



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas. Unifal-MG
Programa de Pós-Graduação em Física
Av. Jovino Fernandes Sales, 2600 Bairro Santa Clara - Alfenas/MG
CEP 37130-000. Fone: (35) 3299-1000. Fax: (35) 3299-1063



ISABELLA SILVA DE SOUZA

Síntese e Caracterização do Sistema ZnO:Mn:Zr
Funcionalização via dopagem

Alfenas - MG
2021

ISABELLA SILVA DE SOUZA

Síntese e Caracterização do Sistema ZnO:Mn:Zr
Funcionalização via dopagem

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

Alfenas - MG
2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Souza, Isabella Silva de.

S729s Síntese e caracterização do sistema ZnO:Mn:Zr funcionalização via dopagem / Isabella Silva de Souza -- Alfenas/MG, 2021.
93 f. il. --

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, 2021.
Bibliografia.

1. Óxidos. 2. Multifuncionalidade. 3. Engenharia de Defeitos.
4 Nanomateriais. I. Carvalho, Hugo Bonette de. II. Título.

CDD-530

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ZNO:MN:ZR FUNCIONALIZAÇÃO VIA DOPAGEM

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 27 de setembro de 2021

Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Person Pereira Neves
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Leonilson Kiyoshi Sato de Herval
Instituição: Universidade Universidade Federal de Lavras



Documento assinado eletronicamente por **Hugo Bonette de Carvalho, Professor do Magistério Superior**, em 28/09/2021, às 10:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonilson Kiyoshi Sato de Herval, Usuário Externo**, em 28/09/2021, às 11:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Person Pereira Neves, Professor do Magistério Superior**, em 28/09/2021, às 11:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0600681** e o código CRC **D0769336**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela graça de estar onde estou e por colocar pessoas tão especiais na minha vida ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço professor Dr. Hugo Bonette de Carvalho por me ensinar tudo que foi necessário para a realização desta pesquisa.

Agradeço também a toda minha família e a todos os meus amigos, que me apoiaram e me incentivaram desde o começo. Um dos bens mais preciosos desta vida é ter ao nosso lado pessoas que nos amam e que se alegrem com nossas conquistas.

Agradeço ao meu colega de laboratório, Rafael Tomaz da Silva, por me ensinar e auxiliar na etapa de refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X.

Agradeço ainda a equipe da Linha de Luz XAFS2 e ao Dr. Alexandre Mesquita pela assistência durante os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Campinas. Agradeço também ao Dr. Antônio Carlos Doriguetto do Instituto de Química - IQ da UNIFAL-MG pela coordenação das medidas de difração de raios X.

Enfim, deixo meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram direta e indiretamente envolvidos na realização deste trabalho que foi uma grande realização em minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Se

*Se és capaz de manter a tua calma quando
Todo o mundo ao teu redor já a perdeu e te culpa;
De crer em ti quando estão todos duvidando,
E para esses no entanto achar uma desculpa;
Se és capaz de esperar sem te desesperares,
Ou, enganado, não mentir ao mentiroso,
Ou, sendo odiado, sempre ao ódio te esquivares,
E não parecer bom demais, nem pretensioso;
Se és capaz de pensar –sem que a isso só te atires,
De sonhar –sem fazer dos sonhos teus senhores.
Se encontrando a desgraça e o triunfo conseguires
Tratar da mesma forma a esses dois impostores;
Se és capaz de sofrer a dor de ver mudadas
Em armadilhas as verdades que disseste,
E as coisas, por que deste a vida, estraçalhadas,
E refazê-las com o bem pouco que te reste;
Se és capaz de arriscar numa única parada
Tudo quanto ganhaste em toda a tua vida,
E perder e, ao perder, sem nunca dizer nada,
Resignado, tornar ao ponto de partida;
De forçar coração, nervos, músculos, tudo
A dar seja o que for que neles ainda existe,
E a persistir assim quando, exaustos, contudo
Resta a vontade em ti que ainda ordena: “Persiste!”;
Se és capaz de, entre a plebe, não te corromperes
E, entre reis, não perder a naturalidade,
E de amigos, quer bons, quer maus, te defenderes,
Se a todos podes ser de alguma utilidade,
E se és capaz de dar, segundo por segundo,
Ao minuto fatal todo o valor e brilho,
Tua é a terra com tudo o que existe no mundo
E o que mais –tu serás um homem, ó meu filho!*

“If” - Rudyard Kipling, tradução por Guilherme de Almeida (1895)

RESUMO

Nesta dissertação de mestrado apresentamos os esforços de preparação e caracterização estrutural de amostras nanoestruturadas do sistema ZnO:Mn:Zr para potencial aplicação nas áreas de fotocatalise, termoeletricidade e spintrônica. As amostras foram preparadas através do método dos precursores poliméricos. A cinética química de síntese dos compostos foi determinada via análises térmicas. A caracterização estrutural se deu via: difração de raios X, refinamento Rietveld, espectroscopia de espalhamento RAMAN e de absorção de raios X. A determinação da morfologia, a estatística de tamanho de partícula, foi realizada via microscopia eletrônica de transmissão. Nos valem também da técnica de difração de elétrons para determinação da estrutura cristalina. Avaliamos as distâncias interplanares observadas para a identificação das fases secundárias. Os resultados experimentais obtidos indicam a incorporação parcial do Mn e do Zr à superfície das nanopartículas de ZnO e a formação das fases secundárias $t\text{-ZrO}_2$ e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($1,6 \leq x \leq 2$).

Palavras-chave: Óxidos; Multifuncionalidade; Engenharia de Defeitos; Nanomateriais.

ABSTRACT

In this master thesis we present the efforts in the preparation and in the structural characterization of nanostructured ZnO:Mn:Zr samples with potential application in the areas of photocatalysis, thermoelectricity and in spintronics. The samples were prepared via the method of the polymeric precursors. The chemical reaction kinetics were determined via thermal analysis. The structural characterization was performed via X-ray diffraction, Rietveld refinement, RAMAN spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. The morphology and the statistical distribution of the size of the nanoparticles were evaluated via transmission electron microscopy. The observed interplanar distances were used to identify the secondary phases. The experimental results indicate the incorporation of the Mn and Zr in the surface of the nanoparticles and the presence of the $t\text{-ZrO}_2$ e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($1,6 \leq x \leq 2$) secondary phases.

Keywords: Oxides; Multifunctionality; Defect Engineering; Nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - (a) Representação da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, onde as esferas amarelas correspondem os átomos de O ($r = 1,37 \text{ \AA}$) e as esferas azuis aos átomos de Zn ($r = 0,74 \text{ \AA}$). (b) Vista lateral ao longo do eixo- c (vertical) evidenciando os planos polares e o momento dipolar formado. 20
- Figura 2** - Principais defeitos pontuais presentes na estrutura do óxido de zinco. (a) vacância de oxigênio (V_O), (b) vacância de zinco (V_{Zn}), (c) oxigênio intersticial (O_i), (d) zinco intersticial (Zn_i), (e) antissítio de zinco (Zn_O) e (f) antissítio de oxigênio (O_{Zn}). Esferas azuis correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinzas aos átomos de zinco.22
- Figura 3** - (a) Ilustração dos processos físicos e químicos que ocorrem na estrutura do ZnO mediante iluminação solar: (i) absorção de fótons de luz solar na região do UV ($E_F = h\nu > E_g$) e formação do par elétron-buraco (e^-/h^+); (ii) recombinação do par e^-/h^+ ; (iii) difusão dos portadores de carga até a superfície da nanopartícula; (iv) processo de redução da molécula de O_2 ; (v) processo de oxidação da molécula de H_2O . (b) Níveis intermediários no interior do *band gap* do ZnO devido à inserção de dopantes e/ou defeitos deslocam a absorção da região do UV para o visível do espectro eletromagnético ($E_g^{VIS} < E_g^{UV}$).24
- Figura 4** - Ilustração do efeito Seebeck. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura entre as extremidades do material, um processo de difusão eletrônica se estabelece entre esses extremos, levando ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico. O raciocínio é análogo para o caso de portadores de cargas positivos, buracos. Da mesma maneira que elétrons, buracos se acumularão na extremidade fria do material. Entretanto, a voltagem correspondente será em sentido oposto à de elétrons.25
- Figura 5** - Em um spin-FET a fonte e o dreno (materiais ferromagnéticos - FM) são separados por um canal semiconductor. A fonte injeta corrente spin- polarizada através do canal semiconductor até o dreno. (a) Sem a aplicação de voltagem via *gate*, esses spins permanecem alinhados, sendo então coletados pelo dreno, permitindo o fluxo de corrente. (b) No caso em que há aplicação de voltagem no *gate*, os *spins* precessionam e invertem sua polarização de tal forma que chegam ao dreno com magnetização oposta, não permitindo assim a passagem de corrente. Assim, a corrente é controlada através do *gate*.27
- Figura 6** - Ilustração esquemática do modelo BMP, mostrando a formação de polarons no ZnO dopado com Mn na presença de V_{Zn} e como consequência, o ordenamento ferromagnético dos íons que se encontram na região de ação do polaron.29
- Figura 7** - Modelo das reações químicas presentes no método dos precursores poliméricos modificado.36

- Figura 8** - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma rede de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.....38
- Figura 9** - Ilustração do espalhamento Raman (a) processo Stokes, $h\nu' = h(\nu_0 - \nu_m)$ e (b) processo anti-Stokes, $h\nu'' = h(\nu_0 + \nu_m)$43
- Figura 10** - Diagrama esquemático da estrutura interna de um microscópio eletrônico de transmissão (MET).....46
- Figura 11** - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina. ..47
- Figura 12** - Em (a) temos a ilustração de um fóton incidindo em um átomo absorvedor A (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um vizinho, (b) resultando em um aumento na absorção (borda de absorção) seguido de uma queda suave. Já em (c) (com a presença de um átomo vizinho B), (d) a interferência da função de onda do fotoelétron espalhado por B gera modulações no coeficiente de absorção tendo como consequência algumas ondulações na região depois da borda de absorção.....48
- Figura 13** - Exemplo de um espectro de absorção de raios X de uma das amostras sintetizadas (Zn_3Mn). O espectro apresenta as três regiões: pré-borda, borda de absorção e transições para o estado do contínuo (XANES e EXAFS).49
- Figura 14** - Esquema de uma medida no modo de transmissão. Aqui destacamos o anel com a corrente eletrônica, os magnetos, o colimador de feixe, monocromador de Si(111), as câmaras de ionização responsáveis pela medida das intensidades do feixe (I_0 , I_1 e I_2), a amostra e uma amostra de referência, normalmente um material com o elemento a ser analisado com estado de oxidação bem definido.50
- Figura 15** - Fluxograma esquemático da rota de preparação das amostras $ZnO:Mn:Zr$ pelo método dos precursores poliméricos.....54
- Figura 16** - Parâmetros de queima utilizados para a (a) queima da resina polimérica de todas as amostras, dando origem ao *puff* e (b) queima do *puff*, dando origem ao material final, $ZnO:Mn:Zr$. T_A representa a temperatura ambiente.....55
- Figura 17** - Curva (a) TGA e (b) DTA do *puff* das amostras: ZnO Puro, Zn_3Mn , Zn_3Zr e Zn_3Mn_2Zr58
- Figura 18** - Difratoograma para a amostra ZnO -Puro em escala logarítmica processada nas temperaturas de (a) 460 °C, (b) 500 °C e (c) 550 °C. Na inserção temos a fotos dos materiais correspondentes.59
- Figura 19** - Difratoograma para a amostra Zn_3Zr em escala logarítmica processadas nas temperaturas de (a) 460 °C, (b) 500 °C e (c) 550 °C. Na inserção temos a foto dos materiais correspondentes. O símbolo “●” indica a posição dos picos de difração para a fase secundária $t-ZrO_2$60

- Figura 20** - Difratoograma para a amostra Zn₃Mn em escala logarítmica processadas nas temperaturas de (a) 460 °C, (b) 500 °C e (c) 550 °C. Na inserção temos a foto dos materiais correspondentes. O símbolo “*” indica a posição dos picos de difração para a fase secundária Zn_xMn_{3-x}O₄ (sZnMnO).....61
- Figura 21** - Difratoograma para as amostras ZnO-Puro, Zn₃Zr e Zn₃Mn em escala logarítmica processadas em 460 °C.....62
- Figura 22** - Difratoograma indicando a posição dos picos mais intensos (símbolos) para as fases secundárias possíveis de se formarem nas amostras (a) Zn₃Zr, (b) Zn₃Mn, (c) Zn₃Mn0.5Zr, (d) Zn₃Mn1.0Zr, (e) Zn₃Mn1.5Zr e (f) Zn₃Mn2.0Zr. Os símbolos indicam a posição dos modos mais intensos de possíveis fases secundárias: ● *t*-ZrO₂, + MnO, ◆ MnO₂ ★Mn₂O₃ e * Zn_xMn_{3-x}O₄ (sZnMnO)..63
- Figura 23** - Difratoogramas refinados das amostras (a) ZnO-Puro, (b) Zn₃Zr, (c) Zn₃Mn, (d) Zn₃Mn0.5Zr, (e) Zn₃Mn1.0Zr, (f) Zn₃Mn1.5Zr e (g) Zn₃Mn2.0Zr.64
- Figura 24** - Variação do volume (*V*) obtido do refinamento Rietveld, do tamanho médio do partícula (*D_s*) obtido por Scherrer e o diâmetro mediano (*D_M*) das nanopartículas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).66
- Figura 25** - Espectros RAMAN com os respectivos modos vibracionais devidamente identificados para as amostras (a) Zn₃Mn, (b) Zn₃Mn0.5Zr, (c) Zn₃Mn1.0Zr, (d) Zn₃Mn1.5Zr e (e) Zn₃Mn2.0Zr. Os símbolos indicam a posição dos modos mais intensos de possíveis fases secundárias: ★Mn₂O₃, * Zn_xMn_{3-x}O₄ (sZnMnO) e ● *t*-ZrO₂.69
- Figura 26** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra ZnO-Puro (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.71
- Figura 27** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra Zn₃Zr (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.71
- Figura 28** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra Zn₃Mn (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (100). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.72

- Figura 29** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $Zn_3Mn_{0.5}Zr$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (100). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.72
- Figura 30** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $Zn_3Mn_{1.0}Zr$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.73
- Figura 31** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $Zn_3Mn_{1.5}Zr$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (002). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.73
- Figura 32** - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $Zn_3Mn_{2.0}Zr$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.74
- Figura 33** - Planos com espaçamentos não característicos dos planos pertencentes a fase wurtzita do ZnO , destacados pelos círculos brancos, que podem estar associados a presença de fases secundárias observados nas imagens em alta resolução das amostras (a) Zn_3Zr , (b) $Zn_3Mn_{0.5}Zr$ e (c) $Zn_3Mn_{1.5}Zr$75
- Figura 34** - Análise EELS. (a) Aglomerado de nanopartículas onde a medida foi realizada. Mapeamento químico do (b) Zn e do (c) Mn.76
- Figura 35** - Espectro de absorção de raios X da amostra Zn_3Mn comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.77
- Figura 36** - Espectro de absorção de raios X da amostra $Zn_3Mn_{0.5}Zr$ comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.78
- Figura 37** - Espectro de absorção de raios X da amostra $Zn_3Mn_{1.0}Zr$ comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.78
- Figura 38** - Espectro de absorção de raios X da amostra $Zn_3Mn_{1.5}Zr$ comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.79

- Figura 39** - Espectro de absorção de raios X da amostra $Zn_3Mn_2O_7$ comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.....79
- Figura 40** - Espectro XANES da borda-K do Mn da amostra $Zn_3Mn_2O_7$ em comparação ao espectro da borda-K do Mn do óxido Mn_2O_3 . Em destaque, estrutura cristalina do Mn_2O_380
- Figura 41** - Micrografia em alta resolução da amostra ZnO-Puro. O círculo em branco destaca a região da imagem onde os padrões de Moiré se formam.....93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Reagentes utilizados no preparo das amostras e suas respectivas massas molares.....	51
Tabela 2	- Resultados obtidos a partir de análises gravimétricas.....	52
Tabela 3	- Amostras sintetizadas através do método dos precursores poliméricos modificados e os respectivos rótulos de identificação que utilizaremos daqui em diante.	55
Tabela 4	- Parâmetros de rede e volume da célula unitária e seus respectivos erros obtidos através do refinamento Rietveld a partir das medidas de difração de raios X. χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. D_S , o tamanho médio de partícula acompanhado do erro, obtido pela equação de Scherrer. .	65
Tabela 5	- Análise da distribuição de tamanhos de partícula. D_M corresponde ao diâmetro mediano e σ_g é o desvio padrão geométrico obtido pelo ajuste do histograma da distribuição de tamanho de partícula por uma função log-normal; N é o número total de partículas contadas.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ZnO	-	Óxido de Zinco
FET	-	<i>Field Effect Transistor</i>
T_c	-	Temperatura de Curie
SMD	-	Semicondutor Magnético Diluído
RTFM	-	<i>Room Temperature Ferromagnetism</i>
MT	-	Metais de Transição
FM	-	Ferromagnético
BV	-	Banda de Valência
BC	-	Banda de Condução
OMDs	-	Óxidos Magnéticos Diluídos
UV	-	Ultravioleta
E_g	-	Energia de <i>gap</i>
V_o	-	Vacância de Oxigênio
Zn_i	-	Zinco Intersticial
V_{Zn}	-	Vacância de Zinco
BMP	-	<i>Bound Magnetic Polaron</i>
DRX	-	Difração de Raios X
XAS	-	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EELS	-	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
ICSD	-	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
ICDD	-	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
LPOE	-	Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas
TG	-	Termogravimetria
DTA	-	<i>Differential Thermal Analysis</i>
XANES	-	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
EXAFS	-	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
LNLS	-	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
CCD	-	Charge-Coupled Device
LNMD	-	Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos
LABIQ	-	Laboratório Interdisciplinar de Química

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	O Óxido de Zinco	19
2.1.1	<i>Propriedades do Sistema ZnO</i>	19
2.1.2	<i>Defeitos Pontuais no ZnO</i>	20
2.1.3	<i>ZnO dopado com metais de transição: Aplicações</i>	23
2.1.4	<i>O ZnO dopado com Mn em escala nanométrica</i>	30
3	OBJETIVOS	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	O Método dos Precursores Poliméricos	35
4.2	Técnicas de Caracterização	36
4.2.1	<i>Análises Térmicas</i>	36
4.2.2	<i>Difração de Raios X</i>	37
4.2.3	<i>Espectroscopia de Espalhamento Raman</i>	43
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	45
4.2.5	<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X – XANES e EXAFS</i>	47
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
5.1	Preparo das Amostras	51
5.2	Caracterizações	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1	Análises Térmicas	57
6.2	Difração de Raios X	58
6.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	68
6.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	70
6.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X	76
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – FRANJAS DE MOIRÉ	92

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais de baixo custo abundantes na natureza e não poluentes vêm se tornando cada vez mais intensa devido à crescente demanda global por recursos em energia e por dispositivos tecnológicos cada vez mais eficientes. Dentre esses materiais o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado devido suas diversas propriedades físicas, químicas e suas potenciais aplicações. O ZnO é um semicondutor composto da família II-VI, naturalmente do tipo-*n*, possui *gap* de energia de 3,37 eV e energia de ligação de éxciton de 60 meV à temperatura de ambiente [1]. O ZnO é considerado um material multifuncional e dentre os possíveis campos de aplicação, destacamos a fotocatalise, a termoeletricidade e suas aplicações magnéticas no campo da biomedicina e da spintrônica.

O caráter multifuncional do ZnO é alcançado através da engenharia de defeitos e uma das maneiras possíveis de se fazer isso é através da dopagem do sistema, ou seja, da inserção controlada de elementos dopantes na matriz. Dentre os elementos dopantes para a matriz ZnO, destacam-se os metais de transição (MT), visto que a valência do íon Zn^{2+} pode ser assumida facilmente por vários metais de transição com o orbital *3d* incompleto. O manganês (Mn) como dopante da matriz ZnO tem recebido bastante atenção, principalmente devido aos resultados no campo da spintrônica, mais especificamente a possibilidade de se agregar propriedades ferromagnéticas ao ZnO, que é um material naturalmente diamagnético. No entanto o ZnO associado ao Mn tem sido estudado para as mais diversas aplicações [2-6], isso porque a inserção do Mn possibilita a alteração das propriedades elétricas e ópticas do ZnO através da mudança de sua estrutura eletrônica, além de levar à otimização de suas propriedades antibacterianas.

As propriedades de um material dependem diretamente da escala de tamanho em que esses materiais se encontram. Os materiais em escala nanométrica apresentam muitas propriedades que não são observadas no material *bulk*, em escala volumétrica, isso ocorre devido aos efeitos quânticos que somente se tornam significativos na escala nanométrica [7]. Para aplicações em fotocatalise e em biomedicina é imprescindível que o material esteja em escala nanométrica, devido aos efeitos de superfície que surgem em uma nanopartícula. Já as aplicações em termoeletricidade e spintrônica, não implicam necessariamente que o material esteja em escala nanométrica, porém é importante estudar como essas propriedades são modificadas no regime nanométrico visto que ainda existe uma grande lacuna entre a observação das propriedades desejadas e a compreensão de como se dá esse processo, além da natural nanoestruturação dos dispositivos e circuitos que vem se estabelecendo.

Uma outra questão importante que está envolvida nas propriedades do material é a síntese, ou seja, a rota de preparo pela qual o material é produzido. Para a obtenção do ZnO em escala nanométrica existem diversas rotas químicas de síntese onde a mistura ocorre em nível atômico, as rotas mais utilizadas são a co-precipitação [8], o sol-gel [9], rotas hidrotérmicas [10], a autocombustão [11] e processos mecânico-químicos [12, 13]. No presente trabalho utilizamos o método dos precursores poliméricos, uma variação do método sol-gel, que tem como vantagem o baixo custo de produção e a obtenção de amostras com alta homogeneidade química e alto grau de pureza.

Dentro deste contexto, o presente trabalho apresenta a síntese do sistema ZnO:Mn:Zr, na estequiometria $Zn_{1-x-y}Mn_xZr_yO$ nas concentrações nominais $x_N = 0$ e 0,03 e $y_N = 0$; 0,005; 0,01; 0,015; 0,02 e 0,03, através do método dos precursores poliméricos. Apresentamos uma caracterização estrutural sistematizada das amostras realizada por meio das técnicas de análises térmicas, difração de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de transmissão e da espectroscopia de absorção de raios X.

O presente trabalho está organizado da seguinte maneira: na próxima seção uma revisão bibliográfica é apresentada tratando dos principais temas de estudo dessa dissertação; na seção 3 são apresentados os objetivos deste trabalho de uma forma mais detalhada; a seção 4 foi dedicada a apresentar a metodologia utilizada, incluindo as técnicas de caracterização adotadas; na seção 5 encontra-se a descrição dos procedimentos experimentais, os resultados e as discussões acerca destes são apresentados na seção 6; por fim, as considerações finais e as perspectivas futuras deste trabalho, são apresentadas na seção 7; há ainda, após a apresentação das referências utilizadas no trabalho, o apêndice, onde discutimos o conceito de franjas de Moiré e apresentamos alguns padrões de Moiré encontrados em nossos resultados de microscopia eletrônica de transmissão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção dissertaremos sobre os conceitos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 O Óxido de Zinco

Nesta seção apresentaremos as propriedades e aplicações do ZnO.

2.1.1 *Propriedades do Sistema ZnO*

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor composto da família II-VI, com ionicidade que oscila entre a dos semicondutores covalentes e iônicos. Sua estrutura cristalina mais estável termodinamicamente é a wurtzita hexagonal Figura 1(a), com parâmetros de rede, $a \cong 3,25\text{Å}$ e $c \cong 5,12\text{Å}$, nesta estrutura cada cátion (Zn^{2+}) está cercado por quatro ânions (O^{2-}) num arranjo tetraédrico. Esta coordenação tetraédrica é típica da natureza de ligação covalente sp^3 , mas estes materiais também têm um carácter iônico substancial que tende a aumentar a energia de *gap* (E_g), para além da esperada em ligações covalentes [1]. O ZnO é um semicondutor de *gap* direto (3,37 eV), sendo um eficiente emissor na região ultravioleta (UV). O ZnO possui energia de ligação de éxciton de 60 meV à temperatura ambiente, muito maior que a do GaN de 25 meV [1, 14-16]. Possui também propriedades piezoelétricas, devido aos planos polares que se formam naturalmente na estrutura, Figura 1(b). Se comparado a outros semicondutores, apresenta ainda outras vantagens como o baixo custo de produção e a maior disponibilidade no mercado, assim como a simplicidade das técnicas de síntese do material. O ZnO é intrinsecamente um semicondutor do tipo-*n*, ou seja, a condução se dá majoritariamente por elétrons. Acredita-se que o excesso de portadores do tipo-*n* esteja associado a desvios estequiométricos causados pela presença de defeitos intrínsecos ou extrínsecos, que geralmente são atribuídos a defeitos pontuais como zinco intersticial (Zn_i), antissítio do Zn (Zn_o) e a vacância de oxigênio (V_o), no entanto, investigações realizadas por meio de cálculos teóricos, sugerem que contaminações com hidrogênio sejam responsáveis pela condutividade tipo-*n* observada no ZnO. Apesar dos esforços, a verdadeira natureza da condutividade tipo-*n* do ZnO na estrutura wurtzita continua sendo uma questão em aberto [1].

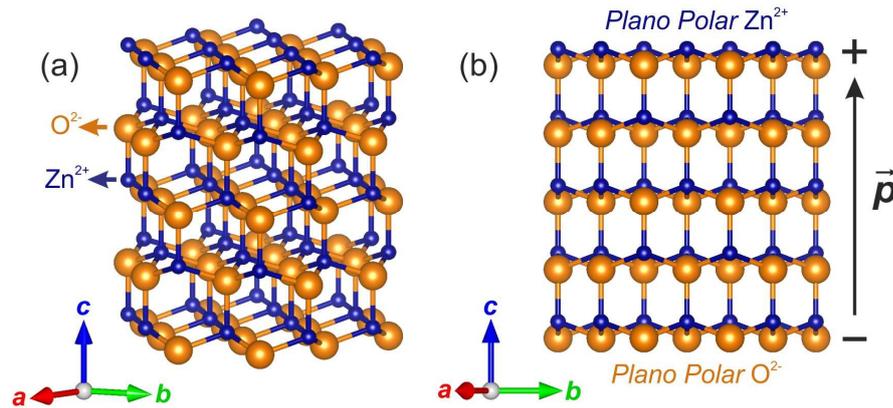


Figura 1 - (a) Representação da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, onde as esferas amarelas correspondem os átomos de O ($r = 1,37 \text{ \AA}$) e as esferas azuis aos átomos de Zn ($r = 0,74 \text{ \AA}$). (b) Vista lateral ao longo do eixo-c (vertical) evidenciando os planos polares e o momento dipolar formado.

Fonte: Da autora.

2.1.2 Defeitos Pontuais no ZnO

O conteúdo desta seção está fundamentado nas referências [17-19].

Uma rede cristalina ideal é definida pelo arranjo perfeito dos átomos ou moléculas que formam o cristal, entretanto, na natureza não existem cristais perfeitos, todo cristal possui defeitos que estão relacionados com as posições dos átomos na rede cristalina, esses são chamados *defeitos pontuais* e estão presentes independentemente da composição química do material. Dentre estes defeitos, os mais comuns são, as vacâncias, os interstícios e os antisítios. As vacâncias ou lacunas, são simplesmente sítios atômicos não ocupados na estrutura do cristal, podem ser produzidas nos compostos devido à presença de impurezas químicas e composições não-estequiométricas, tanto de massa quanto de carga, podem ocorrer ainda devido a vibração térmica dos átomos na rede cristalina. Já os defeitos intersticiais se relacionam a ocupação de sítios que não pertencem à rede cristalina perfeita. Pode ocorrer ainda de um átomo extra ser inserido na estrutura perfeita, fazendo com que dois átomos ocupem posições próximas a um sítio que naturalmente seria ocupado por um único átomo. Já os antisítios ocorrem quando átomos da rede ocupam a posição de outros átomos na rede. A concentração de defeitos pontuais em um composto depende de sua energia de formação (E_f) em uma dada estrutura cristalina, que é obtida através da seguinte relação

$$E_f = E_{tot}(\text{defeito}) - E_{tot}(\text{cristal}) + \mu + q(E_F - E_{VB}), \quad (1)$$

em que $E_{tot}(defeito)$ é a energia total do sistema contendo o defeito, $E_{tot}(cristal)$ é a energia total do cristal perfeito, μ é potencial químico do átomo relativo ao defeito, q a carga do defeito, E_F é a energia de Fermi e E_{VB} a energia no topo da banda de valência. A energia de formação do defeito é sensível as condições de preparo do material. Uma vez conhecendo E_f , a concentração de um determinado defeito em um cristal em equilíbrio termodinâmico e em regime diluído, pode ser calculada estatisticamente através da distribuição clássica de Boltzman

$$c = N_{sítios} \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right), \quad (2)$$

onde $N_{sítios}$ é a concentração de sítios no cristal onde os defeitos ocorrem, k_B a constante de Boltzman e T a temperatura. Observamos aqui que defeitos com altas energias de formação ocorrerão em baixas concentrações.

Em se tratando de materiais semicondutores, as propriedades elétricas e ópticas estão diretamente relacionadas a presença de defeitos na estrutura do material. Quando defeitos pontuais são introduzidos em um material, estados eletrônicos discretos adicionais são introduzidos na estrutura de bandas do material, assim como no caso dos dopantes tratados anteriormente. Entretanto, apenas estados eletrônicos que se encontram dentro do *gap* de energia influenciam nas propriedades do cristal. Dependendo da distância em energia do estado eletrônico associado ao defeito em relação ao topo da banda de valência (BV) e o fundo da banda de condução (BC), os defeitos podem ser classificados em dois tipos: defeitos rasos, quando a diferença de energia é pequena e os estados podem ser ionizados a temperatura ambiente e defeitos profundos, quando a diferença de energia é relativamente grande e os estados não podem ser ionizados a temperatura ambiente.

No ZnO os defeitos pontuais são amplamente estudados principalmente por se tratar de um composto não estequiométrico e seu caráter tipo-*n* estar possivelmente associado a presença de defeitos presentes na estrutura. Os principais defeitos pontuais que podem se formar na estrutura do ZnO, são: vacâncias de oxigênio (V_O), ausência de átomos de O na rede; vacâncias de zinco (V_{Zn}), ausência de átomos de Zn na rede; zinco intersticial (Zn_i), átomo de Zn em um local da rede onde não deveria haver átomo; oxigênio intersticial (O_i), átomo de O em um local da rede onde não deveria haver átomo; antissítio de zinco (Zn_O), quando um átomo de Zn ocupa um sítio do O na rede e antissítio de oxigênio (O_{Zn}), quando um átomo de O ocupa um sítio do Zn na rede. A Figura 2 ilustra cada um desses defeitos na estrutura do ZnO.

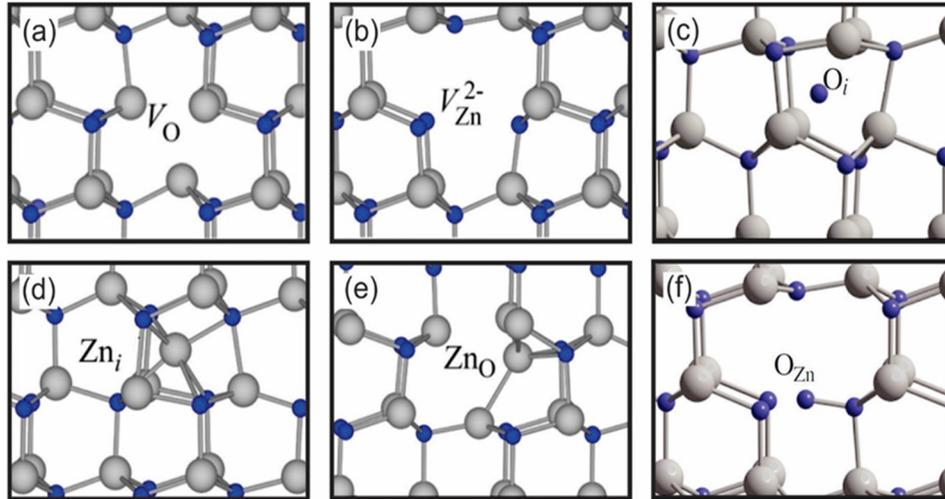


Figura 2 - Principais defeitos pontuais presentes na estrutura do óxido de zinco. (a) vacância de oxigênio (V_O), (b) vacância de zinco (V_{Zn}^{2-}), (c) oxigênio intersticial (O_i), (d) zinco intersticial (Zn_i), (e) antissítio de zinco (Zn_O) e (f) antissítio de oxigênio (O_{Zn}). Esferas azuis correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinzas aos átomos de zinco.

Fonte: Adaptado da Ref.[18]

Os defeitos representam uma das áreas mais controversas no estudo de materiais semicondutores, com relação ao ZnO pode-se dizer que os defeitos pontuais ainda não são bem compreendidos, porém existe um grande esforço, tanto teórico quanto experimental, em torno da compreensão desse campo. Janotti e Walle [19], através de cálculos de primeiros princípios (DFT - *Density Functional Theory*) dentro da aproximação de densidade local (LDA), chegaram as seguintes conclusões acerca dos defeitos pontuais no ZnO: as V_O são doadores profundos e possuem alta energia de formação em ZnO tipo- n , portanto, são improváveis de se formarem; os Zn_i são doadores superficiais, mas têm altas energias de formação sob condições do tipo- n e difundem rapidamente na estrutura do ZnO e, portanto, são provavelmente instáveis; os Zn_O também são doadores superficiais com alta energia de formação e improváveis de serem estáveis em condições de equilíbrio; as V_{Zn} são aceitadores profundos e têm baixas energias de formação sob condições do tipo- n , atuam como centro de compensação em ZnO tipo- n ; os O_i têm altas energias de formação, desse modo, não se espera que existam em concentrações significativas e, por fim, os O_{Zn} são defeitos pontuais do tipo aceitadores, possuem as energias de formação mais altas entre os defeitos do tipo aceitador no ZnO.

2.1.3 ZnO dopado com metais de transição: Aplicações

O caráter multifuncional do ZnO faz com que suas áreas de aplicação sejam consideravelmente amplas. Basicamente, a multifuncionalidade do ZnO se dá, dentre outras maneiras, via engenharia de defeitos, através da inserção controlada de impurezas (dopantes) na estrutura do ZnO. O processo de dopagem de ZnO com metais de transição (MT) é, em comparação com outros metais, simples, pois a valência do íon Zn^{2+} pode ser assumida por vários metais de transição com o orbital $3d$ incompleto. Dentre as áreas de interesse de aplicação do ZnO destacamos a fotocatalise, a termoeletricidade e a spintrônica, que descreveremos nos próximos parágrafos.

Na fotocatalise heterogênea, fotocatalise baseada em materiais óxidos semicondutores em escala nanométrica, utiliza-se a energia solar na degradação de moléculas poluentes, os chamados poluentes orgânicos persistentes (POP) [20]. Os óxidos semicondutores possuem *gap* de energia relativamente grande, limitando sua absorção à faixa do UV do espectro solar, ou seja, somente fótons da região do UV do espectro solar são absorvidos, nesse processo elétrons são promovidos da BV para a BC, dando origem a um par elétron-buraco (e^-/h^+). O e^- e o h^+ fotogerados podem difundir para a superfície da nanopartícula e reagir com moléculas de O_2 , H_2O e OH^- , adsorvidas ou em contato com a superfície da nanopartícula, em processos de redução (e^-) e oxidação (h^+), conforme ilustrado na Figura 3(a). Estas reações de redução e oxidação produzem espécies reativas de oxigênio (EROs)¹, tais como os radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$), hidroxila (OH^\bullet) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que são agentes fortemente oxidantes responsáveis pela degradação da maioria das moléculas poluentes [21], podendo ainda, serem utilizados no combate a micro-organismos indesejados [22]. A eficiência fotocatalítica desses materiais é limitada pela: (i) absorção óptica apenas na região do UV e (ii) pelos processos de recombinação de pares elétron-buraco, ou seja, a perda de pares elétron-buraco (e^-/h^+), os quais são responsáveis por desencadear na superfície da nanopartícula as reações de redução e oxidação desejadas.

¹ As espécies reativas são átomos, moléculas, ou íons que em sua grande maioria possuem alta reatividade e constituem três classes de compostos: espécies reativas de oxigênio (EROs), espécies reativas de enxofre (EREs) e espécies reativas de nitrogênio (ERNs). As espécies reativas podem ainda ser didaticamente divididas em dois grupos: os radicais livres (principalmente o ânion superóxido $O_2^{\bullet-}$ e os íons hidroxila OH^\bullet e hidroxoperóxido HO_2^\bullet) e os compostos não radicalares (principalmente o peróxido de hidrogênio H_2O_2). Os radicais livres são átomos ou moléculas que possuem pelo menos um elétron desemparelhado em seus orbitais externos, podendo agir como aceitadores ou doadores de elétrons, criando alterações no ambiente molecular ao seu redor. Os compostos não radicalares não possuem elétrons livres sendo, portanto, menos instáveis que os radicais livres, mas também podem reagir com moléculas na sua redondeza.

Para melhorar a absorção no espectro visível e aumentar a eficiência quântica desses materiais, é necessário que a estrutura eletrônica do ZnO seja modificada. Essa melhoria poderia se dar através da inserção de níveis eletrônicos no interior do *gap* do material (Figura 3(b)). Como colocado anteriormente, podemos conseguir esses níveis através da inserção de defeitos pontuais ou dopantes na estrutura do ZnO. Estes níveis eletrônicos atuam no sentido de diminuir a energia de *gap*, oferecendo-se como nível intermediário de transição, possibilitando a absorção em uma faixa mais ampla do espectro solar e como *trap* (armadilha) para os portadores foto gerados, aumentando assim a eficiência quântica do material [3]. O TiO₂ é o material mais extensivamente estudado na literatura de fotocatalise, no entanto, o ZnO dopado com MT tem atraído bastante interesse devido sua alta fotossensibilidade, não toxicidade, baixo custo e atividade fotocatalítica superior ao TiO₂ [23].

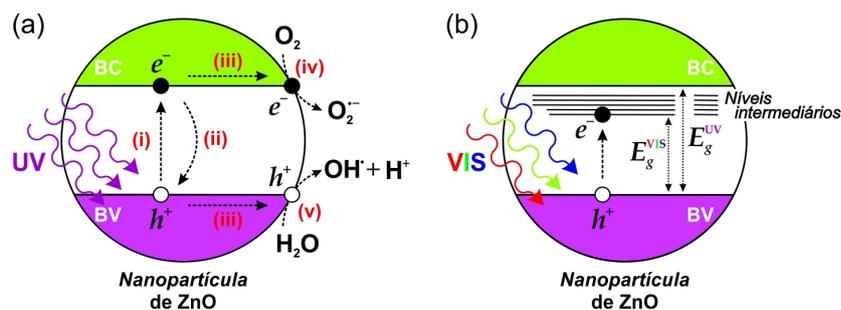


Figura 3 - (a) Ilustração dos processos físicos e químicos que ocorrem na estrutura do ZnO mediante iluminação solar: (i) absorção de fótons de luz solar na região do UV ($E_F = h\nu > E_g$) e formação do par elétron-buraco (e^-/h^+); (ii) recombinação do par e^-/h^+ ; (iii) difusão dos portadores de carga até a superfície da nanopartícula; (iv) processo de redução da molécula de O_2 ; (v) processo de oxidação da molécula de H_2O . (b) Níveis intermediários no interior do *band gap* do ZnO devido à inserção de dopantes e/ou defeitos deslocam a absorção da região do UV para o visível do espectro eletromagnético ($E_g^{VIS} < E_g^{UV}$).

Fonte: Da autora.

Outra aplicação possível para o ZnO é no campo da termoelectricidade. Os materiais termoelétricos são materiais que possuem a capacidade de converter diretamente o calor em eletricidade e visam o desenvolvimento de dispositivos para aplicação na área de reciclagem de energia (*energy harvesting*). Existem duas classes de materiais termoelétricos, os baseados no efeito Peltier e os baseados no efeito Seebeck, aqui nosso interesse está voltado para os materiais baseados no efeito Seebeck, que ocorre quando um material, por exemplo, um semiconductor tipo-*n*, tem suas extremidades sujeitas a uma diferença de temperatura (ΔT). Essa diferença de temperatura leva a um processo de difusão eletrônica, onde os elétrons com maior energia cinética vão se acumulando na extremidade mais fria do semiconductor,

gerando uma diferença de potencial (ΔV) entre essas extremidades (Figura 4). O coeficiente de proporcionalidade entre ΔV e ΔT em um dado material é denominado coeficiente Seebeck (α), assim $\Delta V = \alpha \Delta T$ [24].

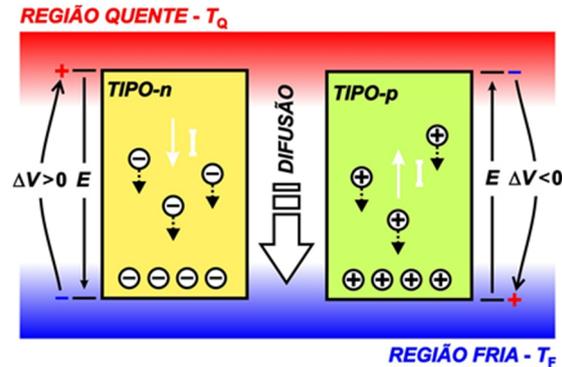


Figura 4 - Ilustração do efeito Seebeck. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura entre as extremidades do material, um processo de difusão eletrônica se estabelece entre esses extremos, levando ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico. O raciocínio é análogo para o caso de portadores de cargas positivos, buracos. Da mesma maneira que elétrons, buracos se acumulam na extremidade fria do material. Entretanto, a voltagem correspondente será em sentido oposto à de elétrons.

Fonte: Da autora.

A eficiência de conversão de materiais termoelétricos é usualmente definida e determinada pela figura de mérito adimensional, $ZT = \sigma\alpha^2T/(\kappa_E + \kappa_F)$, onde σ é a condutividade elétrica, α é o coeficiente Seebeck, T é a temperatura absoluta e κ_E e κ_F são as condutividades térmicas devido à condução eletrônica (elétrons e buracos) e devido à vibração da rede (fônons), respectivamente. O termo $\sigma\alpha^2$ é conhecido como fator de potência [24]. Para que materiais termoelétricos alcancem alta eficiência de conversão, além de possuírem um alto coeficiente Seebeck, devem apresentar alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. Aqui o principal desafio é melhorar o desempenho termoelétrico encontrando materiais que apresentam um alto valor de ZT em uma ampla faixa de temperaturas. A dificuldade está na interdependência dos parâmetros que compõe ZT , enquanto α e σ são inversamente proporcionais através da dependência mútua com a densidade de portadores, σ e κ_E variam de acordo com a relação de Wiedemann-Franz² [25]. O fator de potência possui um máximo para concentrações de portadores da ordem de $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, independente do material. Uma vez atingido essa condição, as únicas coisas que se pode fazer para aumentar ZT é aumentar a mobilidade dos portadores (μ) para n fixo e

² A condução térmica associada a portadores (κ_E) em metais está relacionada diretamente à condutividade eletrônica (σ) através da relação de Wiedemann-Franz, dada por $\kappa_E = \sigma LT$. Onde T é a temperatura e L é denominada de constante de Lorentz, seu valor é $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$.

diminuir a condutividade térmica associada à rede. Uma das estratégias para se maximizar a ZT de óxidos semicondutores, é escolher óxidos que apresentem menor caráter iônico nas ligações metal-oxigênio, de modo a obter uma maior mobilidade de portadores e maximizar os processos de espalhamento de fônons através da matriz semicondutora, minimizando assim κ_F .

Nesse contexto o ZnO se destaca [26, 27], o Zn possui eletronegatividade relativamente grande (1,65), resultando em uma ligação $Zn^{2+}-O^{2-}$ menos polarizada que quando comparada a outros óxidos metálicos. O ZnO possui alta mobilidade de portadores, cerca de $200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, um dos maiores valores observados para óxidos [28]. Na estrutura wurtzita do ZnO o Zn^{2+} ocupa sítios tetraédricos com ligações típicas da forma sp^3 (Figura 1(a)), similares às do carbono em compostos orgânicos, revelando seu caráter covalente. Contudo, uma vez constituído de elementos relativamente leves e com forte ligação interatômica, o ZnO possui uma condutividade térmica relativamente alta, da ordem de 50 W/mK à temperatura ambiente [27]. Os esforços em maximizar a eficiência termoelétrica do ZnO se concentram em otimizar o fator de potência e minimizar a condutividade térmica da rede via dopagem e consequente nanoestruturação em alguns casos em particular.

Abordaremos agora a potencial aplicação do sistema ZnO:MT na spintrônica de forma um pouco mais detalhada, tendo em vista os interesses particulares do nosso grupo de pesquisa. A spintrônica é uma tecnologia em desenvolvimento que explora, além da carga eletrônica fundamental, o *spin* intrínseco de portadores de carga, elétrons e buracos, ou seja, a spintrônica vai além da eletrônica convencional. Com a exploração desse novo grau de liberdade novos dispositivos com novas funcionalidades podem ser desenvolvidos. A spintrônica em semicondutores começa com a proposta teórica da realização de um transistor de efeito de campo de *spin* por Datta e Das em 1990 [29]. Em um transistor de efeito campo de *spin*, o *spin*-FET (*Field Effect Transistor* - FET) correntes *spin*-polarizadas da fonte (metal ferromagnético) são injetadas em um canal semicondutor até o terminal chamado dreno (metal ferromagnético), enquanto passam pelo canal semicondutor estas correntes podem então ser manipuladas via terminal denominado de *gate* através da ação de um campo elétrico (Figura 5). Teoricamente a manipulação do *spin* de portadores de carga em um *spin*-FET consome muito menos energia e é muito mais rápida do que a manipulação da corrente elétrica em um FET convencional [30]. Entretanto, a diferença de impedância que normalmente existe entre metais e semicondutores faz com que, durante a injeção de *spins* da fonte metálica ferromagnética para o canal semicondutor, a corrente perca a polarização de

spin, de modo que se perde completamente a funcionalidade do dispositivo. Uma forma de superar essa dificuldade seria substituir o material metálico da fonte e do dreno por materiais semicondutores magnéticos. Porém, na natureza existem apenas dois semicondutores com propriedades ferromagnéticas, o EuSe e o EuS, que devido a sua temperatura de Curie (T_C)³ muito abaixo da temperatura ambiente não possuem aplicação prática.

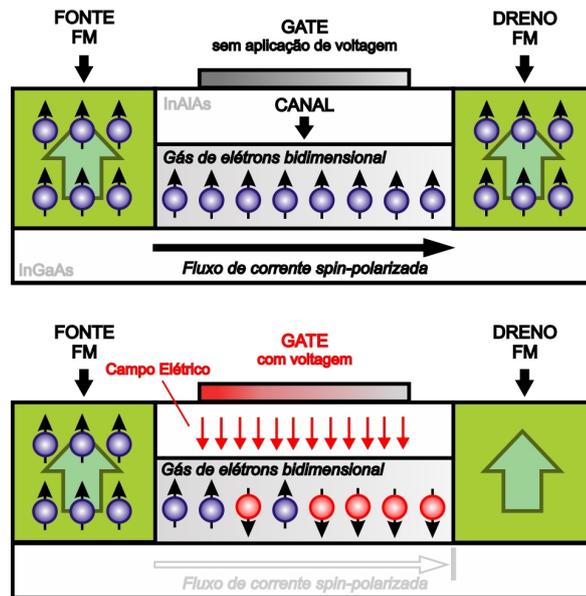


Figura 5 - Em um spin-FET a fonte e o dreno (materiais ferromagnéticos -FM) são separados por um canal semiconductor. A fonte injeta corrente spin- polarizada através do canal semiconductor até o dreno. (a) Sem a aplicação de tensão via gate, esses spins permanecem alinhados, sendo então coletados pelo dreno, permitindo o fluxo de corrente. (b) No caso em que há aplicação de tensão no *gate*, os *spins* precessionam e invertem sua polarização de tal forma que chegam ao dreno com magnetização oposta, não permitindo assim a passagem de corrente. Assim, a corrente é controlada através do *gate*.

Fonte: Adaptado da Ref. [30].

Nesse contexto uma nova classe de materiais, os semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), foi proposta. Em um SMD⁴, uma matriz semicondutora, como o GaAs, o CdTe, e o GaN, é dopada com metais de transição (MT), como o Co e o Mn, com o objetivo de agregar propriedades magnéticas à matriz semicondutora [31]. Um grupo específico de semicondutores merece destaque, os óxidos (semicondutores de *gap* de energia relativamente grande), tais como o ZnO, o TiO₂ e o Cu₂O, etc. Óxidos dopados com MT são denominados

³ Denominada também como ponto de Curie é a temperatura de transição ferromagnética-paramagnética de um material.

⁴ Nos SMDs, metais de transição, íons magnéticos, são adicionados em caráter diluído em uma matriz semicondutora não magnética. Os íons magnéticos são inseridos no sistema de modo que estes substituam os íons não magnéticos na rede semicondutora, agregando assim propriedades magnéticas ao semicondutor.

óxidos magnéticos diluídos (OMDs). Para tornar possível a aplicação em spintrônica é necessário que o material apresente ordenamento ferromagnético (FM) à temperatura ambiente, o que chamamos mais frequentemente de RTFM (*Room Temperature Ferromagnetism*), e esteja livre de fases secundárias, ou seja, que o íon magnético dopante entre na matriz do óxido semiconductor de maneira substitucional.

No início do ano 2000, Dietl *et al.* [32] apontaram em um trabalho teórico que GaN e ZnO dopados com Mn ($x \gtrsim 5\%$) e com buracos delocalizados ou fracamente localizados na BV ($p \gtrsim 3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) apresentariam ordenamento FM acima da temperatura ambiente, enfatizando que questões como limite de solubilidade precisavam ainda ser abordadas experimentalmente. Fukumura *et al.* em 1999 já haviam alcançado, por meio da técnica de deposição por laser pulsado, uma dopagem com Mn de cerca de 35% na matriz ZnO [33]. Sato *et al.* também em 2000 demonstraram por meio de cálculos *ab initio* que o ZnO dopado com MT (Mn, V, Fe, Co, entre outros) deveria apresentar RTFM [34]. Essas previsões teóricas motivaram a busca por esses materiais e, desde então, em particular o ZnO dopado com MT têm recebido bastante atenção, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. O RTFM no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ foi relatado primeiramente para os dopantes Mn, Co, Ni e Fe, por Sharma *et al.* [35], Ueda *et al.* [15], Schwartz *et al.* [36] e Han *et al.* [37], respectivamente. Muitos relatos a respeito do ferromagnetismo no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ continuam sendo publicados [15, 38-45]. Aqui, apesar de muitos dos relatos experimentais comprovarem ser possível a observação de um comportamento ferromagnético a temperatura ambiente [46], resultados distintos são frequentemente obtidos em sistemas similares [47]. Por exemplo, para o $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ em particular, muitos grupos têm também apresentado resultados contrários, como T_C de 83 K [48] e 110 K [49], comportamento paramagnético [50] e até mesmo de vidros de *spin* [51]. Estes dados indicam que a magnetização em $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ é fortemente dependente dos parâmetros de preparação e que estes mesmos processos de preparação são de difícil reprodução. Existem também relatos experimentais da observação de comportamento ferromagnético em sistemas não dopados [52-55], demonstrando que, defeitos pontuais desempenham um papel importante na obtenção do RTFM nestes sistemas [41, 45, 56-62], e que a dopagem com MT não é condição suficiente para se obter o ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente [51, 63-66]. Os defeitos em diferentes condições são responsáveis pela modulação de portadores de carga, os quais são diretamente ou indiretamente responsáveis pelo acoplamento ferromagnético entre os MT introduzidos no óxido via dopagem. De forma que podemos concluir que o desenvolvimento de materiais

para aplicação em spintrônica depende fortemente de uma compreensão sólida das origens microscópicas do RTFM nesses materiais [67].

Um dos modelos teóricos que melhor explica o ordenamento FM e a origem microscópica desse comportamento em semicondutores magnéticos diluídos a base de óxido é o BMP (*bound magnetic polarons*) [68]. No BMP a mediação ferromagnética entre os íons de MT presentes no óxido acontece através de polarons (Figura 6). O polaron é uma pseudopartícula, que resulta da interação de um buraco na BV ou um elétron na BC com um centro negativo ou positivo (defeito aceitador ou defeito doador), ou seja, para a formação do polaron são necessários defeitos estruturais. Particularmente para o ZnO, existem evidências de que quando dopado com Co o defeito necessário para a formação do polaron e o acoplamento ferromagnético entre os íons de Co é o Zn_i (um defeito do tipo doador); enquanto para o ZnO dopado com Mn é necessário a presença de V_{Zn} (um defeito do tipo aceitador) [45, 67, 69].

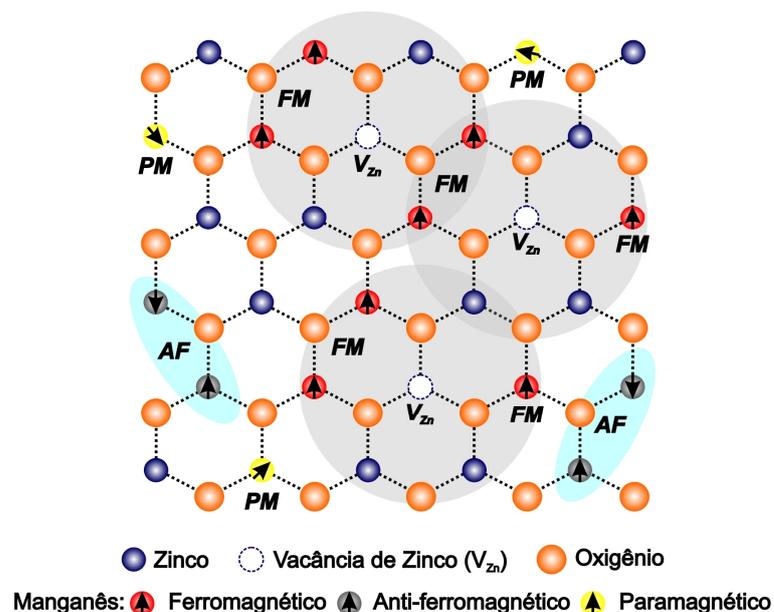


Figura 6 - Ilustração esquemática do modelo BMP, mostrando a formação de polarons no ZnO dopado com Mn na presença de V_{Zn} e como consequência, o ordenamento ferromagnético dos íons que se encontram na região de ação do polaron.

Fonte: Adaptado da referência [68].

2.1.4 O ZnO dopado com Mn em escala nanométrica

Nanomateriais são definidos como materiais cujas dimensões estruturais são da ordem de nanômetros, mais precisamente, com dimensões menores que 100 nm. Nessa escala de tamanho os materiais apresentam propriedades distintas das de quando em escala volumétrica (*bulk*). Essas alterações nas propriedades se dão devido a efeitos quânticos e efeitos de superfície associados justamente ao tamanho reduzido destes materiais. Os efeitos quânticos, como o confinamento quântico, levam a propriedades físicas e químicas completamente diferentes das encontradas no material *bulk*. Já os efeitos de superfície surgem devido ao aumento da relação superfície/volume, ou seja, do maior número proporcional de átomos presentes na superfície e sujeitos a interações do que no interior, no volume da nanopartícula. Os efeitos de superfície são extremamente importantes em aplicações, como por exemplo na fotocatalise. Assim, o desenvolvimento de nanomateriais oferece a possibilidade de alcançarmos e manipularmos propriedades que não estão presentes em materiais *bulk*. [7]

Existem geralmente dois caminhos para se obter um material em escala nanométrica: o *top-down* (de cima para baixo) em que o material *bulk* é processado para se obter o nanomaterial e o *bottom-up* (de baixo para cima) em que o nanomaterial é construído, pode-se dizer assim, átomo por átomo ou molécula por molécula através de rotas químicas [7]. Dentre as diversas rotas químicas de síntese para o ZnO, tanto puro quanto dopado, as mais usualmente utilizadas são a co-precipitação [8, 70, 71], o sol-gel [9, 72, 73], a síntese via hidrotermal [10, 74, 75], a autocombustão [11, 76, 77] e processamentos mecânico-químicos [12, 13]. Neste trabalho, as amostras foram preparadas a partir de uma variação do método sol-gel, o método dos precursores poliméricos, uma rota que tem como vantagem a obtenção de amostras de alta pureza, com alta homogeneidade química e em escala nanométrica, além de ser uma técnica de custo relativamente baixo, pois não são necessários equipamentos demasiadamente sofisticados no processo. Outra vantagem das rotas químicas, e que diz respeito principalmente a materiais dopados, é que a mistura acontece em escala atômica diferente de outras rotas como, por exemplo, a sinterização, em que o material final é obtido da mistura de diferentes óxidos, o que, na experiência do nosso grupo de pesquisa, dificulta a incorporação do dopante e a homogeneidade do material.

Como colocado anteriormente, a dopagem tem por objetivo introduzir elementos na matriz do semicondutor de forma a alterar suas propriedades físicas, químicas e

morfológicas (tamanho e forma) sem alterar, por sua vez, a estrutura cristalina do material [78]. O sistema ZnO dopado com diferentes dopantes, mais especificamente com MT, como o níquel (Ni), o ferro (Fe), o manganês (Mn), o cobalto (Co), o vanádio (V), entre outros, vem sendo estudado extensivamente [16]. Dentre os MT mais comumente usados como dopante para o ZnO, o Mn é um dos mais investigados, devido principalmente a possibilidade de se conseguir agregar ao ZnO, um material diamagnético, propriedades ferromagnéticas, de alterar suas propriedades elétricas e ópticas através da mudança de sua estrutura eletrônica e também de se otimizar as propriedades antibacterianas do ZnO. Dessa forma, o ZnO dopado com Mn é um material com potenciais aplicações em diversas áreas, vamos destacar aqui alguns estudos sobre aplicações em fotocatalise, biomedicina e spintrônica.

Na fotocatalise, nanopartículas de ZnO despertam interesse principalmente devido sua alta fotossensibilidade, não-toxicidade e por ter apresentado em alguns casos atividade fotocatalítica superior à do TiO₂, que é o material mais estudado na literatura voltado para esse campo de aplicação [79-83]. A desvantagem do ZnO como agente fotocatalisador está em seu *gap* largo de energia que limita a faixa de absorção na região UV do espectro eletromagnético, que corresponde a menos de 10% da energia solar. Portanto, para aplicações práticas é viável que fotocatalisadores absorvam em uma faixa larga do espectro solar, para isso faz-se necessária a redução do *gap* de energia do material, que pode ser conseguida através da engenharia de defeitos via dopagem com íons de metais de transição, como o Mn. A área superficial e os defeitos de superfície possuem também papel importante na eficiência fotocatalítica, a introdução de MT no sistema aumenta a quantidade de defeitos e afeta as propriedades ópticas e elétricas do material [4]. Mote *et al.* [73] mostraram uma redução significativa do *gap* para 2,85 eV para uma concentração de 20% de Mn. Umar *et al.* [3] também observaram a redução do *gap* com o aumento da concentração de Mn na matriz ZnO. Também demonstramos em nossos trabalhos que o Mn introduz níveis de defeitos diminuindo o *gap* de energia do ZnO em valores muito substanciais, de 3,36 eV para até 2,13 eV com 20 at.% de Mn [84]. Fotocatalisadores a base de ZnO dopado com íons de Mn²⁺ mostraram-se promissores na degradação de corantes orgânicos com irradiação de luz visível quando usados como coloides em suspensão, apresentaram atividade fotocatalítica cerca de 50 vezes maior em relação ao ZnO não dopado [85].

Em se tratando das aplicações biomédicas, devido a sua diminuta dimensão as nanopartículas são interessantes agentes antibacterianos, pois são capazes de penetrar a membrana celular de patógenos e destruí-la, mecanismo esse necessário no tratamento de

diversas doenças. Como apontado na seção 2.1.3, a geração de pares elétron-buraco que ocorre no processo fotocatalítico resulta na geração de EROs, essas espécies oxidantes desempenham papel crucial na atividade dos agentes antibacterianos. Rekha *et al.* mostraram que nanopartículas de ZnO dopadas com Mn aumentam a atividade antibacteriana em relação a nanopartículas de ZnO não dopado [4]. Karthika e Ravichandran observaram que a dopagem com Mn melhora a eficiência antibacteriana das nanopartículas de ZnO em certa medida e que a adição de Ni no sistema ZnO:Mn (10 at.% de Mn e 3 at.% de Ni), codopagem, leva a um aumento ainda mais significativo da eficiência antimicrobiana [86]. Em outro trabalho, Karthika e Ravichandran avaliaram a influência da codopagem com Mn e Co (ZnO:Mn:Co) na eficiência antibacteriana do sistema ZnO e observaram que as amostras duplamente dopadas exibem maior atividade antibacteriana em relação ao ZnO não dopado [87]. Nirmala e Anukaliani investigaram os sistemas ZnO:Mn e ZnO:Co e mostraram que ambos apresentam atividade antibacteriana aumentada em relação ao ZnO não dopado [88]. Ravichandran *et al.* também mostraram que o ZnO apresenta maior eficiência antibacteriana com o aumento da concentração de Mn (0 - 10 at.%), eficiência essa comparável a dos antibióticos de controle [89]. Khan *et al.* investigaram as propriedades antimicrobianas de nanopartículas de ZnO puro e de ZnO dopado com Mn; o ZnO dopado com Mn apresentou eficiência superior à droga padrão e ao ZnO puro na inibição do crescimento de *Klebsiella* e *Bacillus subtilis* [90]. O sistema ZnO:Mn:Zr, investigado por Ravichandran *et al.* em que a concentração de Zr foi mantida constante enquanto a concentração de Mn variou, apresentou uma atividade fotocatalítica superior para a amostra com maior concentração de Mn (9 at.%) [91]. Esses resultados são explicados pelos pesquisadores a partir dos seguintes fatores: maior geração de EROs; menor tamanho de partícula, ou seja, uma maior área de superfície reativa; e, a liberação de íons de Zn^{2+} e Mn^{2+} , que devido uma forte interação eletrostática levam a ruptura da membrana celular.

Do ponto de vista das propriedades magnéticas e das aplicações no campo da spintrônica, o sistema ZnO:Mn, começou a ser investigado, como colocado anteriormente, desde a previsão teórica feita por Dietl *et al.* de que o ZnO dopado com Mn apresentaria ordenamento FM acima da temperatura ambiente [32]. Desde então as pesquisas caminham no sentido de alcançar o RTFM e compreender a origem do FM nesses sistemas. Torquato *et al.* observaram ordenamento FM acima da temperatura ambiente em nanopartículas de ZnO dopado com Mn sintetizadas pela rota de combustão [92]. Ekhande *et al.* investigaram pós nanocristalinos de ZnO e de ZnO dopado com 5% de Mn em diferentes temperaturas de

processamento, atribuíram o RTFM observado nesses sistemas a defeitos intrínsecos e extrínsecos (devido a espécies adsorvidas na superfície), observaram ainda que a formação da fase não estequiométrica $\text{ZnMnO}_{3-\delta}$, que cresce com o aumento da temperatura, contribuiu para o aumento do ordenamento FM nas amostras dopadas até a temperatura de 700 °C, exibindo comportamento paramagnético à 1000 °C [5]. Ahmed alcançou o RTFM em pós nanométricos de ZnO dopado com Mn e o atribuiu a defeitos presentes no material, excluindo a possibilidade de ser devido à presença de fases secundárias magnéticas ou aglomerados do íon dopante [93]. Luo *et al.* observaram o ordenamento FM a temperatura ambiente em ZnO dopado com Mn nas concentrações de 1, 5 e 9 at.%, porém verificaram que este comportamento foi extinguindo após tratamento térmico, o que de acordo com o relatório corrobora a influência das V_{O} na obtenção do RTFM [6]. Outros pesquisadores, Wang *et al.* [94] e Yuan *et al.* [95], também associaram o RTFM observado no sistema ZnO:Mn a presença de V_{O} . Ravichandran *et al.* investigaram o sistema ZnO:Mn:Zr (Zr = 3 at.% e Mn = 0, 1, 2, 3, 5 e 9 at.%) e observaram que para concentrações mais baixas de Mn o ordenamento FM é estabelecido, no entanto a amostra com maior concentração de Mn apresenta comportamento superparamagnético [91]. Guan *et al.* recentemente mostraram, a partir de cálculos de primeiros princípios, que V_{O} possuem alta energia de formação no sistema ZnO:Mn, enquanto V_{Zn} além de possuírem menor energia de formação, possuem momento magnético maior e conferem maior estabilidade ao sistema, associaram o ordenamento FM acima da temperatura ambiente principalmente a uma interação de dupla troca mediada por buracos gerados devido à presença de V_{Zn} [96]. Nasir *et al.* em um trabalho teórico e experimental recente, mostraram que V_{Zn} aumentam o ordenamento FM no sistema ZnO:Mn, enquanto V_{O} extinguem o ordenamento FM nesses sistemas [97]. No entanto, apesar das extensas pesquisas, existem ainda muitas controvérsias a respeito da origem do ordenamento FM nesses sistemas [75]. As controvérsias e inconsistências surgem do fato das propriedades desses sistemas serem altamente influenciadas por condições de síntese, homogeneidade, presença de aglomerados magnéticos ou fases secundárias, grau de dopagem, estequiometria e falhas na caracterização do material [11, 98, 99].

3 OBJETIVOS

Na matriz ZnO o Zn possui estado de oxidação +2 e ocupa um sítio cristalino tetraédrico, já o Zr possui estado de oxidação +4, que, uma vez ocupando o sítio do Zn, induzirá por compensação de carga a formação de defeitos do tipo vacâncias de zinco (V_{Zn}) na estrutura cristalina do ZnO. Por sua vez o considerando o estado de oxidação +2 para o Mn a sua inserção na matriz wurtzita do ZnO se dará de forma estequiométrica. Considerando as fases mais estáveis para o óxido de zircônio, ZrO_2 , e para o óxido de Mn, MnO, as equações de incorporação, podem ser expressas como



Assim, com a adição do Zr obtemos as V_{Zn} , que é um defeito de caráter aceitador raso no ZnO, podendo atuar como centros compensadores de elétrons, diminuindo o caráter tipo- n da condutividade do ZnO e diminuindo seu *gap* de energia. As V_{Zn} podem ainda participar da formação de polarons favorecendo o acoplamento FM dos íons de Mn.

Nesse contexto o presente projeto de pesquisa tem como objetivo principal a preparação e caracterização estrutural de amostras em escala nanométrica do sistema ZnO:Mn:Zr, ou seja, o ZnO codopado com Mn e Zr em diferentes concentrações de dopante na estequiometria desejada $Zn_{1-x-y}Mn_xZr_yO$, onde x_N e y_N são as concentrações nominais de Mn e Zr, respectivamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção descreveremos o método de síntese utilizado na preparação das amostras, bem como as técnicas de caracterização utilizadas no estudo dessas amostras.

4.1 O Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos, consiste na habilidade de ácidos policarboxílicos⁵, como o ácido cítrico, formarem complexos metálicos (quelatos⁶) estáveis e solúveis em água, partindo de sais solúveis dos metais de interesse. O processo de mistura dos sais metálicos ao ácido policarboxílico, denominado quelação ou complexação, em que um íon metálico é associado a uma estrutura de compostos orgânicos através de inúmeras ligações covalentes, resulta no citrato metálico. Após a formação do citrato metálico adiciona-se um poliálcool⁷, como o etilenoglicol, a uma temperatura de aproximadamente 100 °C ocorrendo então o processo de poliesterificação, resultando em éster⁸ e água. Para se eliminar a água em excesso e obter a resina polimérica viscosa (poliéster) essa mistura é aquecida até se obter a textura desejada. A resina polimérica é então calcinada a fim de se eliminar compostos orgânicos na forma de CO₂ e água. A última etapa da síntese é a pirólise ou queima, onde os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada. A Figura 7 ilustra as reações químicas que ocorrem no processo de síntese a partir do método dos precursores poliméricos.

Existem diversos fatores que influenciam na qualidade final da amostra no método dos precursores poliméricos, entre eles os mais notáveis são, a proporção ácido cítrico/metal, a proporção ácido cítrico/etilenoglicol e o pH da amostra. A relação ácido cítrico/metal está relacionada a quelação dos íons metálicos na rede e a formação de possíveis clusters, regiões onde há a aglomeração de íons metálicos, ou seja, está diretamente ligada a homogeneidade da amostra. Em relação a outros métodos, o método dos precursores poliméricos, apresenta algumas vantagens interessantes, como controle estequiométrico, boa reprodutibilidade, homogeneidade química, baixo custo e a obtenção de amostras em escala nanométrica.

⁵ Em química orgânica, ácidos carboxílicos, ácidos orgânicos, são oxiácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila, em fórmulas químicas, esses grupos são tipicamente representados como COOH ou CO₂H.

⁶ Um *quelato* é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura de compostos orgânicos.

⁷ Álcool com vários grupos hidroxilas (OH).

⁸ Classe de compostos orgânicos derivados da reação de ácido com álcool. Os ésteres mais comuns que se encontram na natureza são as gorduras e os óleos vegetais, os quais são ésteres de glicerol e de ácidos graxos.

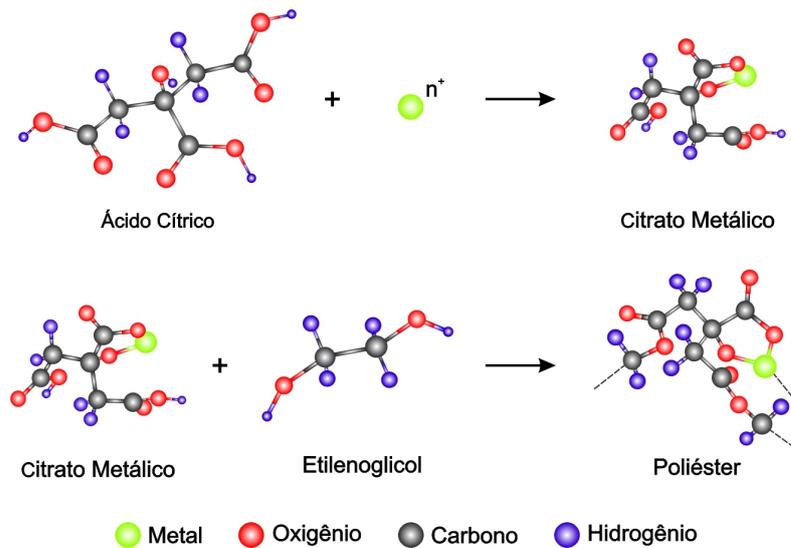


Figura 7 - Modelo das reações químicas presentes no método dos precursores poliméricos modificado.

Fonte: Da autora.

4.2 Técnicas de Caracterização

A caracterização estrutural se deu através das técnicas: análises térmicas, medida das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura; difração de raios X (DRX), utilizada para determinar a estrutura cristalina do material e a presença de possíveis fases secundárias; espectroscopia de espalhamento Raman, técnica complementar ao DRX; espectroscopia de absorção de raios X (XAS - *X-Ray Absorption Spectroscopy*), utilizada para determinar a coordenação, o estado de oxidação e o ambiente cristalográfico do átomo em análise e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) somada a espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*) e a técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) que são utilizadas na determinação da morfologia, estrutura e tamanho de partícula.

4.2.1 Análises Térmicas

As técnicas de análise térmica são baseadas na medida das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura. Empregamos duas técnicas de análise térmica para estudar a reações de decomposição dos

pós: a termogravimetria (TGA) e a análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis - DTA*).

A termogravimetria é uma técnica em que a variação de massa de uma substância é registrada em função da temperatura e/ou do tempo. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. As análises de TGA permitem identificar a temperatura onde há eliminação da matéria orgânica e a formação do óxido desejado.

Já a técnica de DTA consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura do sistema como um todo ou do tempo. O fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura é registrado em função da temperatura do sistema global, ou seja, a variação de entalpia (ΔH) do sistema. Nas medidas de DTA geralmente utiliza-se alumina como material de referência e um gás inerte durante as medidas. As análises de DTA permitem identificar os eventos exotérmicos ($\Delta H < 0$), que são característicos da combustão da matéria orgânica presente no material analisado, os eventos endotérmicos ($\Delta H > 0$) referentes à cristalização do material e ainda estudar o comportamento estrutural do composto na faixa de temperatura proposta, observando a temperatura de formação das diferentes fases cristalinas ou formas polimórficas, possíveis no material preparado.

4.2.2 *Difração de Raios X*

O conteúdo desta seção está fundamentado nas referências [100] e [101].

A difração de raios X é uma das principais técnicas utilizadas na cristalografia para a determinação da estrutura cristalina dos materiais. Ela ocorre devido ao espalhamento individual das ondas incidentes sobre cada átomo da rede cristalina do material e devido à interferência entre as ondas espalhadas. São utilizadas ondas, que possuem a mesma ordem de grandeza da distância interatômica em um sólido cristalino, ondas com comprimento de 0,5 até 2,5 Å.

Para ilustração da técnica, consideremos um cristal formado por planos idênticos de íons paralelos, separados por uma distância d_{hkl} como é mostrado na Figura 8. Em um cristal existe um número enorme de planos paralelos para qualquer conjunto hkl imaginado. Um

feixe de raios X, formado pelos raios 1 e 2 paralelos entre si, monocromático de comprimento de onda λ , incide com um ângulo θ em relação aos planos cristalinos. Este feixe é refletido com o mesmo ângulo de incidência, resultando no feixe difratado, raios 1' e 2'. Os pontos O e P são os pontos onde cada um dos raios são refletidos. A diferença de caminho percorrido entre um raio e o subsequente é dada pelo segmento APB e corresponde a exatamente $2d_{hkl}\sin\theta$. A condição para que haja interferência construtiva, é que a diferença de caminho entre os raios difratados adjacentes seja um múltiplo inteiro de comprimento de onda da radiação. Essa condição é conhecida como lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (5)$$

Aqui, n é um número inteiro denominado ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é o espaçamento entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de difração.

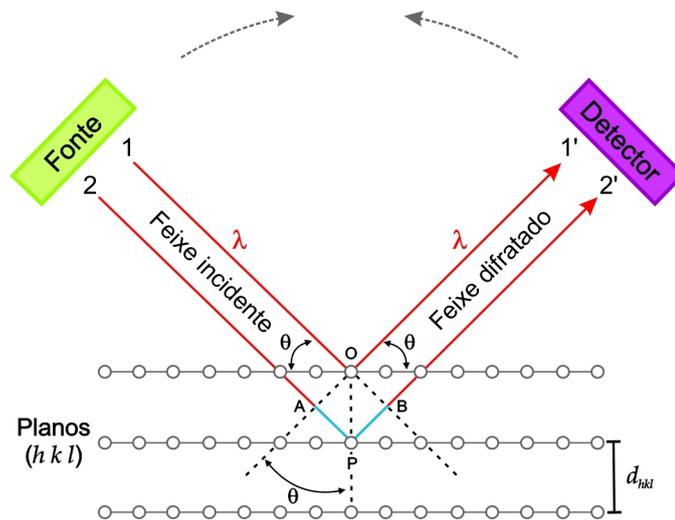


Figura 8 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma rede de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.

Fonte: Adaptado da referência [100].

Como foi dito anteriormente, a lei de Bragg é condição necessária, mas não suficiente para a observação da difração de um feixe incidente de raio X sobre um determinado plano hkl , ou seja, um plano hkl pode não difratar um feixe de raio X mesmo que esse satisfaça a condição de Bragg. Precisamos estudar do que depende a intensidade de um feixe difratado para compreender essa afirmação. A intensidade é definida como,

$$I(hkl) \propto N \cdot p(hkl) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \cdot T(T) \cdot |F_K(f, x, y, z, h, k, l)|^2, \quad (6)$$

onde N é o número de células unitárias iluminadas pelo feixe incidente; $p(hkl)$ é a multiplicidade do plano; $L(\theta)$ é o fator de Lorentz e $P(\theta)$ o fator polarização, ambos dependem do ângulo de Bragg e da técnica empregada; A é o fator de absorção; $T(T)$ é uma função da temperatura e F_K é o fator de estrutura, está relacionado ao número de elétrons do átomo, dos índices de Miller do plano responsável pela difração do feixe e das coordenadas espaciais de cada átomo/íon da célula unitária. De todas as variáveis que determinam a intensidade do feixe, apenas F_K pode ser nulo e, quando isso ocorre não há feixe difratado. Assim, a condição necessária e suficiente para que haja difração em um dado plano é que o fator de estrutura seja diferente de zero.

Na prática geralmente utilizamos o denominado método do pó, onde o pó fino do material é analisado, este pó é composto por pequenos cristais do material. A amostra a ser analisada deve ser colocada em um porta amostra eliminando-se qualquer efeito de textura, de forma a evitar orientação preferencial, assim a orientação de cada monocristal será totalmente aleatória. O pó devidamente preparado e colocado no porta amostra é exposto aos raios X como na Figura 8 para diferentes ângulos de incidência estando sincronizados os movimentos da fonte e do detector. Existem diferentes tipos de materiais, que diferem estruturalmente uns dos outros, com espaçamentos diferentes entre os planos cristalinos, de forma que as posições angulares e a intensidade dos picos devido à difração são características de cada material. As posições dos picos representam planos da rede cristalina, os quais são dados em termos dos índices de Miller⁹ (hkl). Dessa forma para cada material se obtém um difratograma característico, ou seja, um padrão de difração, fazendo assim a identificação do material através desse difratograma. Existem bancos de dados, com diversos padrões de difração catalogados para diferentes materiais e compostos, cerca de 70.000 compostos, como o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e o ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) que auxiliam na identificação do material.

⁹ Índices de Miller são uma notação utilizada em cristalografia composta por um conjunto de três números inteiros (quatro números para estruturas hexagonais) que designam os planos cristalográficos. Os índices de Miller de um plano cristalográfico são definidos como os inversos das interseções fracionárias (com as frações reduzidas ao mesmo denominador) que o plano faz com os eixos cristalográficos x , y e z coincidentes com três arestas não paralelas da célula unitária cúbica. As arestas da célula unitária representam comprimentos unitários; e as interseções do plano são medidas em termos destes comprimentos unitários. Estes índices são designados por h , k e l em relação aos eixos x , y e z , respectivamente, e são colocados entre parênteses curvos ($h k l$). Note-se que o plano cristalográfico escolhido não deverá passar pela origem dos eixos x , y , z . Para determinarmos os valores destes índices devemos (i) determinar os pontos de interseção entre o plano e os eixos cristalinos em termos das constantes de rede a_1 , a_2 e a_3 e (ii) calcular os recíprocos destes números e determinar os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção. Estes números, colocados entre parênteses ($h k l$) são denominados índices de Miller.

A partir dos dados obtidos por difração de raios X é possível ainda estimarmos o tamanho médio de partícula, através da equação de Scherrer. Cristais na faixa de tamanho de até ~ 100 nm apresentam um alargamento dos picos de difração, esse alargamento está, entre outras coisas, associado ao tamanho de partícula. Assim, pela equação de Scherrer, temos que o tamanho médio de partícula é dado pela seguinte equação

$$D_{\text{médio}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

onde k é o fator de forma do partícula, λ é o comprimento de onda do raio X, β é o alargamento da linha de difração medida na metade de sua intensidade máxima (em radianos) e θ é a posição do pico de difração (em radianos).

Uma ferramenta muito utilizada associada à técnica de difração de raios X é o método de refinamento Rietveld. O método de Rietveld consiste no ajuste de uma curva teórica ao padrão de difração obtido experimentalmente, minimizando a diferença entre os pontos experimentais e calculados através do método dos mínimos quadrados. É importante ressaltar que o método de Rietveld não é um método de determinação de estruturas e sim de refinamento, portanto, um modelo inicial razoável é necessário. A quantidade a ser minimizada (S) é a seguinte função

$$S = \sum_i w_i (I_i - I_{ci})^2, \quad (8)$$

onde $w_i = 1/I_i$, I_i é a intensidade observada (ou experimental) no i -ésimo passo, I_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo, e a soma é realizada sobre todos os pontos.

Tipicamente, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada no i -ésimo passo, de modo que, o padrão de difração de um determinado material pode ser pensado como uma coleção de picos individuais, cada um contendo uma altura, posição, largura, intensidade caindo lentamente com a distância e possuindo uma área integrada proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura $|F_K|^2$. As intensidades são determinadas, teoricamente, a partir dos valores calculados do $|F_K|^2$ obtidos do modelo estrutural, da seguinte forma

$$I_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + I_{bi}, \quad (9)$$

onde, s é o fator de escala, K representa os índices de Miller, L_K contém os fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade, ϕ é a função de perfil que é usada para modelar a forma do pico, P_K é a função para corrigir efeitos de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura e I_{bi} é a intensidade do *background* no i -ésimo passo.

O termo mais importante no cálculo das intensidades é o fator de estrutura, que é definido da seguinte maneira

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j), \quad (10)$$

onde h, k, l são os índices de Miller, x_j, y_j, z_j são as coordenadas do j -ésimo átomo da célula unitária, N_j é a taxa de ocupação do j -ésimo átomo, f_j é o fator de forma atômico ou fator de espalhamento, que corresponde a intensidade do raio X difratado por um único átomo do cristal e, por fim, M_j é dado por

$$M_j = \frac{8\pi u_j^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (11)$$

onde u_j^2 é o valor quadrático médio do deslocamento térmico (fator de temperatura) do j -ésimo átomo da célula unitária. Esse parâmetro é introduzido para contabilizar uma atenuação do raio X difratado devido à temperatura.

A função de perfil ϕ , usada para modelar a forma dos picos, leva em consideração efeitos instrumentais e características da amostra. Diversas funções estão presentes nos programas de refinamento, a seguir, iremos descrever a função pseudo-Voigt que tem sido amplamente utilizada com sucesso. Essa função consiste em uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana, sendo definida da seguinte forma

$$\phi_{pV} = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (12)$$

onde η (termo de mistura) é um parâmetro refinável. L e G são as funções lorentzianas e gaussianas, respectivamente. Estas são dadas por

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1}, \quad (13)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]. \quad (14)$$

em que $C_1 = 4$ e $C_0 = 4 \ln 2$ são constantes de normalização. O termo H_K corresponde a largura à meia altura (FWHM) do K -ésimo pico de Bragg, sendo dada pela equação de Caglioti

$$H_K^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W \quad (15)$$

$U, V,$ e W são parâmetros refináveis. Existe também uma modificação muito interessante da função pseudo-Voigt, cuja principal diferença está no cálculo da largura à meia altura. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada possui uma expressão análoga à equação (15) para cada componente lorentziana (H_{KL}) e gaussiana (H_{KG}), permitindo

relacionar o alargamento dos picos com características físicas da amostra (tamanho de partícula e deformações na rede).

É necessário ainda termos critérios para avaliarmos se o refinamento está procedendo de forma satisfatória, por isso, os usuários do método Rietveld desenvolveram alguns parâmetros que podem ser usados para determinar a qualidade do ajuste. De um ponto de vista estritamente matemático, o mais relevante de todos é o parâmetro R_{wp} (os índices vêm do inglês *weight pondered*). R_{wp} é dado por

$$R_{wp}(\%) = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (I_i - I_{ci})^2}{\sum_i w_i I_i^2} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Observemos que R_{wp} possui no numerador o termo S . Outro fator muito utilizado é o chamado “*Goodness of Fit*”,

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (I_i - I_{ci})^2}{N - P}, \quad (17)$$

onde N é o número de pontos usados no refinamento e P corresponde ao número de parâmetros refinados. Quanto mais próximo da unidade (refinamento perfeito) melhor a qualidade do ajuste, portanto, esse fator deve diminuir à medida que o refinamento progride. Entretanto, tanto R_{wp} quanto χ^2 apesar de fornecem informações a respeito do perfil do difratograma ajustado, nenhum deles está relacionado com a qualidade do modelo estrutural. Para isso, é necessário calcular o parâmetro R_B . Este parâmetro é função das intensidades integradas e está diretamente associado com a estrutura cristalina. R_B é definido por

$$R_B(\%) = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i I_i} \quad (18)$$

Aqui I_i e I_{ci} são as intensidades integradas observadas e calculadas do i -ésimo pico, respectivamente. É também imperativo o uso de critérios gráficos para a análise da qualidade do ajuste, permitindo identificar imediatamente erros grosseiros (como um modelo estrutural errado) que não seriam verificados apenas com tabelas numéricas. Finalmente, cabe ao experimentador tomar certos cuidados durante a obtenção dos dados de difração, tais como: realizar a medida em um amplo intervalo 2θ , passo angular pequeno com um alto tempo de contagem, e se certificar que a amostra está bem pulverizada no porta amostra para evitar efeitos de orientação preferencial.

4.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

O conteúdo desta seção está fundamentado na referência [102].

Em 1928, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman descobriu o efeito Raman, que lhe conferiu o Prêmio Nobel de Física em 1930, esse efeito consiste no espalhamento inelástico da luz quando a onda eletromagnética interage com excitações mecânicas do sistema. Na espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN) a amostra de interesse é irradiada por uma fonte intensa de radiação eletromagnética monocromática, um laser. A luz incidente interage com a amostra, com o cristal, ou seja, interage não só com os elétrons da rede mas também com as vibrações da rede (fônons), fornecendo assim indicações dos tipos de ligações presentes em uma molécula ou em um sólido. O espalhamento da luz pode ser de dois tipos: o espalhamento elástico, chamado de espalhamento Rayleigh, esse é intenso e os fótons espalhados possuem a mesma frequência (ν_0) dos fótons incidentes e o espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman, esse é fraco ($\sim 10^{-5}$ do feixe incidente) e possui frequência igual a $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_0 é a frequência do feixe incidente e ν_m é a frequência vibracional da molécula, a diferença entre estas energias define os níveis de vibração da rede cristalina, os fônons da rede. As linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são chamadas de linhas de Stokes e anti-Stokes, respectivamente (Figura 9).

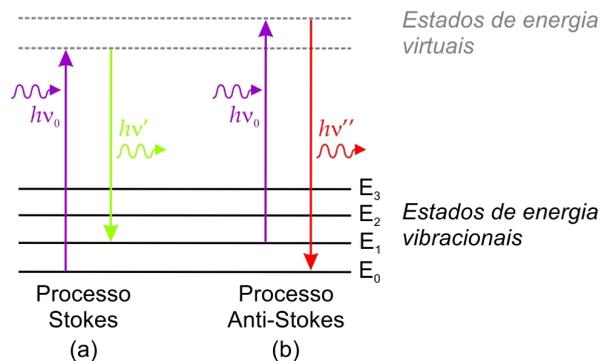


Figura 9 - Ilustração do espalhamento Raman (a) processo Stokes, $h\nu' = h(\nu_0 - \nu_m)$ e (b) processo anti-Stokes, $h\nu'' = h(\nu_0 + \nu_m)$.

Fonte: Da autora.

O efeito Raman pode ser compreendido a partir da teoria clássica como a consequência da indução de um momento de dipolo elétrico oscilante mediante iluminação. Essa oscilação, para pequenas amplitudes, possui duas componentes: uma associada ao espalhamento Rayleigh e outra ao espalhamento Raman. Consideremos um feixe de radiação

monocromática de frequência ν_0 incidindo sobre uma molécula. O campo elétrico dessa radiação é dado pela seguinte equação

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (19)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico. Quando a molécula é irradiada por essa onda, um momento de dipolo elétrico (p) é induzido na molécula

$$p(t) = \alpha E(t) \quad (20)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade, chamada de polarizabilidade, é uma medida da deformação da ligação em um campo elétrico. Se a molécula vibra com frequência natural ν_m , o deslocamento nuclear q , é dado por

$$q(t) = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (21)$$

onde q_0 é a amplitude do deslocamento. Para pequenas vibrações da molécula em torno da posição de equilíbrio, podemos expandir em série de Taylor a polarizabilidade e considerar até o termo de primeira ordem em q , assim

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (22)$$

α_0 é a polarizabilidade no equilíbrio e $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade com respeito ao deslocamento, calculado no equilíbrio. Combinando as equações (17), (18), (19) e (20), obtemos a seguinte expressão

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] \} . \quad (23)$$

O primeiro termo representa um dipolo que irradia com frequência ν_0 , ou seja, espalhamento Rayleigh, ao passo que o segundo termo contendo duas componentes (entre chaves), representa o espalhamento Raman, Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) e anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$). Analisando a equação (21), vemos que para que um modo vibracional seja ativo por espalhamento Raman, a taxa de variação da polarizabilidade com respeito ao deslocamento deve ser diferente de zero.

Sabendo os modos de vibração do material é possível caracterizá-lo estruturalmente e obter informações sobre os elementos presentes no material analisado. A espectroscopia Raman também pode ser utilizada para investigar níveis de energia rotacional e eletrônica. As medidas de espalhamento RAMAN foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas - LPOE da UNIFAL-MG.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Atualmente, os novos materiais produzidos apresentam dimensões na ordem micro e nano, sendo assim necessárias técnicas que possibilitem analisar as características microestruturais desses materiais. A microscopia eletrônica é uma ferramenta muito utilizada nesse contexto. Neste trabalho optamos pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) que nos permite obter informações sobre a morfologia, tamanho e distribuição espacial das partículas.

Um microscópio eletrônico de transmissão é um sistema óptico complexo constituído por um feixe de elétrons (tensão de aceleração de até 300 kV), cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico, encerrados em uma coluna. O feixe ao atingir uma amostra ultrafina, entra em contato com a amostra e interage com átomos do material enquanto a atravessa produzindo diferentes tipos de sinais. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra produz uma imagem que é ampliada e focada em uma tela fluorescente, ou, em um dispositivo de imagem eletrônica, como uma câmera CCD (*charge-coupled device*), como mostrado na Figura 10. A imagem formada contém informações internas do material como morfologia, estrutura cristalina e defeitos. Usando-se detectores especiais para coletar os sinais gerados pela interação dos elétrons com o material, é possível obter ainda informações a respeito da composição química da amostra.

Em um MET a imagem com contraste claro e escuro observada é a projeção bidimensional de uma determinada espessura da amostra. A Figura 11 ilustra a projeção de uma lâmina fina conforme é observada em um MET. Como pode ser observado, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição. A interação do feixe de elétrons com a amostra, resulta em mudanças de amplitude e fase do feixe, que são por sua vez, responsáveis pelos diferentes tipos de contraste na imagem formada, como por exemplo, contraste por massa espessura, contraste por difração e por mudança de fase. O contraste por massa espessura depende do número atômico dos elementos que compõe o material analisado, já através do contraste por difração é possível termos dois tipos de imagem, por campo claro e por campo escuro. Na imagem por campo claro é considerado apenas o feixe transmitido, excluindo-se elétrons espalhados a partir de um certo ângulo, definido pela abertura da objetiva; as regiões onde se produzem os maiores espalhamentos eletrônicos aparecem mais escuras na imagem de campo claro. Já a imagem por campo

escuro ocorre quando a abertura da lente objetiva seleciona apenas o feixe difratado, neste caso, somente a região de onde provem o raio difratado selecionado, se mostrará brilhante. As demais regiões da amostra ficarão escuras. O contraste por fase é gerado na interferência entre as fases dos feixes difratados.

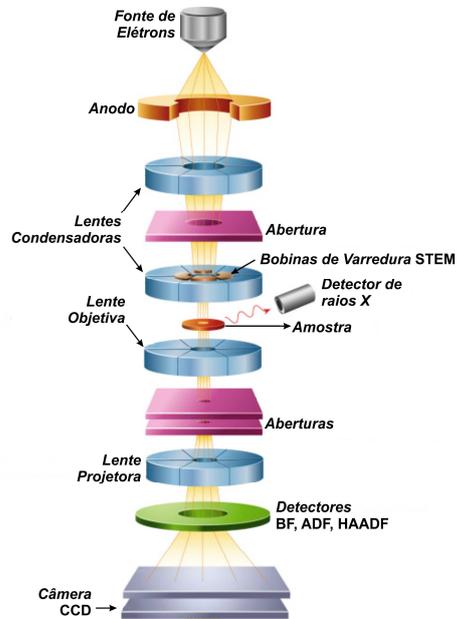


Figura 10 - Diagrama esquemático da estrutura interna de um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Fonte: Da autora.

Uma técnica cristalográfica que pode ser realizada em um microscópio eletrônico de transmissão é a difração de elétrons de área selecionada (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*). Na SAED é possível identificar estruturas cristalinas como na difração de raios X, porém de áreas extremamente pequenas, da ordem de centenas de nanômetros, enquanto na difração de raios X áreas da ordem de centímetros são analisadas. Na difração de elétrons, quando o feixe é difratado por um único cristal pontos únicos aparecem no padrão de difração, porém, quando se trata de materiais policristalinos, anéis concêntricos são observados no padrão de difração. Outra técnica que pode ser realizada através de um MET é a espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*), que analisa a distribuição de energia dos elétrons que saem da amostra, ou seja, após o feixe de elétrons ter interagido com o material. Dessa interação, pode ou não ocorrer perda de energia desses elétrons, e é essa perda de energia que é analisada na EELS. O MET somado a EELS torna-se uma interessante ferramenta de análise química, tanto qualitativa quanto quantitativa, com alta resolução espacial.

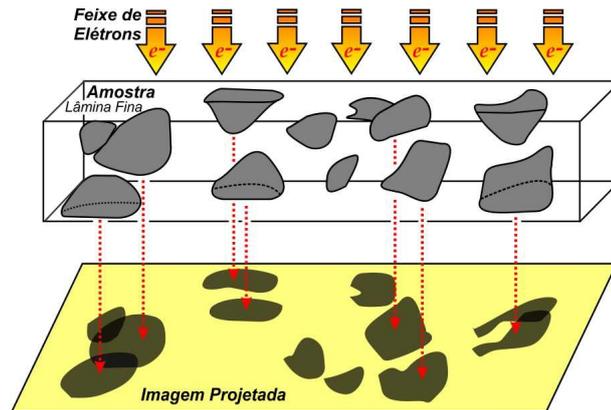


Figura 11 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.

Fonte: Da autora.

4.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X – XANES e EXAFS

O conteúdo desta seção está baseado nas referências [103, 104].

Fricke e Hertz, na década de 20, de modo independente, foram responsáveis pelos primeiros trabalhos experimentais envolvendo espectroscopia de absorção de raios X (XAS), porém as ideias fundamentais por trás dessa técnica começaram a ser melhor compreendidas somente em 1930 por Kronig e teve sua teoria estabelecida, da maneira como é compreendida ainda hoje, somente em 1970 por Sayers, Stern e Lytle. A utilização da técnica por sua vez, continuou bastante limitada até meados de 1980, devida a baixa energia das fontes de raio X disponíveis na época. Somente com o surgimento de laboratórios de luz síncrotron ao redor do mundo, cujo os anéis de armazenamento de elétrons de alta energia são fontes ideais para a realização da técnica, que a espectroscopia de absorção de raios X passou a ser amplamente utilizada.

XAS é um efeito intrinsecamente quântico baseado na emissão de um fotoelétron de camadas mais internas dos átomos presentes no material. A função de onda do elétron emitido é espalhada pelos átomos vizinhos do átomo absorvedor, criando interferências. Essas interferências causam variações na probabilidade de absorção do raio X pelo material, gerando uma modulação no coeficiente de absorção, $\mu(E)$, que é uma quantidade mensurável (Figura 12).

A espectroscopia de absorção de raios X é uma ferramenta que tem por finalidade estudar em nível molecular e atômico a estrutura local em torno de um dado elemento contido no sistema ou na amostra, a XAS permite o estudo de materiais tanto cristalinos quanto amorfos, tornando-se assim indispensável em diversas áreas de pesquisa. O termo

XAS abrange diversas técnicas: absorção de raios X de estrutura fina (XAFS - *X-Ray Absorption Fine Structure*) que é subdividida em XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*); NEXAFS (*Near Edge XAFS*) e SEXAFS (*Surface EXAFS*). Tendo em vista as questões de interesse do presente trabalho, focaremos aqui na utilização da técnica XAFS.

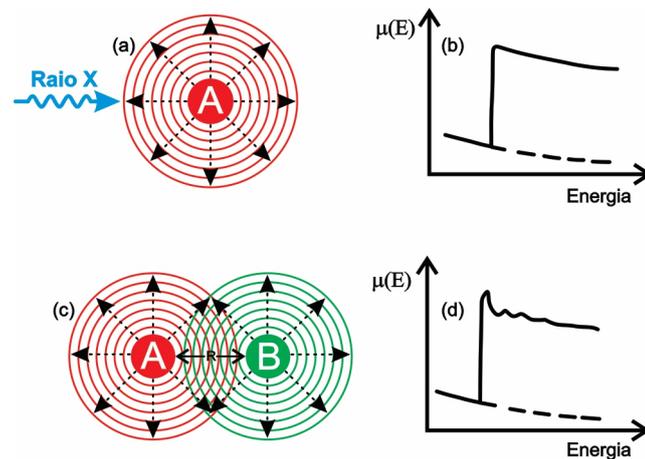


Figura 12 - Em (a) temos a ilustração de um fóton incidindo em um átomo absorvedor A (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um vizinho, (b) resultando em um aumento na absorção (borda de absorção) seguido de uma queda suave. Já em (c) (com a presença de um átomo vizinho B), (d) a interferência da função de onda do fotoelétron espalhado por B gera modulações no coeficiente de absorção tendo como consequência algumas ondulações na região depois da borda de absorção.

Fonte: Da autora.

O espectro de absorção obtido a partir da técnica XAFS é tipicamente dividido em três regiões (Figura 13): região de pré-borda, que está associado a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados; região de borda de absorção, caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor; e as transições para o estado do contínuo que é subdividida em duas regiões, a região de XANES, que se estende até 50 eV após a borda de absorção e é caracterizada por espalhamentos múltiplos, fornecendo assim informações sobre o estado de oxidação e estrutura cristalina onde está inserido o átomo absorvedor; e por fim, a região de EXAFS que ocorre na faixa de 50 e 1000 eV acima da borda de absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, o absorvedor e o retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo

possível, por meio de uma análise teórica mais profunda, obter informações como distância e número de vizinhos próximos ao átomo absorvedor.

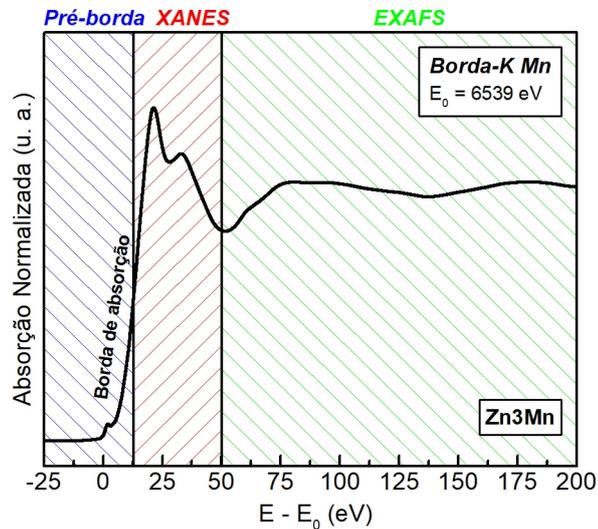


Figura 13 - Exemplo de um espectro de absorção de raios X de uma das amostras sintetizadas (Zn_3Mn). O espectro apresenta as três regiões: pré-borda, borda de absorção e transições para o estado do contínuo (XANES e EXAFS).

Fonte: Da autora.

Para obtermos um espectro de absorção de raios X de alta qualidade a medida deve ser realizada utilizando-se uma fonte de raio X de alta intensidade e com amplo intervalo em energia, que é o caso das fontes de radiação síncrotron, como dito anteriormente. As principais características das fontes de radiação síncrotron são: grande intervalo espectral, excelente coerência espacial, polarização bem definida, estabilidade e alta intensidade. Diferentes métodos são utilizados para se obter os espectros de absorção de raios X. O método por transmissão (Figura 14), que é o mais simples, consiste em medir simultaneamente a intensidade do feixe de raios X incidente (I_0) e do feixe de raio X transmitido (I_1) de uma amostra com espessura x . A homogeneidade da amostra é um fator fundamental nas medidas por transmissão, pois pode afetar a amplitude das oscilações EXAFS. Medidas por transmissão são indicadas para altas concentrações do elemento analisado na amostra. Dois outros métodos de medidas indiretas do coeficiente de absorção de raios X são utilizados, medidas por fluorescência e por detecção de elétrons.

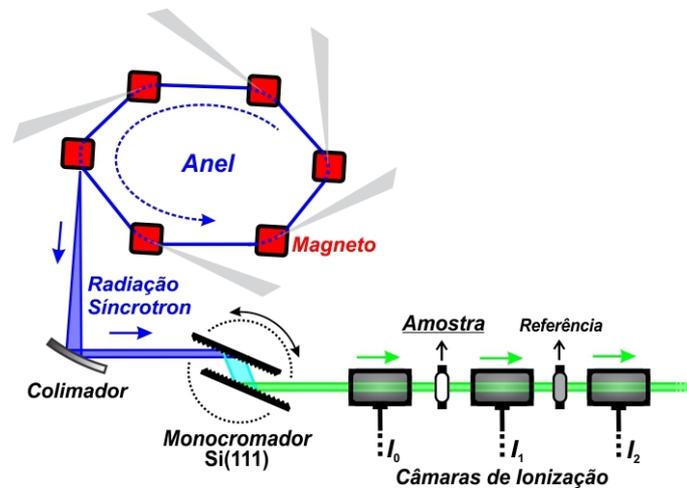


Figura 14 - Esquema de uma medida no modo de transmissão. Aqui destacamos o anel com a corrente eletrônica, os magnetos, o colimador de feixe, monocromador de Si(111), as câmaras de ionização responsáveis pela medida das intensidades do feixe (I_0 , I_1 e I_2), a amostra e uma amostra de referência, normalmente um material com o elemento a ser analisado com estado de oxidação bem definido.

Fonte: Da autora.

Na medida por fluorescência, que nada mais é que o processo em que os átomos decaem imediatamente para o estado fundamental após terem sido excitados por uma fonte de luz, ou seja, o buraco gerado em um nível de energia mais interno (E_1) do átomo absorvedor é preenchido por um elétron de um nível de energia mais externo (E_2) levando a emissão de um fóton de energia $E_1 - E_2$. Em casos onde a absorção se dá por uma camada K , o processo é dominado pela produção de radiação K_α , que é característica do elemento absorvedor. A intensidade medida é proporcional então ao número de eventos de absorção em amostras diluídas e assim, I_1/I_0 será proporcional a $\mu(E)$. Esse método é recomendado em casos onde a concentração do elemento em análise é muito baixa e quando a espessura da amostra é relativamente grande.

Já o método de medida indireta de $\mu(E)$ através da detecção de elétrons, é um processo de desexcitação não radioativa e corresponde a um processo de dois elétrons. O buraco gerado em um nível de energia mais interno (E_1) é preenchido por um elétron de um nível de energia mais externo (E_2) e um outro elétron de energia E_3 é então emitido pelo átomo, esse elétron é chamado elétron Auger e sua energia cinética é dada por $K = E_1 - E_2 - E_3$. Em elementos com baixo número atômico esses processos são mais prováveis, de forma que esse modo de medida é mais indicado no estudo de filmes finos e materiais *bulks* contendo elementos de baixo número atômico e em altas concentrações na amostra. No presente trabalho as medidas foram realizadas no modo transmissão.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais utilizados no preparo das amostras a partir do método dos precursores poliméricos, passando pelo cálculo das massas, síntese das amostras e tratamentos térmicos, bem como pelos detalhes da caracterização estrutural, deixando claro quais os parâmetros utilizados nas medidas e os locais onde foram realizadas.

5.1 Preparo das Amostras

As amostras do ZnO:Mn:Zr foram preparadas através do método dos precursores poliméricos levando-se em consideração a estequiometria $Zn_{1-x-y}Mn_xZr_yO$, nas concentrações nominais de Mn e Zr de $x_N = 0$ e 0,03 e $y_N = 0$; 0,005; 0,01; 0,015; 0,02 e 0,03. Na Tabela 1 são apresentados os reagentes utilizados na síntese das amostras, todos os reagentes foram adquiridos via Sigma-Aldrich.

Tabela 1 - Reagentes utilizados no preparo das amostras e suas respectivas massas molares.

Reagentes (Sigma-Aldrich)	Fórmula Molecular	Grau de Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)
Nitrato de Zn	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\geq 99,0$	297,49
Nitrato de Mn	$Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	98	178,95
Nitrato de Zr	$Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	99	231,23
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99	192,13
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5	62,07
Hidróxido de Amônio	$NH_4(OH)$	28,0 - 30,0	35,05

Fonte: Da autora.

Para determinar a quantidade real dos elementos Zn, Mn e Zr nos nitratos precursores foram realizadas análises gravimétricas¹⁰. Os nitratos de Zn, Mn e Zr foram separadamente calcinados a 800 °C por um período de 8 horas em atmosfera de ar, utilizando-se um forno do tipo mufla. O produto final, resultante da queima dos nitratos de Zn, Mn e Zr, foram os óxidos ZnO, Mn₂O₃ e ZrO₂, respectivamente. As massas iniciais

¹⁰ Consiste em determinar a quantidade de um elemento ou composto presente em uma amostra através da eliminação via aquecimento/queima de substâncias orgânicas e voláteis presentes no volume da amostra que impedem a determinação exata da quantidade do elemento desejado. Com a eliminação destas substâncias obtém-se um composto de composição única e definida a qual é pesada e a fração do elemento é, por fim, calculada através da estequiometria do composto final.

(nitratos) e finais (óxidos) foram determinadas em balança analítica, de modo a obtermos a relação entre a massa do nitrato e a massa do óxido. Os resultados obtidos para os precursores de interesse desse trabalho são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos a partir de análises gravimétricas.

Nitratos	Gravimetria
Zn	$X_1 = 0,2679$
Mn	$X_2 = 0,2715$
Zr	$X_3 = 0,6371$

Fonte: Da autora.

Agora, o cálculo das massas dos reagentes para o preparo das amostras foi realizado a partir do balanço estequiométrico do produto final desejado, $Zn_{1-x-y}Mn_xZr_yO$. A título de ilustração apresentaremos os cálculos das massas relativas à amostra com $x_N = 0,03$ e $y_N = 0,02$ ($Zn_{0,95}Mn_{0,03}Zr_{0,02}O$) para a produção de 2 g deste material. Primeiramente calculamos a fração molar de cada elemento, assim

$$\begin{aligned}
 Zn &\rightarrow 0,95 \times M_{Zn} = 0,95 \times 65,3800 \text{ g/mol} = 62,1110 \text{ g/mol}, \\
 Mn &\rightarrow 0,03 \times M_{Mn} = 0,03 \times 54,9380 \text{ g/mol} = 1,6481 \text{ g/mol}, \\
 Zr &\rightarrow 0,02 \times M_{Zr} = 0,02 \times 91,2240 \text{ g/mol} = 1,8245 \text{ g/mol}, \\
 O &\rightarrow 1 \times M_O = 15,9990 \text{ g/mol}.
 \end{aligned} \tag{24}$$

A massa molar total corresponde à soma dos valores obtidos em (21) resulta em 81,5826 g/mol. Assim, o número de moles para 2 g de $Zn_{0,95}Mn_{0,03}Zr_{0,02}O$ é

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol} &\rightarrow 81,5826 \text{ g} \\
 n &\rightarrow 2 \text{ g} \\
 n &= 0,0245 \text{ mol}.
 \end{aligned} \tag{25}$$

Tendo o número de moles a ser utilizado para o cálculo do produto final, a massa molar dos reagentes, os resultados das análises gravimétricas e a relação entre o ácido cítrico e o número de cátions e entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, calculamos a massa total individual dos produtos:

i. *Massa de Nitrato de Zinco:*

$$M_{ZnO} = n \times (1-x-y) \times m_{ZnO} = 0,0245 \times 0,95 \times (65,3800 + 15,9990) = 1,8952 \text{ g}. \tag{26}$$

A partir do resultado obtido através da análise gravimétrica, calculamos a quantidade de nitrato de zinco correspondente para o preparo da amostra

$$M_{N_{Zn}} = \frac{M_{ZnO}}{X_1} = \frac{1,8952 \text{ g}}{0,2679} = 7,0734 \text{ g}. \tag{27}$$

ii. *Massa de Nitrato de Manganês:*

$$M_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = n \times x \times m_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = 0,0245 \times 0,03 \times 157,873 = 0,1162 \text{ g.} \quad (28)$$

$$M_{\text{N}_{\text{Mn}}} = \frac{M_{\text{Mn}}}{X_2} = \frac{0,1162\text{g}}{0,2715} = 0,4276 \text{ g.} \quad (29)$$

iii. *Massa de Nitrato de Zircônio:*

$$M_{\text{ZrO}_2} = n \times y \times m_{\text{ZrO}_2} = 0,0245 \times 0,02 \times 123,222 = 0,0604 \text{ g.} \quad (30)$$

$$M_{\text{N}_{\text{Zr}}} = \frac{M_{\text{ZrO}_2}}{X_3} = \frac{0,0604\text{g}}{0,6371} = 0,0948 \text{ g.} \quad (31)$$

iv. *Massa de Ácido Cítrico:*

A relação utilizada para as massas do ácido cítrico (M_{AC}) e cátions metálicos (M_{MET}) foi $M_{\text{AC}}: M_{\text{MET}} = 3:1$. Assim, calculamos a massa de ácido cítrico necessária para se obter a devida proporção através da relação

$$M_{\text{AC}} = n \times 1 \times m_{\text{AC}} \times 3 = 0,0245 \times 1 \times 192,13 \times 3 = 14,1302 \text{ g.} \quad (32)$$

v. *Massa de Etilenoglicol:*

Para o etilenoglicol, utilizamos a relação

$$M_{\text{EG}} = 5 \times M_{\text{AC}} = 70,6511 \text{ g.} \quad (33)$$

Com as massas calculadas partimos para a preparação das amostras. A Figura 15 apresenta o fluxograma das etapas de preparação utilizadas. Primeiramente o ácido cítrico é dissolvido em 200 ml de água destilada sob agitação magnética à 50 °C, posteriormente os nitratos de Zn, Mn e Zr são separadamente dissolvidos em água destilada (na menor quantidade de água possível). As soluções dos nitratos são então adicionadas uma a uma à solução de ácido cítrico, seguindo a ordem de maior eletronegatividade dos cátions metálicos. Essa mistura é mantida sob agitação à uma temperatura de 70 °C por 30 min formando assim o citrato metálico. Obtido o citrato metálico, é feita a correção do pH através da adição do hidróxido de amônio, elevando o pH da solução inicial de ~ 1,30 para 5. Após a correção do pH é realizada a adição do etilenoglicol por gotejamento. A temperatura é então aumentada para 95 °C e mantida assim durante 4 horas, nessa etapa objetivamos principalmente a eliminação de água. Por fim, aumentamos a temperatura até ~ 115 °C para realização do processo de esterificação e retirada de água residual, obtendo, assim, a resina polimérica.

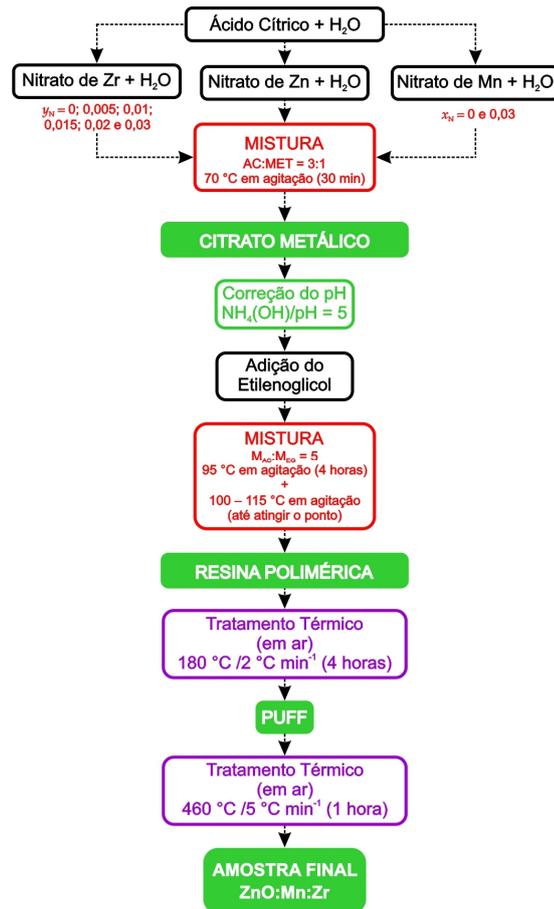


Figura 15 - Fluxograma esquemático da rota de preparação das amostras ZnO:Mn:Zr pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: Da autora.

Finalmente, após a obtenção da resina polimérica é realizado um tratamento térmico em forno do tipo mufla para retirada de elementos voláteis e água residual (Figura 16(a)), esse processo de secagem se deu a 180 °C por um período de 4 horas. Incluímos um patamar em 150 °C de 15 minutos para conseguirmos atingir uma temperatura de 180 °C homogênea no interior do forno. Estes parâmetros foram determinados a partir de testes experimentais. Denominamos o produto resultante de *puff*, um material orgânico de coloração escura e textura esponjosa. O *puff* é então macerado em almofariz de ágata e peneirado (~ 106 μm), de modo a obtermos um material com granulometria homogênea para a próxima etapa. Por fim é realizado o tratamento térmico do *puff* (Figura 16(b)) também em forno do tipo mufla a temperatura de 460 °C por 1 hora em atmosfera de ar. A temperatura de queima do *puff* também foi determinada experimentalmente. Este estudo será apresentado mais adiante nas seções 6.1 e 6.2. Após esta etapa obtemos o produto final do sistema ZnO:Mn:Zr.

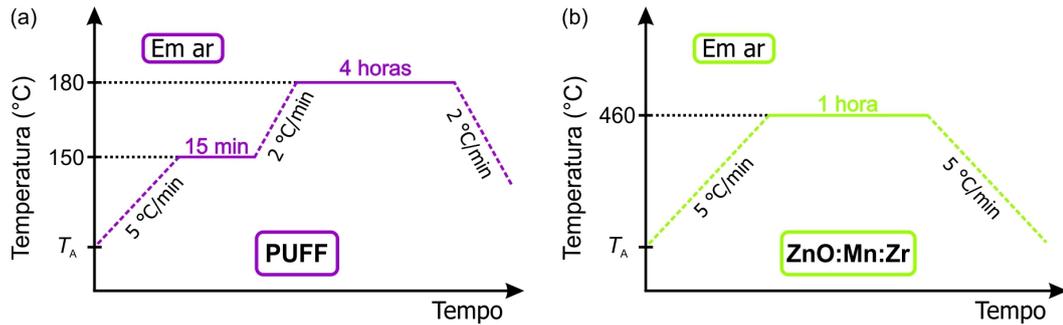


Figura 16 - Parâmetros de queima utilizados para a (a) queima da resina polimérica de todas as amostras, dando origem ao *puff* e (b) queima do *puff*, dando origem ao material final, ZnO:Mn:Zr. T_A representa a temperatura ambiente.

Fonte: Da autora.

A Tabela 3 apresenta a relação de amostras preparadas a partir dos processos descritos acima. Todas as etapas de preparação das amostras foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos – LNMD da Universidade Federal de Alfenas.

Tabela 3 - Amostras sintetizadas através do método dos precursores poliméricos modificados e os respectivos rótulos de identificação que utilizaremos daqui em diante.

<i>Amostra</i>	x_N	y_N
ZnO-Puro	0	0
Zn3Zr	0	0,03
Zn3Mn	0,03	0
Zn3Mn0.5Zr	0,03	0,05
Zn3Mn1.0Zr	0,03	0,01
Zn3Mn1.5Zr	0,03	0,015
Zn3Mn2.0Zr	0,03	0,02

Fonte: Da autora.

5.2 Caracterizações

As medidas de análises térmicas fornecem informações a respeito da cinética química de formação dos compostos a partir do *puff* em função da temperatura. Essas informações nos dão subsídios para determinar os parâmetros dos tratamentos térmicos utilizados na preparação dos materiais desejados. As análises térmicas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LABIQ da UNIFAL-MG. O instrumento utilizado foi um TA Instruments – Q600 em fluxo de ar-sintético (100 ml/min) na faixa de temperatura de 30 °C até 600 °C a uma taxa de 10 °C/min em cadinhos de alumina com massas amostrais em torno de 7 mg.

Medidas de difração de raios X foram utilizados na identificação da estrutura cristalina e da possível presença de fases secundárias. Para a determinação dos parâmetros da rede cristalina realizamos o refinamento da estrutura via método de Rietveld. Para o refinamento Rietveld utilizamos o programa GSAS com a interface EXPGUI. As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria θ - 2θ na faixa de $2\theta = 20^\circ - 120^\circ$ com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 7s com radiação Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Como técnica complementar a difração de raios X, a espectroscopia de espalhamento RAMAN nos permite identificar também a estrutura cristalina, detectar possíveis fases secundárias, fornecendo ainda, para o caso do ZnO, informações sobre a incorporação do dopante à sua estrutura. As medidas de espalhamento RAMAN foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas (LPOE) da UNIFAL-MG. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um sistema modular da Horiba na geometria de detecção de fótons retroespalhados. Como fonte de excitação, utilizamos um laser em estado sólido ($\lambda = 532 \text{ nm}$) e objetiva de $10\times$, que corresponde a um diâmetro estimado de iluminação sobre a superfície da amostra de $\sim 2 \mu\text{m}$.

Medidas de absorção de raios X também foram realizadas na borda-K de absorção do Mn e Zn a fim de obtermos informação sobre o estado de oxidação e do ambiente cristalográfico do átomo absorvedor. Essas análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Campinas, na linha XAFS2, que é uma estação experimental dedicada a técnicas de espectroscopia por absorção de raios X na região dos raios X duros (3,5 a 17 keV) e outras técnicas como espectroscopia por fluorescência de raios X, luminescência óptica excitada por raios X, refletividade, e absorção combinada com difração de raios X.

Por fim, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) associada às técnicas de difração de elétrons (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) e espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Essas técnicas nos permitem determinar a morfologia e a distribuição do tamanho de partículas, bem como na identificação da estrutura cristalina do material através do padrão de difração de elétrons, já as medidas de EELS nos dão informação da distribuição espacial nos aglomerados de partículas dos elementos testados. Estas medidas foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização empregadas.

6.1 Análises Térmicas

A Figura 17 apresenta as curvas de TG e DTA obtidas a partir do processamento do *puff* preparado para as amostras ZnO-Puro, Zn₃Zr, Zn₃Mn e Zn₃Mn_{2.0}Zr. As análises térmicas nos permitem ter uma ideia da cinética química de síntese dos compostos. Observamos inicialmente em torno de 100–200 °C uma pequena perda de massa da ordem de 5 a 10 % associada à eliminação de água e grupos hidroxilas que estão física e quimicamente adsorvidos no material. Na sequência observamos uma série de picos exotérmicos com diferentes porcentagens de perda de massa associados à eliminação de produtos voláteis, à decomposição de compostos orgânicos e à oxidação dos elementos metálicos (pirólise). Em temperaturas superiores a 600 °C não observamos nenhum outro evento térmico em nossas amostras, terminando com massa residual de aproximadamente 12% (Figura 17(a)). Destacamos para a amostra ZnO-Puro o pico exotérmico largo de perfil assimétrico em aproximadamente 510 °C (Figura 17(b)), este pico pode ser decomposto em dois, um pico, a mais baixa temperatura, associado a cristalização do ZnO e outro pico, em mais alta temperatura, associado ao processo de pirólise (queima/eliminação) dos compostos orgânicos presentes no material. Para a amostra preparada com Zr (Zn₃Zr) observamos um pico de mesmas características na mesma região de temperatura. Porém destacamos aqui a presença de um segundo pico também assimétrico em aproximadamente 410 °C. Associamos esse pico principalmente à formação de carbonatos e, talvez já, a uma insipiente formação do óxido de Zr (ZrO₂). Da mesma maneira, para as amostras com Mn (Zn₃Mn) e com Mn e Zr (Zn₃Mn_{2.0}Zr) destacamos a presença de dois picos exotérmicos assimétricos, um na região de 410 °C e outro relativamente mais intenso em 470 °C (Figura 17(b)). Associamos o pico em 410 °C, como no caso da amostra Zn₃Zr, principalmente à formação de carbonatos e a uma insipiente formação de óxidos, agora, dos elementos Zr e Mn. Já o pico em 470 °C atribuímos à pirólise dos compostos orgânicos, ou seja, para estas amostras entendemos que este pico é deslocado para baixas temperaturas com relação às amostras ZnO-Puro e Zn₃Zr. Este deslocamento pode ser atribuído, como veremos mais

adiante nas análises de DRX e MET, ao fato das amostras com Mn apresentarem tamanhos de partículas menores, uma vez que maiores áreas superficiais levam com maior facilidade ao processo de combustão [105]. Como este efeito ocorre somente para as amostras com Mn, não ocorre para a amostra Zn3Zr, inferimos que há incorporação de Mn pelo menos na superfície da nanopartícula de ZnO. Uma vez na superfície, o Mn atua no sentido de inibir a adsorção de novos monômeros, inibindo assim também o crescimento da nanopartícula [106]. Importante ainda chamar atenção ao fato de que, se a formação do ZrO₂ ocorre junto com a do ZnO, o Zr dificilmente será incorporado à estrutura ZnO, dada à alta estabilidade do ZrO₂ em comparação com o ZnO.

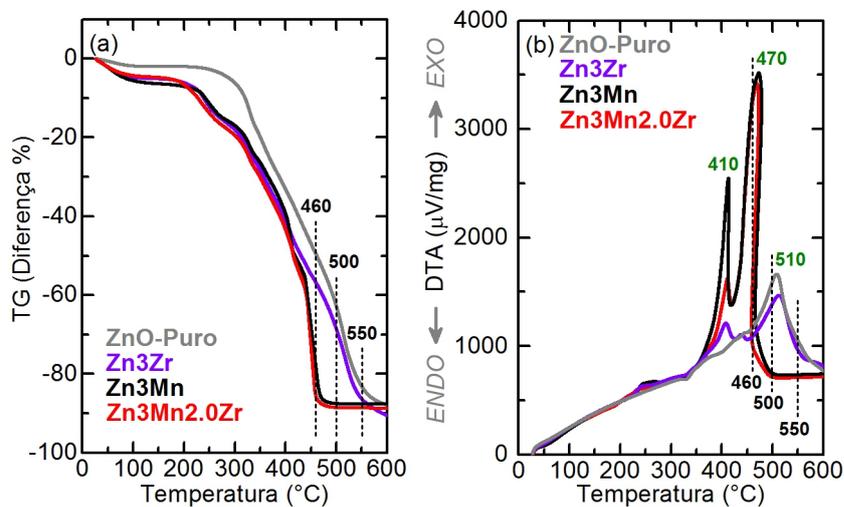


Figura 17 - Curva (a) TGA e (b) DTA do *puff* das amostras: ZnO Puro, Zn3Mn, Zn3Zr e Zn3Mn2Zr.

Fonte: Da autora.

6.2 Difração de Raios X

Para determinar a temperatura de processamento do *puff* realizamos testes para as amostras ZnO-Puro, Zn3Zr e Zn3Mn nas temperaturas de 460, 500 e 550 °C, linhas tracejadas na Figura 17. Os difratogramas obtidos para a amostra ZnO-Puro preparada em 460, 500 e 550 °C são apresentados na Figura 18(a), Figura 18(b) e Figura 18 (c), respectivamente. Os picos de difração são indexados ao ZnO na fase wurtzita de acordo com a ficha cristalográfica PDF No. 36-1451. Notamos inicialmente que a formação/cristalização do ZnO ocorre já na temperatura de 460 °C. Observamos ainda que a largura dos picos de difração para as amostras processadas nas diferentes temperaturas não varia significativamente (Figura 18(c)). Este fato nos permite afirmar que não há uma variação considerável na

crystalinidade das amostras nessa faixa de temperaturas. Podemos ainda obter informação qualitativa adicional do processamento nas diferentes temperaturas ao compararmos a cor das amostras. A inserção na Figura 18(c) apresenta a foto dos pós processados nas temperaturas de 460, 500 e 550 °C. Observamos que a amostra preparada em 460 °C apresenta uma cor marrom claro, enquanto que as amostras preparadas em 500 e 550 °C a cor destoa da anterior em um tom de cinza claro. A variação na cor está relacionada a presença de componentes orgânicos no material (carbonatos), portanto, podemos dizer que a amostra preparada em 460 °C possui uma quantidade de carbonatos em proporção consideravelmente maior que nas demais amostras. Essas afirmações são explicitadas e corroboradas pelos dados de TG e DTA (Figura 17), em 460 °C a amostra ainda possui cerca de 50% de massa residual, comparada com 12% em temperaturas acima de 600 °C. De acordo com os dados de TG e DTA para essa amostra a pirólise dos compostos orgânicos tem máximo em 510 °C.

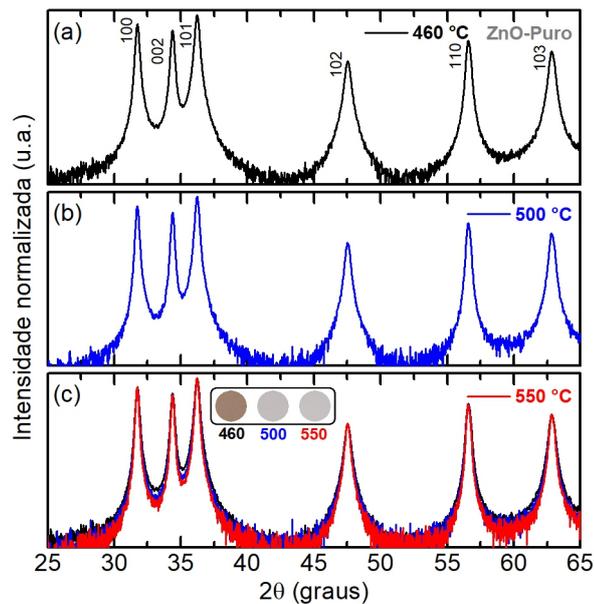


Figura 18 - Difratoograma para a amostra ZnO-Puro em escala logarítmica processada nas temperaturas de (a) 460 °C, (b) 500 °C e (c) 550 °C. Na inserção temos a fotos dos materiais correspondentes.

Fonte: Da autora.

Por sua vez, a Figura 19 apresenta os difratogramas obtidos para a amostra Zn₃Zr preparada em 460, 500 e 550 °C. Da mesma maneira que para a amostra de ZnO-Puro, observamos que o processo de formação/cristalização do ZnO ocorre já em 460 °C e que também não há variação significativa nas larguras dos picos de difração obtidos para as

amostras nestas temperaturas (Figura 19(c)), ou seja, não há variação considerável de cristalinidade entre as amostras. A inserção na Figura 19(c) apresenta a fotos dos pós processados nas temperaturas de 460, 500 e 550 °C. Observamos aqui também o mesmo padrão que para a amostra ZnO-Puro, indicando que o processamento em 460 °C mantém uma quantidade relativamente maior de materiais orgânicos que as amostras preparadas nas temperaturas mais altas, já que a temperatura de processamento em 460 °C está abaixo de 510 °C, o pico de pirólise dos compostos orgânicos para esta amostra (Figura 17(b)). Em 460 °C a amostra ainda apresenta aproximadamente 43% de massa residual (Figura 17(b)). Para a amostra preparada em 460 °C observamos apenas os picos de difração associados ao ZnO, entretanto, para a amostra preparada em 500 °C (Figura 19(b)) observamos a formação de ombros largos em torno de 30° e de 50,6°. Estes picos de difração podem ser indexados ao ZrO₂ na fase tetragonal (*t*-ZrO₂), ficha cristalográfica PDF No. 50-1089. Já para a amostra preparada em 550 °C (Figura 19(c)) observamos claramente a presença dos picos de difração associados ao *t*-ZrO₂.

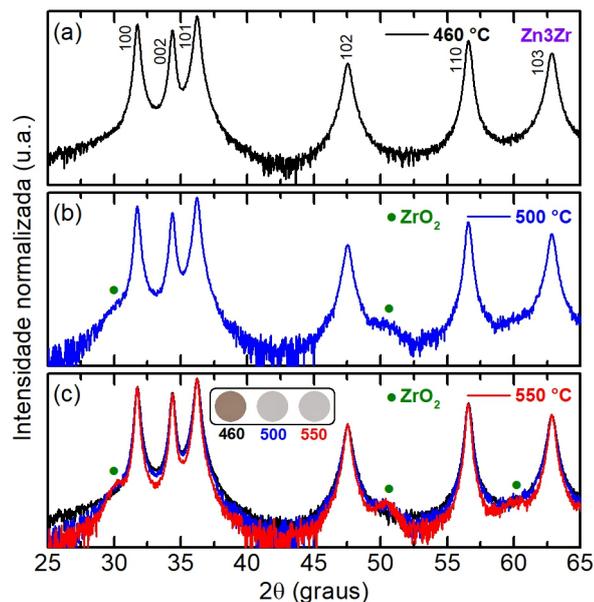


Figura 19 - Difratoograma para a amostra Zn₃Zr em escala logarítmica processadas nas temperaturas de (a) 460 °C, (b) 500 °C e (c) 550 °C. Na inserção temos a foto dos materiais correspondentes. O símbolo “●” indica a posição dos picos de difração para a fase secundária *t*-ZrO₂.

Fonte: Da autora.

A Figura 20 apresenta os difratogramas obtidos para a amostra Zn₃Mn. Primeiramente observamos para essa amostra que a largura dos picos de difração é notavelmente maior que o das amostras anteriores e que esta diminui com o aumento da

temperatura, ou seja, a cristalinidade das amostras aumenta com o aumento da temperatura mesmo na faixa estreita de temperaturas de 460 até 550 °C. Este dado nos permite inferir que para essa amostra o tamanho de partícula é menor com relação ao das demais, corroborando as análises de TG e DTA apresentada anteriormente no que se referem ao deslocamento do pico de queima dos compostos orgânicos para temperatura mais baixa. Assim, inferimos que pelo menos fração do Mn é incorporado a superfície das nanopartículas de ZnO de forma a inibir a incorporação de novos monômeros de ZnO (passivação da superfície), o que leva a uma taxa de crescimento menor para esta amostra.

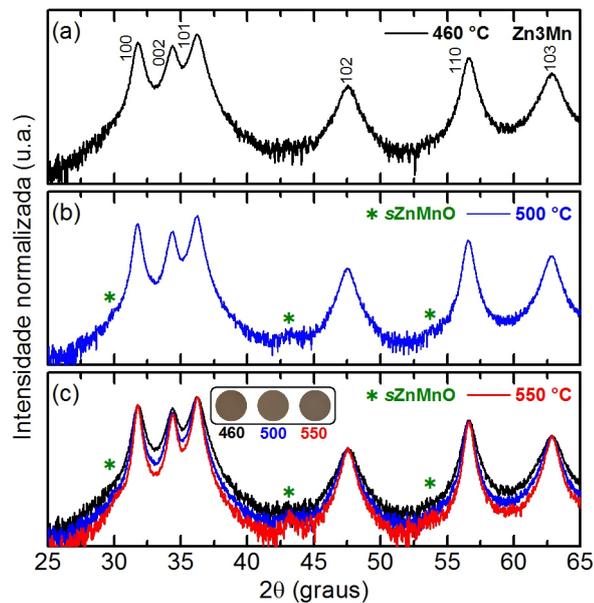


Figura 20 - Difratoograma para a amostra Zn3Mn em escala logarítmica processadas nas temperaturas de (a) 460 °C, (b) 500 °C e (c) 550 °C. Na inserção temos a foto dos materiais correspondentes. O símbolo “*” indica a posição dos picos de difração para a fase secundária $Zn_xMn_{3-x}O_4$ (sZnMnO).

Fonte: Da autora.

A inserção na Figura 20(c) apresenta a foto dos pós processados nas temperaturas de 460, 500 e 550 °C. Aqui observamos uma coloração marrom escuro para todas as amostras. Esta coloração não pode ser atribuída a compostos orgânicos presentes no material, aqui a temperatura de processamento em 460 °C está sobre o pico de pirólise dos compostos orgânicos para essa amostra, em 470 °C (Figura 17(b)) e nessa temperatura a amostra apresenta massa residual de apenas 21%. O que significa que a coloração se deve ao Mn presente na amostra. Para a amostra preparada em 460 °C (Figura 20(a)), apesar da largura de linha relativamente grande, observamos apenas a presença de picos de difração

associados ao ZnO. Já para as amostras preparadas em 500 °C (Figura 20(b)) e em 550 °C (Figura 20(c)) observamos a presença de picos de difração em aproximadamente 30,2°, 43,2° e 53,5° associados à fase cúbica do espinélio $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ($1,6 \leq x \leq 2$) pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, esta fase é usualmente observada na síntese do sistema Zn-Mn-O em temperaturas abaixo de 700 °C [107, 108]. No $Zn_xMn_{3-x}O_4$ o Zn, com estado de oxidação +2, ocupa sítios tetraédricos, enquanto o Mn, com estados de oxidação +3 e +4, ocupa sítios octaédricos. A proporção de Mn^{3+} para Mn^{4+} varia com x , 0,7 para $x = 1,6$ e 0,5 para $x = 1,7$ [107]. Na Figura 20 denominamos a fase $Zn_xMn_{3-x}O_4$ como $sZnMnO$.

Em resumo, tendo em vista a análise realizada, determinamos a temperatura de processamento de preparação das amostras em 460 °C. A Figura 21 apresenta os difratogramas para as amostras ZnO-Puro, Zn3Zr e Zn3Mn processadas nesta temperatura para comparação. Dentro do limite de detecção da técnica não observamos para esse conjunto a presença de fases secundárias ($t-ZrO_2$ e $Zn_xMn_{3-x}O_4$). Chamamos atenção para a diferença de largura de linha entre as amostras. Como colocado anteriormente, a largura de linha relativamente maior para a amostra Zn3Mn é interpretada como um indicativo da incorporação do Mn na superfície da nanopartícula de ZnO. No mesmo sentido, a diferença entre as larguras de linha para as amostras ZnO-Puro e Zn3Zr é um indicativo de que a presença do Zr também afeta, mesmo que de modo sutil, a superfície do ZnO, apesar das propriedades observadas entre essas amostras serem muito semelhantes (curvas de TG e DTA, coloração dos pós e DRX), o que poderia ser entendido como evidência de que o Zr não está incorporado à estrutura do ZnO.

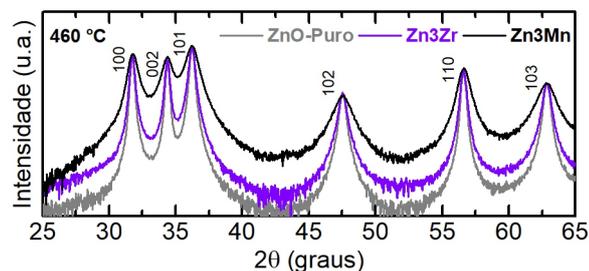


Figura 21 - Difratograma para as amostras ZnO-Puro, Zn3Zr e Zn3Mn em escala logarítmica processadas em 460 °C.

Fonte: Da autora.

Uma vez definida a temperatura de preparação partimos para o processamento do conjunto integral de amostras como apresentado na seção 5.1. A Figura 22 apresenta, primeiramente, os difratogramas obtidos para o conjunto na região dos picos de difração

mais intensos para o ZnO. Observamos aqui apenas picos de difração associados a estrutura wurtzita do ZnO. Mais uma vez, dentro do limite de detecção da técnica não foi possível identificar a presença de nenhuma fase secundária nas amostras, porém, indicamos nos difratogramas as posições onde seriam observados os picos de difração mais intensos para as fases secundárias mais prováveis de se formarem no sistema ZnO:Mn:Zr. A fase secundária associada ao Zr observada anteriormente (Figura 19) é a t -ZrO₂, com o pico mais intenso em 30,3°. Já para as amostras contendo Mn, há uma série de fases secundárias que podem se formar, os óxidos de Mn, MnO (40,9°), o MnO₂ (28,7°), o Mn₂O₃ (32,9°) e a fase ternária Zn_xMn_{3-x}O₄ (35,7°). Notamos que o pico de difração mais intenso para as fases MnO (40,9°) e MnO₂ (28,7°) não se sobrepõem aos do ZnO, de forma que, como não observamos estes picos nos difratogramas, podemos inferir que estas fases não estão presentes em proporção que nos permita detectá-las em nossas amostras via DRX. Por outro lado, os picos mais intensos para as fases t -ZrO₂ (30,3°), Mn₂O₃ (32,9°) e Zn_xMn_{3-x}O₄ (35,7°) encontram-se entre os picos de difração principais para o ZnO, de forma que não podemos afirmar categoricamente que não houve a formação dessas fases secundárias em nosso conjunto de amostras.

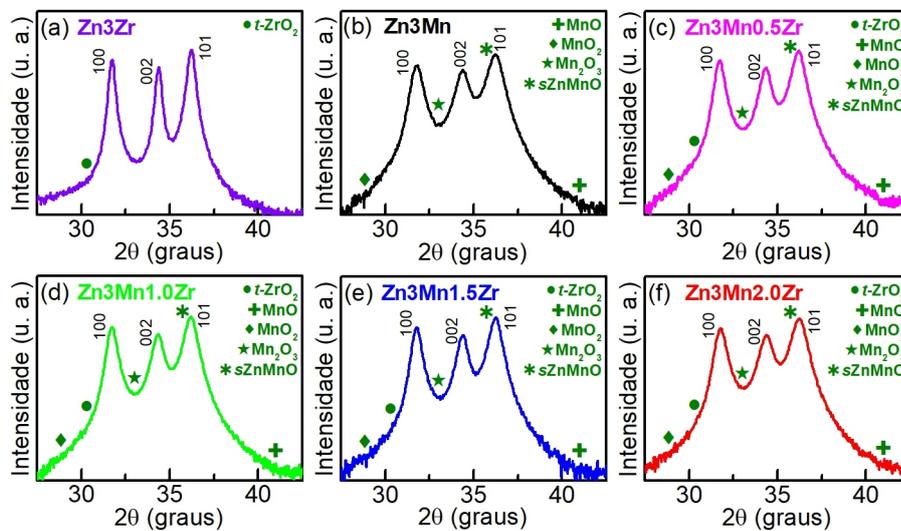


Figura 22 - Difratograma indicando a posição dos picos mais intensos (símbolos) para as fases secundárias possíveis de se formarem nas amostras (a) Zn₃Zr, (b) Zn₃Mn, (c) Zn₃Mn_{0.5}Zr, (d) Zn₃Mn_{1.0}Zr, (e) Zn₃Mn_{1.5}Zr e (f) Zn₃Mn_{2.0}Zr. Os símbolos indicam a posição dos modos mais intensos de possíveis fases secundárias: ● t -ZrO₂, + MnO, ◆ MnO₂, ★ Mn₂O₃ e * Zn_xMn_{3-x}O₄ (sZnMnO).

Fonte: Da autora.

Na Figura 23 apresentamos os difratogramas obtidos experimentalmente para as amostras ZnO-Puro, Zn₃Zr, Zn₃Mn, Zn₃Mn_{0.5}Zr, Zn₃Mn_{1.0}Zr, Zn₃Mn_{1.5}Zr e Zn₃Mn_{2.0}Zr, os difratogramas calculados teoricamente via refinamento Rietveld e a diferença entre os

difratogramas experimental e teórico. Para o refinamento Rietveld dos padrões de difração, utilizamos o *software* GSAS (*Generalized Structure Analysis System*) na interface EXPGUI, o perfil dos picos foi ajustado por meio de uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada, função de número 4 no *software* GSAS.

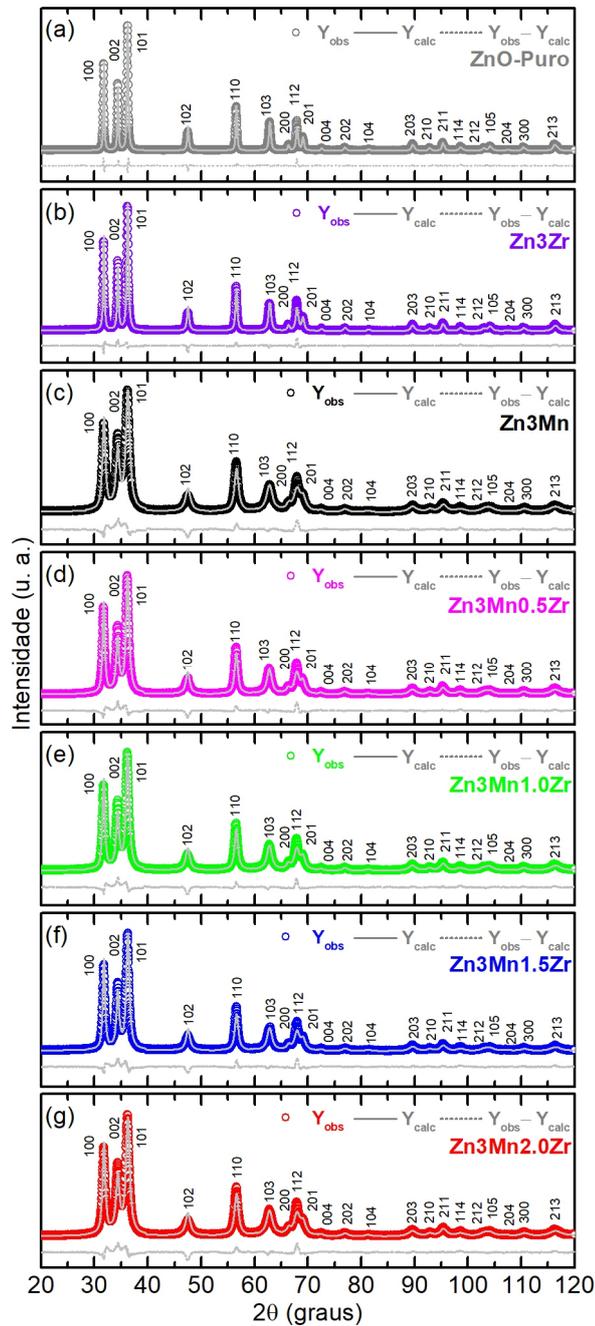


Figura 23 - Difratogramas refinados das amostras (a) ZnO-Puro, (b) Zn₃Zr, (c) Zn₃Mn, (d) Zn₃Mn_{0.5}Zr, (e) Zn₃Mn_{1.0}Zr, (f) Zn₃Mn_{1.5}Zr e (g) Zn₃Mn_{2.0}Zr.

Fonte: Da autora.

Observamos na Figura 23 uma boa concordância entre dados experimentais (Y_{obs}) e os valores calculados (Y_{calc}). A Tabela 4 apresenta os parâmetros do ajuste obtidos a partir do refinamento Rietveld, observamos primeiramente que os valores dos parâmetros de qualidade do refinamento (χ^2 e R_B) nos permitem afirmar que o refinamento possui boa qualidade. Com relação aos parâmetros de rede observamos que o volume calculado da célula unitária (V) diminui para as amostras dopadas em relação a amostra ZnO-Puro. Adicionando-se o Zr à matriz de ZnO V diminui (amostra Zn3Zr), adicionando-se agora Mn à matriz de ZnO V diminui ainda mais que para o caso do Zr (Zn3Mn), adicionando-se Zr à amostra com Mn o V aumenta com relação à amostra com apenas Mn e com aumento da concentração nominal de Zr o V vai diminuindo proporcionalmente (Zn3Mn0.5Zr, Zn3Mn1.0Zr, Zn3Mn1.5Zr e Zn3Mn2.0Zr). Para explicitar esse comportamento apresentamos os dados na Figura 24. O Zn possui estado de oxidação $2+$ e na estrutura wurtzita do ZnO ocupa um sítio tetraédrico (coordenação 4), nessa condição o Zn^{2+} possui raio cristalino $r_{Zn} = 0,74 \text{ \AA}$. Considerando a incorporação do Zr e do Mn à estrutura do ZnO de forma substitucional ao Zn^{2+} , o Zr^{4+} possui raio cristalino $r_{Zr} = 0,73 \text{ \AA}$, por sua vez o Mn^{2+} possui raio cristalino $r_{Mn} = 0,80 \text{ \AA}$ [109]. Assim, a incorporação do Zr a estrutura do ZnO levaria a uma pequena, se não ínfima, diminuição (contração) dos parâmetros de rede, enquanto que a incorporação do Mn levaria a um aumento (expansão). De forma que os resultados obtidos para as variações dos parâmetros de rede indicam, num primeiro momento, a incorporação do Zr e a não incorporação do Mn. Entretanto, em escala nanométrica os parâmetros de rede das nanopartículas dependem também do tamanho da nanopartícula [110] e, como colocamos anteriormente, temos indícios de variações significativas do tamanho de partículas entre as amostras estudadas.

Tabela 4 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária e seus respectivos erros obtidos através do refinamento Rietveld a partir das medidas de difração de raios X. χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. D_s , o tamanho médio de partícula acompanhado do erro, obtido pela equação de Scherrer.

<i>Amostra</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å³)</i>	χ^2	R_B (%)	<i>D_s (nm)</i>
ZnO-Puro	3,25123(3)	5,2087(1)	47,682(1)	5,099	2,83	33,0(3)
Zn3Zr	3,24952(4)	5,2083(1)	47,628(1)	5,387	3,48	27,9(3)
Zn3Mn	3,2469(1)	5,2112(4)	47,579(4)	7,892	6,34	14,4(4)
Zn3Mn0.5Zr	3,2483(1)	5,2115(3)	47,621(3)	8,383	6,12	17,5(3)
Zn3Mn1.0Zr	3,2482(1)	5,2117(3)	47,620(3)	8,224	6,04	16,6(3)
Zn3Mn1.5Zr	3,2475(1)	5,2106(3)	47,590(3)	4,442	6,22	16,3(3)
Zn3Mn2.0Zr	3,2470(1)	5,2118(3)	47,586(4)	7,178	5,97	14,1(3)

Fonte: Da autora.

Para estimar o tamanho médio das partículas realizamos um ajuste gaussiano dos picos de difração mais intensos, 100, 002 e 101, afim de obter os valores θ (ângulo de Bragg em radianos) e β (largura à meia altura em radianos). O fator de forma da partícula k é uma constante e em casos onde não temos informações sobre a partícula, uma boa aproximação é tomarmos $k = 0,9$. Utilizamos $\lambda = 0,154$ nm (Cu-K α). Observamos para todas as amostras que os diâmetros são da ordem de poucas dezenas de nanômetros. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para o tamanho médio de partículas (D_s) obtido através da equação de Scherrer (equação (7)). A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para D_s junto com a variação de volume (V) obtida pelo refinamento Rietveld. Com a adição do Zr (amostra Zn3Zr) observamos uma pequena redução de D_s com relação ao obtido para a amostra ZnO-Puro, indicando que o Zr afeta a cinética de crescimento da nanopartícula, confirmando a suposição anterior relacionada à análise dos resultados obtidos via DRX para determinação da temperatura de processamento das amostras (Figura 21). Com a adição do Mn observamos (Zn3Mn) uma diminuição abrupta de D_s , corroborando as análises de TG e DTA (Figura 17) e de DRX para a determinação da temperatura de processamento (Figura 21). Como anteriormente, atribuímos este resultado a incorporação de Mn à superfície do ZnO. Para a amostra com 0,5 at.% de Zr e 3 at.% Mn (Zn3Mn0.5Zr) D_s aumenta com relação à amostra de apenas 3 at.% de Mn (Zn3Mn), porém, com o aumento da concentração de Zr D_s diminui. Este comportamento é corroborado pelos resultados estatísticos do diâmetro mediano (D_M) das nanopartículas obtidos das análises de MET também apresentados na Figura 24.

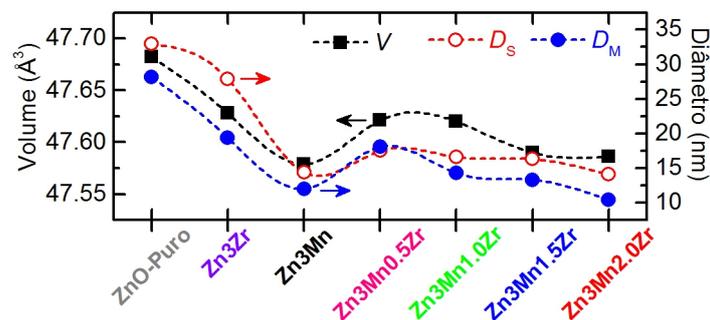


Figura 24 - Variação do volume (V) obtido do refinamento Rietveld, do tamanho médio do partícula (D_s) obtido por Scherrer e o diâmetro mediano (D_M) das nanopartículas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Fonte: Da autora.

A diminuição dos parâmetros de rede com a diminuição do tamanho da nanopartícula é um comportamento típico de nanopartículas metálicas [110], já para nanopartículas de óxidos metálicos, em particular para o ZnO, observa-se o contrário [111, 112]. Este efeito é associado a presença de *stress* na superfície da nanopartícula e expresso através da equação de capilar [113]

$$\Delta P = \frac{2}{3} f \left(\frac{A}{V} \right), \quad (34)$$

onde ΔP é a pressão capilar, f é o parâmetro associado ao *stress* de superfície e A/V é a relação entre área superficial (A) e volume (V) da nanopartícula. Sendo o parâmetro f positivo (negativo) leva a um ΔP positivo (negativo) que resulta na contração (expansão) da rede cristalina à medida que o tamanho da nanopartícula diminui (aumento da relação A/V). Assim, para nanopartículas metálicas temos $f > 0$, e usualmente para nanopartículas de óxidos $f < 0$. A intensidade da ligação metálica aumenta à medida que a coordenação do íon diminui, levando a uma diminuição do comprimento de ligação para íons de baixa coordenação. Como consequência, o comprimento de ligação dos íons de superfície (baixa coordenação) é menor que o comprimento dos íons de volume (*bulk*) da nanopartícula. Uma vez que os íons de superfície estão ligados estruturalmente aos íons do *bulk*, os íons de superfície acabam por ficarem tensionados, correspondendo a um parâmetro de *stress* positivo [114]. No caso de nanopartículas de óxidos metálicos resultados experimentais indicam que o usual valor negativo de f se deve a adsorção de moléculas na superfície da nanopartícula responsáveis pelo aumento a coordenação destes íons. Cimino *et al.* demonstraram que nanopartículas de MgO mantidas em vácuo apresentavam contração dos parâmetros de rede ($f > 0$), enquanto que nanopartículas expostas à atmosfera apresentavam expansão ($f < 0$) [115]. Da mesma maneira Yang *et al.* observaram a transição de $f < 0 \rightarrow f > 0$ para nanopartículas de GdVO₄ a partir da remoção de grupos hidroxilas (OH⁻) e espécies cítricas (Cit³⁻) mediante tratamento térmico das amostras [116]. Resultados semelhantes foram reportados recentemente para nanopartículas de CeO₂ [117] e ThO₂ [118], incluindo-se aqui também a formação de carbonatos na superfície da nanopartícula. Podemos concluir que o fator de *stress* é diretamente influenciado por condições ambientais, dependendo da adsorção, ou não, de moléculas à superfície da nanopartícula temos diferentes valores para f . Observamos para nossas amostras um comportamento tipicamente metálico, ou no caso, sem a adsorção de moléculas e formação de complexos na superfície da nanopartícula que, em face as análises apresentadas, nos permite novamente inferir para nossas amostras que os

dopantes, Mn e Zr, de certa maneira levam a uma modificação da superfície das nanopartículas, incorporação superficial, no sentido de inibir a adsorção de monômeros, que levam a nanopartículas de menores tamanhos, e, agora, também inibir a adsorção de moléculas e a formação de complexos levando a um fator de *stress* positivo ($f > 0$).

6.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Em complemento às análises de DRX realizamos também medidas de espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 25 apresentamos os espectros obtidos para as amostras Zn₃Mn, Zn₃Mn_{0.5}Zr, Zn₃Mn_{1.0}Zr, Zn₃Mn_{1.5}Zr e Zn₃Mn_{2.0}Zr, respectivamente. O ZnO possui 4 átomos por célula unitária com um total de 12 modos vibracionais, um modo longitudinal acústico (LA), 2 transversais acústicos (TA), 3 longitudinais ópticos (LO), e 6 transversais ópticos (TO). Em estruturas cristalinas com simetria $P6_3mc$ (C_{6v}^{4} na notação Schoenflies) a teoria de grupos prediz oito conjuntos de modos vibracionais no ponto Γ da zona de Brillouin representados por $2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$. Os modos A_1 , E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto que os modos B_1 são inativos. Esses modos são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, E_{2H} e E_{2L} que estão associados aos modos vibracionais da subrede do oxigênio e do zinco, respectivamente [14]. Na Figura 25 observamos para todas as amostras os modos correspondentes à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO: $2E_{2L}(M)$ em $\sim 325 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{TO})$ em $\sim 375 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{TO})$ em $\sim 402 \text{ cm}^{-1}$ e o E_{2H} em $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$. Estes modos estão sobrepostos a uma banda larga de luminescência que se estende em toda a região espectral analisada. Um espectro obtido com excitação em 785 nm para a amostra Zn₃Mn_{2.0}Zr é apresentado na inserção da Figura 25(e); aqui observamos a ausência da banda de luminescência, evidenciando os modos vibracionais da amostra.

Observamos ainda para todas as amostras a presença de dois modos vibracionais em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ [45, 119]. O modo em $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído a mistura dos fônons longitudinais (LO) dos modos A_1 em $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$ e E_1 em $\sim 584 \text{ cm}^{-1}$ do ZnO. Já o modo em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ não pode ser atribuído a nenhum modo vibracional característico do ZnO, dessa forma o denominamos de modo adicional (MA). Os modos $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ são pouco intensos para o ZnO devido a interferência destrutiva entre o potencial de deformação e de Frölich [120], porém defeitos estruturais associados ao processamento mecânico das amostras [45, 119, 121-124] e também relacionados à incorporação de dopantes à estrutura do

ZnO [45, 119] podem levar à amplificação destes modos devido à quebra de conservação de momento perto do ponto Γ na zona de Brillouin [123].

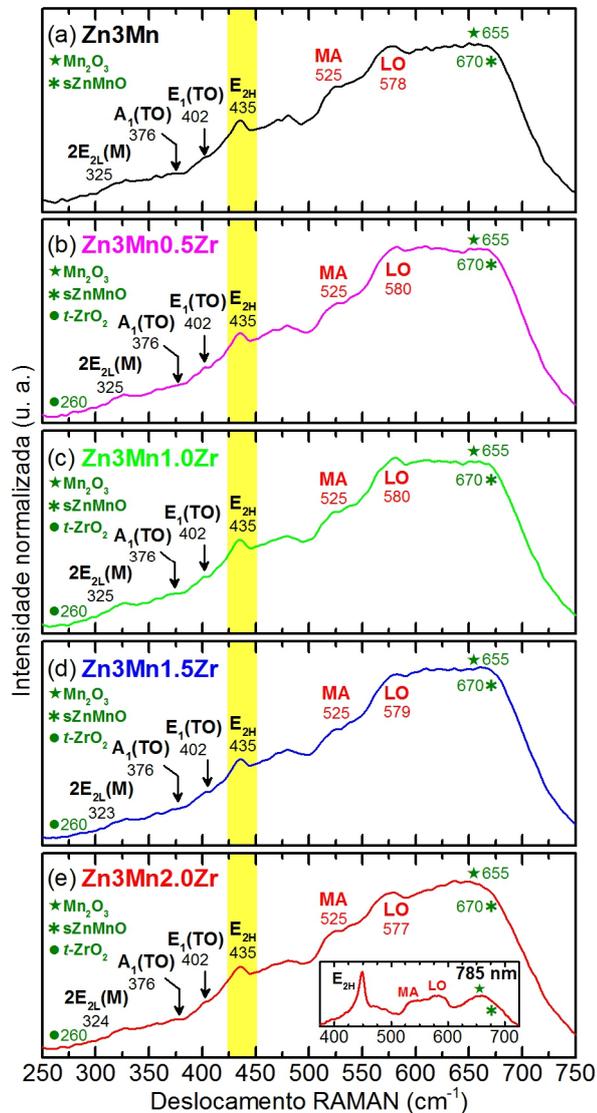


Figura 25 - Espectros RAMAN com os respectivos modos vibracionais devidamente identificados para as amostras (a) Zn_3Mn , (b) $\text{Zn}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}$, (c) $\text{Zn}_3\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}$, (d) $\text{Zn}_3\text{Mn}_{1.5}\text{Zr}$ e (e) $\text{Zn}_3\text{Mn}_{2.0}\text{Zr}$. Os símbolos indicam a posição dos modos mais intensos de possíveis fases secundárias: ★ Mn_2O_3 , * $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ (sZnMnO) e ● $t\text{-ZrO}_2$.

Fonte: Da autora.

A observação destes modos de maneira relativamente intensos é usualmente utilizada como indicativo da incorporação do dopante à matriz de ZnO [45, 119]. Assim, a presença destes modos em nossas amostras, explicitamente observado para a amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{2.0}\text{Zr}$ com excitação em 785 nm (Figura 25(e)), corrobora as análises anteriores (TG, DTA e DRX) em que inferimos que fração dos dopantes, Mn e Zr, deve estar incorporada à

estrutura do ZnO. Porém observamos na faixa espectral de 600 a 700 cm^{-1} a presença de modos vibracionais possivelmente associados às fases secundárias presentes nas amostras. A partir das análises de DRX indicamos nos espectros da Figura 25 as posições para os modos mais intensos das fases $t\text{-ZrO}_2$, Mn_2O_3 e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, em 260, 655 e 670 cm^{-1} , respectivamente [125, 126]. Com estes resultados inferimos, a princípio, a ausência da fase de $t\text{-ZrO}_2$ e presença das fases secundárias $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($s\text{ZnMnO}$) e/ou Mn_2O_3 , apesar destas fases não terem sido detectadas via DRX. Este resultado evidencia a sensibilidade e a importância da técnica de espectroscopia Raman.

6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Aqui apresentamos os resultados obtidos via análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) associada a técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*), que nos permitem identificar a estrutura cristalina do material, estudar a morfologia e também realizar uma análise estatística da distribuição de tamanho de partícula. As Figura 26 a Figura 32 apresentam micrografias representativas obtidas por MET para todo o conjunto de amostra, apresentam também detalhes das nanopartículas em alta resolução e os aglomerados de nanopartículas, onde realizamos a difração de elétrons (SAED).

É possível observar da Figura 26(a) até a Figura 32(a) o caráter nanométrico e multifacetado das partículas. Porém, as inserções nas figuras revelam que as amostras são compostas por aglomerados destas nanopartículas em escala da ordem de centenas de nanômetros. A partir das micrografias em alta resolução (Figura 26(b) até Figura 32(b)) conseguimos calcular as distâncias entre os planos cristalinos e identificar a qual conjunto de planos do ZnO pertencem. Em particular identificamos as famílias de planos mais frequentes (maior intensidade no DRX) $\{100\}$ ($d = 0,28 \text{ nm}$), $\{002\}$ ($d = 0,26 \text{ nm}$) e $\{101\}$ ($d = 0,25 \text{ nm}$). Os padrões de difração de elétrons mostrados da Figura 26(c) até a Figura 32(c) foram obtidos a partir da difração sobre os aglomerados apresentados nas inserções. Os padrões de SAED revelam a estrutura cristalina wurtzita do ZnO para todo o conjunto de amostras, corroborando assim com as análises de DRX e RAMAN.

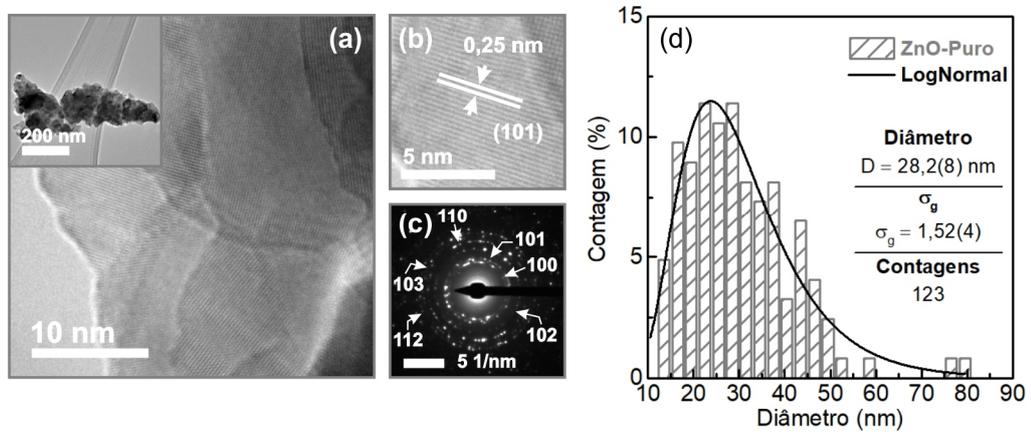


Figura 26 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra ZnO-Puro (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinicos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

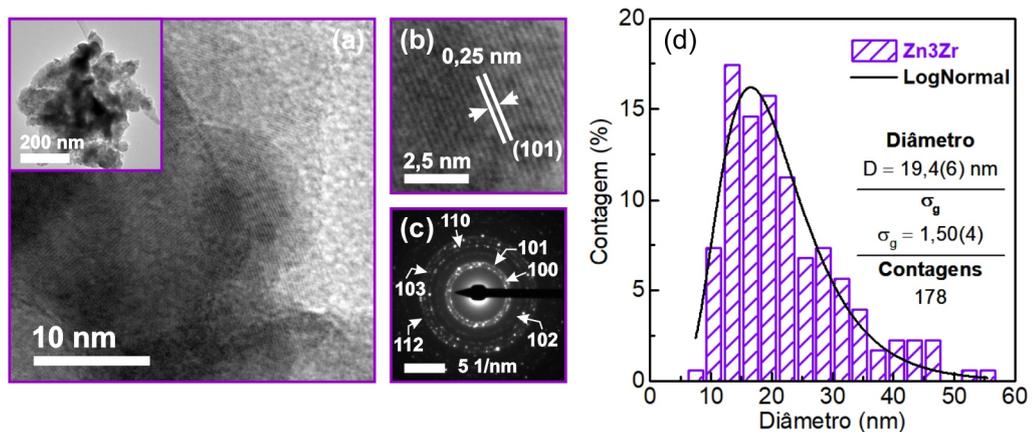


Figura 27 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra Zn₃Zr (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinicos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

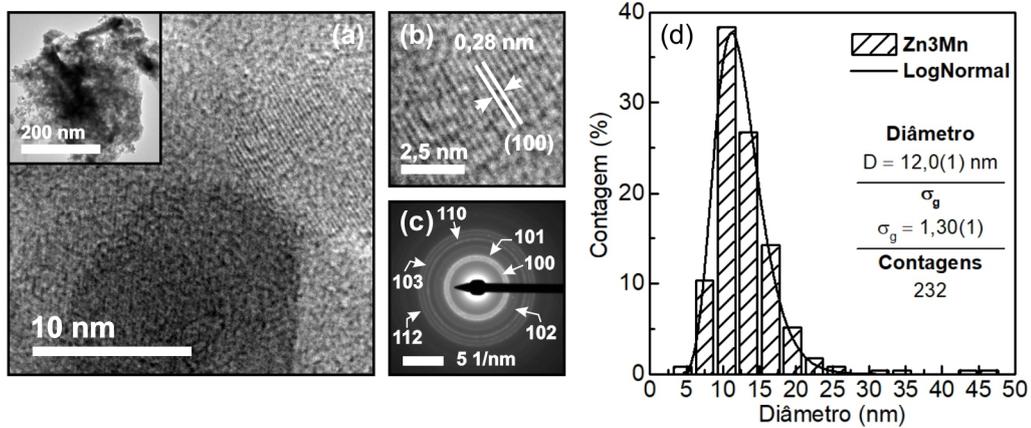


Figura 28 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra Zn_3Mn (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (100). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

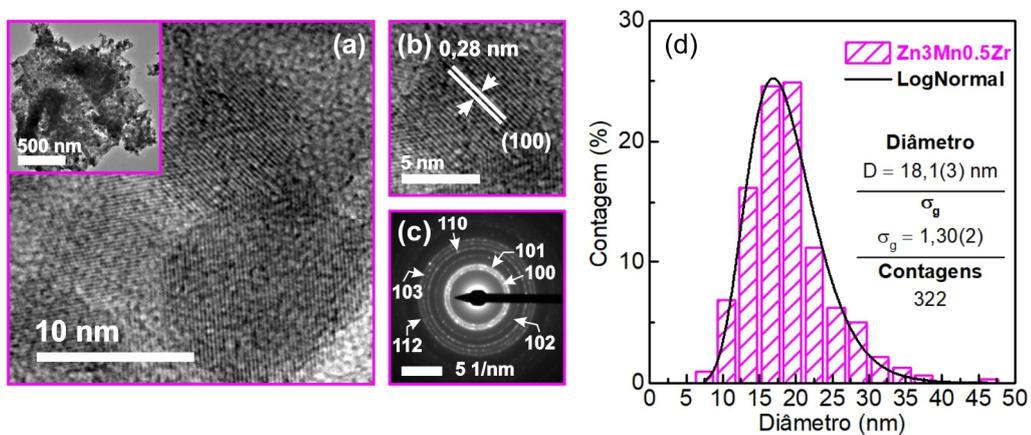


Figura 29 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (100). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

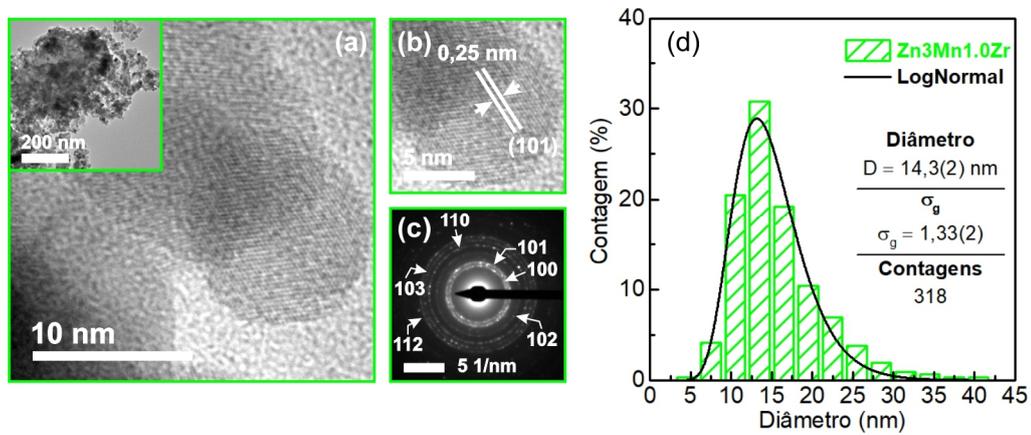


Figura 30 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

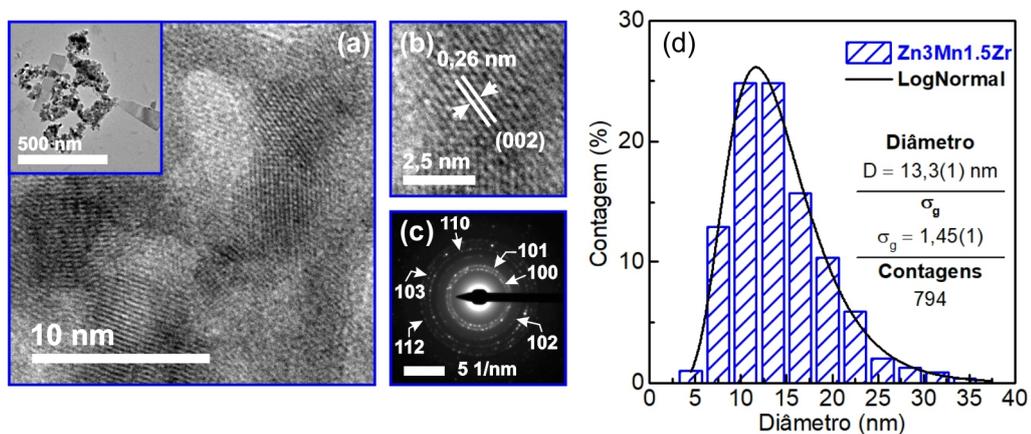


Figura 31 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{1.5}\text{Zr}$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (002). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

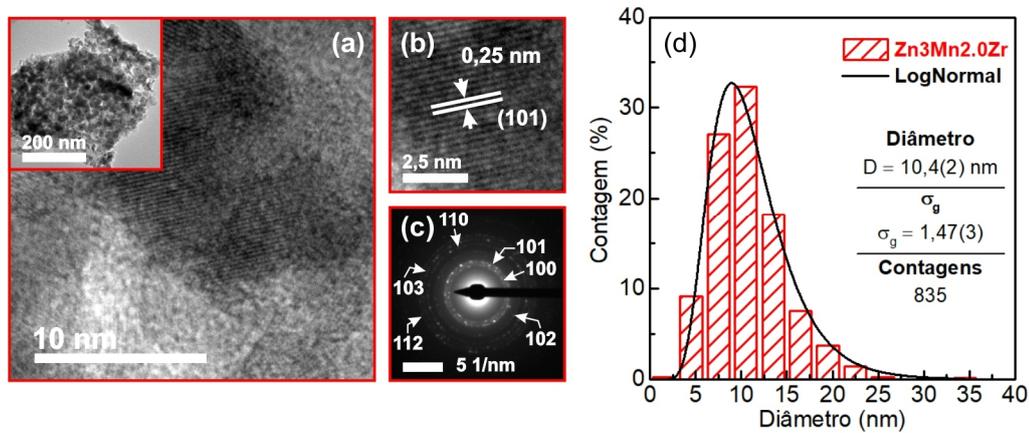


Figura 32 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $Zn_3Mn_{2.0}Zr$ (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição de tamanho de partícula. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Da autora.

A análise estatística da distribuição de tamanho de partícula em nossas amostras foi realizada a partir de uma contagem manualmente realizada em diferentes imagens utilizando-se o *software* Image Pro 4. Os histogramas com a estatística de distribuição de tamanho de partícula, apresentados da Figura 26(d) a Figura 32(d), foram ajustados por uma função log-normal que nos permite extrair o diâmetro mediano (D_M) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições. Os resultados estatísticos são apresentados na Tabela 5. Observamos que o valor obtido para o D_M de cada amostra é da ordem de nanômetros, corroborando os resultados obtidos através da equação de Scherrer. D_M obtido para as amostras é também apresentado na Figura 24. Como colocado anteriormente, observamos que com a adição de Zr ao ZnO o D_M diminui (amostra Zn_3Zr), com a adição de Mn ao ZnO D_M diminui ainda mais. Já para as amostras codopadas à medida que adicionamos Zr à amostra de 3 at. % de Mn D_M diminui continuamente. Esse resultado é indicativo de que pelo menos fração dos dopantes estão incorporados na superfície da nanopartícula, de forma a passivar a superfície da nanopartícula impedindo seu crescimento, como foi apontado na apresentação dos resultados obtidos por análises térmicas (TG e DTA) e cálculo do tamanho de partícula (D_S) via equação de Scherrer.

Tabela 5 - Análise da distribuição de tamanhos de partícula. D_M corresponde ao diâmetro mediano e σ_g é o desvio padrão geométrico obtido pelo ajuste do histograma da distribuição de tamanho de partícula por uma função log-normal; N é o número total de partículas contadas.

x_N	y_N	D_M (nm)	σ_g	N
0	0	28,2(8)	1,52(4)	123
0	0.03	19,4(6)	1,50(4)	178
0.03	0	12,0(1)	1,30(1)	232
0.03	0.005	18,1(3)	1,30(2)	322
0.03	0.01	14,3(2)	1,33(2)	318
0.03	0.015	13,3(1)	1,45(1)	794
0.03	0.02	10,4(2)	1,47(3)	835

Fonte: Da autora.

Observamos ainda em algumas das imagens em alta resolução a presença de planos cristalinos com espaçamento maior que os espaçamentos característicos da estrutura wurtzita do ZnO (Figura 33).

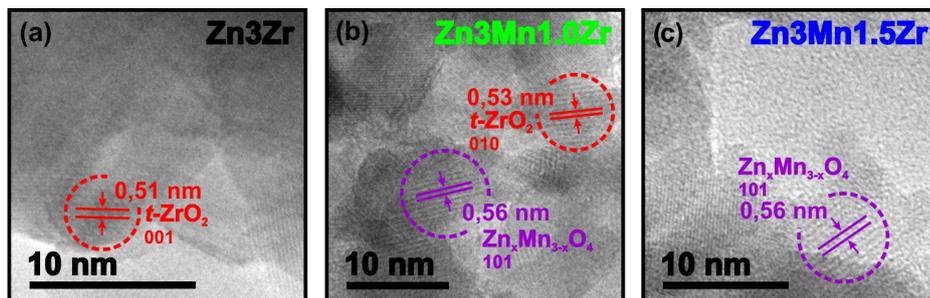


Figura 33 - Planos com espaçamentos não característicos dos planos pertencentes a fase wurtzita do ZnO, destacados pelos círculos vermelhos e roxos, que podem estar associados as fases secundárias $t\text{-ZrO}_2$ e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, respectivamente, observados nas imagens em alta resolução das amostras (a) Zn3Zr, (b) Zn3Mn0.5Zr e (c) Zn3Mn1.5Zr.

Fonte: Da autora.

Nestas imagens verificamos inicialmente a possibilidade de serem franjas de interferência (a discussão a respeito da formação de franjas de interferência em imagens de MET é apresentado em apêndice ao final desta dissertação). Excluída a possibilidade de serem franjas de interferência, avaliamos se se tratavam de planos cristalinos referentes às potenciais fases secundárias discutidas anteriormente ($t\text{-ZrO}_2$, Mn_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$). Os valores obtidos para esses espaçamentos foram, 5,1 Å para a amostra Zn3Zr, 5,6 Å e 5,3 Å para a amostra Zn3Mn1.0Zr e 5,6 Å para a amostra Zn3Mn1.5Zr. Os valores de 5,1 Å e 5,3 Å estão muito próximos dos valores do espaçamento interplanar da família de planos {001} ($d =$

5,08 Å) e da família de planos {010} ($d = 5,33$ Å) referentes a fase $t\text{-ZrO}_2$. Por outro lado, a distância interplanar de 5,6 Å não pode ser atribuída ao $t\text{-ZrO}_2$ e nem ao Mn_2O_3 . Porém, considerando a falta de dados estruturais na literatura para a fase $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($s\text{-ZnMnO}$) e os resultados obtidos anteriormente, atribuímos este conjunto de planos a família {101} ($d = 5,90$ Å) referente a fase $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$.

Realizamos também medidas de espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_2.0\text{Zr}$ a fim de identificarmos possíveis regiões ricas em Mn na amostra (Figura 34). As medidas de EELS foram realizadas na borda-L do Zn e na borda-L do Mn. A partir do mapeamento químico (Figura 34(b) e (c)) observamos uma distribuição homogênea dos átomos de Zn e Mn, ou seja, não conseguimos detectar nenhuma fase secundária.

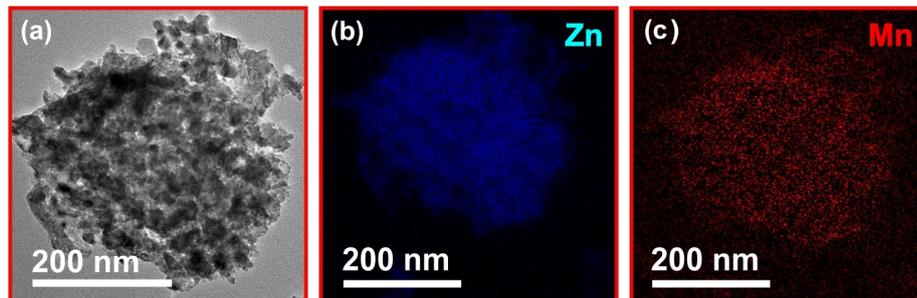


Figura 34 - Análise EELS. (a) Aglomerado de nanopartículas onde a medida foi realizada. Mapeamento químico do (b) Zn e do (c) Mn.

Fonte: Da autora.

6.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Os espectros de absorção de raios X (XANES) fornecem informações sobre a simetria de coordenação e do estado de oxidação dos átomos em um material. Sabemos que a energia da borda de absorção é função do estado de oxidação átomo absorvedor, visto que a energia de ligação dos elétrons aumenta à medida que o estado de oxidação do átomo aumenta. Dessa forma, podemos determinar o estado de oxidação dos átomos dopantes através da comparação de sua borda de absorção com espectros de amostras de referências. Em nosso conjunto de amostras, a fim de determinar o estado de oxidação do Mn, realizamos medidas de absorção de raios X na borda-K do Mn (6539 eV). A Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39 apresentam os espectros XANES obtidos para as amostras Zn_3Mn , $\text{Zn}_3\text{Mn}_0.5\text{Zr}$, $\text{Zn}_3\text{Mn}_1.0\text{Zr}$, $\text{Zn}_3\text{Mn}_1.5\text{Zr}$ e $\text{Zn}_3\text{Mn}_2.0\text{Zr}$, respectivamente. Para comparação utilizamos os espectros de Mn-Metálico (estado de oxidação zero), MnO (+2), Mn_2O_3 (+3) e MnO_2 (+4).

Observamos que a borda de absorção para as nossas amostras se encontra entre os estados de oxidação +3 e +4, uma vez que a borda de absorção está à direita da borda de absorção para o estado de oxidação +3, podemos inferir que com certeza há Mn^{+4} em nossas amostras, essa observação somada as análises de DRX e RAMAN, nos permite inferir que houve a formação da fase $Zn_xMn_{3-x}O_4$, na qual fração de Mn assume estado de oxidação +3 e +4. No entanto, por enquanto, não podemos descartar a presença de Mn_2O_3 no qual o Mn assume estado de oxidação +3 e tão pouco podemos ainda descartar a possibilidade de termos Mn com o estado de oxidação +2 incorporado ao ZnO em caráter substitucional ao Zn^{2+} tetraedricamente coordenado. Porém, observamos ainda a presença de um pico na pré-borda que está relacionado a presença de Mn em sítio tetraédrico [45, 119]. O espectro de absorção para o Mn se origina de transições eletrônicas do estado $1s$ ($l = 0$) para estados desocupados $4p$ ($l = 1$). Já o pico de pré-borda origina-se de transições $1s$ ($l = 0$) para estados desocupados $3d$ ($l = 2$). Embora as regras de seleção dipolares não permitam essa transição ($\Delta l \neq 1$), ela ocorre devido à hibridização entre os estados $3d$ do Mn com estados $2p$ do O em sítios que não dispõem de um centro de simetria de inversão, como é o caso de um sítio tetraédrico. A presença do pico de pré-borda é um indicativo de que há Mn ocupando o sítio do Zn na estrutura do ZnO, ou seja, de que houve, ao menos parcialmente, a dopagem com caráter substitucional dos íons de Mn.

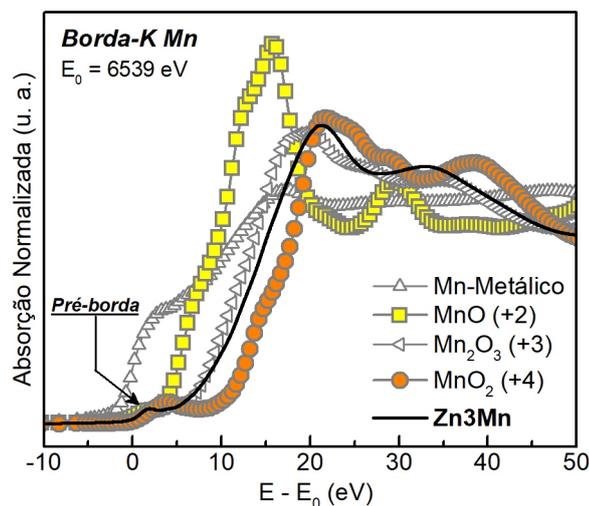


Figura 35 - Espectro de absorção de raios X da amostra Zn_3Mn comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.

Fonte: Da autora.

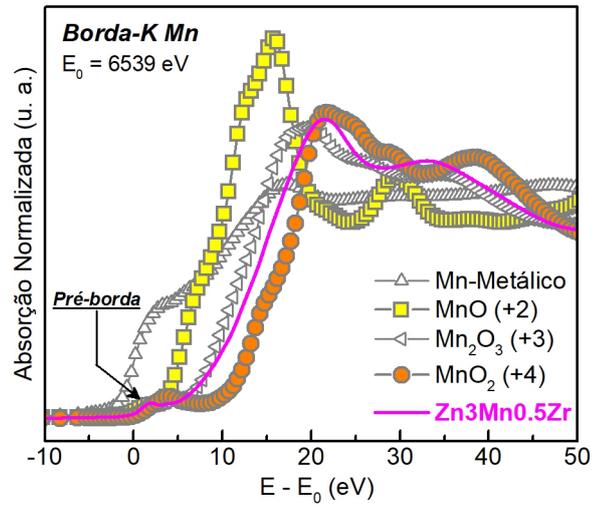


Figura 36 - Espectro de absorção de raios X da amostra Zn3Mn0.5Zr comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.

Fonte: Da autora.

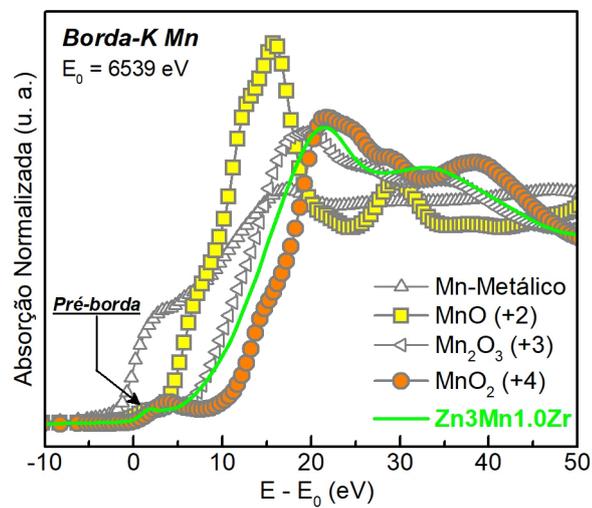


Figura 37 - Espectro de absorção de raios X da amostra Zn3Mn1.0Zr comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.

Fonte: Da autora.

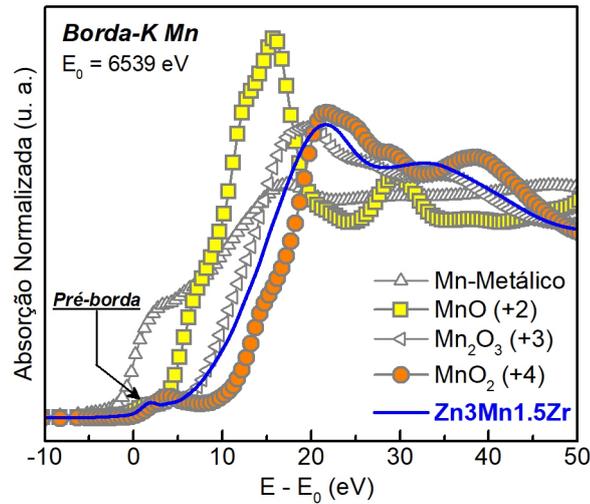


Figura 38 - Espectro de absorção de raios X da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{1.5}\text{Zr}$ comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.

Fonte: Da autora.

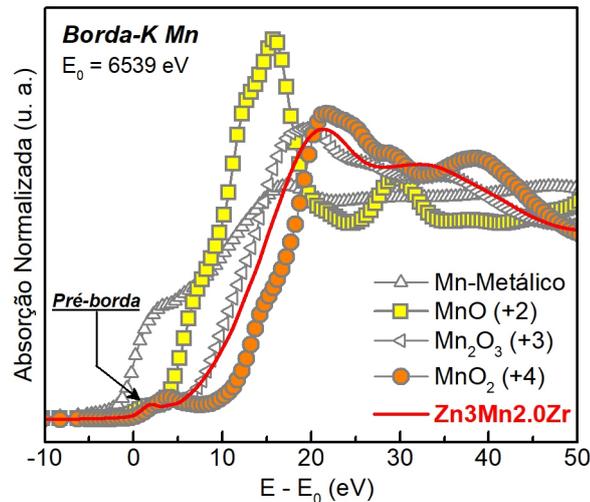


Figura 39 - Espectro de absorção de raios X da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{2.0}\text{Zr}$ comparando a borda-K do Mn da amostra a borda-K do Mn-metálico e de alguns óxidos de Mn.

Fonte: Da autora.

Na tentativa de avaliarmos se há em nossas amostras o Mn_2O_3 analisamos também o espectro XANES estendido para a amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_{2.0}\text{Zr}$ em comparação com espectro da amostra de referência de Mn_2O_3 . As oscilações na parte do espectro XANES acima da borda de absorção nos dá informação sobre o ambiente cristalográfico do átomo absorvedor. A Figura 40, apresenta a comparação dos espectros XANES estendidos. Observamos que as

oscilações para o Mn em nossa amostra não coincidem em nenhuma faixa espectral com as oscilações da referência Mn_2O_3 . Esse comportamento é um indicativo de que não temos uma concentração relativamente considerável de Mn_2O_3 em nossa amostra. Em conclusão das análises XANES afirmamos que a fase principal contendo Mn em nossas amostras é a $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, e que pelo menos uma fração do Mn encontra-se inserido na estrutura do ZnO, em caráter substitucional ao Zn^{2+} .

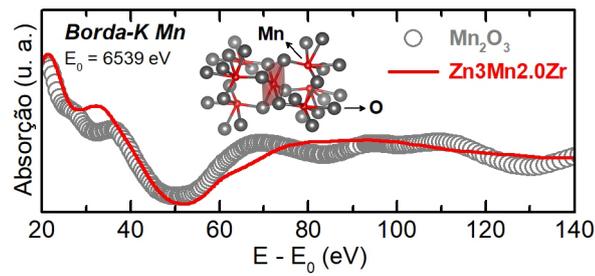


Figura 40 - Espectro XANES da borda-K do Mn da amostra $\text{Zn}_3\text{Mn}_2.0\text{Zr}$ em comparação ao espectro da borda-K do Mn do óxido Mn_2O_3 . Em destaque, estrutura cristalina do Mn_2O_3 .

Fonte: Da autora.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho de dissertação apresentamos os estudos de preparação e caracterização estrutural de amostras nanoestruturadas do sistema ZnO:Mn:Zr em diferentes proporções atômicas. As amostras foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos com diâmetros medianos na faixa de 28 a 10 nm. O conjunto dos resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização nos permitiu inferir a incorporação do Mn e do Zr na superfície das nanopartículas de ZnO. Ainda identificamos a presença principalmente das fases secundárias $t\text{-ZrO}$ e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$. Estes resultados indicam que, em baixas proporções de Mn e Zr nas quais podemos desconsiderar as fases secundárias, os elementos notadamente modificam a superfície das nanopartículas de ZnO de forma a potencializar, como desejado, suas propriedades físicas para aplicações em áreas tecnológicas de interesse.

Como perspectivas futuras, pretendemos realizar as análises das propriedades magnéticas, termoelétricas e principalmente fotocatalíticas das amostras estudadas nessa dissertação. Pretendemos ainda trabalhar no sentido de encontrar uma rota de preparação que permita a incorporação total dos dopantes na estrutura das nanopartículas de ZnO sem a formação de fases secundárias, de acordo com nossa experiência uma promissora rota a ser testada será a autocombustão. Um outro projeto é a síntese desse sistema (ZnO:Mn:Zr) fazendo fixa a concentração de Zr e variando a concentração de Mn nas amostras.

No sentido acadêmico este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o entendimento da natureza das propriedades estruturais e ópticas destes materiais, o domínio do processo de fabricação e suas potenciais aplicações. Para finalizar, é importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado das técnicas de preparação e caracterização utilizadas, bem como no aprendizado do processo de realização de um trabalho científico: a delimitação do escopo de trabalho, a escolha adequada das referências, a necessidade de uma fundamentação teórica de partida, a elaboração de uma estratégia e um cronograma de trabalho.

REFERÊNCIAS

1. MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. **John Wiley & Sons**, Weinheim, 2009.
2. MOTE, V. D. et al. Effect of doping on structural, physical, morphological and optical properties of Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 15153-15161, Dec 2015.
3. UMAR, K. et al. Synthesis, characterization of Mo and Mn doped ZnO and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes. **Applied Catalysis a-General**, v. 505, p. 507-514, Sep 2015.
4. REKHA, K. et al. Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles. **Physica B-Condensed Matter**, v. 405, n. 15, p. 3180-3185, Aug 2010.
5. EKHANDI, L. V. et al. Role of defects in enhancing room temperature ferromagnetism of Mn doped ZnO nanoparticles. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 250, n. 7, p. 1389-1397, Jul 2013.
6. LUO, X. et al. Ferromagnetic ordering in Mn-doped ZnO nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1-8, Nov 2014.
7. DA RÓZ, A. L. et al. Nanoestruturas: princípios e aplicações. **Coleção Nanociência e Nanotecnologia**, Rio de Janeiro: Elsevier, v. 1, 2015.
8. GAO, Q. Q. et al. Correlation between oxygen vacancies and dopant concentration in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 684, p. 669-676, Nov 2016.
9. HAYS, J. et al. Effect of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, n. 26, p. 266203, Jul 2007.
10. HAO, Y. M. et al. Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 1-9, Feb 2012.
11. DUAN, L. B. et al. Structural and magnetic properties of Zn_{1-x}Mn_xO (0 ≤ x ≤ 0.40) nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 10, p. 103907, Nov 2007.
12. SABRI, N. S.; YAHYA, A. K.; TALARI, M. K. Emission properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by mechanochemical processing. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 7, p. 1735-1739, Jul 2012.
13. TALARI, M. K. et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Investigation of Mechanochemically Processed Silver Doped ZnO Nanoparticles. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 60, n. 7, p. 818-824, Jul 2012.

14. OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 11, Aug 2005.
15. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 7, p. 988-990, Aug 2001.
16. ARAVIND, A.; JAYARAJ, M. K. ZnO-Based Dilute Magnetic Semiconductors, in *Nanostructured Metal Oxides and Devices - Optical and Electrical Properties*. **Springer**, Singapore, p. 233 - 269, 2020.
17. SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos Materiais*. **Prentice Hall Brasil**, 6^aed, 2008.
18. JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, Oct 2009.
19. JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.
20. WANG, K. H.; TSAI, H. H.; HSIEH, Y. H. A study of photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase on TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**, v. 36, n. 13, p. 2763-2773, Jan 1998.
21. LONG, Z. Q. et al. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122599, Aug 2020.
22. WANG, L. L.; HU, C.; SHAO, L. Q. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 1227, Feb 2017.
23. KUMAR, S. G.; RAO, K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). **Applied Surface Science**, v. 391, p. 124-148, Jan 2017.
24. SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. **Nature Materials**, v. 7, No. 2, p. 105-114, Feb 2008.
25. DOUMERC, J. P. et al. Transition-Metal Oxides for Thermoelectric Generation. *Journal of Electronic Materials*, v. 38, n. 7, p. 1078-1082, Jul 2009.
26. OHTAKI, M. et al. High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1816-1818, Aug 1996.
27. TSUBOTA, T. et al. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 85-90, Jan 1997.

28. LOOK, D. C. et al. Electrical properties of bulk ZnO. **Solid State Communications**, v. 105, n. 6, p. 399-401, Feb 1998.
29. DATTA, S.; DAS, B. Electronic analog of the electrooptic modulator. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 7, p. 665-667, Feb 1990.
30. AWSCHALOM, D. D.; FLATTE, M.E.; SAMARTH, N. Spintronics. **Scientific American**, v. 286, n. 6, p. 67, Jun 2002.
31. PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, n. 37, p. R1583, Sep 2003.
32. DIETL, T. et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, Feb 2000.
33. FUKUMURA, T. et al. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 21, p. 3366-3368, Nov 1999.
34. SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters**, v. 39, n. 6B, p. L555, Jun 2000.
35. SHARMA, P. et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. **Nature Materials**, v. 2, n. 10, p. 673-677, Oct 2003.
36. SCHWARTZ, D. A.; KITTILSTVED, K. R.; GAMELIN, D. R. Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 8, p. 1395-1397, Aug 2004.
37. HAN, S. J. et al. A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 22, p. 4212-4214, Nov 2002.
38. BELGHAZI, Y. et al. Extrinsic origin of ferromagnetism in ZnO and Zn_{0.9}Co_{0.1}O magnetic semiconductor films prepared by sol-gel technique. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 12, p. 122504, Sep 2006.
39. LEE, H. J. et al. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 21, p. 4020-4022, Nov 2002.
40. HSU, H. S. et al. Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 24, p. 242507, Jun 2006.
41. KHARE, N. et al. Defect-induced ferromagnetism in co-doped ZnO. **Advanced Materials**, v. 18, n. 11, p. 1449-1452, Jun 2006.
42. KARMAKAR, D. et al. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory. **Physical Review B**, v. 75, n. 14, p. 144404, Apr 2007.

43. WANG, Y. Q. et al. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO bulk samples. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 8, p. 1423-1426, Apr 2008.
44. HE, Y. et al. Origin of ferromagnetism in ZnO codoped with Ga and Co: Experiment and theory. **Physical Review B**, v. 78, n. 15, p. 155202, Oct 2008.
45. ALMEIDA, V. M. et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 655, p. 406-414, Jan 2016.
46. PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 62, n. 1, p. 1-35, Jun 2008.
47. FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S103, Apr 2005.
48. LEE, S. et al. Improved ferromagnetism of $(\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})\text{O}$ through rapid thermal annealing. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, p. 212513, May 2006.
49. LEE, S. et al. Microstructural, optical, and magnetic properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ thin films grown on (001) Al_2O_3 substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 1-2, p. 121-127, Mar 2005.
50. VENKATARAJ, S. et al. Structural and magnetic properties of Mn-ion implanted ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, p. 014905, Jul 2007.
51. KOLESNIK, S.; DABROWSKI, B.; MAIS, J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 5, p. 2582-2586, Mar 2004.
52. GAO, D. Q. et al. Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 11, p. 113928, Jun 2009.
53. XU, Q. Y. et al. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 8, p. 082508, Feb 2008.
54. COEY, J. M. D. Dilute magnetic oxides. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 10, n. 2, p. 83-92, Apr 2006.
55. SILVA, R. T. et al. Multifunctional nanostructured Co-doped ZnO: Co spatial distribution and correlated magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 30, p. 20257-20269, Aug 2018.
56. LIU, E. Z.; HE, Y.; JIANG, J. Z. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. 3, Sep 2008.

57. GODOY, M. P. F. et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 315-319, Apr 2013.
58. SHARMA, V. K.; VARMA, G. D. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 5, p. 3, Sep 2007.
59. YAN, W. S. et al. Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, p. 3, Aug 2007.
60. XU, Q. Y. et al. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO films mediated by acceptor defects. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 9, p. 3, Aug 2007.
61. IUSAN, D.; SANYAL, B.; ERIKSSON, O. Theoretical study of the magnetism of Mn-doped ZnO with and without defects. **Physical Review B**, v. 74, n. 23, p. 8, Dec 2006.
62. GOPAL, P.; SPALDIN, N. A. Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: An ab initio study. **Physical Review B**, v. 74, n. 9, p. 9, Sep 2006.
63. CARVALHO, H. B. et al. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 3, p. 1-5, 2010.
64. MESQUITA, A. et al. Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 407-417, Jul 2015.
65. VENKATARAJ, S. et al. Structural and magnetic properties of Mn-ion implanted ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, p. 7, Jul 2007.
66. LEE, S. et al. Improved ferromagnetism of (Zn_{0.93}Mn_{0.07})O through rapid thermal annealing. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, May 2006.
67. KITTLSTVED, K. R.; LIU, W. K.; GAMELIN, D. R. Electronic structure origins of polarity-dependent high-TC ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. **Nature Materials**, v. 5, n. 4, p. 291-297, Apr 2006.
68. COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, n. 2, p. 173-179, Feb 2005.
69. GODOY, M. P. F. et al. Defect induced room temperature ferromagnetism in high quality Co-doped ZnO bulk samples. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 859, p. 157772, 2021.
70. MANIKANDAN, A. et al. Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: Synthesis structural optical and antibacterial studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 1155-1161, Nov 2017.

71. YILDIRIM, O. A.; UNALAN, H. E.; DURUCAN, C. Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO:Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 3, p. 766-773, Mar 2013.
72. OMRI, K. et al. Magnetic and optical properties of manganese doped ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 60, p. 139-147, Aug 2013
73. MOTE, V. D.; DARGAD, J. S.; DOLE, B. N. Effect of Mn doping concentration on structural, Morphological and optical studies of ZnO nano particles. **Nanoscience and Nanoengineering**, v. 1(2), p. 116-122, 2013.
74. ROMEIRO, F. C. et al. Photoluminescence and Magnetism in Mn²⁺-Doped ZnO Nanostructures Grown Rapidly by the Microwave Hydrothermal Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 49, p. 26222-26227, Dec 2013.
75. STRELCHUK, V. et al. Raman Submicron Spatial Mapping of Individual Mn-doped ZnO Nanorods. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, p. 11, May 2017.
76. ANSARI, S. A. et al. Investigation on structural, optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by gel-combustion route. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 177, n. 5, p. 428-435, Mar 2012
77. JAYAKUMAR, O. D. et al. Effect of Surfactant Treatment on the Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO Bulk and Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 12, p. 4814-4819, Mar 2009.
78. POPESCU, T. et al. Influence of surfactant-tailored Mn-doped ZnO nanoparticles on ROS production and DNA damage induced in murine fibroblast cells. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 14, Oct 2020.
79. HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. **Applied Catalysis a-General**, v. 304, n. 1, p. 55-61, May 2006.
80. LIZAMA, C. et al. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 235-246, Nov 2002.
81. COLON, G. et al. Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 83, n. 1-2, p. 30-38, Sep 2008.
82. MIJIN, D. et al. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 286-292, Nov 2009.
83. AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of remazol red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 54, n. 1, p. 19-24, Nov 2004.

84. VIEIRA, F. S. **Estudo da Incorporação de Mn à matriz de ZnO: Preparação e Caracterização Estrutural**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, p. 104, 2018.
85. ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 194-200, Aug 2008.
86. KARTHIKA, K.; RAVICHANDRAN, K. Tuning the Microstructural and Magnetic Properties of ZnO Nanopowders through the Simultaneous Doping of Mn and Ni for Biomedical Applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 11, p. 1111-1117, Nov 2015.
87. KARTHIKA, K.; RAVICHANDRAN, K. Enhancing the magnetic and antibacterial properties of ZnO nanopowders through Mn plus Co doping. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7944-7951, Jul 2015.
88. NIRMALA, M.; ANUKALIANI, A. Synthesis and characterization of undoped and TM (Co, Mn) doped ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 65, n. 17-18, p. 2645-2648, Sep 2011.
89. RAVICHANDRAN, K. et al. Tuning the combined magnetic and antibacterial properties of ZnO nanopowders through Mn doping for biomedical applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 358, p. 50-55, May 2014.
90. KHAN, S. A. et al. Synthesis, characterization and evaluation of biological activities of manganese-doped zinc oxide nanoparticles. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 16, n. 10, p. 2331-2339, Oct 2017.
91. RAVICHANDRAN, A. T. et al. Effect of size reduction on the magnetic and antibacterial properties of ZnO:Zr:Mn nanoparticles synthesized by a cost-effective chemical method. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 27, n. 6, p. 5825-5832, Jun 2016
92. TORQUATO, R. A. et al. Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline Zn_{1-x}Mn_xO diluted magnetic semiconductors (DMSs) synthesized by combustion reaction. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6553-6559, Jun 2014.
93. AHMED, S. A. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. **Results in Physics**, v. 7, p. 604-610, 2017.
94. WANG, Z. H.; GENG, D. Y.; ZHANG, Z. D. Room-temperature ferromagnetism and optical properties of Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 149, n. 17-18, p. 682-684, May 2009.
95. YUAN, K. et al. A threshold of Vo(+)/Vo(++) to room temperature ferromagnetism of hydrogenated Mn doped ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3350-3353, Feb 2012.

96. GUAN, Y. Q. et al. First-principles study of the effect of Mn and point vacancies with different valence states on the magnetic properties of ZnO. **Materials Today Communications**, v. 26, Mar 2021.
97. NASIR, A. et al. Ferromagnetism in Mn-doped ZnO: A joint theoretical and experimental study. **J. Phys. Chem. C**, v. 125, p. 7734-7745, 2021.
98. TOLOMAN, D. et al. Evidence by EPR of ferromagnetic phase in Mn-doped ZnO nanoparticles annealed at different temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 502-507, Feb 2013.
99. KUMAR, S. et al. Sol-Gel-Derived ZnO:Mn Nanocrystals: Study of Structural, Raman, and Optical Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 31, p. 16700-16708, Aug 2012.
100. RODRIGUES, J. A. **Raio X: difração e espectroscopia**. EdUSCar, São Carlos, 2018.
101. YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, New York, 1993.
102. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman Spectroscopy**. Elsevier, USA, 2003.
103. MAZALI, I. O. **EXAFS como Técnica de Caracterização Estrutural de Materias: Fundamentos Teóricos e Aplicações**. Monografia (Exame Geral de Qualificação de Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataglin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
104. ALP, E. E.; MINI, S. M.; RAMANATHAN, M. X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES - A versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials, in SCHULZE, D.; ANDERSON, S.; MATTIGOD, S. **Synchrotron x-ray sources and new opportunities in the soil and environmental sciences**. Argonne National Lab., Advanced Photon Source Div., United States, 1990.
105. SIS, H. Evaluation of combustion characteristics of different size elbistan lignite by using TG/DTG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 3, p. 863-870, 2007-06-01 2007.
106. SILVA, R. T. et al. Multifunctional nanostructured Co-doped ZnO: Co spatial distribution and correlated magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 30, p. 20257-20269, Aug 2018
107. BLASCO, J.; GARCIA, J. Stable cubic spinels in the Zn-Mn-O system in air. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 7, p. 2199-2205, 2006.
108. PEITEADO, M. et al. Mn_{3-x}Zn_xO₄ spinel phases in the Zn-Mn-O system. **Acta Materialia**, v. 56, n. 15, p. 4028-4035, 2008.
109. SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

110. DIEHM, P. M.; AGOSTON, P.; ALBE, K. Size-Dependent Lattice Expansion in Nanoparticles: Reality or Anomaly? **ChemPhysChem**, v. 13, n. 10, p. 2443-2454, 2012.
111. GHOSH, M. et al. Effect of size and aspect ratio on structural parameters and evidence of shape transition in zinc oxide nanostructures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 4, p. 543-549, Apr 2014.
112. KALITA, A.; KALITA, M. P. C. Size dependence of lattice parameters in ZnO nanocrystals. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 121, n. 2, p. 521-524, August, 2015.
113. WEISSMULLER, J.; CAHN, J. W. Mean stresses in microstructures due to interface stresses: A generalization of a capillary equation for solids. **Acta Materialia**, v. 45, n. 5, p. 1899-1906, May 1997.
114. PAULING, L. Atomic radii and interatomic distances in metals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 3, p. 542-553, March 1947.
115. CIMINO, A.; PORTA, P.; VALIGI, M. Dependence of lattice parameter of magnesium oxide on crystallite size. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n. 3, p. 152-156, March 1966.
116. YANG, L. S. et al. Is there lattice contraction in multicomponent metal oxides? Case study for GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 24, n. 30, p. 305701, June 2013.
117. PRIEUR, D. et al. Size Dependence of Lattice Parameter and Electronic Structure in CeO₂ Nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 5760-5767, April 2020.
118. PLAKHOVA, T. V. et al. Size Effects in Nanocrystalline Thoria. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 37, p. 23167-23176, August 2019.
119. ALMEIDA LAGE, V. M. et al. Influence of reducing heat treatment on the structural and magnetic properties of MnO:ZnO ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 863, p. 158320, May 2021.
120. CALLENDER, R.H. et al. Dispersion of raman cross-section in cds and ZnO over a wide energy range. **Physical Review B**, v. 7, n. 8, p. 3788-3798, April 1973.
121. CHEN, W. et al. Magnetism in Mn-doped ZnO bulk samples. **Solid State Communications**, v. 134, n. 12, p. 827-830, Jun 2005.
122. SCEPANOVIC, M. et al. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 9, p. 914-921, Sep 2010.
123. REUSS, F. et al. Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3385-3390, Apr 2004.

124. GHOSE, S. et al. Role of Zn-interstitial defect states on d(0) ferromagnetism of mechanically milled ZnO nanoparticles. **Rsc Advances**, v. 5, n. 121, p. 99766-99774, 2015.
125. BASAHEL, S. N. et al. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 73, Feb 2015.
126. NIU, X. R. et al. Solvothermal synthesis of 1D nanostructured Mn₂O₃: effect of Ni²⁺ and Co²⁺ substitution on the catalytic activity of nanowires. **Rsc Advances**, v. 5, n. 81, p. 66271-66277, July 2015.

APÊNDICE A - FRANJAS DE MOIRÉ

Nas imagens em alta resolução por contraste de fase, é possível observar franjas de interferência que carregam informações como, espaçamento e orientação da rede cristalina, porém não se tratam diretamente de imagens dos átomos ou de planos cristalinos da rede, são na verdade padrões de Moiré, que se formam quando planos da rede com periodicidade muito próximas ou iguais se sobrepõem. Os padrões de Moiré podem ser translacionais, quando os planos sobrepostos estão deslocados apenas em uma direção ou rotacionais, quando a orientação entre os planos sobrepostos é diferente. É possível, através da medida da distância entre as franjas de Moiré (d_m) obtermos informações dos planos da rede sobrepostos, d_1 e d_2 . A superposição paralela de duas grades lineares (cristal 1 e 2) com espaçamentos ligeiramente diferentes, $d_1 = 1/|g_1|$ e $d_2 = 1/|g_2|$, produz franjas de Moiré perpendiculares a $\Delta g = g_1 - g_2$ (g_1 e g_2 são vetores de difração ativos no cristal 1 e 2), com espaçamento dado pela equação

$$d_m = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2} \quad (35)$$

Das medidas em alta resolução obtidas através da MET, observamos em alguns casos franjas de interferência, denominadas padrões de Moiré Figura 41. Podemos, através de um cálculo simples, determinar qual o espaçamento entre planos dos cristais responsáveis pela formação dos padrões de Moiré. Realizamos as análises dessas imagens, com o auxílio do *software* Image J, a fim de obtermos os valores de d_m (espaçamento entre as franjas de Moiré) e d_1 (parâmetro de rede do cristal 1) e assim determinar o valor de d_2 (parâmetro de rede do cristal 2). A partir da equação (28), obtivemos a seguinte relação para d_2

$$d_2 = \frac{d_1 d_m}{d_1 + d_m} \quad (36)$$

A fim de ilustrar a análise realizada, apresentaremos os resultados obtidos a partir de uma imagem de alta resolução da amostra ZnO-Puro em que o padrão de Moiré foi observado, conforme mostrado na Figura 41. A partir do *software* Image J obtivemos $d_m = 5,7 \text{ \AA}$ e $d_1 = 2,8 \text{ \AA}$ (identificado como o plano 100 do ZnO na fase wurtzita), substituindo os valores de d_m e d_1 na equação 28, obtivemos $d_2 = 2,3 \text{ \AA}$ (identificado como o plano 101 do ZnO na fase wurtzita). A utilização dessa análise nos permite verificar se os planos sobrepostos são oriundos da fase wurtzita do ZnO ou de possíveis fases secundárias presentes no material.

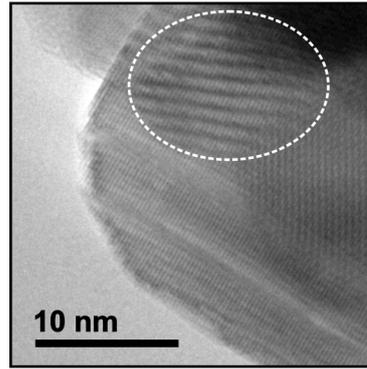


Figura 41 - Micrografia em alta resolução da amostra ZnO-Puro. O círculo em branco destaca a região da imagem onde os padrões de Moiré se formam.

Fonte: Da autora.