sugere que o *strain* nas nanopartículas é relativamente isotrópico. Contudo, uma análise mais detalhada dos resultados revela que esta conclusão é equivocada, pois os dados da Fig. 5.5 só satisfazem a Eq.5.3 para ε diferentes de uma constante. O fato de ε não ser constante sugere a existência de algum tipo de anisotropia nas microdeformações cristalinas (DINNEBIER et al., 1999). Para solucionar problema similar a este, Stephens (STEPHENS, 1999) desenvolveu um modelo (ver seção 3.1.6) que fornece os valores $\varepsilon = \delta d/d$ (onde d é a distancia interplanar), para cada plano cristalino, ou seja, um modelo de microdeformações (*strain*) anisotrópicas. $\delta d/d$ também pode ser escrito como $S_S(hkl)$.

Para o caso de estruturas hexagonais, o modelo de Stephens prevê a existência de três parâmetros, S_{400} , S_{004} e S_{202} . Para simetrias cúbicas, apenas os parâmetros S_{400} e S_{220} são necessários. Esses valores permitem estimar o valor das microdeformações em função dos índices de Miller hkl :

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \quad (5.4)$$

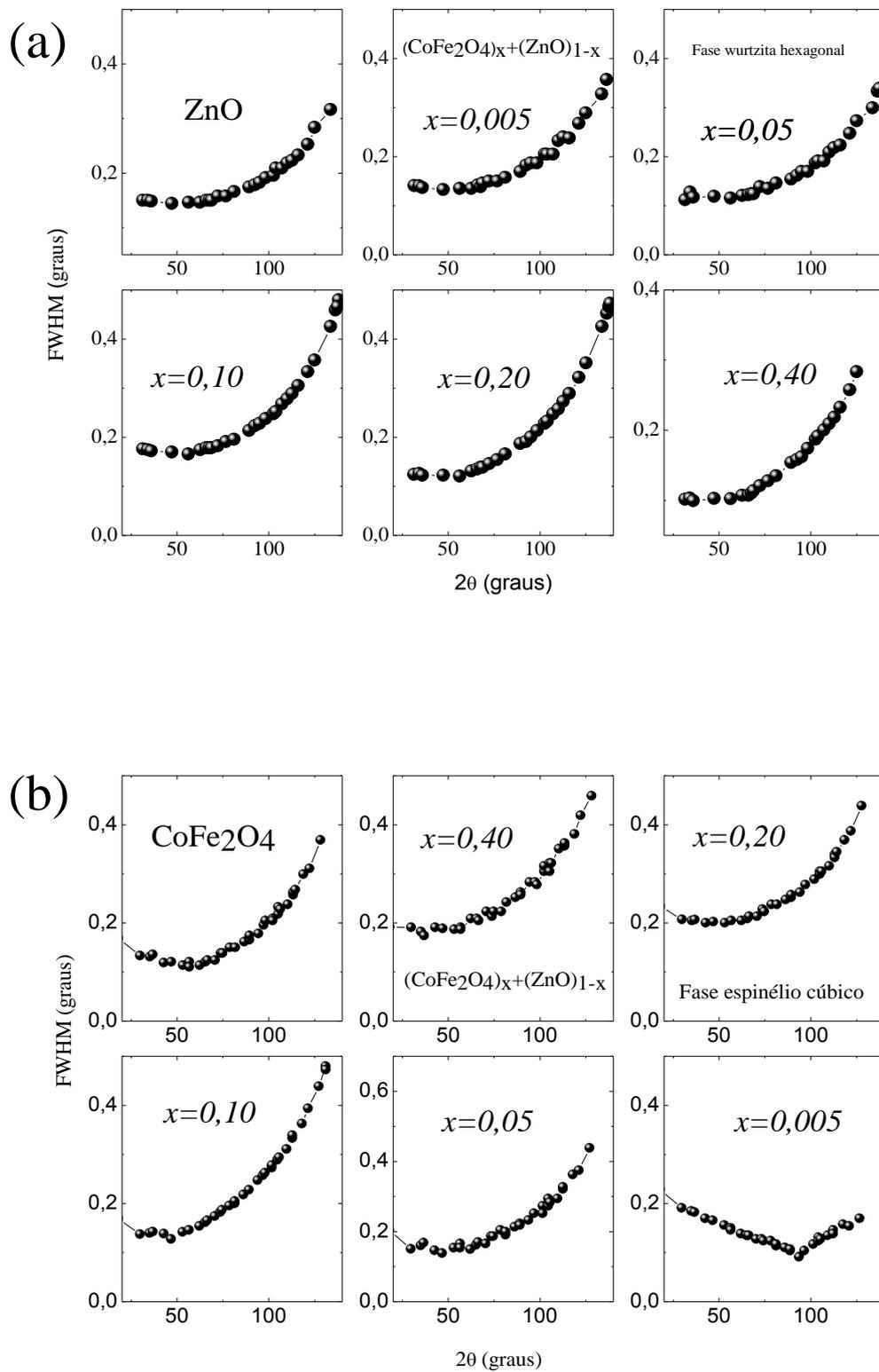


Figura 5.5 - Largura total a meia altura (FWHM) em função de 2θ para as reflexões da fase wurtzita hexagonal (a) e espinélio cúbico (b).

onde d é a distância interplanar (LARSON; VON DREELE, 2004). Em relação à essa expressão, para a simetria cúbica:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (5.5)$$

e

$$\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2 k^2 + k^2 l^2 + h^2 l^2) \quad (5.6)$$

Para o caso hexagonal:

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (5.7)$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L = \\ = S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2 k^2 + 2h^3 k + 2h k^3) + S_{004} l^4 + 3S_{202}(h^2 l^2 \\ + k^2 l^2 + k^2 l^2) \end{aligned} \quad (5.8)$$

A Tab. 5.2 mostra os valores dos parâmetros S_{HKL} , obtidos pelo método de Rietveld, para as fases espinélio cúbico e wurtzita hexagonal.

Tabela 5. 2 - Parâmetros de *strain* anisotrópico S_{hkl} para todas as amostras.

	Fase espinélio cúbico		Fase wurtzita hexagonal		
	$S_{400} (\text{Å}^{-4})$	$S_{220} (\text{Å}^{-4})$	$S_{400} (\text{Å}^{-4})$	$S_{004} (\text{Å}^{-4})$	$S_{202} (\text{Å}^{-4})$
$x=0,005$	0,000197	-0,0000353	0,000	0,00658	-0,00903
$x=0,05$	0,00200	-0,00218	0,0748	0,00668	-0,0376
$x=0,10$	0,00229	0,00159	0,270	0,0129	-0,0159
$x=0,20$	0,00256	-0,00516	0,0193	0,0291	-0,0110
$x=0,40$	0,00414	-0,00497	0,188	0,0432	-0,0857

Assim, com base no modelo de Stephens (STEPHENS, 1999) foi possível determinar o comportamento das microdeformações ao longo das diferentes direções cristalográficas ($S_s(hkl)$). Estes resultados são mostrados na Fig. 5.6, para a ferrita cobalto pura (Fig. 5.6 (a)) e para o nanocompósito com $x = 0.40$ (Fig. 5.6 (b)), ambas ao longo das direções $(0hk)$. Os valores de $S_s(hkl)$, para a fase wurtzita, ao longo das direções $(hk0)$ e $(0kl)$ são mostrados nas Figs. 5.6 (c) e (e) (para fase ZnO puro) e Fig. 5.6 (d) e (f) (para $x = 0.4$). Estas representações foram realizadas com base no trabalho de Frantti et al. (FRANTTI et al., 2004) ao estudar microdeformações anisotrópicas em cerâmicas de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Da Fig. 5.6 (a) e (b) é possível notar que, para a ferrita de cobalto pura, o *strain* é máximo (0.00025) ao longo das direções $(00l)$, $(0k0)$ e $(h00)$. Planos diagonais, com dois índices não nulos, apresentam valores de $S_s(hkl)$ inferiores a $0,00025$ e valores mínimos (0.0012) ao longo das direções $(0kl)$, $(h0l)$ e $(hk0)$, com $k=l$ ou $-l$, $h=l$ ou $-l$ e $h=k$ ou $-k$, respectivamente. Observe que os valores de *strain* máximos obtidos para a amostra com $x = 0.40$ é aproximadamente o dobro do verificado para a ferrita de cobalto pura. Certamente este comportamento está relacionado a substituição de íons Fe^{3+}/Co^{2+} por íons Zn^{2+} .

Como pode ser verificado nas Figs 5.6 (c-f), o comportamento de $S_s(hkl)$ é bem distinto do observado para a fase espinélio cubica. Neste caso, verificou-se que para o óxido de zinco puro, (Figs. (c) e (e)) o *strain* é nulo para qualquer plano paralelo ao eixo l ($l=0$). No entanto, da Fig. 5.6 (e), percebe-se que qualquer plano com $h=0$ e $k=0$, ou seja, aqueles que cortam o eixo l , apresentam *strain* máximo, aproximadamente igual a $0,0004$. Para a amostra $x=0,40$, verifica-se que os planos paralelos a l ($l=0$) apresentam *strain* não nulo e aproximadamente igual a $0,0006$ (Fig. 5.6 (d)). Da Fig. 5.6 (f), é possível concluir que as microdeformações nos planos $(00l)$ são de aproximadamente $0,0008$, enquanto que os planos $(0k0)$ apresentam *strain* máximo em torno de $0,0006$. Dessa forma, o modelo de Stephens mostra que para a fase wurtzita hexagonal as microdeformações são maiores ao longo do eixo l quando comparado com os eixos h e k .

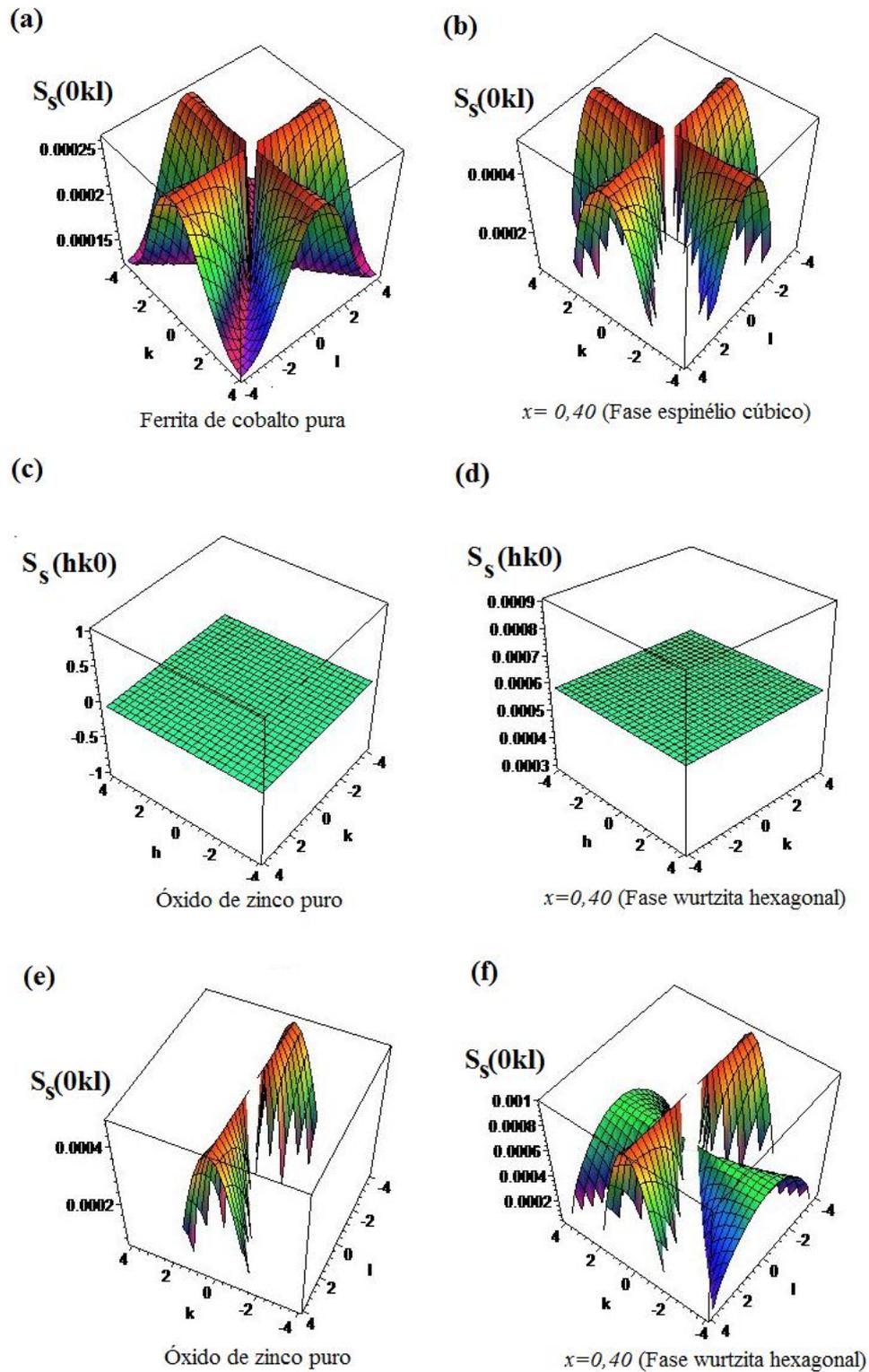


Figura 5.6 - $S_s(hkl)$ para (a) ferrita de cobalto pura, com $h=0$, e óxido de zinco puro com (c) $l=0$ e (e) $h=0$. O mesmo cálculo para as fases (b) espinélio cúbico, com $h=0$, wurtzita hexagonal com (d) $l=0$ e (f) $h=0$, para a amostra $x=0,40$.

5.1.3. Espectroscopia Raman

Evidências da troca iônica entre as duas fases cristalinas podem ser observadas na Fig. 5.7, a qual mostra os espectros Raman da fase pura de ZnO, nanocompósitos com diferentes teores de ferrita de cobalto $[(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + \text{ZnO}_{(1-x)}]$ (x) e CoFe_2O_4 pura.

Modos Raman ativos típicos do ZnO (grupo espacial $P6_3mc$) podem ser vistos em todos os espectros com $x \leq 0.20$. Os modos mais proeminentes são: $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ em 333 cm^{-1} , $A_1(\text{TO})$ em 382 cm^{-1} , e E_2^{high} em 438 cm^{-1} (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010). A presença dos modos $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ e E_2^{high} , indica que a estrutura wurtzita apresenta boa qualidade cristalina (TRIPATHI et al., 2011). Por outro lado, assimetrias no modo E_2^{high} , as quais são atribuídas a desordens na rede cristalina (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010), também são observadas.

A banda larga aparecendo na região espectral $500-600 \text{ cm}^{-1}$, a qual mostra um forte crescimento com o aumento x (muito fraco no ZnO estequiometricamente puro), foi atribuída aos modos $2B_1^{\text{high}}$ (545 cm^{-1}) e $E_1(\text{LO})$ (585 cm^{-1}) dos fônons do óxido de zinco, normalmente ausentes ("*silent modes*") (MANJON et al., 2005) (DU et al., 2006). A razão para a observação do modo "*silent*" B_1 nos espectros Raman da fase ZnO é geralmente atribuída ao espalhamento ativado por desordem estrutural. Este espalhamento é induzido pela quebra da simetria translacional da rede cristalina causada por defeitos ou impurezas, ou ainda, devido às condições de crescimento. O aumento da intensidade do modo $E_1(\text{LO})$ geralmente está associado com o incremento das vacâncias de oxigênio ocasionado pela dopagem (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010). Comportamentos similares são encontrados para as dopagens de ZnO com cobalto (Co) e manganês (Mn) (JOUANNE et al., 2006).

Observe o modo Raman situado em, aproximadamente, 470 cm^{-1} (Fig. 5.7), cuja intensidade aumenta com o aumento do teor de ferrita de cobalto no nanocompósito. Um resultado similar foi encontrado por Ye et al. (YE et al., 2006), através da dopagem de óxido de zinco com fósforo (P). No trabalho desses autores, esse modo extra foi atribuído a modos locais vibracionais (*local vibrational modes-LVMs*) do dopante. Utilizando a equação abaixo (Eq. 5.9), Ye et al. fez uma estimativa da frequência onde esse pico seria observado.

$$\frac{\omega(\text{LVM})}{\omega(\text{ZnO})} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{ZnO}}}{\mu_{\text{LVM}}}} \quad (5.9)$$

onde $\mu = \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^{-1}$ é a massa efetiva calculada para o ZnO e para os *LVMs*. Com as massas atômicas do zinco (65,38 u), oxigênio (15,999 u), fósforo (30,974 u) e $\omega(\text{ZnO}) = \omega[E_2^{\text{high}}] = 435 \text{ cm}^{-1}$, obteve-se 482 cm^{-1} para o caso de *P* substitucional nos sítios Zn da rede do ZnO. No entanto, o mesmo tratamento, lavando-se em consideração os átomos de cobalto (58,933 u) e ferro (55,845 u), dois possíveis substituintes dos átomos de Zn na rede do óxido de zinco, resultam em $439,7 \text{ cm}^{-1}$ e $442,2 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, valores bastante inferiores a 470 cm^{-1} .

O aumento da intensidade da banda vibracional na região espectral $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ é associada à quebra de simetria translacional do cristal devido a troca de íons Zn^{2+} por íons Fe^{3+} e Co^{2+} na estrutura wurtzita. Para $x=0,40$, o espectro Raman observado tem características muito diferentes daquelas observadas para valores de x menores. Neste caso ($x=0,40$), o espectro Raman tem características muito similares as da ferrita de cobalto. No entanto, os modos Raman encontrados estão deslocados com respeito a fase CoFe_2O_4 pura.

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) possui estrutura espinélio cúbica, pertencendo ao grupo espacial ($Fd3m$), a qual possui cinco modos Raman ativos: $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$, previstos em torno de 220, 310, 470, 630 e 690 cm^{-1} . No caso das ferritas espinélio inversa (CoFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e Fe_3O_4), segundo a literatura, os modos Raman na região entre $650 - 710 \text{ cm}^{-1}$ tem simetria A_{1g} e são atribuídos à sub-rede tetraédrica. Modos Raman abaixo de 650 cm^{-1} são atribuídos a sub-rede octaédrica (NAKAGOMI et al., 2009). Por outro lado, no caso de ferritas espinélio diretas (ZnFe_2O_4 e MnFe_2O_4), o modo Raman com simetria A_{1g} tem sido observado na região $600\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ (WANG et al., 2003). Assim, a presença da banda em 650 cm^{-1} provavelmente está associada a ligações do tipo Zn-O.

No trabalho de da Silva et al. (DA SILVA et al., 2012), onde foi estudada a distribuição de cátions em ferritas de zinco-magnésio, observou-se que a intensidade relativa dos modos vibracionais Fe-O e Zn-O está associada diretamente ao número de ligações deste tipo. Assim, uma comparação entre as intensidades dos modos Raman associadas às vibrações Fe-O (ou Co-O), localizados em torno de 690 cm^{-1} , com a intensidade do modo vibracional da ligação Zn-O ($\sim 650 \text{ cm}^{-1}$) pode mostrar que íons de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ são substituídos por íons de Zn^{2+} na estrutura espinélio cubica. Por exemplo, a elevada intensidade da banda em torno de 650 cm^{-1} em comparação com a menor intensidade da

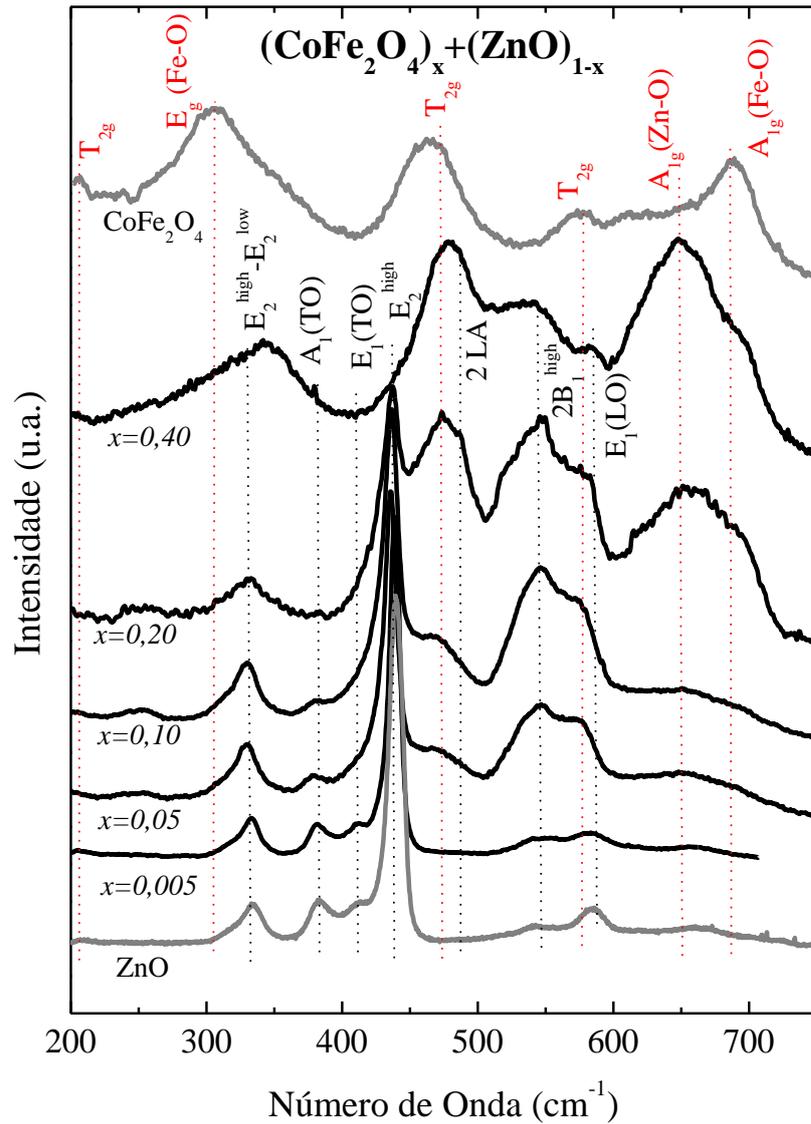


Figura 5.7 - Espectros Raman da fase pura de ZnO, nanocompósitos de com diferentes teores (x) de ferrita de cobalto. Espectro da ferrita de cobalto pura. Os modos representados em vermelho pertencem a ferrita de cobalto e os de preto ao óxido de zinco.

banda em 690 cm^{-1} , observada para amostra com $x = 0.40$ (ver Fig. 5.7), sugere que uma grande quantidade de íons de Zn^{2+} foi incorporada à fase espinélio.

5.1.4. Análise de microdeformação (*strain*) e confinamento de fônons

As microdeformações (*strain*) descritas pela relação $\varepsilon = \Delta d/d$ afetam tanto os estados eletrônicos quanto as vibrações da rede de um determinado cristal (POLLAK, 1990). Deste modo, pode-se medir o *strain* tanto por meio das transições eletrônicas quanto dos estados vibracionais da estrutura. Neste contexto a espectroscopia Raman tem sido extensivamente utilizada, pois com ela é possível medir a variação das frequências vibracionais de uma determinada rede cristalina.

De acordo com a literatura, o modo E_2^{high} da estrutura wurtzita hexagonal é altamente sensível às microdeformações da rede (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010). Assim, uma medida da variação da frequência vibracional do modo E_2^{high} , de estruturas deformadas e não deformadas, pode fornecer a variação do *strain* na fase ZnO devido a substituição de íons de Zn por íons de Co ou Fe, como foi realizado anteriormente por DRX. Contudo, explicações para os deslocamentos observados para a frequência do modo E_2^{high} não é trivial, visto que são muitas as causas para tal comportamento. Os principais deles são: efeito de liga (variação da massa e das forças de ligações entre os átomos - como observado na fase espinélio), variação no parâmetro de rede devido à introdução de átomos estranho a rede (*strain*) e efeito da quebra das regras de seleção devido a diminuição da ordem de longo alcance. Assim, com o objetivo de tentar investigar a real contribuição destes efeitos nos modos vibracionais da fase wurtzita hexagonal, será realizado, a seguir, um estudo onde será levado em conta o efeito do *strain* e a diminuição da ordem de longo alcance na variação das frequências de vibração do modo E_2^{high} .

Como dito anteriormente, é possível estimar a variação da frequência do modo vibracional E_2^{high} devido aos efeitos do *strain* ao longo da direção *c* (ε_{cc}). Para isso, será utilizada a seguinte relação (GRUBER et al., 2004):

$$\Delta\omega = \left[b - a \left(\frac{C_{33}}{C_{13}} \right) \right] \varepsilon_{cc} = m \varepsilon_{cc} \quad (5.10)$$

onde *a* e *b* são os potenciais de deformação e C_{13} e C_{33} são constantes elásticas. De acordo com o trabalho de Gruber et al. (GRUBER et al., 2004), ao estudar o ZnO, o valor de *m* na Eq. 5.12 é $527 \pm 28 \text{cm}^{-1}$. Utilizando os valores dos parâmetros de rede, como obtidos por DRX e a relação (SENDI & MAHMUD, 2012):

$$\varepsilon_{cc} = \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{c-c_0}{c_0} \quad (5.11)$$

é possível calcular os valores esperados de $\Delta\omega$ e, conseqüentemente, de $\omega(E_2^{high})$, para os casos onde somente o *strain* estaria atuando. Estes valores estão listados na terceira linha da Tab. 5.2, $\omega(E_2^{high})_{calc}$. Como pode ser observado na Tab. 5.2, ao se comparar esses valores $\omega(E_2^{high})_{calc}$ com as frequências vibracionais do modo E_2^{high} obtidos experimentalmente $\omega(E_2^{high})_{exp}$ (quarta linha da Tab. 5.2) nota-se que somente o efeito de microdeformação não é suficiente para explicar a magnitude do *redshift* observado para esse modo. Considerando $\omega_0=439cm^{-1}$ como o valor da frequência do modo E_2^{high} para a estrutura ZnO *bulk* (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010), percebe-se que os valores experimentais são mais elevados que aqueles calculados. Portanto, para o presente caso, outros fatores devem ser levados em consideração.

Entretanto, antes de se considerar estes outros fatores, é possível explorar mais as informações obtidas da estimativa dos valores das microdeformações ao longo da direção *c* (*strain- ε_{cc}*) na estrutura wurtzita hexagonal (Eq. 5.10). Aqui, foi considerado que, para o caso onde não há *strain*, $c_0=5,206 \text{ \AA}$ (ÖZGÜR et al., 2005). A Tab. 5.2 mostra os valores de ε_{cc} para as amostras com $x \leq 0.2$. Estimativas para $x=0.40$ não foram realizadas visto que o modo vibracional E_2^{high} não é observado claramente no espectro Raman. Note que os valores obtidos para ε_{cc} são comparáveis com aqueles obtidos pelo modelo de Stephens (STEPHENS, 1999) (ver Fig. 5.7). Além do mais, como esperado os valores calculados para as microdeformações são negativos, o que significa a presença de um *strain* compressivo ao longo do eixo-*c*. Também é perceptível que esses valores aumentam, em módulo, à medida que o teor de $CoFe_2O_4$ é elevado no nanocompósito.

Com os valores de *strain* é simples calcular aproximadamente o *stress* σ biaxial ao qual a fase wurtzita hexagonal está submetida. A relação entre *strain* ε_{cc} e *stress* σ é dada por (CHENG, 2011):

$$\sigma \cong -453,6\varepsilon_{cc} \text{ (GPa)} \quad (5.12)$$

A segunda linha da Tab. 5.3 mostra os resultados. Esses valores são inferiores, em módulo, aos frequentemente observados na literatura (BENRAMACHE; BENHAOUA, 2012) (LIU et al., 2007) (ZHONG et al., 2010) para óxido de zinco dopado com cobalto ou outros átomos.

Tabela 5.3 - Valores calculados para a microdeformação e frequência do modo E_2^{high} da estrutura ZnO wurtzita hexagonal. A última linha da tabela mostra os valores obtidos pela Espectroscopia Raman.

	$x=0,00$	$x=0,005$	$x=0,05$	$x=0,10$	$x=0,20$	$x=0,40$
ε_{cc} (10^{-4})	0,00	-0,461	-2,65	-0,768	-2,34	--
σ (GPa)	0,00	0,0209	0,120	0,0349	0,143	--
ω (E_2^{high}) calc.	439,0	438,9	439,0	438,9	438,8	--
ω (E_2^{high}) exp.	439,8	438,4	438,2	436,7	437,2	--

Como relatado anteriormente, somente o efeito do *strain* não é suficiente para explicar a variação da energia vibracional do modo E_2^{high} . Portanto, os modos Raman em óxidos nanocristalinos são bastante sensíveis à desordem na sub-rede do oxigênio. Através do modelo de confinamento de fônons (*PCM*) é possível obter informações importantes sobre desordem cristalina. Em cristais ideais, devido à conservação de momentum, somente fônons no centro da zona de Brillouin ($q=0$) podem ser observados por espalhamento Raman. Em um sólido, os fônons podem ser confinados espacialmente devido às flutuações de potencial causadas pela desordem cristalina, o que gera uma relaxação da regra de seleção $q=0$ no espalhamento Raman. Essa restrição espacial do comprimento de correlação L do fônon irá acarretar uma ampliação e uma assimetria da forma de linha do modo Raman (WANG et al., 2005).

Para estudar os efeitos do confinamento espacial de fônons, foi calculado o comprimento de correlação L do fônon, o qual define o tamanho médio da região homogênea no material. Este parâmetro é influenciado por níveis de desordem devido à presença de defeitos pontuais (vacâncias, interstícios), bem como distúrbios de ordem de longo alcance devido a átomos dopantes, principalmente (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010).

Para estimar o comprimento de correlação L pode-se utilizar o modelo proposto por Richter et al. (RICHTER et al., 1981) e Campbell e Fauchet (CAMPBELL; FAUCHET, 1986), onde mostra-se que a intensidade Raman é dada por:

$$I(\omega) = I_0 \int \frac{|C(q)|^2}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3 q \quad (5.13)$$

onde I_0 é o prefator de intensidade, $\omega(q)$ é a curva de dispersão do fônon, Γ_0 é a largura total a meia altura natural (FWHM) e $C(q)$ é o componente Fourier da função de confinamento de fônons, o qual é tomado como Gaussiano:

$$|C(q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (5.14)$$

Já a curva de dispersão óptica do fônon pode ser representada pela expressão:

$$\omega_i(q) = A + B \cos(\pi q) \quad (5.15)$$

onde $A=424,5 \text{ cm}^{-1}$ e $B=12,5 \text{ cm}^{-1}$ para o modo E_2^{high} (LEE et al., 2007). A variável q é dada em unidades de $2\pi/a$, onde a é o parâmetro de rede. Γ_0 é igual a $5,05 \text{ cm}^{-1}$ (LEE et al., 2007).

A Fig. 5.8 mostra os ajustes para o modo E_2^{high} da fase wurtzita. Para a área sombreada foi usado o *PCM*. As linhas pontilhadas representam ajustes usando Lorentzianas. A Fig. 5.9 (a) mostra o comportamento do comprimento de correlação em função do teor de ferrita de cobalto no nanocompósito. Como pode ser observado, o valor de L decresce com o aumento do teor de CoFe_2O_4 nas amostras. Isso indica que a região de confinamento dos fônons diminui, o que está associado com o aumento da desordem composicional (WANG et al., 2005) causada pela migração de íons cobalto e ferro da fase espinélio cúbico para a fase wurtzita. Os valores da concentração de defeitos, estimados por, $N = \frac{3}{4\pi L^3}$ são mostrados na Fig. 5.9 (b). Esse cálculo considera o comprimento de correlação L como sendo o diâmetro de uma esfera homogênea, a qual delimita a distância entre dois defeitos vizinhos (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010).

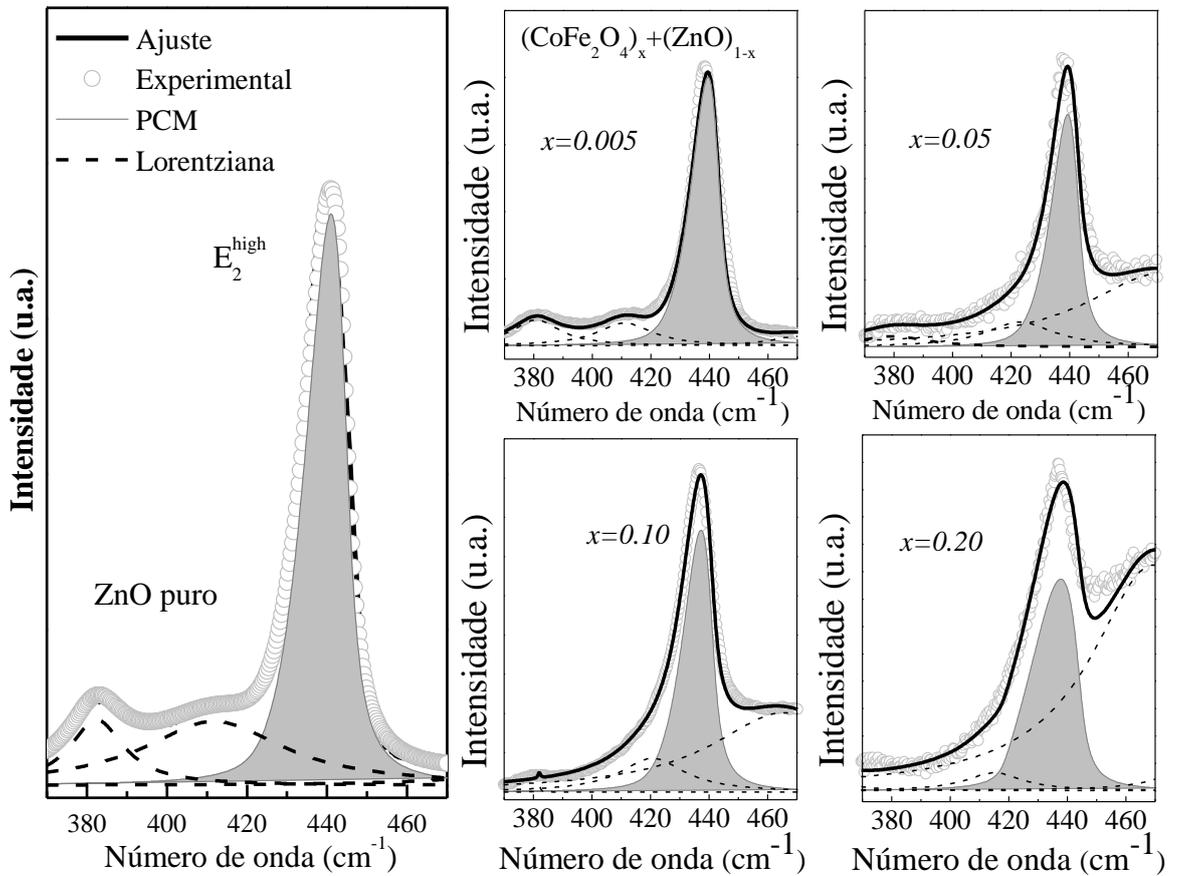


Figura 5.8 - Ajustes do modo E_2^{high} usando o modelo de confinamento espacial de fônons (PCM) – área sombreada. Os ajustes representados por linhas pontilhadas foram feitos usando Lorentzianas.

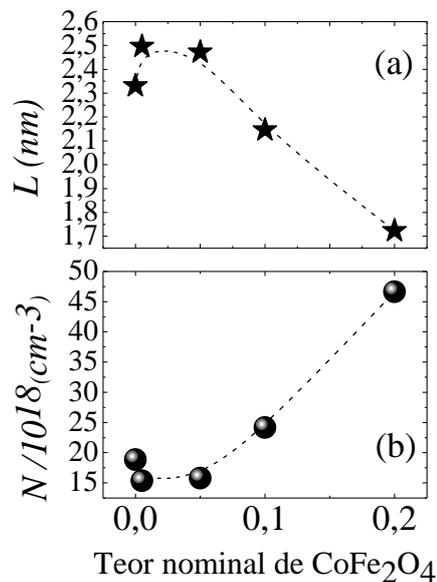


Figura 5.9 - (a) Dependência do comprimento de correlação L e (b) da concentração de defeitos residual na direção de c como função do teor nominal de ferrita de cobalto.

5.1.5. Espectroscopia Mössbauer

A Fig. 5.10 mostra os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras de nanocompósitos com $x= 0,05, 0,10, 0,20, 0,40$ e CoFe_2O_4 puro (de cima para baixo). Como pode ser observado, existe uma variação sistemática no perfil dos espectros com a mudança das proporções dos constituintes do nanocompósito. Para as amostras com $x=0,05$ e $0,10$, foram observados dubletos enquanto que para as amostras com $x=0,20$ e $x=0,40$ os espectros mostram uma superposição de um dubleto com um sexteto com largura de linha bem ampliada. Para a amostra de ferrita de cobalto pura, observam-se somente dois sextetos, o que evidencia a ausência de relaxação superparamagnética, o que é coerente com o tamanho das partículas ($\sim 60\text{nm}$). A presença de dubletos foi associada a possível existência de partículas muito pequenas, as quais se comportam superparamagneticamente. Dentro deste raciocínio, a contribuição magnética representada pelo dubleto está associada a partículas que apresentam colapso magnético, ou seja, a passagem de sexteto para dubleto. No entanto a possibilidade de se ter um efeito devido à troca de íons magnéticos por íons Zn^{2+} não pode ser descartada. Neste caso, como se observa na Tab. 5.3, o valor do campo hiperfino (H_f) se eleva com o aumento do teor de ferrita de cobalto (x). Este comportamento pode ser explicado por meio do modelo proposto por Sawatzky et al. (SAWATZKI et al., 1969), o qual leva em conta as diferentes distribuições iônicas na primeira vizinhança dos íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e o campo molecular devido às interações de primeiros vizinhos, as quais podem ser descritas em termos das integrais de troca J . Assim, para o caso do sítio B , o campo hiperfino pode ser descrito como (SAWATZKI et al., 1969):

$$H(B) = 2J_1n\langle S_z(A_1) \rangle + 2J_2(6 - n)\langle S_z(A_2) \rangle \quad (5.16)$$

onde foram desprezadas as interações ($B-B$) e admitiu-se a presença de somente dois tipos de íons nos sítios A . As integrais de troca J_1 e J_2 correspondentes aos dois tipos de íons no sítio A , n é o número de íons do tipo 1 e $(6 - n)$ é o número de íons do tipo 2 (nos sítios A) ambos como vizinhos mais próximos. $\langle S_z(A) \rangle$ é o valor médio da componente z do *spin* para os dois tipos de íons. No presente caso 1 e 2 correspondem aos íons de Zn e Co/Fe , respectivamente. Uma vez que os íons de zinco possuem momento magnético nulo, a interação de supertroca

$Fe^{3+}(B)-O-Zn^{2+}(A)$ será zero, e, portanto o primeiro termo da equação 5.16 será nulo. Como resultado, o valor do campo hiperfino do sítio B dependerá somente da quantidade de zinco presente no sítio A . Por exemplo, para pequenos valores de x um grande número de íons não magnéticos (Zn^{2+}), provenientes da fase ZnO , estão disponíveis para substituírem íons magnéticos (Co^{2+} e Fe^{3+}) na fase espinélio cúbica, com isso, é esperado que o campo hiperfino decresça com o aumento da quantidade de zinco disponível para a substituição, ou seja decresça com a diminuição do teor de ferrita de cobalto, como pode ser observado na Tab. 5.3.

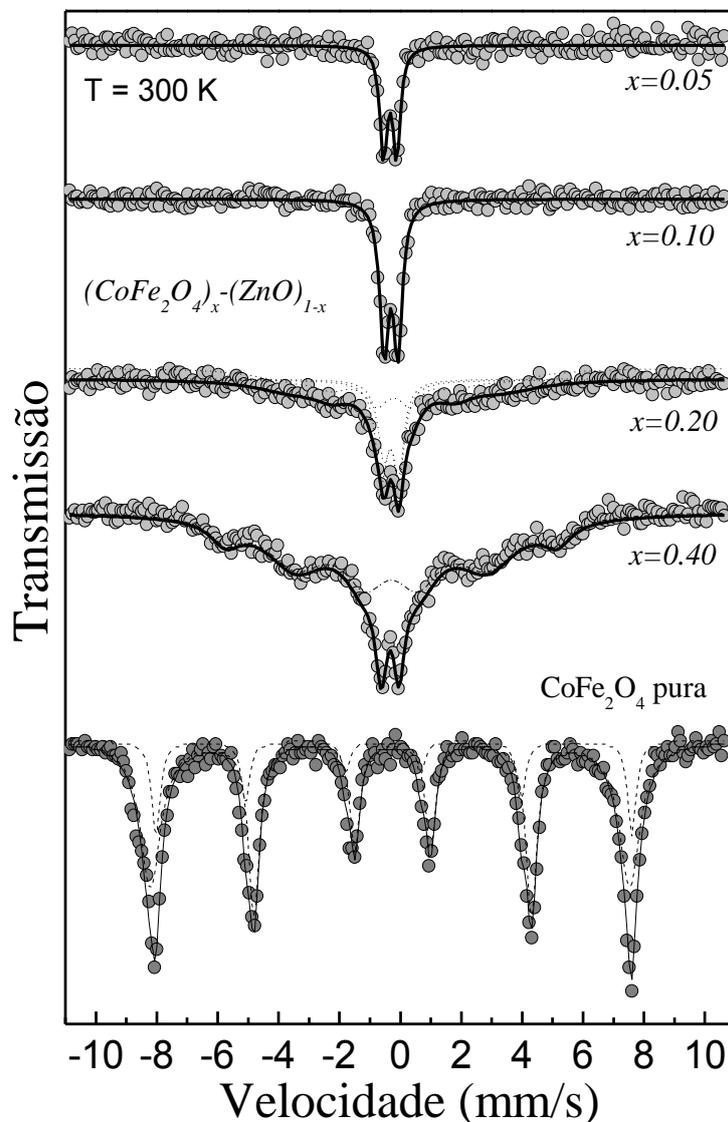


Figura 5.10 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente do nanocompósito $(CoFe_2O_4)_x+(ZnO)_{1-x}$ com x ($x=0.05$; 0.10 ; 0.20 ; e 0.40). Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas representam o melhor ajuste.

Tabela 5.3 - Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer: I_s -desvio isomérico; Q_s - interação quadrupolar elétrica; H_f - campo hiperfino.

Amostras		$I_s(mm/s)$	$Q_s(mm/s)$	$H_f(T)$	Área (%)
$x=0,05$	Dubleto	-0,338	-0,430	-	100
$x=0,10$	Dubleto	-0,307	0,451	-	100
$x=0,20$	Dubleto	-0,300	0,483	-	30,6
	Sexteto	-0,155	0,273	216,3	69,4
$x=0,40$	Dubleto	-0,337	0,580	-	14,5
	Sexteto	-0,296	-0,007	337,9	85,5
$x=1,0$	Sexteto	-0,298	-0,178	489,2	79,1
	Sexteto	-0,387	-352	485,8	20,9

5.2. Efeito da temperatura de recozimento

A fim de entender melhor o efeito da temperatura de recozimento na troca iônica entre as duas fases cristalográficas, uma das amostras ($x=0.20$), foi submetida a diferentes temperaturas de recozimento (conjunto ZFT). Neste estudo, foram utilizadas técnicas de Difração de Raios-X e espectroscopia Raman.

5.2.1. Difração de raios-X (DRX)

A Fig. 5.11 (a) mostra os difratogramas dos nanocompósitos $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.20}+\text{ZnO}_{0.80}$, os quais foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Como verificado para o conjunto ZFX, os padrões de DRX são bem indexados como ZnO wurtzita (JCPDS card N° 79-2205) e CoFe_2O_4 espinélio cúbico (JCPDS card N° 22-1086).

Para o conjunto ZFT, o tamanho médio das partículas foi calculado como sendo, aproximadamente, 55 nm e 50 nm para as fases ZnO e CoFe_2O_4 , respectivamente. Esses valores não apresentaram grandes variações para as diferentes temperaturas de recozimento.

Pode ser visto claramente na Fig. 5.11(b) que as intensidades relativas assim como as posições angulares dos picos de DRX associados a ambas as fases do material variam com o aumento da temperatura de recozimento. O detalhe dos padrões de DRX (Fig. 5.11(b)) mostra que a intensidade da reflexão (311) da fase espinélio se torna superior à intensidade do pico (101) da fase wurtzita hexagonal quando a temperatura de recozimento é de 1200°C .

Uma análise quantitativa das fases via método de Rietveld mostra que os teores molares da fase CoFe_2O_4 no nanocompósito variam com a temperatura de recozimento. Os resultados encontrados, no entanto, são diferentes do esperado (20%). Mais precisamente, foram obtidos os seguintes valores: $0,116(700^\circ\text{C})$, $0,115(800^\circ\text{C})$, $0,103(900^\circ\text{C})$, $0,133(1000^\circ\text{C})$ e $0,246(1100^\circ\text{C})$. Devido à complexidade do padrão de DRX do nanocompósito recozido a 1200°C , não é possível fazer um ajuste satisfatório dos dados desta amostra. Note que o valor x encontrado para as amostras recozidas a 1100°C (primeiro e segundo conjuntos) são levemente diferentes. Isto se explica uma vez estas amostras foram preparadas em tempos distintos. A divergência encontrada entre os valores nominais ($x = 0.20$) e os valores obtidos pelo método de Rietveld será tratada posteriormente.

Como se observa na Fig. 5.12 (a), ocorre um aumento do parâmetro de rede a da fase espinélio cúbico à medida que a temperatura de tratamento da amostra é elevada. Essas variações do parâmetro de rede também são atribuídas à troca de íons metálicos entre as estruturas espinélio cúbico e wurtzita hexagonal. Com o aumento da temperatura de recozimento, mais cátions podem adquirir energia para se difundirem e reagirem com os íons oxigênio das nanopartículas vizinhas.

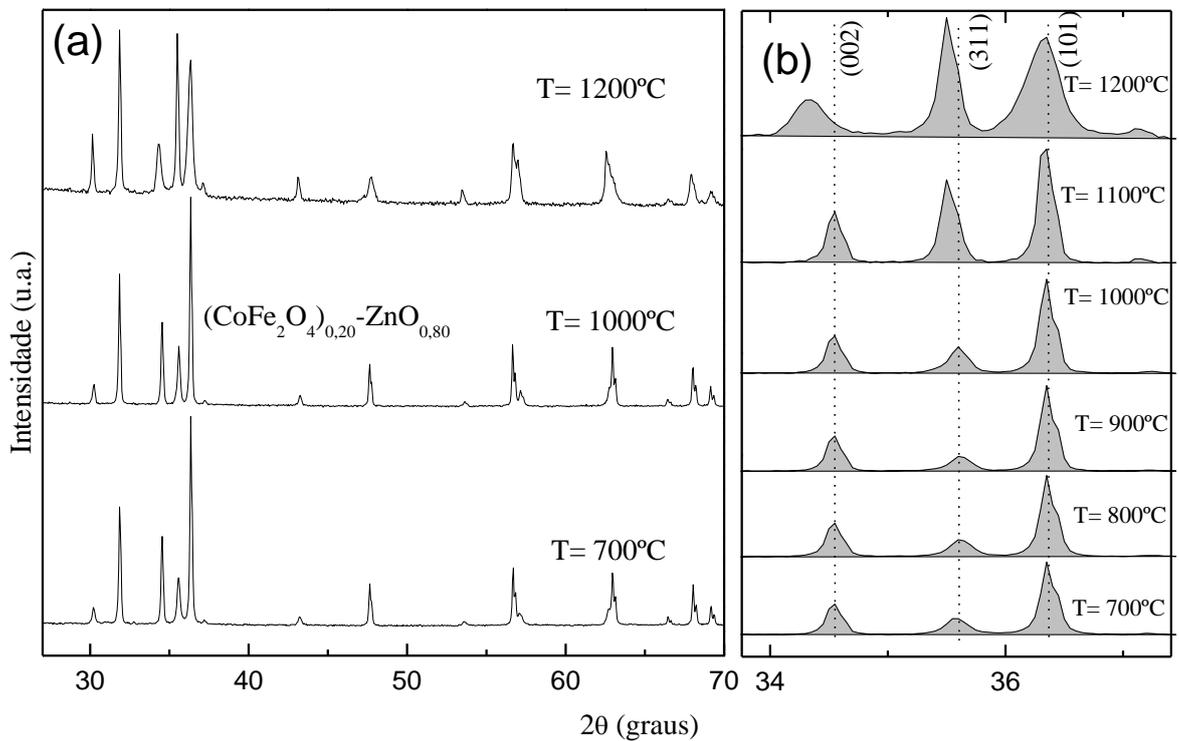


Figura 5.11 - Difratogramas (DRX) do nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.20}+(\text{ZnO})_{0.80}$ com diferentes temperaturas de tratamento térmico (700°C , 800°C , 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C). Em (a) são apresentados os resultados das amostras com tratamentos térmicos de 700°C , 1000°C e 1200°C . Em (b), detalhes da região ao em torno de $2\theta=36^\circ$.

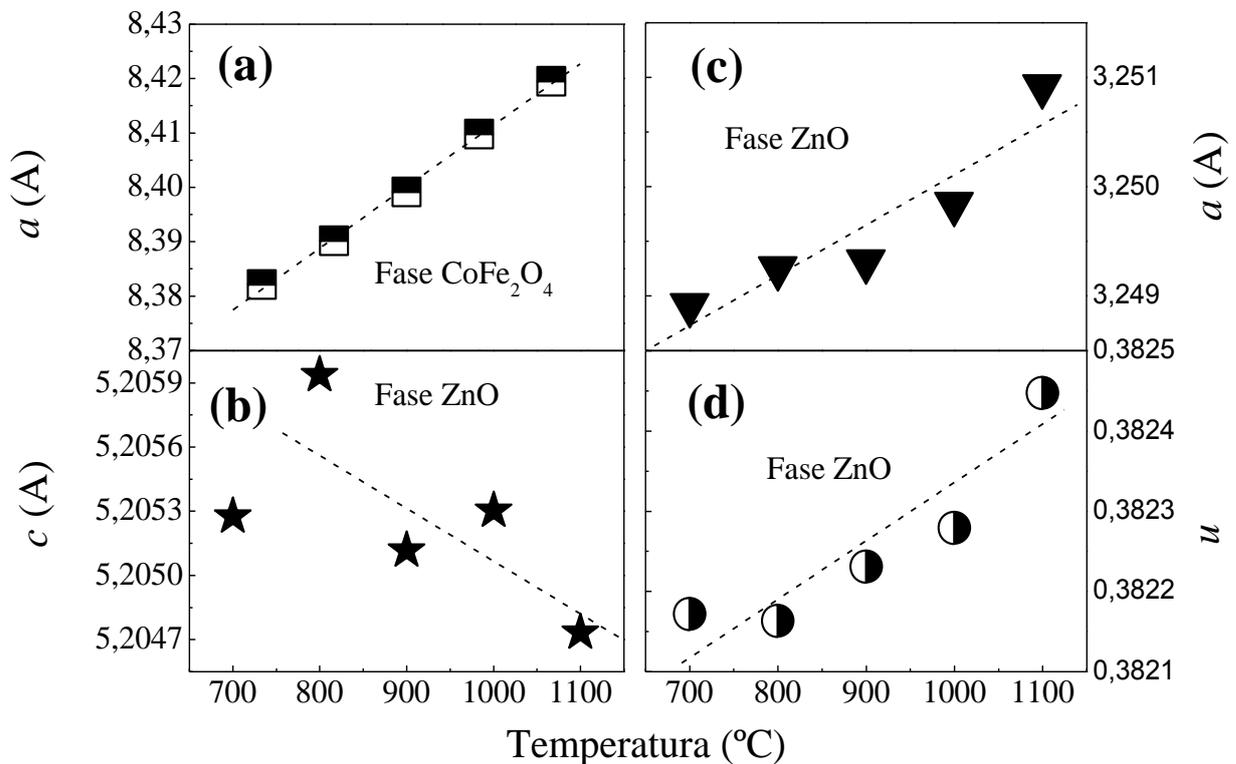


Figura 5.12 - Variação dos parâmetros de rede das fases espinélio e wurtzita para diferentes temperaturas de tratamento.

5.2.2. Espectroscopia Raman

A Fig. 5.13 mostra os espectros Raman para o nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.20}+(\text{ZnO})_{0.80}$ tratado termicamente com diferentes temperaturas de recozimento. Os resultados obtidos das amostras tratadas termicamente a 700°C, 800°C e 900°C apresentam modos Raman característico da estrutura wurtzita hexagonal (grupo espacial $P6_3mc$), bastante proeminentes: $E_2^{high}-E_2^{low}$ (333 cm^{-1}), A_1 (TO) (382 cm^{-1}) e E_2^{high} (438 cm^{-1}) (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010). Assim como nos nanocompósitos onde x foi variado, modos vibracionais na região de 500-600 cm^{-1} foram observados. Uma explicação para o surgimento destes modos já foi realizada na seção 5.1.3.

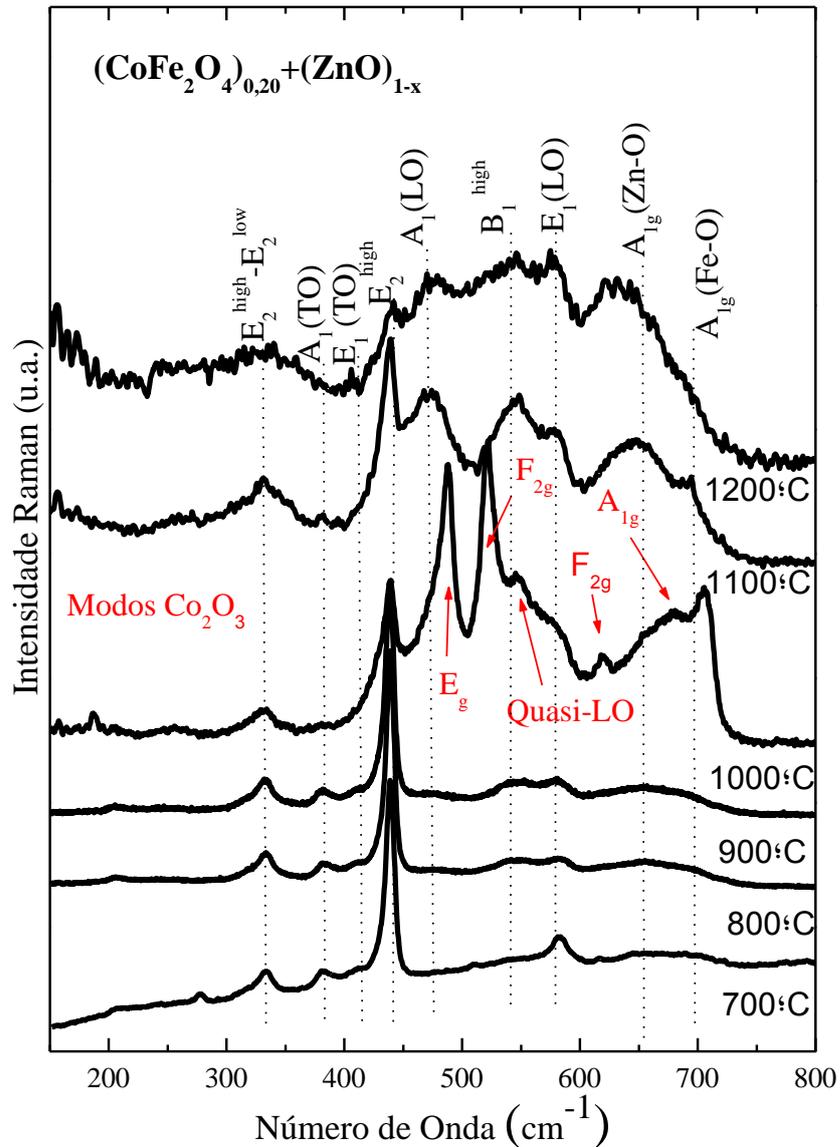


Figura 5.13 - Espectros Raman do nanocompósito com diferentes temperaturas de recozimento.

A amostra com temperatura de recozimento de 1000°C produziu espectro Raman com características distintas daquelas citadas no parágrafo anterior, com picos extras em 486 cm^{-1} , 521 cm^{-1} , 548 cm^{-1} , 619 cm^{-1} , 680 cm^{-1} e 706 cm^{-1} . No trabalho de Li et al. (LI et al., 2012), onde nanocristais de ZnO foram dopados com Co, um espectro semelhante foi obtido com picos extras em 479 cm^{-1} , 523 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 612 cm^{-1} e 678 cm^{-1} , com simetrias, E_g , $F_{2g}^{(1)}$, *quasi-LO*, $F_{2g}^{(2)}$ e A_{1g} respectivamente, os quais foram atribuídos a modos Raman do óxido de cobalto (Co_2O_3). Por outro lado, Phan et al. (PHAN et al., 2012), com amostras de mesma

natureza, encontrou modos Raman em 486cm^{-1} , 524cm^{-1} , 623cm^{-1} e 710cm^{-1} e os atribuiu a uma fase espinélio secundária ZnCo_2O_4 . Divergências à parte, é importante observar que esta fase extra (Co_2O_3 ou ZnCo_2O_4) não foi distinguível diretamente nos padrões de DRX. Contudo, a dependência de x (real) com a temperatura de recozimento, como mostrada anteriormente, é uma evidência da saída de íons de Co/Fe da fase espinélio cúbica, os quais poderiam gerar fases extras nos nanocompósitos. Este resultado sugere que a troca iônica entre as duas fases não é biunívoca. Ou seja, para temperaturas inferiores a 1000°C , nem todos os íons de Co/Fe que migram da fase espinélio são substituídos por íons Zn^{2+} provenientes da fase wurtzita hexagonal. Além do mais, os íons de Co que não foram incorporados na fase ZnO podem gerar as fases cristalográficas extras, como observado. Já para temperaturas superiores a 1000°C esta relação se inverte, de modo que o número de íons Co^{2+} que migram da fase espinélio é menor que o número de íons de Zn que são incorporados, fazendo com que haja um aumento de x (real) com relação ao teor nominal.

5.2.3. Análise de microdeformação (*strain*) e confinamento de fônons

Assim, como na seção 5.1.4, onde foi estudado o efeito da variação do teor de CoFe_2O_4 (x) na deformação da estrutura cristalina (*strain*) das fases wurtzita, nesta seção será investigado a dependência do *strain* da fase ZnO em função da temperatura de recozimento (T). Para isso será usado a seguinte relação:

$$\varepsilon_{cc} = \frac{\Delta c}{c_0} \quad (5.17)$$

onde $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ para o material *bulk* (SENDI & MAHMUD, 2012). A Tab. 5.5 mostra os resultados obtidos utilizando os dados de difração de raios-X. Como pode ser observado, os valores calculados para a microdeformação são negativos para todos os valores de T , o que significa a presença de um *strain* compressivo ao longo do eixo- c .

Utilizando a relação e $\Delta\omega = m \cdot \varepsilon_{cc}$ e o resultado experimental obtido por Gruber et al. (GRUBER et al., 2004), $m = 527 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$, calculou-se os valores esperados para o deslocamento Raman para o modo E_2^{high} da estrutura ZnO wurtzita hexagonal. A Tab. 5.5 mostra que os valores calculados são próximos daqueles obtidos experimentalmente via espectroscopia Raman.

Tabela 5.4 - Strain na fase wurtzita hexagonal obtido pela variação do parâmetro de rede c do óxido de zinco. Valores experimentais e teóricos obtidos para o deslocamento Raman do modo E_2^{high} como função da temperatura de recozimento.

	$T=700^{\circ}C$	$T=800^{\circ}C$	$T=900^{\circ}C$	$T=1000^{\circ}C$	$T=1100^{\circ}C$
ε_{cc} (10^{-4})	-1,39	-0,121	-1,70	-1,34	-2,44
σ (GPa)	0,0632	0,00549	0,0769	0,0607	0,110
ω (E_2^{high}) calc.	438,9	439,0	438,9	438,9	438,8
ω (E_2^{high}) exp.	438,7	438,7	438,2	438,8	438,0

Os resultados obtidos utilizando o modelo de confinamento espacial de fônons (*Phonon Confinment Model – PCM*) na investigação do comprimento de correlação L dos nanocompósitos tratados com diferentes temperaturas de recozimento (ZFT) são mostrados na Fig.5.14. As linhas pontilhadas são ajustes realizados com curvas Lorentzianas enquanto áreas sombreadas foram obtidas usando o *PCM*.

Como mostrado na Fig. 5.15 (a), o aumento da temperatura de recozimento leva à diminuição do comprimento de correlação (L) dos fônons na estrutura wurtzita hexagonal. Esta diminuição está associada com a perda da cristalinidade da fase ZnO causada pela substituição de íons Zn^{2+} por íons Fe^{3+} , Co^{2+} e/ou vacâncias, a qual aumenta com o acréscimo da energia térmica utilizada no processo de recozimento. Esse processo leva ao aumento da densidade de defeitos ($N = \frac{3}{4\pi L^3}$) (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010), como mostrado na Fig. 5.15 (b).

Uma comparação entre as Figs. 5.9 (a) e 5.15 (a) mostra que o comprimento de correlação na fase wurtzita hexagonal sofre maior variação em relação às mudanças na temperatura de recozimento do que com a mudança dos teores de $CoFe_2O_4$ no nanocompósito. Contudo, é importante notar que, o comprimento de correlação encontrado para os dois nanocompósitos do tipo $(CoFe_2O_4)_{0.20}+(ZnO)_{0.80}$, recozidos a $1100^{\circ}C$, os quais foram preparados em tempos distintos, são muitos semelhantes, reforçando assim a reprodutibilidade da síntese das amostras.

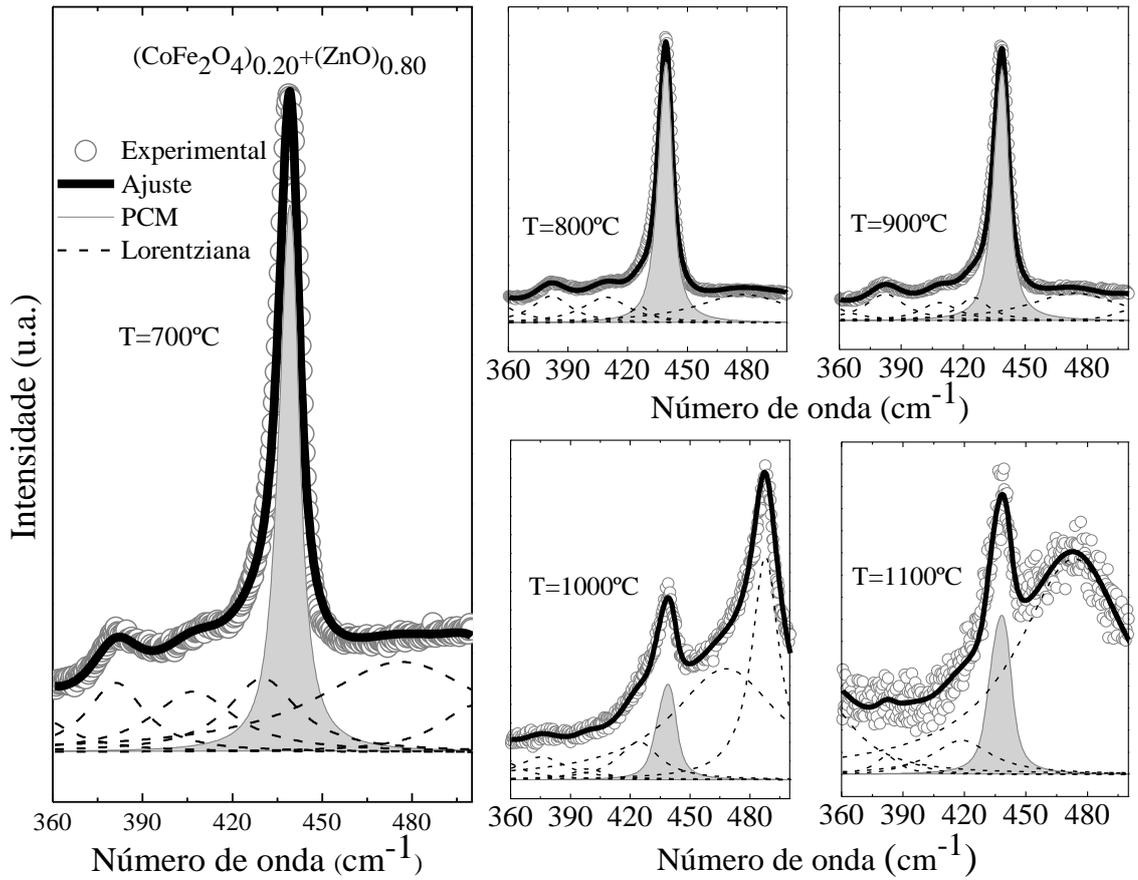


Figura 5.14 - Ajustes do modo E_2^{high} da fase wurtzita usando o modelo de confinamento de fônons (PCM), curva cinza. As linhas pontilhadas são Lorentzianas.

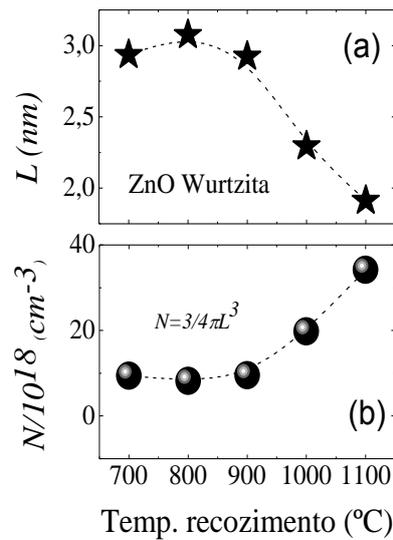


Figura 5.15 - Variação do comprimento de correlação (L) e da densidade de defeitos (N) em função da temperatura de tratamento térmico do nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.20}+(\text{ZnO})_{0.80}$.

6. CONCLUSÕES

As propriedades estruturais do nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$, com x variando de 0.005 a 0.40 e recozidos em diferentes temperaturas, foram investigadas através de difração de raios-X, espectroscopias Raman e Mössbauer.

Para o conjunto de amostras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$, com x variando de 0.005 a 0.40 (nomeada ZFX), os dados de DRX mostraram a presença de apenas duas fases: espinélio cúbica e wurtzita hexagonal. Foi verificado que o parâmetro de rede a da fase espinélio diminui com o aumento do teor de CoFe_2O_4 no nanocompósito e cresce com o aumento da temperatura de recozimento. Isso evidencia a transferência de íons Zn^{2+} da fase ZnO para a fase CoFe_2O_4 . Por outro lado, os parâmetros de rede a e c da fase wurtzita hexagonal apresentaram comportamentos opostos para ambos os conjunto de amostras (ZFX e ZFT). O primeiro parâmetro mostrou-se crescente enquanto que o segundo decresce, quando tanto x quanto a temperatura de recozimento são aumentados. O parâmetro u apresentou crescimento aproximadamente linear para os dois conjuntos de amostras.

Os dados envolvendo a espectroscopia Raman confirmaram a presença de apenas duas fases para a maioria das amostras e indicaram a presença de impurezas (Co_2O_3 e/ou ZnCo_2O_4) nos nanocompósitos ZFT para amostras com maiores temperaturas de recozimento. O aparecimento dessa fase extra, a qual frequentemente se faz presente em trabalhos onde ZnO dopado com Co , corrobora a hipótese das trocas iônicas entre CoFe_2O_4 e ZnO .

Também em relação à espectroscopia Raman, para os dois conjuntos, verificou-se a presença de uma banda larga na região espectral $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, a qual apresentou crescimento em intensidade com o aumento do teor nominal de ferrita de cobalto nos nanocompósitos. Esse comportamento foi atribuído ao aumento das vacâncias de oxigênio geradas pela difusão de íons Zn^{2+} , provenientes da fase CoFe_2O_4 , para a fase ZnO .

Cálculos usando os valores encontrados para o parâmetro de rede c da estrutura wurtzita hexagonal mostraram a existência de *strain* compressivo crescente (em valores absolutos ao longo da direção c) para maiores valores de x e de temperatura de recozimento. No entanto, a presença de *strain* não foi suficiente para explicar os valores encontrados experimentalmente para o deslocamento Raman do modo E_2^{high} para o primeiro conjunto de

amostras (ZFX). Para o segundo conjunto (ZFT), os valores obtidos foram bastante próximos aos obtidos por espectroscopia Raman.

Representações das microdeformações $S_s(hkl)$, para o conjunto ZFX, também foram obtidas usando o modelo de Stephens. Esse modelo mostrou que para a fase espinélio cúbica, o *strain* é maior para planos paralelos aos eixos cristalográficos. Para a fase wurtzita hexagonal, o modelo de Stephens mostrou que as microdeformações são maiores ao longo do eixo l quando comparado com os eixos h e k .

Usando o modelo de confinamento espacial de fônons (*PCM*) e o modo E_2^{high} da estrutura wurtzita hexagonal, mostrou-se uma diminuição do comprimento de correlação L à medida que o teor de CoFe_2O_4 cresce no nanocompósito. O mesmo comportamento foi observado para maiores temperaturas de recozimento. Isso foi associado ao aumento da desordem composicional causada pela migração de íons cobalto e ferro da fase espinélio cúbica para a fase wurtzita hexagonal.

A diminuição do campo hiperfino (H_f) com o aumento do teor de óxido de zinco no material, observado via espectroscopia Mössbauer, mostrou que os íons Zn^{2+} se difundem da fase ZnO wurtzita hexagonal para fase espinélio cúbica. Também foi observado por essa técnica que existe uma variação sistemática no perfil dos espectros Mössbauer com a mudança das proporções dos constituintes do nanocompósito. Para as amostras com $x=0.05$ e $0,10$, foram observados dubletos, os quais foram associados a possível existência de partículas muito pequenas com comportamentos superparamagnéticos. A existência de sextetos para amostra de ferrita de cobalto pura foi atribuída a ausência de relaxação superparamagnética.

Assim, os resultados mostram que a troca iônica entre as fases CoFe_2O_4 e ZnO realmente ocorreram nos dois conjunto de amostras. Também ficou claro que a intensidade dessa dinâmica está diretamente relacionada com a concentração relativa das fases e com a temperatura de recozimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARSHAD, M. et al. Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1, n. 509, p. 8378-8381, 2011.
- [2] BENRAMACHE, S.; BENHAOUA, B. Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 807-815, 2012.
- [3] BLANCO, M. D. et al. Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating: *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 20, p.335213-335223, 2008.
- [4] CAMPBELL, I.H.; FAUCHET, P.M. The effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman Spectra of Crystalline Semiconductors, **Solid State Communications**, v. 58, p. 739-741, 1986.
- [5] CHEN, Y.L. YANG, D.P. **Mössbauer Effect in Lattice Dynamics**, Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 426p.
- [6] CHEN. B.J. et al. Fabrication of zinc nanostructures on gold-coated silicon substrate by thermal chemical reactions vapor transport deposition in air. **Ceramics international**, v.1, n.30, p. 1725-1729, 2004.
- [7] CHEN. B.J.; SUN, X.W.; XU, C.X.; TAY, B.K. Growth and characterization of zinc oxide nano/micro-fibers by thermal chemical reactions and vapor transport deposition in air. **Physica E**, v. 1, n. 21, p.103 – 107, 2004.

- [8] CHENG, Y. C. Effects of post-depositon rapid thermal annealing on aluminum-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 604-607, 2011.
- [9] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967. 514p.
- [10] DA SILVA, S.W. et al. Raman study of cations distribution in $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles, **Journal of Nanoparticle Research**, v.14, p.1-10, 2012.
- [11] DAS SARMA, S. et al. Spintronics: electron spin coherence, entanglement, and transport. **Superlattices and Microstructures**, v. 27, n. 5/6, p. 289-295, 2000.
- [12] DESGRENIERS, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters: **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 14102-14105, 1998.
- [13] DE WOLF, I. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits, **Semicond. Sci. Technol.** v. 11, p. 139-154, 1996.
- [14] DINNEBIER, R. E. et al. Structure of sodium *para*-hydroxybenzoate, $NaO_2C-C_6H_4OH$ by powder diffraction: application of a phenomenological model of anisotropic peak width, **J. Appl. Cryst.** v. 32, p. 761-769, 1999.
- [15] DU, C.L. et al. Raman spectroscopy of (Mn, Co)-co doped ZnO films, **J. Appl. Phys.**, v. 99, 123515, 2006.
- [16] EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy**, Alberta: Springer Science+Business Media, Inc., 2005. 211p.

- [17] FERT, A. The present and the future of spintronics. **Thin Solid Films**. Orsay, v.517, p. 2-5, 2008.
- [18] FRANCO JÚNIOR, A. et al. Synthesis of nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ by combustion reaction method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, p. 198-202, 2007.
- [19] FRANTTI, J. et al. High resolution neutron powder diffraction study of the microstrain contribution in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1141-1144, 2004.
- [20] GAJEWICZ, A. et al. Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches, **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 1663-1693, 2012.
- [21] GIBSON, R.F.; A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite structures**. v.1, n. 92, p. 2793-2810, 2010.
- [22] GOLDSTEIN, J.L. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**, New York: Plenum Press, 2003.
- [23] GÖZÜAK, et al. Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2170-2177, 2009.
- [24] GRUBER, T. et al. Influences of biaxial strains on the vibrational and exciton energies in ZnO, **Journal of Applied Physics**, v. 96, n.1, p. 288-293, 2004.
- [25] GUBIN, P.S. **Magnetic Nanoparticles**. Moscow: Wiley-VCH, 2009. 483p.
- [26] GUGLIELMO, C.D. et al. Embryotoxicity of cobalt ferrite and gold nanoparticles: A first in vitro approach. **Reproductive Toxicology**, v.1, n. 30, p.271–276, 2010.

- [27] GÜTLICH, P. et al. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry**, Heidelberg: Springer. 2010. 585p.
- [28] HADŽIĆ, B. et al. Surface optical phonons in ZnO(Co) nanoparticles: Raman study. **Journal of Alloys and Compounds**, v.1, n.540, p. 49-56, 2012.
- [29] HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**, New York: Oxford University Press, 2009. 449p.
- [30] HARRIS, V.G. et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2035-2047, 2009.
- [31] HAUKE, V. M. Evaluation of macro- and micro-residual stresses on textured materials by x-ray, neutron diffraction and measurements, **Advances in X-Ray Analysis**, v. 29, p.1-15, 1986.
- [32] HOLLERITH, C. et al. Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters, **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**, v. 520, p. 606-609, 2004.
- [33] JOUANNE, M. et al. Raman scattering on Mn or Co doped ZnO crystals, **Phys. Stat. Sol. C**, v. 3, p. 1205-1208, 2006.
- [34] KACHYNSKI, A. V. et al. Zinc oxide nanocrystals for non-resonant nonlinear optical microscopy in biology and medicine, **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 10721-10724, 2008.
- [35] KISI, E; ELCOMBE, M.M. *u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction, **Acta crystallogr.**, v. 45, p. 1857-1870, 1989.

- [36] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, Berkeley: John Wiley & Sons, Inc, 2005. 680p.
- [37] KURIHARA, L.K.; SUIB, S. L. Sol-Gel Synthesis of Ternary Metal Oxides. 1. Synthesis and Characterization of MA_2O_4 (M=Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr and Ba) and $Pb_2Al_2O_5$, **Chem. Mater**, v. 5, p. 609-613, 1993.
- [38] LARSON, A. C.; VON DREELE, R.B. General Structure analysis System (GSAS), **Los Alamos Laboratory Report**, p. 86-748, 2004.
- [39] LARSON, A.C. VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos: LAUR, 2004, 224p.
- [40] LEE, Y. C. et al. Improved optical and structural properties of ZnO thin films by rapid thermal annealing, **Solid State Communications**, v. 143, p. 250-254, 2007.
- [41] LI, M. et al. Structural and optical properties of cobalt doped ZnO nanocrystals. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 824-833, 2012.
- [42] LIN, Y.C., TSENG, C.L., CHOU, W.C. Lattice Dynamics and Crystalline Properties of Wurtzite $Zn_{1-x}Mg_xO$ Powders under High Pressure, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 19962-19970, 2011.
- [43] LIU, X.J. et al. Substrate orientation-induced distinct ferromagnetic moment in Co:ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3167-3174, 2008.
- [44] LIU, W.T. Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications, **Journal of bioscience and Bioengineering**, v. 102, n°1, p.1-7, 2006.
- [45] LONG, D.A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Faman Scattering by Molecules** New York: John Wiley & Sons Ltd, 2002. 611p.

[46] MA, Y. et al. Growth and characteristics of ZnO thin film on CaF₂ (11-21) substrate by metalorganic vapor phase epitaxy, **Applied Surface Science**, v. 243, p, 24-29, 2005.

[47] MANJON, F. J. et al. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides, **J. Appl. Phys:València**, v. 97, n.053516, 2005.

[48] MATHEW, D.S.; JUANG, R.S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, **Chemical Engineering Journal**, v. 129, p. 51-65, 2007.

[49] MCREERY, R. L. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**, United States: John Wiley & Sons, 2000. 420p.

[50] MILLOT, M. et al. Raman spectroscopy and magnetic properties of bulk ZnO:Co single crystal, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 423, p. 224 – 227, 2006.

[51] MOHAMED, R.M.; RASHAD, M.M.; HARAZ, F.A.;SIGMUND, W. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.322, p.2058-2064, 2010.

[52] NAKAGOMI, F. et al. Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic Mg_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles, **J. Solid State Chemistry**, v. 182, p. 2423-2429, 2009.

[53] OVCHINNIKOV, V. V. **Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys**, Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. 269p.

[54] ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of Applied Physics**, v.98, p.1-103, 2005.

[55] PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, **Materials Science and Engineering R**, v. 62, p.1-35, 2008.

- [56] PEDROZA, R.C. et al. Raman study of nanoparticles template interaction in a $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -based nanocomposite prepared by sol-gel method, **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 289. P. 139-141, 2005.
- [57] PENNYCOOK, S. J.; NELLIST, P.D. **Scanning Transmission Electron Microscopy**, New York: Springer Science+Business Media, Inc., 2011. 775p.
- [58] PHAN, T.L. et al. Raman scattering spectra and magnetic properties of polycrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ceramics, **Solid State Communications**, v. 152, p. 2087-2091.
- [59] POLLAK, F.H.; PEARSALL, T.P. Effect of Homogeneous Strain on the Electronic and Vibrational Levels in Semiconductors, **Semiconductors and Semimetals**, v. 32, 1990.
- [60] RICHTER, H. et al. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon. **Solid State Communication**, v. 39, p. 625-629, 1981.
- [61] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, p.65-74, 1969.
- [62] RUF, T. **Phonon Raman Scattering in Semiconductors, Quantum Wells and superlattices**, Berlin: Springer, 1998, 254p.
- [63] SATO, K. H.; KATAYAMA-YOSHIDA, **Jpn. J. Appl. Phys.**v.39, n. 2, 2000.
- [64] ŠĆEPANOVIĆ, M. et al. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders, **J. Raman Spectrosc:Belgrade.**, v. 41, p. 914–921, 2010.
- [65] SENDI, R. K., MAHMUD, S. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 8026-8031, 2012.

- [66] SHEBANOVA, O. N. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174, p. 424-430, 2003.
- [67] SHIH, W. C.; WANG, T.L. PEN, Y.K. Enhancement of characteristics of ZnO thin film surface acoustic wave device on glass substrate by introducing an alumina film interlayer: **Appl. Surf. Sci.**, v. 258. P. 5424-5428, 2012.
- [68] SHINDE, S.S. et al. Electron-phonon interaction and size effect study in catalyst based zinc oxide thin films, **Journal of Molecular Structure**, v. 984, p. 186-193, 2010.
- [69] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Structure of Spinel: **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.12, p. 3279-3292, 1999.
- [70] SMITH, E., DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach**, England: John Wiley & Sons, 2005. 210p.
- [71] SOMAIAH, N. et al., *Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites – $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$)*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2286-2291, 2012.
- [72] STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, **J. Appl. Cryst.**, v. 32, p. 281-289, 1999.
- [73] TRIPATHI, N. et al. A Raman spectroscopic study of structural evolution of electrochemically deposited ZnO films with deposition time, **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 568-572, 2011.
- [74] UEDA, K, H.; TABATA, H.; KAWAI, T. **Appl. Phys. Lett.** v.79, p.988, 2001.

- [75] VARSHNEY, D., VERMA, K. , KUMAR, A., Substitutional effect on structural and magnetic properties of $A_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A=Zn, Mg and $x=0.0, 0.5$) ferrites, **Journal of Molecular Structure**, v. 1006, p. 447-452, 2011.
- [76] VERMA, H.R. **Atomic and Nuclear Analytical Methods**, Berlin: Springer, 2007. 382p.
- [77] WANG, F.J. et al. Organic spintronics: The case of Fe/Alq3/Co spin-valve devices. **Synthetic Metals**, v. 155, p.172-175, 2005.
- [78] WANG, W. et al. High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite ZnFe_2O_4 , **J. Phys Chem Solids**, v. 64, p. 2517-2523, 2003.
- [79] WASEDA, Y. MATSUBARA, E., SHINODA, K., **X-Ray Diffraction Crystallography-Introduction Examples and Solved Problems**, Japan: Springer, 2011. 322p.
- [80] YANG, J. B. et al. Magnetic and structural studies of the verwey transition in Fe_3O_4 nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p.7540-7542, 2004.
- [81] YE, J. D. et al, Raman study of lattice dynamic behaviors in phosphorus-doped ZnO films, **Applied Physics Letters**, v.88, p. 101905-0 -101905-3, 2006.
- [82] YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**, Atlanta:Oxford University Press, 1993. 309p.
- [83] ZHANG, G. et al. Preparation and Characterization of multi-functional CoFe_2O_4 -ZnO nanocomposites.**Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p.1424-1427, 2009.
- [84] ZHANG, R; YIN, P.G.; R.; WANG, N.; GUO, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sciences**, v. 1, n.11, p. 865–869, 2009.

- [85] ZHAOCHUN, Z., Electrical properties and Raman spectra of undoped and Al-doped ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy, **Materials Science &Engineering B**, v. 86, p. 109-112, 2001.
- [86] ZHENG, O. et al. MgZnO-based metal-semiconductor-metal solar blind photodetectors in ZnO substrates, **Appl. Phys.Lett.**, v.98, p. 221112, 2011.
- [87] ZHONG, W.W. et al. Annealing effects of co-doping with Al and Sb on structure and optical-electrical properties of the ZnO thin films, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 499, p. 265-268, 2010.
- [88] ZHOU, J. et al, Effect of ZnO-doping on the reaction between Co and Fe oxides, **Materials Letters**, v. 60, p. 1542-1548, 2006.
- [89] ZHOU, J. et al. Magnetic properties of ZnO-doped cobalt ferrite, **J. Electroceram**, v. 21, p. 681–685, 2008.