



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Elisson Andrade Batista

Sínteses, caracterizações e estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnO dopados com íons metais de transição

Uberlândia
2020

Elisson Andrade Batista

Sínteses, caracterizações e estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnO dopados com íons metais de transição

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Linha de pesquisa: Síntese e desenvolvimento de materiais avançados.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Coorientadora: Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva.

Uberlândia
2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

B333 Batista, Elisson Andrade, 1987-
2020 Sínteses, caracterizações e estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnO dopados com íons metais de transição [recurso eletrônico] / Elisson Andrade Batista. - 2020.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Coorientadora: Anielle Christine Almeida Silva.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2604>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Dantas, Noelio Oliveira, 1961-, (Orient.). II. Silva, Anielle Christine Almeida, 1989-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



ELISSON ANDRADE BATISTA

Tese apresentada a coordenação do Programa de Pós-graduação em física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Uberlândia, 19 de Fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas - Orientador
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Hanna Degani Mikhail
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

Prof. Dr. José Roberto Siqueira Júnior
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que tem providenciado todo o sustento espiritual e material necessário para que eu possa alcançar meus objetivos.

À Heloisa Fernanda, minha esposa, que tem me incentivado e ajudado em todos os aspectos da minha vida.

À Elisa, minha filha, que tem me ensinado o valor das descobertas e dado grandes lições de vida.

Aos meus pais, Suely e Eli, e aos meus irmãos, Sueny e Júnior, pela paciência, dedicação, conselhos, preocupação, carinho, compreensão, apoio e companheirismo.

Em especial, ao Prof. Dr. Noelio e à Profa. Dra. Anielle Christine pela excelente orientação, oportunidade de aprofundar meus conhecimentos, relevante contribuição científica, lealdade, dedicação, competência, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos colaboradores Prof. Dr. Ricardo, Thaís Karine e Me. Eder Vinícius pelas relevantes contribuições científicas.

Aos professores doutores Marletta e Augusto por participarem das bancas de pré defesa e defesa de tese, pelas excelentes observações e sugestões.

Aos professores doutores Hanna e José Roberto por participarem da banca de defesa de tese, pelas excelentes observações e sugestões.

Aos amigos conquistados durante a graduação, pelo imenso apoio: Bruno, Vanildo, Fausto e tantos outros.

Aos professores doutores que tive na graduação, pelo incentivo e dedicação, em especial, Luis, José Ricardo e Jesiel.

Aos amigos conquistados no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores: Alessandra, Ernesto, Franciellen, Giovanni, Guilherme, Marlon, Rodrigo, Rosinildo, Wanderson, Wender e tantos outros. Aos amigos conquistados no Instituto de Física: Arnaldo, Gustavo, Marcos, Robert e tantos outros.

Aos professores doutores que ministraram disciplinas na pós-graduação: Noelio, Raimundo, José Maria, Vernek, Fabrício, Boselli, Xavier, Ernesto, Zílio e Raigna.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU: Marlon, Agrenor, Alessandro, Euzébio, Guilherme, Walter, Rosália, Rui e tantos outros.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG quanto às colaborações oferecidas à pós-graduação do Instituto de Física e às pesquisas do LNMIS.

“O mundo mudou muito mais no século XX do que em qualquer século anterior. A razão não foram novas doutrinas políticas ou econômicas, mas os imensos desenvolvimentos tecnológicos possibilitados pelos avanços em ciência básica.” (HAWKING, 2012)

RESUMO

Óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor que possui diversas propriedades físicas interessantes, que podem ser modificadas ou melhoradas a depender do metal de transição (MT) incorporado em sua estrutura cristalina. Quando dopado, esse material é chamado de semicondutor magnético diluído e suas propriedades se devem à forte interação de troca *sp-d* entre os portadores de carga dos nanocristais (NCs) e os elétrons desemparelhados do MT. Neste trabalho, foi investigado o efeito da concentração de Mn e Co nas propriedades físicas de NCs de ZnO, sintetizados pelo método de precipitação química via solução aquosa. Essas propriedades foram investigadas por espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção óptica (AO), fluorescência (FL) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Para investigar a incorporação dos íons na estrutura cristalina do ZnO, foram utilizados refinamento Rietveld nos dados de DRX, teoria do campo cristalino (TCC) nos espectros de AO e resultados de RPE. Os resultados mostraram que é possível controlar as propriedades de NCs de ZnO, $Zn_{1-x}Mn_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnMn_2O_4$ e $Zn_{1-x}Co_xO/ZnCo_2O_4$ a partir da variação da concentração de dopante. Acredita-se que esses resultados possam despertar grande interesse na comunidade científica, quanto à síntese e processamento de materiais a partir da metodologia adotada neste trabalho, contribuindo para o entendimento das propriedades de nanoestruturas semicondutoras e/ou semimagnéticas.

PALAVRAS-CHAVE

Nanocristais. Óxido de zinco. Dopagem magnética. Precipitação química. Solução aquosa. Espectroscopia Raman. Difração de raios-X. Espectroscopia de absorção óptica. Fluorescência. Ressonância paramagnética eletrônica.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor that has several interesting physical properties, which can be modified or improved depending on the transition metal (TM) incorporated into its crystalline structure. When doped, this material is called diluted magnetic semiconductor (DMS) and its properties are due to the strong *sp-d* exchange interaction between the charge carriers of the nanocrystals (NCs) and the unpaired electrons of the TM. In this work, we investigated the effect of both Mn and Co concentration on the physical properties of ZnO NCs, synthesized by the chemical precipitation method in aqueous solution. These properties were investigated by Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), optical absorption (OA) spectroscopy, fluorescence (FL), and electronic paramagnetic resonance (EPR). To investigate the ion incorporation in ZnO crystal structure, Rietveld refinements in the XRD data, crystalline field theory (CFT) in the OA spectra, and EPR results were used. The results showed that it is possible to control the NCs properties of ZnO, $Zn_{1-x}Mn_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnMn_2O_4$, and $Zn_{1-x}Co_xO/ZnCo_2O_4$ from the variation of the dopant concentration. We believe that these results may give rise to a great deal of interest in the scientific community, regarding the synthesis and processing of materials from the methodology adopted in this work, contributing to the understanding of the properties of semiconductor and/or semimagnetic nanostructures.

KEYWORDS

Nanocrystals. Zinc oxide. Magnetic doping. Chemical precipitation. Aqueous solution. Raman spectroscopy. X-ray diffraction. Optical absorption spectroscopy. Fluorescence. Electronic paramagnetic resonance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura cristalina Hexagonal Wurtzita (STATE, 2015).....	17
Figura 2.2: Rede recíproca para uma estrutura hexagonal simples (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).	18
Figura 2.3: Estrutura de bandas para o ZnO calculada com o método <i>tight-binding</i> (CHELIKOWSKY, 1977). As linhas tracejadas mostram resultados obtidos a partir do método do pseudo-potencial (KOBAYASHI <i>et al.</i> , 1983).....	19
Figura 2.4: Distribuições eletrônicas dos átomos de zinco e oxigênio (DAYAH, 1997).....	19
Figura 2.5: Vibrações atômicas em ZnO com estrutura wurtzita. O átomo maior representa Zn e o menor O. X = (100), Y = (010) e Z = (001) representam as direções de polarização para um vetor de onda geral (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).	20
Figura 2.6: Relações de dispersão de fônons para o ZnO a temperatura ambiente, em que os pontos indicam as frequência de fônons determinadas por espalhamento Raman e as linhas tracejadas apresentam possíveis modos vibracionais de segunda ordem (CALLEJA; CARDONA, 1977; DAMEN; PORTO; TELL, 1966; HEWAT, 1970).....	21
Figura 2.7: Distribuições eletrônicas dos átomos de manganês e cobalto (DAYAH, 1997). ..	23
Figura 2.8: Temperatura de Curie para semicondutores dopados, obtidos a partir de estudos teóricos baseados no modelo de interação de Zener (DIETL <i>et al.</i> , 2000).	24
Figura 2.9: Diagramas Tanabe-Sugano (T-S) para configurações (a) d^5 em campo octaédrico e (b) d^7 em campo tetraédrico, utilizados neste trabalho.....	26
Figura 2.10: Modelo de LaMer que descreve a cinética de nucleação e crescimento de cristais em função tanto do tempo de reação como da concentração de átomos precursores (LAMER; DINEGAR, 1950; SUN, 2013).....	27
Figura 3.1: Imagens de MET dos NCs de ZnO sintetizados a (a) 0°C, (b) 25°C e (c) 100°C, sem qualquer tratamento térmico adicional.....	31
Figura 3.2: Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão.	32
Figura 3.3: Diagrama de energia mostrando as emissões radiativas observadas nos espectros de FL da Figura 3.2.	33
Figura 3.4: (a) Esquema representativo do processo de síntese pelo método de precipitação química via solução aquosa.	34
Figura 3.5: Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d_{hkl} (BORGES, 1980).	36

Figura 3.6: Esquema ilustrativo de picos de difração de raios-X por um cristal (a) ideal e (b) real (BORGES, 1980).....	36
Figura 3.7: Espalhamento Raman de um fóton com emissão ou absorção de um fônon (KITTEL, 2006).	39
Figura 3.8: Espectro Raman mostrando as contribuições Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes. O valor da intensidade é proporcional ao número de fótons detectados de determinada frequência. O deslocamento Raman é a diferença de número de onda entre a luz espalhada inelasticamente e a radiação monocromática incidente. O espalhamento Rayleigh (com cerca 99,9% da intensidade) é o processo dominante (SCHUMM, 2008).	39
Figura 3.9: Determinação do <i>gap</i> de energia a partir do método Tauc para NCs de ZnO sintetizados neste trabalho, com temperatura de síntese em 0°C, sem tratamento térmico adicional. (a) Espectro de absorção. (b) Gráfico $(ahv)^2 \times hv$. A equação de reta da linha tracejada é dada pela relação de Tauc.	40
Figura 3.10: Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na fotoluminescência de semicondutores (ROGACH, 2008).	42
Figura 3.11: (a-d) Processos de recombinação radiativa de portadores. (a) Recombinação banda a banda; (b) Recombinação através de um nível doador; (c) Recombinação através de um nível aceitador; (d) Recombinação entre um nível doador e um nível aceitador (FILHO, 1993; TRIBOULET; SIFFERT, 2010).	42
Figura 3.12: Divisão do estado de energia do <i>spin</i> eletrônico na presença de um campo magnético B_0 , em condição de ressonância (GERSON; HUBER, 2003).	43
Figura 3.13: Desdobramentos finos e hiperfinos de níveis eletrônicos para $I = 1/2$ (esquerda) e $I = 1$ (direita). Abaixo de cada esquema são apresentadas as condições de ressonância na RPE (GERSON; HUBER, 2003).	44
Figura 4.1: Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação ao modo vibracional E_{2H} . As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais característicos do ZnO com estrutura wurtzita (A_{1TO} , E_{1TO} , E_{2H} , A_{1LO} e E_{1LO}), multifônons (indicados por ↓) e devido à formação de $ZnMn_2O_4$ (indicados por ⌘).	46
Figura 4.2: (a) Difractogramas de DRX das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). (b) Ampliação do principal pico de difração do ZnO.	47
Figura 4.3: Refinamentos dos dados de DRX das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), pelo método Rietveld, onde os dados experimentais são representados por ○, os calculados por uma linha vermelha e a diferença por uma linha azul.	48
Figura 4.4: Ajustes lineares sobre os dados de $(\beta \cos \theta / \lambda) \times (4 \sin \theta / \lambda)$, utilizados para determinar o tamanho médio dos cristalitos, a partir do método de Williamson-Hall (W-H), das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn).	50

Figura 4.5: (a) Espectros de AO das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). O *inset* mostra os valores de *gap* obtidos a partir dos espectros de AO, pelo método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966). 51

Figura 4.6: (a) Ajustes dos espectros de AO (linha rosa) para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), onde as componentes representam as energias experimentais das transições proibidas por *spin*: ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4G)$ (691 nm), ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4G)$ (590 nm), ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4D)$ (482 nm) e ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^2E ({}^2I)$ (410 nm). (b) Diagrama T-S para a configuração eletrônica $Mn^{2+} (3d^5)$ ($C/B = 4,50$), com a linha sólida vertical em $\Delta/B = 9,77$ 52

Figura 4.7: (a) Espectros de FL das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação à banda de emissão excitônica característica do ZnO. As setas indicam as principais emissões, correspondentes, respectivamente, a emissão excitônica e a transições d-d de íons Mn^{2+} . O *inset* mostra o comportamento da intensidade integrada da banda em torno de 570 nm em função da concentração de Mn. (b) Ampliação dos espectros das amostras com $x \leq 1,0\%$ e (c) $x \geq 1,0\%$ 53

Figura 4.8: (a) Espectros de RPE das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). (b) Espectros das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), mostrando os sinais SI e SII. (c) Ampliação dos espectros das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5 e 1,0 (%wt Zn). 55

Figura 4.9: Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Co_xO$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação ao modo vibracional E_{2H} . As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais característicos do ZnO com estrutura wurtzita (A_{1TO} , E_{1TO} , E_{2H} , A_{1LO} e E_{1LO}), multifônons (indicados por \downarrow) e devido à formação de $ZnCo_2O_4$ (indicados por \boxtimes). 57

Figura 4.10: (a) Difrátogramas de DRX das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Co_xO$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). (b) Ampliação do principal pico de difração do ZnO. 58

Figura 4.11: Refinamentos dos dados de DRX das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), pelo método Rietveld, onde os dados experimentais são representados por \circ , os calculados por uma linha vermelha e a diferença por uma linha azul. 59

Figura 4.12: Ajustes lineares sobre os dados de $(\beta \cos \theta / \lambda) \times (4 \sin \theta / \lambda)$, utilizados para determinar o tamanho médio dos cristalitos, a partir do método de Williamson-Hall (W-H), das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn). 61

Figura 4.13: (a) Espectros de AO das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Co_xO$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). O *inset* mostra os valores de *gap* obtidos a partir dos espectros de AO, pelo método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966). A seta indica a energia de *gap* dos NCs de $ZnCo_2O_4$ e as linhas pontilhadas indicam as energias experimentais das transições características do Co^{2+} : ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^2E ({}^2G)$, ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^2T_1 ({}^2G)$, ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$, ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^2A_1 ({}^2G)$ e ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^2T_2 ({}^2G)$. (b) Diagrama T-S para a configuração eletrônica $Co^{2+} (3d^7)$ ($C/B = 4,50$), com a linha sólida vertical em $\Delta/B = 4,34$. 62

Figura 4.14: (a) Espectros de FL das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Co_xO$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação à banda de emissão excitônica característica do ZnO. As setas indicam as principais emissões, correspondentes, respectivamente, a emissão excitônica, a níveis de energia devido a defeitos na estrutura dos NCs de ZnO e a transições d-d de íons Co^{2+}64

Figura 4.15: (a) Espectros de RPE das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Co_xO$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). As linhas verticais indicam o fator g para cada sinal observado.....65

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ pelo método Rietveld..... 49

Tabela 4.2: Parâmetros de rede (a e c) e volume da célula unitária (V), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ pelo método Rietveld..... 49

Tabela 4.3: Indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ pelo método Rietveld..... 60

Tabela 4.4: Parâmetros de rede (a e c) e volume da célula unitária (V), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ pelo método Rietveld..... 60

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Alguns parâmetros para o ZnO: massa efetiva de elétrons (m_e^*), massa efetiva de buracos (m_b^*), ambas dadas em unidades da massa do elétron livre (m_0), permissividade relativa (ϵ), energia de ligação do éxciton (E_{exc}) e raio de Bohr do éxciton (a_B) (BAER, 1967; PEARTON <i>et al.</i> , 2005).	22
Quadro 2.2: Energias de emparelhamento para alguns íons metálicos do bloco d da tabela periódica (WULFSBERG, 2000).	25
Quadro 3.1: Descrição dos indicadores de concordância R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
2.1 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO.....	17
2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA.....	17
2.1.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS.....	18
2.1.3 DINÂMICA DE REDE.....	20
2.2 MATERIAIS SEMICONDUTORES.....	21
2.2.1 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	23
2.2.2 INTERAÇÕES DE TROCA.....	24
2.2.3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....	24
2.3 TEORIA DA PRECIPITAÇÃO.....	26
2.3.1 NUCLEAÇÃO.....	28
2.3.2 CRESCIMENTO.....	29
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO.....	30
3.1.1 REAGENTES.....	30
3.1.2 SÍNTESE E PROCESSAMENTO.....	30
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	34
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	35
3.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	38
3.2.3 ABSORÇÃO ÓPTICA.....	40
3.2.4 FLUORESCÊNCIA.....	41
3.2.5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS EM NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS.....	45
4.2 ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBALTO EM NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS.....	56
5 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS.....	67
5.1 CONCLUSÕES.....	67
5.2 FUTUROS TRABALHOS.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

A Nanociência e a Nanotecnologia têm atraído considerável atenção da comunidade científica nos últimos anos, com a investigação de novos materiais e fenômenos associados às dimensões em escala nanométrica (ISO/TS 27687, 2008). Nesse contexto, esta tese integra a pesquisa que foi desenvolvida durante o curso de Doutorado em Física, no âmbito do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), com a intenção de consolidar as linhas de pesquisa que já estão em andamento no grupo, bem como colaborar junto às redes nacionais com respeito à metodologia de síntese, caracterização e estudo das propriedades de nanoestruturas semicondutoras e/ou semimagnéticas.

1.1 NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO

Óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor que, comparado a outros materiais, se destaca em muitas aplicações, por apresentar propriedades elétricas, ópticas e magnéticas interessantes (DAS *et al.*, 2017; HODGES *et al.*, 2015), como elevadas energias de *gap* direto e de ligação excitônica a temperatura ambiente (HUANG *et al.*, 2010; RASHID *et al.*, 2009; SEPULVEDA-GUZMAN *et al.*, 2009; VAISHAMPAYAN; MULLA; JOSHI, 2011), calor específico e condutibilidade térmica relativamente altos, baixo coeficiente de expansão e condutividade elétrica que depende de sua estequiometria e temperatura. Além disso, devido à sua estrutura não centrossimétrica, os cristais de ZnO apresentam propriedade de piroeletricidade e piezoeletricidade (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Muitos grupos de pesquisa têm trabalhado com ZnO dopado com íons metais de transição (MT), como V^{2+} (ABAIRA *et al.*, 2015; LIU, Y. *et al.*, 2015), Cr^{2+} (KUMAR; CHITKARA; SINGH, 2015; MENG *et al.*, 2015), Mn^{2+} (DANTAS; DAMIGO; QU; CUNHA; *et al.*, 2008; DANTAS; DAMIGO; QU; SILVA; *et al.*, 2008; OMRI *et al.*, 2015; ROMEIRO *et al.*, 2013), Fe^{2+} (CICILIATI *et al.*, 2015; ROY *et al.*, 2016; SILAMBARASAN; SARAVANAN; SOGA, 2015; VARADHASESHAN *et al.*, 2016), Co^{2+} (EL GHOUL *et al.*, 2015; EL GHOUL; KRAINI; EL MIR, 2015; JR; PESSONI, 2015; MURUGAN; NARAYANAN, 2015), Ni^{2+} (YIN *et al.*, 2015) e Cu^{2+} (MILENOVA *et al.*, 2015; YILDIRIM; DURUCAN, 2016), com a finalidade de controlar suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.

Pesquisadores têm investigado emissões a partir de estados característicos de MT no interior do *gap* de nanocristais (NCs) semicondutores, como $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (DANTAS *et al.*, 2015), $Pb_{1-x}Co_xSe$ (LOURENÇO *et al.*, 2016), $Zn_{1-x}Mn_xTe$ (SILVA; LOURENÇO;

DANTAS, 2016) e $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_3$ (LIU, HUIWEN *et al.*, 2017). Os estados eletrônicos *d* dos íons MT^{2+} , parcialmente ocupados, comportam-se como centros ativos de luminescência enquanto interagem com os elétrons do NC semiconductor hospedeiro (BEAULAC; ARCHER; GAMELIN, 2008; VAN DER STAM *et al.*, 2018), devido a processos de transferência de energia (DANTAS; SILVA; NETO; *et al.*, 2012; LIU, J. *et al.*, 2017; PENG *et al.*, 2019).

A utilização de íons MT como elementos dopantes em ZnO tornou-se evidente desde que foi predito modificar suas propriedades, levando ao ferromagnetismo a temperatura ambiente (EL GHOUL; KRAINI; EL MIR, 2015; OMRI *et al.*, 2015; YILDIRIM; DURUCAN, 2016), tornando-o um material semiconductor magnético diluído (SMD) promissor em diversas áreas, como biomédica (RAZA *et al.*, 2016; SILVA, A. *et al.*, 2018), ambiental (MENG *et al.*, 2015), optoeletrônica (SHARMA; JHA, 2017) e spintrônica (BASHA *et al.*, 2011).

As propriedades físicas de NCs de ZnO dopados com MT dependem diretamente de diversas características, como composição, forma e tamanho (GUPTA *et al.*, 2009), possibilitando a obtenção de material com qualidade para diversas aplicações, como dispositivos fotônicos (PRADHAN, 2019), células solares (MANTHINA; AGRIOS, 2017), fotodetectores (BORUAH; MISRA, 2016), fotocatalisadores (YIN *et al.*, 2015) e detectores de radiação ultravioleta (SAVOYANT; ALNOOR; BERTAINA; *et al.*, 2017). Além disso, a depender da concentração de dopante, pode ocorrer a formação de fases secundárias (SILVA, A. S.; SILVA; *et al.*, 2016), devido à saturação dos íons dopantes na estrutura dos NCs, possibilitando diferentes aplicações, como supercapacitores (MORÁN-LÁZARO *et al.*, 2017) e baterias de íons de lítio (ZHANG *et al.*, 2019; ZHONG *et al.*, 2017).

1.2 OBJETIVOS

Nesse contexto, foi proposta uma pesquisa experimental com o objetivo geral de estudar, em função da concentração de dopante, o comportamento de diferentes propriedades físicas de NCs de ZnO dopados com íons MT ($\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}$, A = Mn; Co). Para isso, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}$, na forma de nanopós, pelo método de precipitação química via solução aquosa, com diferentes concentrações de dopante;

- Realizar caracterizações vibracionais das amostras por espectroscopia Raman (RAMAN), para identificar estrutura cristalina, avaliar grau de desordem e verificar a formação de outros compostos;
- Realizar caracterizações estruturais e cristalográficas das amostras sintetizadas por difração de raios-X (DRX) e refinar os dados pelo método Rietveld, para obter informações sobre fase, parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho médio dos cristalitos;
- Realizar caracterizações ópticas das amostras por espectroscopia de absorção óptica (AO) e fluorescência (FL), para estudar o comportamento das transições ópticas;
- Aplicar a teoria do campo cristalino nos resultados de absorção óptica para determinar informações sobre o ambiente simétrico do dopante;
- Realizar caracterizações magnéticas das amostras por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), para confirmar a incorporação de íons MT em sítios dos NCs de ZnO;
- Correlacionar os dados obtidos a partir das caracterizações estruturais, cristalográficas, vibracionais, ópticas e magnéticas, com a finalidade de estudar a influência da concentração de dopante nas propriedades físicas dos NCs de $Zn_{1-x}A_xO$.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, são apresentados os conceitos físicos que servirão de base para compreender os procedimentos experimentais, apresentados no capítulo 3, e interpretar os resultados experimentais, no capítulo 4.

2.1 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA

ZnO é um material semicondutor do grupo II-VI da tabela periódica, que pode apresentar três diferentes estruturas cristalinas: cúbica (tipo NaCl), obtida a uma pressão relativamente alta (de 9,0 GPa a 13,8 GPa), cúbica (tipo Blenda de Zinco), que pode ser estabilizada por crescimento epitaxial em substratos cúbicos, e hexagonal (tipo Wurtzita), que é a fase termodinamicamente mais estável em condições ambiente (DUZYNSKA *et al.*, 2012; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; ÖZGÜR *et al.*, 2005).

Neste trabalho serão detalhados os aspectos estruturais referentes somente à estrutura Wurtzita, apesar de ser possível a obtenção de ZnO em três tipos de estrutura. A estrutura Wurtzita, apresentada na Figura 2.1, é uma rede hexagonal simples, com uma base composta por dois tipos de átomos, com parâmetros de rede $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 , ou $P6_3mc$, e classe cristalográfica 6mm (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

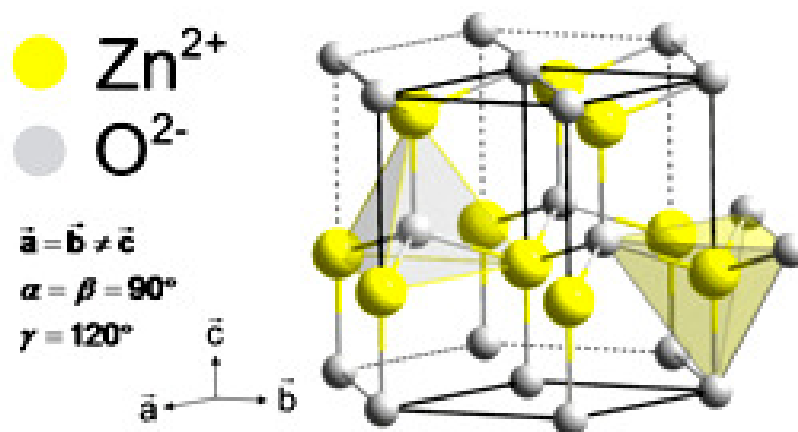


Figura 2.1: Estrutura cristalina Hexagonal Wurtzita (STATE, 2015).

Em um cristal de ZnO real, a estrutura wurtzita sofre algumas alterações, apesar das distâncias entre os átomos permanecerem praticamente constantes, com uma distorção dos ângulos tetraédricos devido a interações polares de longo alcance (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

2.1.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS

A estrutura de bandas de um semicondutor contém informações importantes para o estudo de transições ópticas, como os valores do *gap* de energia e das massas efetivas de elétrons e buracos do material (KITTEL, 2006). Esses parâmetros são essenciais para a caracterização do material e, conseqüentemente, para a fabricação de dispositivos eletrônicos. A estrutura de bandas descreve os níveis de energia permitidos para os portadores de cargas no espaço dos momentos, que é chamado de rede recíproca (OLIVEIRA, 2010).

A rede recíproca referente à estrutura cristalina Wurtzita é uma rede hexagonal simples (Figura 2.2) com constantes de rede $2\pi/c$ e $4\pi/a\sqrt{3}$, com uma rotação de 30° em torno do eixo \vec{c} em relação à rede direta (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

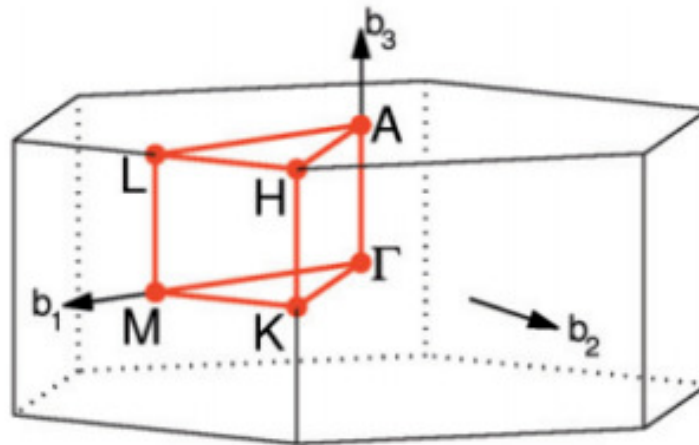


Figura 2.2: Rede recíproca para uma estrutura hexagonal simples (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

A Figura 2.3 apresenta a estrutura de bandas de ZnO com estrutura wurtzita. Observa-se que o *gap* de energia ocorre no ponto Γ , centro da primeira zona de Brillouin, e o seu valor, a temperatura ambiente, é $E_g = 3,30$ eV. Esse valor corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência (Γ_{1v} , Γ_{6v}) e o vale da banda de condução (Γ_{1c}) (CHELIKOWSKY, 1977).

A estrutura de bandas do ZnO é formada pela sobreposição dos orbitais *sp*, que originam-se do preenchimento dos orbitais *2p* dos átomos de oxigênio pelos elétrons dos orbitais *4s* dos átomos de zinco. Nessa estrutura, a última banda completa, banda de valência (BV), origina-se dos orbitais *p* e a primeira banda vazia, banda de condução (BC), origina-se dos orbitais *s*, formando os estados *sp*. A Figura 2.4 apresenta as distribuições eletrônicas dos átomos que formam o ZnO.

2.1.3 DINÂMICA DE REDE

A teoria de grupos prevê para ZnO oito modos normais de vibração no ponto Γ da primeira zona de Brillouin ($2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$), sendo dois acústicos ($A_1 + E_1$) e seis ópticos ($A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$). Dos modos ópticos, apenas quatro são ativos em Raman ($A_1 + E_1 + 2E_2$) (CALLEJA; CARDONA, 1977), representados na Figura 2.5. Desses, os modos A_1 e E_1 são polares, apresentando diferentes frequências para os modos óptico-transversal (TO) e óptico-longitudinal (LO). Já, os modos E_2 (E_{2H} e E_{2L}) são apolares, devido à simetria, originados a partir de vibrações das subredes dos átomos O e Zn, respectivamente, sendo ambos proeminentes (GAO *et al.*, 2018).

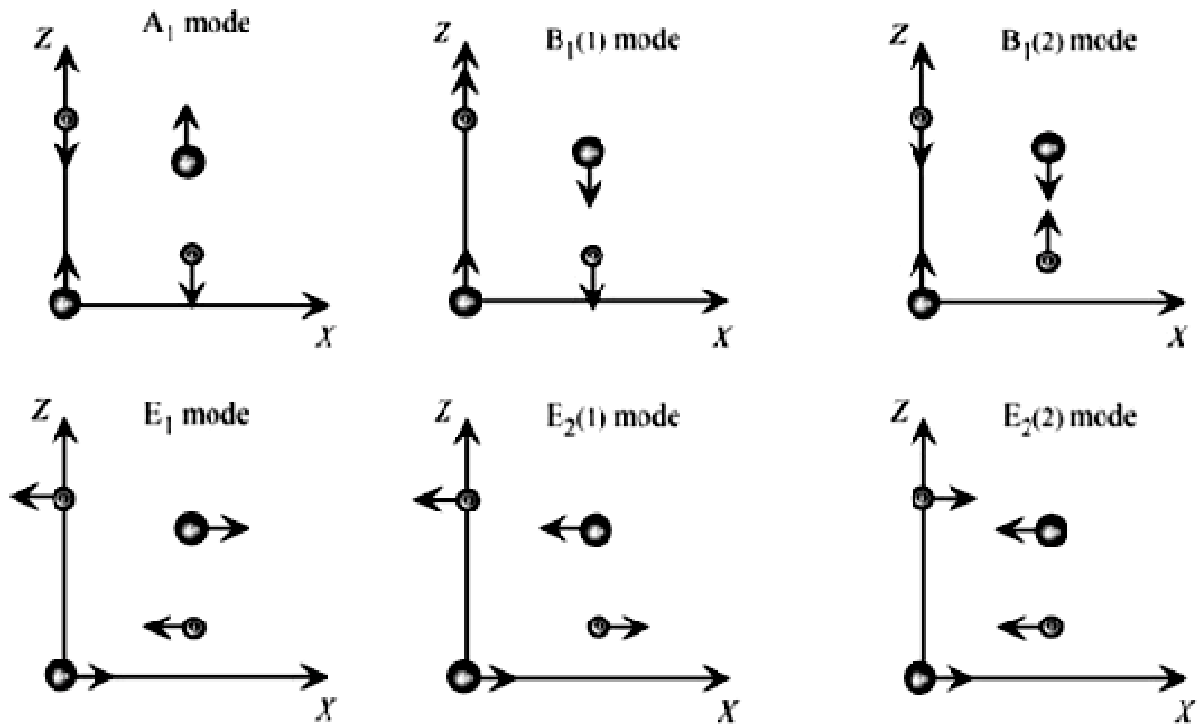


Figura 2.5: Vibrações atômicas em ZnO com estrutura wurtzita. O átomo maior representa Zn e o menor O. $X = (100)$, $Y = (010)$ e $Z = (001)$ representam as direções de polarização para um vetor de onda geral (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

A Figura 2.6 apresenta as relações de dispersão de fônons para ZnO, em que é possível identificar os modos vibracionais ativos em Raman, com os respectivos deslocamentos Raman, sendo 101 cm^{-1} (E_{2L}), 383 cm^{-1} (A_{1TO}), 408 cm^{-1} (E_{1TO}), 438 cm^{-1} (E_{2H}), 575 cm^{-1} (A_{1LO}) e 581 cm^{-1} (E_{1LO}).

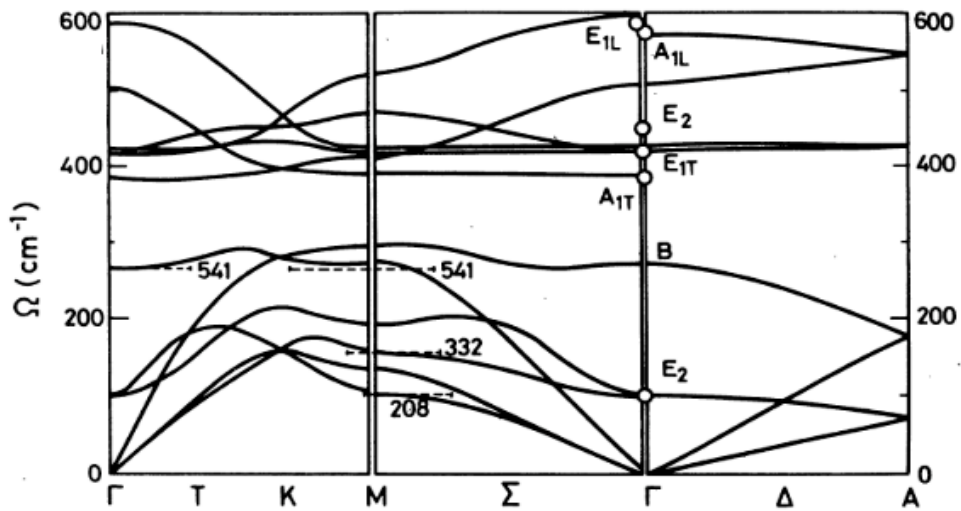


Figura 2.6: Relações de dispersão de fônons para o ZnO a temperatura ambiente, em que os pontos indicam as freqüência de fônons determinadas por espalhamento Raman e as linhas tracejadas apresentam possíveis modos vibracionais de segunda ordem (CALLEJA; CARDONA, 1977; DAMEN; PORTO; TELL, 1966; HEWAT, 1970).

2.2 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Um material semicondutor pode ser definido como um sólido que apresenta energia de *gap* finita, geralmente abaixo de 4,0 eV, resultando em moderadas densidades de carga e condutividade, a temperatura ambiente (GRAHN, 1999). O estudo das propriedades físicas de cristais semicondutores exige o entendimento de alguns conceitos básicos, como éxciton, raio de Bohr e massa efetiva, descritos nos próximos parágrafos.

Quando um semicondutor absorve radiação eletromagnética, um elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. O elétron pode permanecer ligado ao buraco pela ação de uma interação eletrostática atrativa, da mesma forma que um elétron permanece ligado a um próton. Esse par elétron-buraco denomina-se éxciton (KITTEL, 2006). Pode-se adotar o modelo de Bohr para o éxciton, onde o elétron se move em torno do buraco enquanto os dois transladam na estrutura cristalina do material semicondutor. A distância média entre o elétron e o buraco, enquanto se movem na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_B), dado por (BÁNYAI; KOCH, 1993):

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_0e^2} \frac{1}{\mu^*}, \quad (2.1)$$

onde ϵ é a permissividade relativa do meio que se encontra o elétron e o buraco, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, m_e^* e m_b^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas à massa do elétron livre (m_0), e μ^* é a massa reduzida.

Um elétron se movendo entre os íons positivos da rede cristalina estará sob a influência de um potencial cristalino. Esse potencial se refere, basicamente, à interação coulombiana entre o elétron e os íons positivos da rede. Se houvesse apenas um íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb. Porém, tem-se um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade é refletida no potencial cristalino. Assim, o potencial torna-se uma função periódica da posição dos íons (OLIVEIRA, 2010).

A periodicidade do potencial é uma propriedade muito importante ao se estudar os sólidos cristalinos. Assim, não há necessidade de se conhecer a dependência do potencial cristalino com a posição do elétron na rede, mas apenas que essa relação seja periódica. Se o elétron fosse livre, seu espectro de energia seria contínuo e ele poderia possuir qualquer valor de energia. Ao considerar o potencial cristalino, como efeito da sua periodicidade, o espectro de energias permitidas para o elétron é desdobrado em regiões permitidas e proibidas (KITTEL, 2006).

Ao descrever o movimento de um elétron em uma banda, utiliza-se a descrição de um elétron livre, substituindo a sua massa m por uma quantidade chamada de massa efetiva m^* . Assim, a energia é dada pela equação (GAPONENKO, 1998):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.2)$$

Dessa forma, a massa efetiva refletirá as propriedades do cristal, ou seja, nela estão embutidas as interações do portador de carga com o meio no qual se move. A massa efetiva é uma característica de cada banda de energia e está associada à curvatura dessa banda, sendo definida por (KITTEL, 2006):

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)_{\bar{k}=k_0}}, \quad (2.3)$$

onde k_0 corresponde a um máximo ou a um mínimo de uma banda. As massas efetivas do elétron (m_e^*) e do buraco (m_b^*) são usadas nos cálculos teóricos. No Quadro 2.1 são listadas algumas propriedades para o ZnO.

Quadro 2.1: Alguns parâmetros para o ZnO: massa efetiva de elétrons (m_e^*), massa efetiva de buracos (m_b^*), ambas dadas em unidades da massa do elétron livre (m_0), permissividade relativa (ϵ), energia de ligação do éxciton (E_{exc}) e raio de Bohr do éxciton (a_B) (BAER, 1967; PEARTON *et al.*, 2005).

m_e^*	m_b^*	ϵ	$E_{exc} (meV)$	$a_B (nm)$
0,24	0,59	8,656	60	2,7

2.2.1 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são materiais semicondutores dopados com pequenas quantidades de íons MT (JAIN; ROBINS, 1991), que manifestam propriedades magnéticas por apresentarem elétrons desemparelhados no orbital d , como é o caso do manganês e cobalto, dopantes utilizados neste trabalho, cujas distribuições eletrônicas são apresentadas na Figura 2.7. Essas propriedades são originadas a partir da forte interação de troca $sp-d$ entre os portadores de carga dos NCs hospedeiros e os elétrons dos íons MT dopantes (BUONSANTI; MILLIRON, 2013; ERWIN *et al.*, 2005; NORRIS; EFROS; ERWIN, 2008).

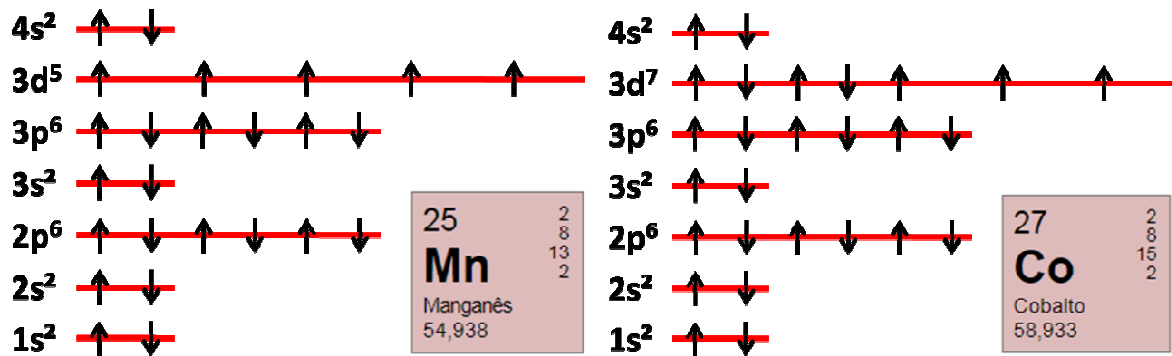


Figura 2.7: Distribuições eletrônicas dos átomos de manganês e cobalto (DAYAH, 1997).

Os SMD atraíram enorme atenção da comunidade científica devido à possibilidade de controlar as propriedades ópticas e eletrônicas com a aplicação de campos magnéticos externos, de uma forma dificilmente alcançada por outros tipos de materiais (OHNO, 1998). Por exemplo, utilizando o *spin* eletrônico para armazenar, manipular e transportar informações (BOUOUDINA; SONG; AZZAZA, 2016), em sistemas híbridos compostos por filmes supercondutores e poços quânticos de SMD (BERCIU; RAPPOPORT; JANKÓ, 2005).

Esses materiais tem sido investigados desde a década de 1960, principalmente os compostos do grupo III-V da tabela periódica, como antimoneto de índio (InSb) e arsenieto de gálio (GaAs), por serem facilmente dopados. Porém, quando dopados, esses materiais apresentam temperatura de Curie (T_C) muito inferior à temperatura ambiente, dificultando o desenvolvimento de aplicações tecnológicas (FURDYNA, 1988). Estudos teóricos previram a T_C para vários compostos semicondutores dopados com Mn, conforme mostra a Figura 2.8, demonstrando que ZnMnO e GaMnN são materiais

promissores tecnologicamente, uma vez que apresentam T_C ligeiramente superior à temperatura ambiente (DIETL *et al.*, 2000).

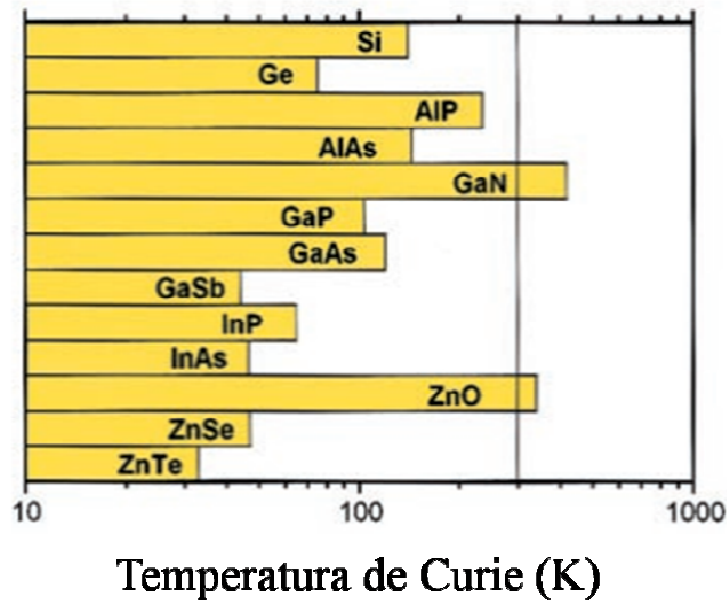


Figura 2.8: Temperatura de Curie para semicondutores dopados, obtidos a partir de estudos teóricos baseados no modelo de interação de Zener (DIETL *et al.*, 2000).

2.2.2 INTERAÇÕES DE TROCA

As propriedades magnéticas dos materiais SMD são determinadas principalmente pelas interações de troca, que podem ser direta ou indireta (super troca). A interação de troca direta, chamada de troca $d-d$, se dá pelo acoplamento dos spins dos elétrons nos estados d , pertencentes ao mesmo íon dopante ou de íons adjacentes. Enquanto que, a interação de troca indireta, chamada de $sp-d$, ocorre entre os elétrons nos estados d dos íons dopantes e os portadores de carga nos estados s ou p do semiconductor hospedeiro (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

2.2.3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

A Teoria do Campo Cristalino (TCC) aborda a formação de compostos de coordenação de uma forma simples, considerando apenas os efeitos causados pelos átomos ligantes sobre os estados d do átomo central (BETHE, 1929). Tais efeitos permitem interpretar propriedades espectroscópicas de compostos que apresentem configuração eletrônica d^n ($n = 1, 2, \dots, 10$), baseando-se no pressuposto que a interação metal-ligante é exclusivamente de natureza eletrostática (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Nessa abordagem, os átomos ligantes são considerados como cargas pontuais

negativas que interagem com elétrons dos estados d do elemento central, provocando seus desdobramentos, originando campos cristalinos, determinados a partir da diferença de energia desses estados (FARIAS, 2009).

Os metais do bloco d da tabela periódica apresentam cinco orbitais (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2), sendo três direcionados entre os eixos cartesianos e dois ao longo desses eixos. Como consequência de existir tais distinções, os orbitais d , na presença de ligantes, são desdobrados em dois conjuntos de estados, sendo um triplamente degenerado (estados t) e outro duplamente degenerado (estados e). O tipo de desdobramento e o valor da diferença de energia dependem das características dos ligantes e são determinados a partir da energia de emparelhamento dos elétrons (P) e da força do campo cristalino (Δ) (HORMANN; SHAW, 1987). O Quadro 2.2 mostra valores de energia de emparelhamento dos elétrons para alguns tipos de íons dopantes.

Quadro 2.2: Energias de emparelhamento para alguns íons metálicos do bloco d da tabela periódica (WULFSBERG, 2000).

Íon	Configuração	P (kJ/mol)	P (cm ⁻¹)
Cr ²⁺	d^4	244,3	20425
Mn ²⁺	d^5	285,0	23825
Fe ²⁺	d^6	229,1	19150
Co ²⁺	d^7	250,0	20800

Com os desdobramentos dos orbitais, os novos estados mudam de energia conforme a intensidade do campo aplicado, assumindo-se a aproximação de campo fraco ($\Delta < P$) ou de campo forte ($\Delta > P$) (SHRIVER; ATKINS, 2008). Para cada uma dessas aproximações, pode-se determinar a diferença de energia e os parâmetros de Racah (B e C), que expressam a repulsão eletrônica da configuração sob o campo em relação ao elétron livre (BALLHAUSEN, 1979). Com uma solução para cada tipo de aproximação, é necessário conectá-las continuamente na passagem do campo fraco para o campo forte, utilizando diagramas Tanabe-Sugano (T-S) (HORMANN; SHAW, 1987).

Os diagramas T-S (Figura 2.9) são utilizados na Química de Coordenação para estudar transições envolvendo os orbitais d de centros metálicos. Nesses diagramas, o eixo-x é expresso pelo parâmetro Δ e o eixo-y pelo parâmetro E (energia), ambos normalizados em relação ao parâmetro B . Cada linha do diagrama corresponde a um estado eletrônico e o estado de menor energia é colocado como referência com valor zero (SHRIVER; ATKINS, 2008).

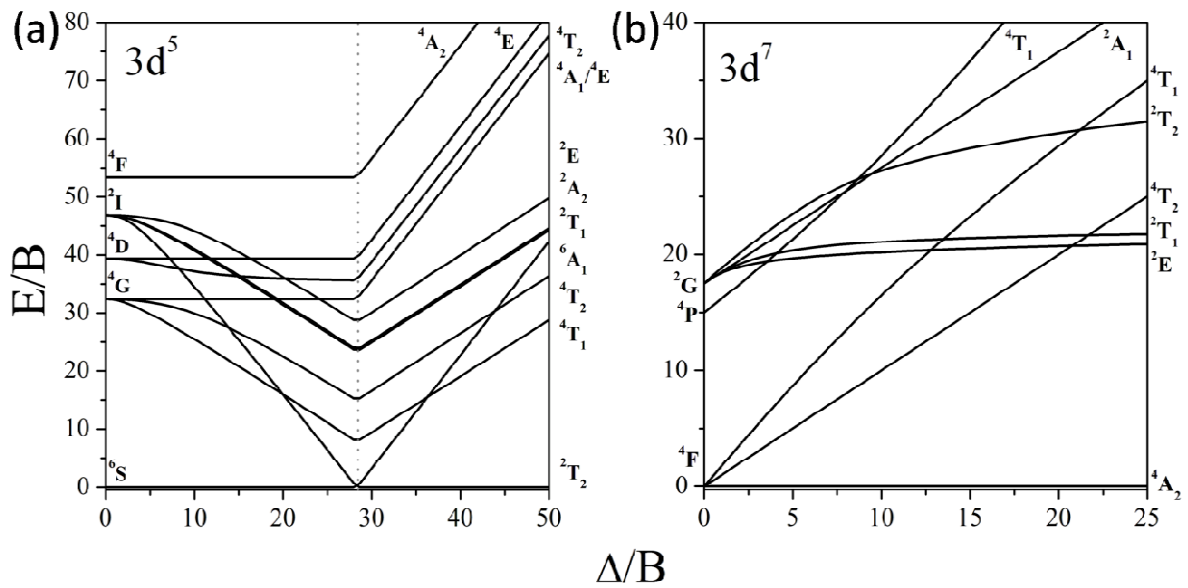


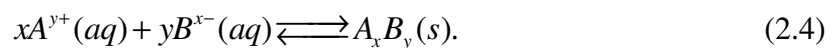
Figura 2.9: Diagramas Tanabe-Sugano (T-S) para configurações (a) d^5 em campo octaédrico e (b) d^7 em campo tetraédrico, utilizados neste trabalho.

A partir de espectros de absorção óptica e diagramas T-S é possível calcular os parâmetros Δ , B e C e determinar informações sobre o ambiente simétrico dos íons dopantes em NCs semicondutores, como geometria e tipo de desdobramento (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Para isso, é necessário identificar as bandas características de transições eletrônicas dos íons MT nos espectros de absorção, calcular as energias relativas dessas bandas e identificar o valor de Δ/B no diagrama T-S para o qual as energias relativas das linhas coincidam com as calculadas para as bandas de absorção. Os parâmetros são calculados a partir dos pares ordenados no diagrama T-S, utilizando a energia correspondente.

2.3 TEORIA DA PRECIPITAÇÃO

Esta seção apresenta uma visão geral sobre processos de nucleação e crescimento de cristais com base na teoria clássica de formação de cristais em solução (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

As reações químicas utilizadas para induzir a precipitação podem assumir inúmeras formas. Considerando o caso de uma reação de adição simples para a formação de um eletrólito, A_xB_y :



A relação de equilíbrio entre o produto e seus reagentes é expressa como a constante de produto de solubilidade (K_{sp}), dada por:

$$K_{sp} = (a_A)^x (a_B)^y, \quad (2.5)$$

onde a_A e a_B são, respectivamente, as atividades do cátion A e do ânion B em solução aquosa. Os valores de K_{sp} e, conseqüentemente, a solubilidade tendem a ser muito baixos para muitos hidróxidos, carbonatos, oxalatos e calcogenetos em soluções aquosas.

O pré-requisito para qualquer processo de precipitação é a supersaturação (S), definida pela equação:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{sp}} = \frac{C}{C_{eq}}, \quad (2.6)$$

onde C e C_{eq} são, respectivamente, as concentrações do soluto na supersaturação e no equilíbrio. O soluto é gerado pelos precursores da reação e corresponde à menor unidade crescida do cristal.

A Figura 2.10 representa o diagrama de LaMer, que descreve a cinética de nucleação e crescimento de cristais em solução com base na formação de partículas sólidas, chamadas de sois, de enxofre presentes na solução, a partir da decomposição de tiosulfato de sódio em ácido clorídrico (LAMER; DINEGAR, 1950).

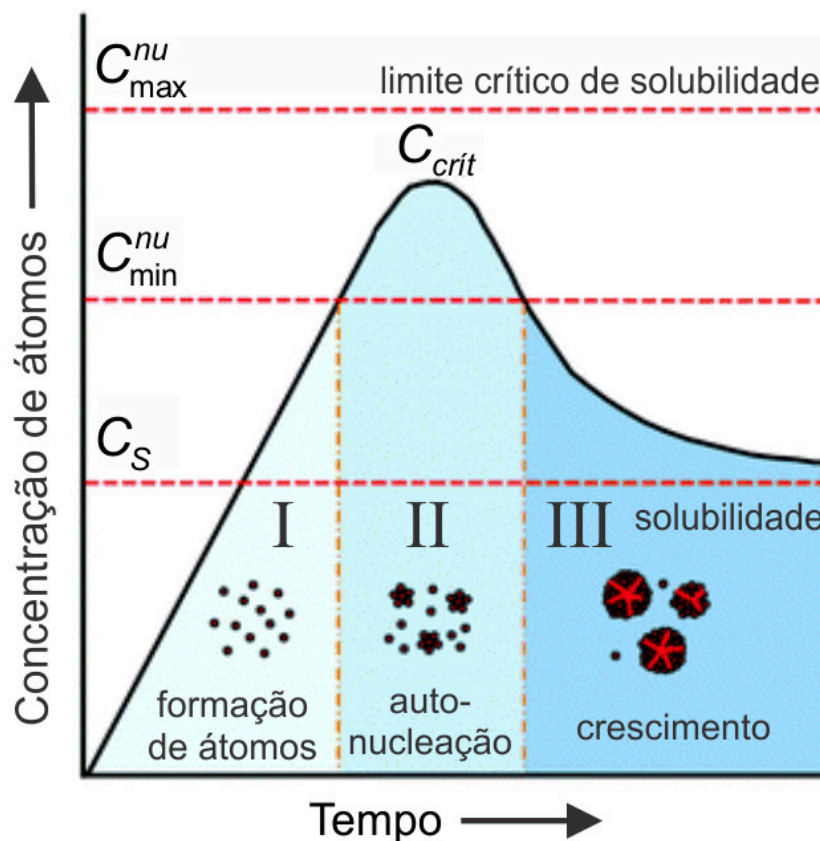


Figura 2.10: Modelo de LaMer que descreve a cinética de nucleação e crescimento de cristais em função tanto do tempo de reação como da concentração de átomos precursores (LAMER; DINEGAR, 1950; SUN, 2013).

Esse diagrama é dividido em três fases. Na fase I, a concentração de átomos aumenta uniformemente, porém não há formação de cristais. Quando se alcança uma concentração crítica ($C_{\text{crít}}$), na fase II, ocorre a supersaturação e, conseqüentemente, surgem inúmeros núcleos, diminuindo, conseqüentemente, a concentração da solução. Quando a concentração, constantemente consumida pela nucleação, diminui abaixo de $C_{\text{min}}^{\text{nu}}$, não ocorre mais a nucleação e os cristais começam a se formar na fase III. A taxa de crescimento chega a zero quando não há mais átomos precursores na solução.

Os processos de nucleação e de crescimento regulam o tamanho das partículas e a morfologia dos produtos de reações de precipitação. Quando inicia-se a precipitação, numerosos pequenos cristalitos formam-se inicialmente (nucleação), mas tendem a agregar (crescimento) rapidamente para formar partículas maiores e termodinamicamente mais estáveis.

2.3.1 NUCLEAÇÃO

Nucleação é o processo de formação de uma nova fase, que ocorre quando os aglomerados atingem um tamanho crítico. Esse processo inicia-se numa solução supersaturada, em que existe um raio crítico de equilíbrio (R^*), que depende das condições de síntese. Após a nucleação, as partículas com $R > R^*$ vão continuar crescendo, enquanto que aquelas com $R < R^*$ irão dissolver. A energia de ativação da formação de cristais é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}R^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3\nu^2}{3k^2T^2\ln^2 S}, \quad (2.7)$$

onde σ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido, ν é o volume atômico de soluto, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Dessa forma, para as condições estacionárias, a velocidade de nucleação homogênea, R_N , é dada por:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{V} = A \exp \left[\frac{-(\Delta G^*)}{kT} \right], \quad (2.8)$$

onde N é o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume (V) e A é um fator pré-exponencial que varia entre $10^{25} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ e $10^{56} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$.

Combinando as equações (2.7) e (2.8), temos:

$$R_N = A \exp \left(\frac{-16\pi\sigma_{SL}^3\nu^2}{3k^3T^3\ln^2 S} \right). \quad (2.9)$$

Portanto, R_N é uma função exponencial de S . Dessa forma, R_N continua a ser insignificante até certa supersaturação crítica (S^*) ser alcançada.

2.3.2 CRESCIMENTO

O crescimento de cristais pode ser limitado tanto pela difusão de átomos como pela reação química. A evidência experimental sugere que a maioria das reações de precipitação são limitadas pela difusão. Dessa forma, o gradiente de concentração e a temperatura tornam-se fatores predominantes na determinação da taxa de crescimento, conforme o material é incorporado na superfície das partículas através de transferência de massa a longa distância. A taxa de crescimento para um cristalito esférico em relação ao tempo é dada pela equação:

$$\frac{dr}{dt} = D\Omega \left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r} \right) (C_b - C_i), \quad (2.10)$$

onde r é o raio do cristal, D é a difusividade, Ω é o volume molar e δ é a espessura da camada sobre a qual há diferença de concentração de soluto na solução (C_b) e na vizinhança da superfície do cristal (C_i).

A relação entre a concentração de soluto e o tamanho do cristal é estabelecida pela equação de Gibbs-Thomson:

$$C_e(r) \cong C_\infty \left(\frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_G T r} \right), \quad (2.11)$$

onde γ é a tensão interfacial, R_G é a constante universal dos gases, T é a temperatura, e C_∞ é uma constante. Por fim, a relação entre a taxa de crescimento (G) e a razão de sobressaturação (S) pode ser expressa como uma equação de lei de potência:

$$G = \frac{dr}{dt} = k_G S^g, \quad (2.12)$$

onde k_G é a constante da taxa de crescimento e g determina o crescimento. Além disso, a relação estabelece que a solubilidade de partículas aumenta com a diminuição do tamanho da partícula.

As equações apresentadas fornecem várias informações úteis sobre a precipitação de nanopartículas. Para isso, o processo de nucleação deve ser relativamente rápido, enquanto o processo de crescimento continua a ser relativamente lento. A formação de partículas com uma pequena distribuição de tamanhos exige ainda que os núcleos de todas as espécies sejam formados simultaneamente e sem nucleação posterior de partículas menores.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais quanto à síntese, processamento e caracterizações de amostras de $Zn_{1-x}A_xO$ ($A = Mn; Co$).

3.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO

As amostras de $Zn_{1-x}A_xO$, foram sintetizadas, na forma de nanopós, a partir do método de precipitação química (ou coprecipitação) via solução aquosa, que têm se mostrado muito eficaz e viável, quando comparado a outros métodos, como deposição (MILENOVA *et al.*, 2015), reação de combustão (JR; PESSONI, 2015; SHANKAR D. BIRAJDAR, V.R. BHAGWAT, A.B. SHINDE, 2016; SILAMBARASAN; SARAVANAN; SOGA, 2015), hidrotérmico assistido por micro-ondas (HADŽIĆ *et al.*, 2012; KWONG; YUNG, 2015), solvotérmico (MENG *et al.*, 2015; YIN *et al.*, 2015) e sol-gel (ABAIRA *et al.*, 2015; CICILIATI *et al.*, 2015; EL GHOUL; KRAINI; EL MIR, 2015; OMRI *et al.*, 2015).

Entre as características do método de precipitação química, pode-se citar que é processo relativamente simples, eficiente e reprodutível, aplicável em larga escala, com custo relativamente baixo, ambientalmente vantajoso e permite controle direto sobre parâmetros de síntese, possibilitando maior controle sobre composição, forma e tamanho dos NCs (GOSWAMI; SHARMA, 2010; JANET *et al.*, 2010; RANA *et al.*, 2010; WAHAB; KIM; SHIN, 2009; YILDIRIM; DURUCAN, 2016).

3.1.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos empregados foram utilizados sem qualquer purificação adicional e preparados em água ultrapura: Nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), adquirido de Diâmica Química Contemporânea; Hidróxido de sódio (NaOH), adquirido de Sigma-Aldrich; Cloreto de manganês tetrahidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), adquirido de Vetec Química Fina; Cloreto de cobalto hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), adquirido de Cinética Química.

3.1.2 SÍNTESE E PROCESSAMENTO

O método de precipitação química foi utilizado no mestrado para a obtenção de amostras de ZnO, em diferentes temperaturas de síntese (0°C, 25°C e 100°C) e de tratamento térmico (250°C, 500°C e 750°C), com o objetivo de estudar suas propriedades físicas, com maior enfoque nos estudos das propriedades luminescentes, como o comportamento das

emissões radiativas em função das temperaturas de síntese e de tratamento térmico (BATISTA, 2015). O estudo comprovou a formação de NCs de ZnO, conforme mostram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 3.1), que apresentaram, de acordo com a ampliação, valores de distância interplanar característicos. NCs de ZnO sintetizados por precipitação química apresentam diferentes tipos de defeitos estruturais, como vacâncias e intersticiais. Esses defeitos introduzem diferentes níveis de energia no interior do *gap* do semicondutor, possibilitando luminescência em diferentes regiões do espectro visível.

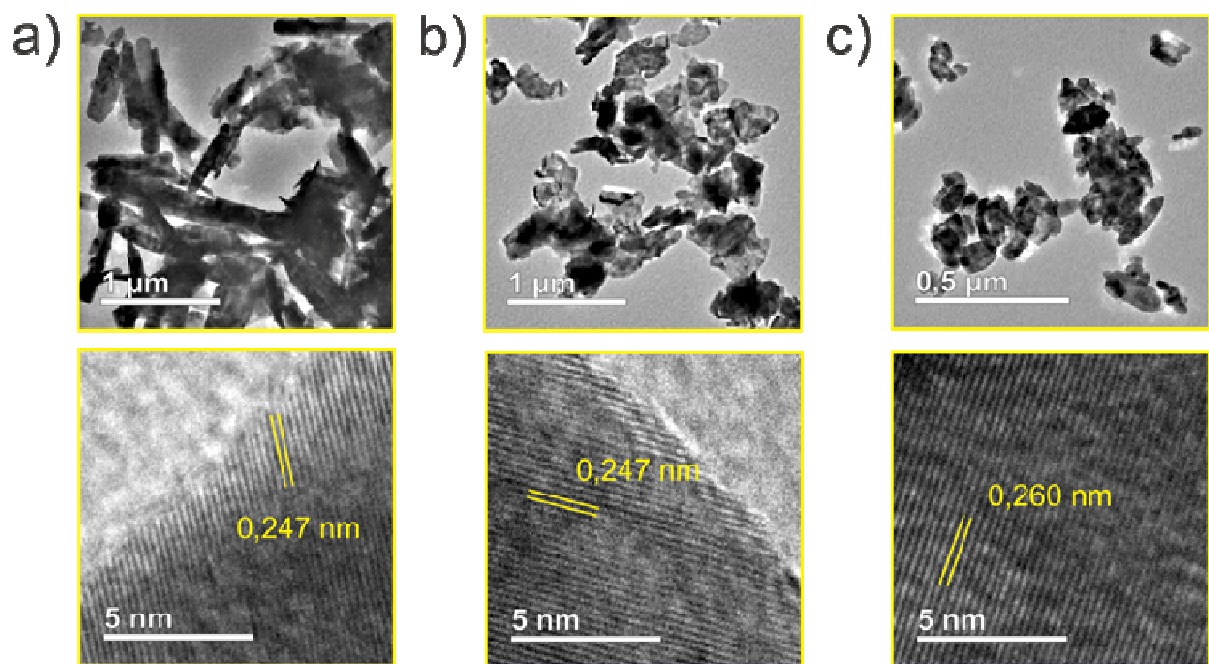


Figura 3.1: Imagens de MET dos NCs de ZnO sintetizados a (a) 0°C, (b) 25°C e (c) 100°C, sem qualquer tratamento térmico adicional.

A luminescência pode ser controlada tanto pela temperatura de síntese como de tratamento térmico, como mostram os espectros da Figura 3.2, obtidos no mestrado. Para cada espectro foi realizado um ajuste por curvas gaussianas, atribuídas a emissão excitônica e a emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, representadas no diagrama de energia proposto na Figura 3.3. A faixa contínua logo abaixo da banda de condução representa defeitos rasos de superfície (SDL), devido à interface entre ZnO e $\text{Zn}(\text{OH})_2$. A seta dupla representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A seta ascendente representa a excitação dos NCs e as setas descendentes representam as emissões radiativas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão.

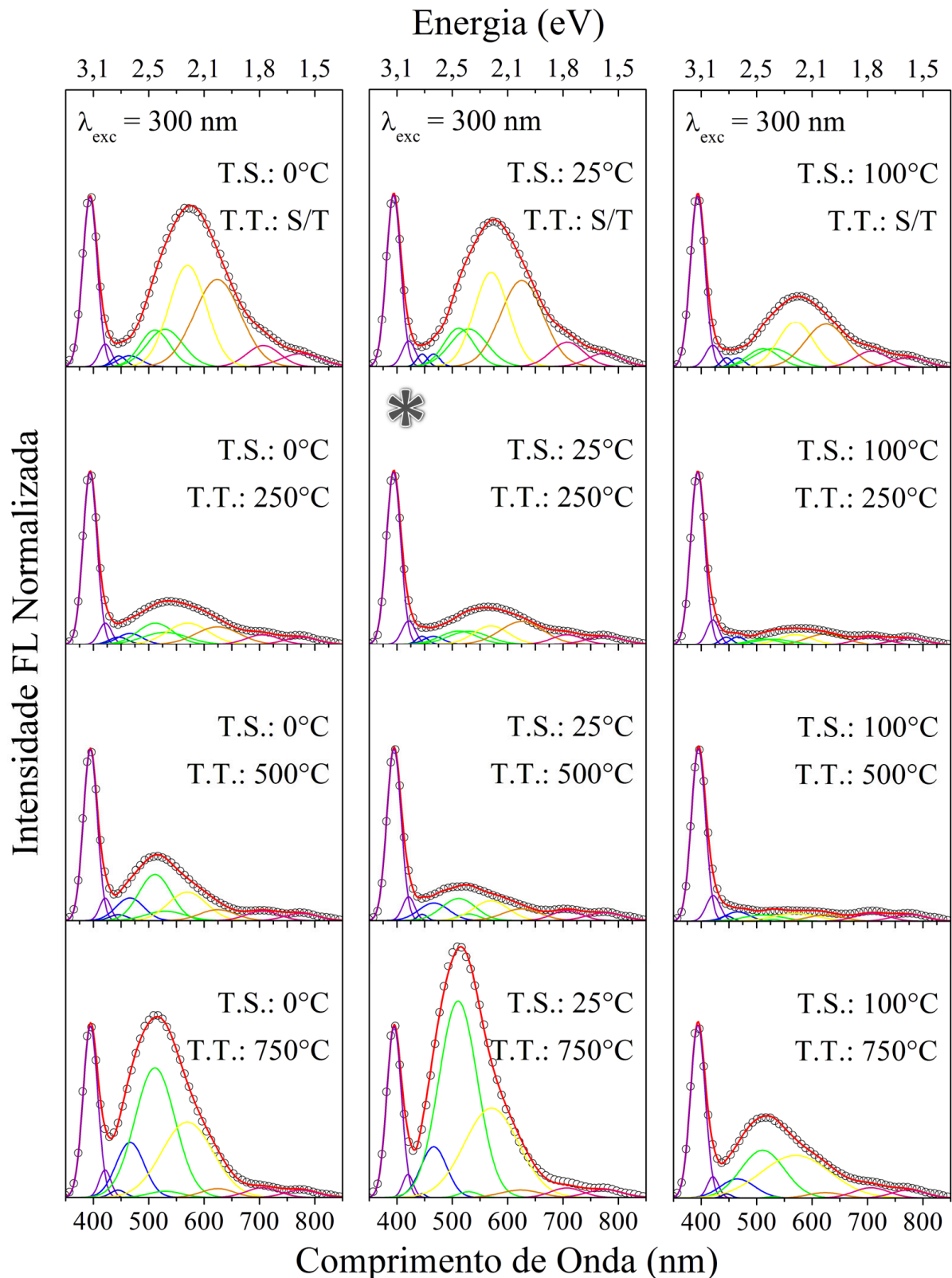


Figura 3.2: Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão.

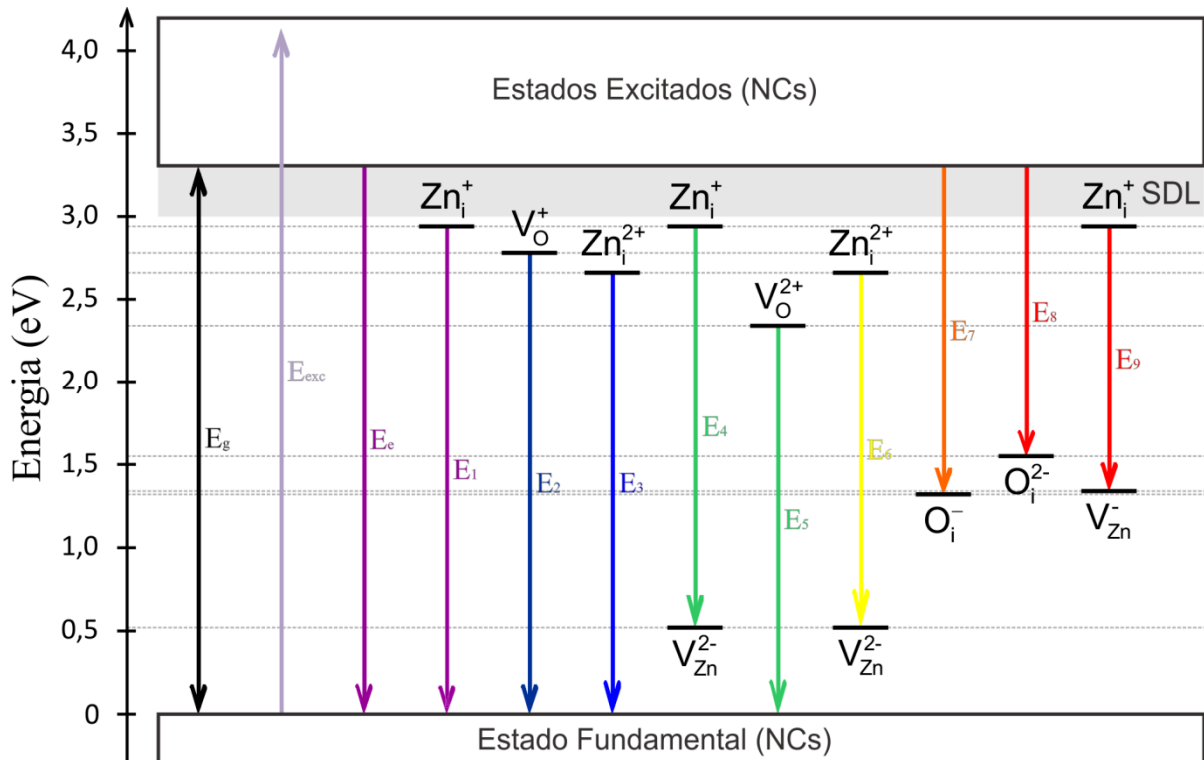


Figura 3.3: Diagrama de energia mostrando as emissões radiativas observadas nos espectros de FL da Figura 3.2.

Com a finalidade de investigar o efeito da concentração de dopantes MT nas propriedades de NCs de ZnO, optou-se por utilizar parâmetros de síntese e tratamento térmico apropriados para obter uma amostra que apresentasse menor intensidade relativa de luminescência na região espectral do visível, uma vez que os MT exibem transições características nessa região. As amostras promissoras são aquelas que foram sintetizadas a 25°C e 100°C, com tratamentos térmicos a 250°C e 500°C.

Dentre essas, optou-se pela amostra sintetizada a 25°C e tratada a 250°C, cujo espectro de FL está sinalizado por * na Figura 3.2, pois apresenta propriedades ópticas semelhantes às demais, com processos de síntese e tratamento térmico relativamente mais simples. Porém, as amostras sintetizadas apresentavam uma fração de $Zn(OH)_2$, que favorece transições não radiativas, suprimindo a emissão excitônica dos NCs de ZnO. As análises térmicas indicaram que esse composto apresentava temperatura de decomposição entre 270°C e 300°C. Portanto, optou-se, no doutorado, por realizar tratamento térmico nas amostras a 300°C, em atmosfera ambiente.

O método utilizado para sintetizar amostras de $Zn_{1-x}A_xO$ a temperatura ambiente, com concentração de dopante variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), está esquematizado na Figura 3.4. Na síntese de cada amostra, utilizou-se 100 mL de solução de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1M), certa

quantidade de solução de cloreto metálico (2,5M) (a depender da concentração de dopante desejada com relação à massa de Zn) e uma solução de 100 mL de NaOH (2M), que reagiram sob ultrasonicação. As amostras foram purificadas várias vezes com água ultrapura (visando retirar possíveis impurezas formadas no processo de síntese), separadas por centrifugação, submetidas a tratamento térmico (em atmosfera ambiente a 300°C por 1 hora) e pulverizadas (com almofariz e pistilo de ágata). Obteve-se rendimento de material sintetizado em torno de 76% e 84%, para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$, respectivamente.

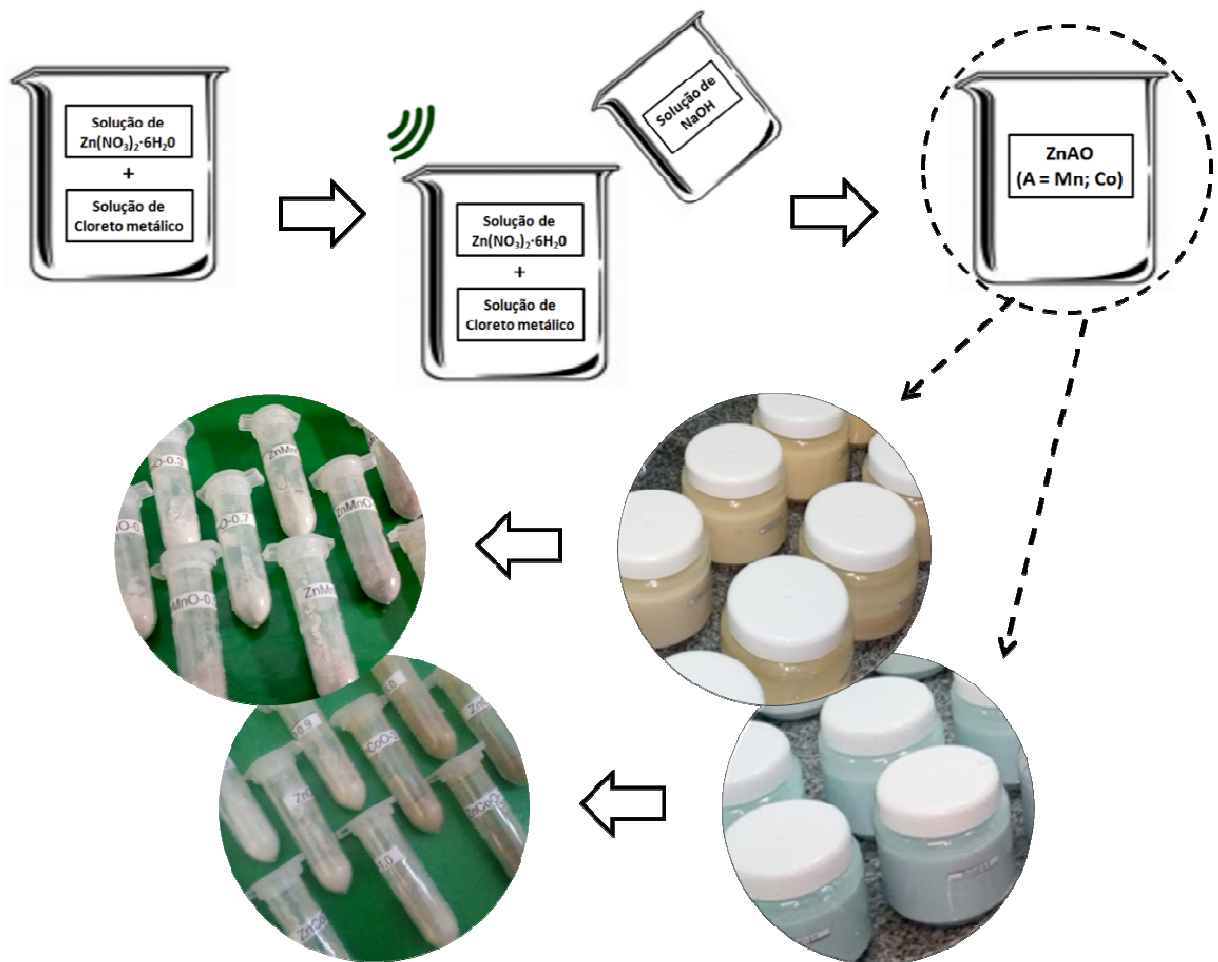


Figura 3.4: (a) Esquema representativo do processo de síntese pelo método de precipitação química via solução aquosa.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras de NCs de $Zn_{1-x}A_xO$ ($A = Mn; Co$), na forma de pó, foram investigadas a partir de caracterizações vibracionais, estruturais, ópticas e magnéticas. Espectros de absorção óptica (AO) foram obtidos em um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3600 equipado com esfera integradora ISR-3100, no modo reflectância difusa, operando de 190 nm a 1000 nm e resolução de 1 nm. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Novos

Materiais Isolantes e Semicondutores do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Difratoogramas de raios-X (DRX) foram obtidos em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu operando em 20 kV e 2 mA, com radiação monocromática Cu-K $_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), no modo contínuo, com incremento de $0,02^\circ$ no intervalo de 10° a 80° , em porta amostras de alumínio. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman HORIBA Scientific, com linha de excitação em $\lambda = 532 \text{ nm}$ e grade de 1800 gr/mm . Espectros de fluorescência (FL) foram obtidos em um espectrômetro Raman HORIBA Scientific, com linha de excitação em $\lambda = 325 \text{ nm}$ e grade de 1800 gr/mm . As medidas de espectroscopia Raman e de fluorescência foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, sob supervisão do técnico Guilherme de Lima Fernandes. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram obtidos em um espectrômetro Bruker-EMX, operando na banda-X (frequência de microondas em torno de $9,4 \text{ GHz}$), utilizando tubos de quartzo. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB), sob supervisão do Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza.

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X é fundamentada nos fenômenos de difração e interferência de ondas eletromagnéticas. A difração ocorre com ondas quando elas encontram um obstáculo ou abertura de dimensões na ordem de grandeza do seu comprimento de onda. A interferência entre duas ondas difratadas pode ser construtiva ou destrutiva a depender da diferença de comprimentos de onda entre elas (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003).

Max Von Laue realizou experimentos de difração de Raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Os espectros eram registrados em películas fotográficas, formando padrões compostos por manchas elípticas regularmente dispostas. Willian L. Bragg concluiu que os padrões poderiam ser interpretados como resultado de reflexões de raios-X nos diferentes planos atômicos do cristal (BORGES, 1980).

Para que ocorram máximos de difração a partir de reflexões de raios-X pelos planos atômicos é necessário que algumas condições sejam satisfeitas. A Figura 3.5 mostra uma dada família de planos, (hkl), caracterizada por uma distância interplanar (d_{hkl}) com uma orientação, relativa ao feixe de raios-X, expressa pelo ângulo θ .

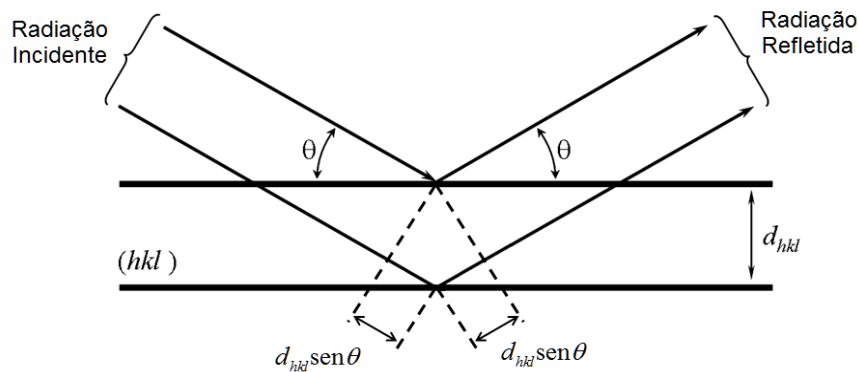


Figura 3.5: Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d_{hkl} (BORGES, 1980).

Parte da radiação incidente é refletida no primeiro plano e outra parte será refletida nos planos mais internos. Para que ocorra interferência construtiva entre as radiações refletidas por diferentes planos é necessário que a diferença dos percursos do raio incidente e do raio refletido seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) da radiação incidente. Portanto, pode-se escrever:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

A equação (3.1) é a expressão formal da lei de Bragg. Um ângulo θ que satisfaz essa condição é chamado de ângulo de Bragg. O número inteiro (n) representa a ordem de difração, que significa a diferença de percurso medida em comprimentos de onda. Na caracterização de substâncias cristalinas inorgânicas, a radiação mais utilizada é a linha $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) (BORGES, 1980).

A difração de feixes monocromáticos de raios-X em um cristal é descontínua, ou seja, ocorre para valores de θ específicos, dependendo da distância interplanar e do comprimento de onda da radiação utilizada. Portanto, é de se esperar que um difratograma tivesse o caráter da Figura 3.6 (a). Porém, observa-se, experimentalmente, que para valores ligeiramente diferentes dos ângulos de Bragg ainda ocorre difração, como ilustrado na Figura 3.6 (b).

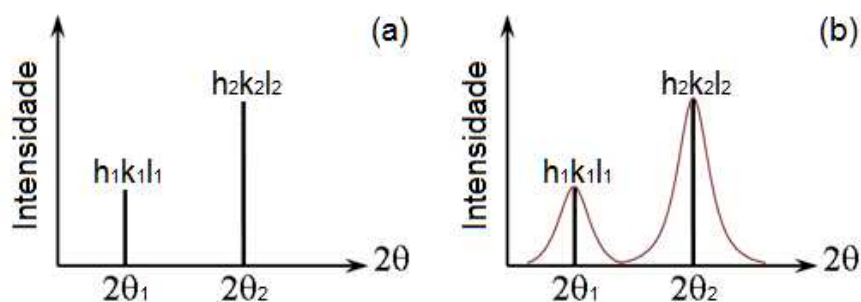


Figura 3.6: Esquema ilustrativo de picos de difração de raios-X por um cristal (a) ideal e (b) real (BORGES, 1980).

A largura a meia altura (β) da curva mostrada na Figura 3.6 (b) pode ser escrita como função de outras grandezas, a partir da equação:

$$\beta = \frac{k\lambda}{\tau \cos 2\theta}, \quad (3.2)$$

onde k é um fator relacionado à forma do cristal, λ é o comprimento de onda da radiação refletida pelos planos cristalinos, τ é o tamanho do cristal e 2θ é o ângulo que satisfaz a condição de Bragg. A equação (3.2) é conhecida no meio científico por fórmula de Scherrer (CULLITY, 1956).

A técnica consiste em incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra, mono ou policristalina, de forma que seja satisfeita a condição de Bragg, registrando todas as difrações estruturalmente possíveis, desde que suficientemente intensas. Pela análise de difratogramas é possível determinar diversas características dos NCs que formam as amostras, tais como estrutura cristalina, parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio dos cristalitos, dentre outras (BORGES, 1980).

A identificação da estrutura cristalina é realizada pela comparação dos difratogramas obtidos com os dados de fichas padrão JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) (“JCPDS”, 1970), permitindo verificar se outros compostos são formados durante a síntese. Parâmetros de rede (a e c), volume da célula unitária (V) e indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2) são obtidos diretamente do resultado do refinamento dos dados pelo método Rietveld.

O refinamento refere-se ao processo de ajuste de parâmetros (linha de base, fator de escala, perfil dos picos de difração, célula unitária e coordenadas atômicas fracionárias) pelo método dos mínimos quadrados, utilizados para gerar um difratograma calculado que se aproxime o máximo do experimental, considerando a sobreposição dos picos de todas as fases presentes. Neste trabalho, os refinamentos foram realizados com a utilização do programa GSAS, com a interface EXPGUI (DREELE, 2004; RIETVELD, 1969; SAKATA; COOPER, 1979; TOBY, 2001).

Para avaliar a qualidade do refinamento realizado, deve-se analisar graficamente se o difratograma calculado coincide com o difratograma observado e obter indicadores de concordância com valores razoáveis, sendo próximo de 1 para χ^2 e até 10% para R_w , R_p e R_{Bragg} . As descrições dos indicadores de concordância são apresentadas no Quadro 3.1 (MCCUSKER *et al.*, 1999; TOBY, 2006).

Quadro 3.1: Descrição dos indicadores de concordância R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2 .

R_w	Fator de perfil ponderado: Média ponderada da diferença percentual entre a intensidade calculada e a observada ponto a ponto, relacionado à convergência.
R_p	Fator de perfil: Diferença percentual relativa entre a intensidade calculada e a observada ponto a ponto.
R_{Bragg}	Fator de Bragg: Diferença percentual relativa entre a intensidade integrada calculada e a observada, relacionado à qualidade do modelo estrutural refinado.
χ^2	Fator de Convergência: Razão entre o fator de perfil ponderado e o esperado.

O tamanho médio (τ) dos cristalitos é determinado a partir do método de Williamson-Hall (W-H), que consiste em ajustar uma equação de reta no gráfico $(\beta \cos \theta / \lambda) \times (4 \sin \theta / \lambda)$, plotado a partir dos dados de largura a meia altura (β) dos picos de difração em função do ângulo de Bragg (2θ), obtidos a partir dos refinamentos realizados. Comparando a equação de reta com a equação de W-H, dada por:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{\tau} + \varepsilon \cdot \frac{4 \sin \theta}{\lambda}, \quad (3.3)$$

o tamanho médio é obtido a partir do coeficiente linear, considerando $k = 0,89$ (cristalitos com forma esférica).

3.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica experimental não destrutiva, aplicada com sucesso na investigação de materiais semicondutores (CARDONA; MERLIN, 2007). Essa técnica é baseada no espalhamento inelástico de radiação monocromática que incide na amostra investigada, interagindo com seus modos normais de vibração. Sabe-se que quando um fóton é espalhado com energia maior ou menor que a do fóton incidente, a diferença de energia entre os fótons espalhados e os fótons incidentes fornece a energia dos modos normais de vibração do material (RAMAN, 1928).

Esse espalhamento possui duas componentes: Stokes e Anti-Stokes. No primeiro caso, o fóton espalhado possui frequência menor do que a frequência do fóton incidente, ocorrendo emissão de fônons ópticos no sistema. No segundo, a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente, ocorrendo absorção de fônons no sistema. Quando ocorre a emissão ou absorção de apenas um fônon tem-se o espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, é possível ocorrer a emissão ou absorção de dois fônons, sendo chamado de espalhamento de segunda ordem. A Figura 3.7 representa o mecanismo das componentes Stokes e Anti-Stokes para espalhamentos Raman de primeira ordem.

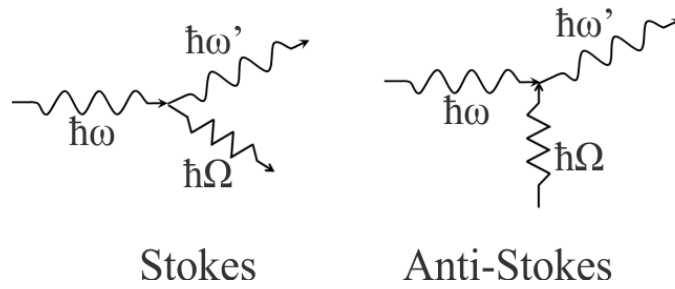


Figura 3.7: Espalhamento Raman de um fóton com emissão ou absorção de um fônon (KITTEL, 2006).

No espalhamento Stokes a interação do fóton incidente, que possui energia $\hbar\omega$, com o sistema resulta na emissão de um fônon óptico com energia $\hbar\Omega$, assim o fóton espalhado possui energia $\hbar\omega' = \hbar(\omega - \Omega)$. Enquanto que no Anti-Stokes ocorre absorção de um fônon óptico do sistema, onde a energia do fóton espalhado é dada por $\hbar\omega' = \hbar(\omega + \Omega)$. Pode-se observar claramente as duas componentes do espalhamento Raman no exemplo da Figura 3.8.

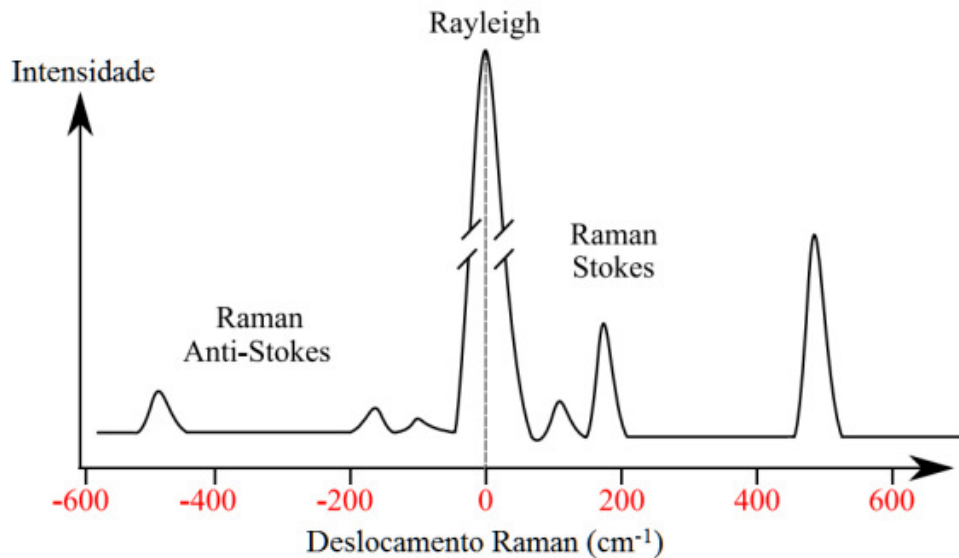


Figura 3.8: Espectro Raman mostrando as contribuições Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes. O valor da intensidade é proporcional ao número de fótons detectados de determinada frequência. O deslocamento Raman é a diferença de número de onda entre a luz espalhada inelasticamente e a radiação monocromática incidente. O espalhamento Rayleigh (com cerca 99,9% da intensidade) é o processo dominante (SCHUMM, 2008).

A intensidade da componente Stokes é cerca de duas ordens de grandeza maior que a intensidade da componente Anti-Stokes. Segundo a lei de distribuição de energias de Maxwell-Boltzman, isso se deve ao fato que 99% das moléculas se encontram no estado vibracional de menor energia e, portanto, a probabilidade de transferência de energia que conduz ao espalhamento Raman Stokes é muito mais elevada que a do espalhamento Raman Anti-Stokes. Devido a tal diferença, trabalha-se, geralmente, medindo apenas o efeito Stokes.

Espectros Raman são sensíveis à qualidade cristalina, defeitos estruturais e desordem em nanocristais de ZnO. Tais características dependem dos parâmetros de síntese (WAHAB *et al.*, 2007). Portanto, essa técnica pode ser utilizada para identificar estrutura cristalina de determinada amostra pela observação dos modos vibracionais característicos (COTTON, 1989), para avaliar o grau de desordem (LIMA *et al.*, 2008) e identificar a existência de defeitos (SCEPANOVIC *et al.*, 2006) na estrutura cristalina dos NCs.

3.2.3 ABSORÇÃO ÓPTICA

A espectroscopia de absorção óptica (AO) consiste em incidir um feixe de radiação monocromática sobre uma amostra, registrando o decréscimo de intensidade dos fótons refletidos, ou seja, a absorbância. Os espectros são obtidos pela utilização de acessórios apropriados para cada região espectral de interesse, para que se possa investigar adequadamente cada amostra.

A partir da análise de espectros de AO pode-se determinar o *gap* de energia dos NCs. Dessa forma, pode-se estudar o comportamento das propriedades ópticas dos materiais em função de diferentes parâmetros, como tamanho, forma e concentração de dopante. Além disso, permite identificar se o material apresenta propriedade de confinamento quântico, (GOSWAMI; SHARMA, 2010; VISWANATHA; SANTRA; SARMA, 2009), possibilitando acompanhar a cinética de crescimento dos NCs (BRUS, 1984). O valor do *gap* de energia dos nanocristais sintetizados é obtido utilizando-se o método proposto por Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966), esquematizado na Figura 3.9.

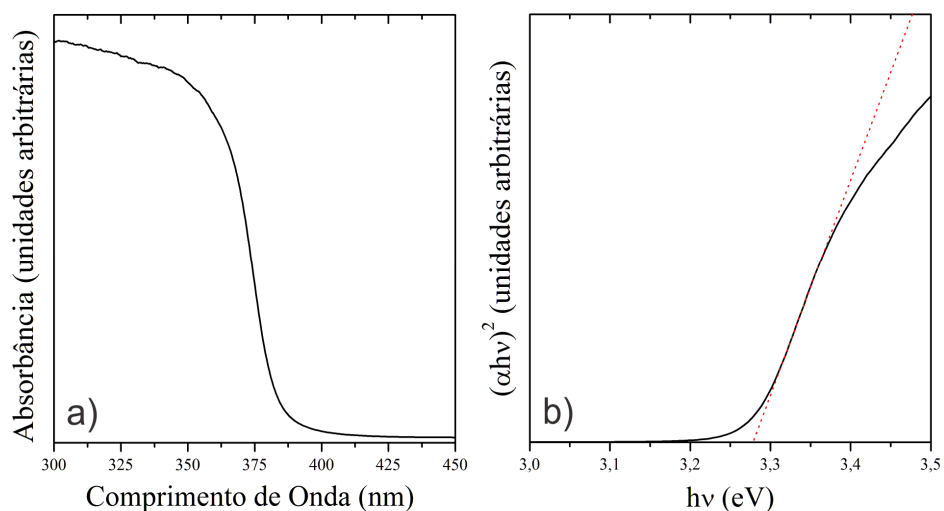


Figura 3.9: Determinação do *gap* de energia a partir do método Tauc para NCs de ZnO sintetizados neste trabalho, com temperatura de síntese em 0°C, sem tratamento térmico adicional. (a) Espectro de absorção. (b) Gráfico $(\alpha hv)^2 \times hv$. A equação de reta da linha tracejada é dada pela relação de Tauc.

Esse método consiste em plotar o gráfico $(\alpha hv)^2 \times hv$ (Figura 3.9 (b)), onde α é o coeficiente de absorção e hv é a energia dos fótons absorvidos, a partir do espectro de absorção (Figura 3.9 (a)), com a utilização das equações a seguir:

$$\alpha = \frac{2,303}{t} \cdot A \quad (3.4)$$

e

$$E = hv = \frac{1239,8}{\lambda}. \quad (3.5)$$

A equação (3.4) é uma consequência da Lei de Beer, onde A é a absorbância e t é a espessura da amostra. Na equação (3.5), h é a constante de Planck, v é a frequência da radiação e λ é o comprimento de onda da radiação.

A relação de Tauc é dada pela equação:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n, \quad (3.6)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade, E_g é o *gap* de energia e n é um índice que depende das características do material. No caso do ZnO, que possui *gap* direto, $n = 0,5$ (RUSDI *et al.*, 2011).

A determinação do *gap* de energia do material analisado consiste em ajustar uma reta na região linear do gráfico $(\alpha hv)^2 \times hv$ (Figura 3.9(b)) e extrapolar essa reta para que intercepte o eixo das abscissas, pois para $(\alpha hv)^2 = 0$ é possível isolar E_g na relação de Tauc (RUSDI *et al.*, 2011).

3.2.4 FLUORESCÊNCIA

A fluorescência (FL) é um caso particular da fotoluminescência, que consiste na criação do par elétron-buraco (éxciton) pela absorção de radiação em um cristal. A energia dos fótons absorvidos deve ser maior que o *gap* de energia do cristal, para que ocorra a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em seguida ocorre termalização, que é a relaxação dos elétrons para o fundo da banda de condução e do buraco para o topo da banda de valência, através da emissão de fônons (recombinação não-radiativa). Posteriormente, ocorre a recombinação dos elétrons e buracos por emissão espontânea de fótons (recombinação radiativa). Os fótons emitidos são detectados para realizar análise espectral. A Figura 3.10 ilustra o fenômeno descrito.

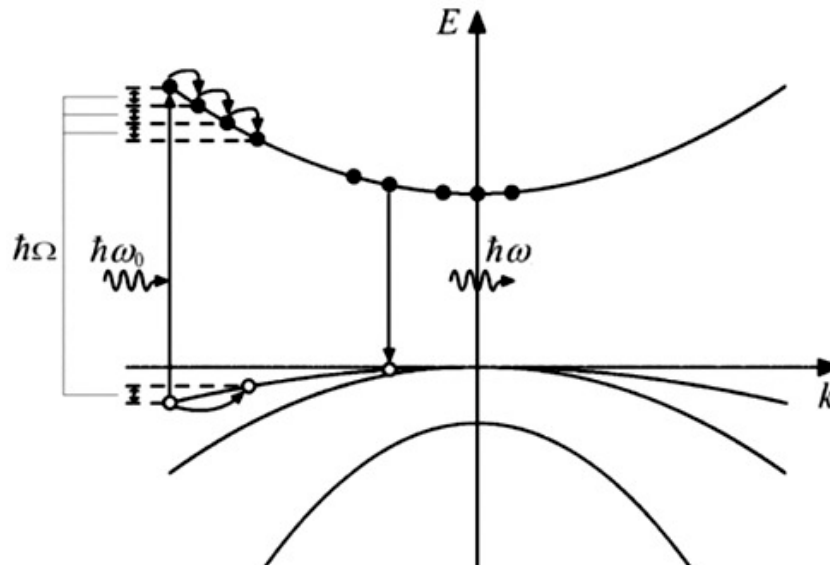


Figura 3.10: Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na fotoluminescência de semicondutores (ROGACH, 2008).

A recombinação radiativa pode ocorrer diretamente entre portadores (elétrons e buracos) ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou em níveis energéticos no interior do *gap* do material, devido a impurezas e/ou defeitos. Tais níveis podem ser doadores (E_d), ionizados positivamente, ou aceitadores (E_a), ionizados negativamente (YU; CARDONA, 2010). A Figura 3.11 ilustra as vias de recombinação radiativa.

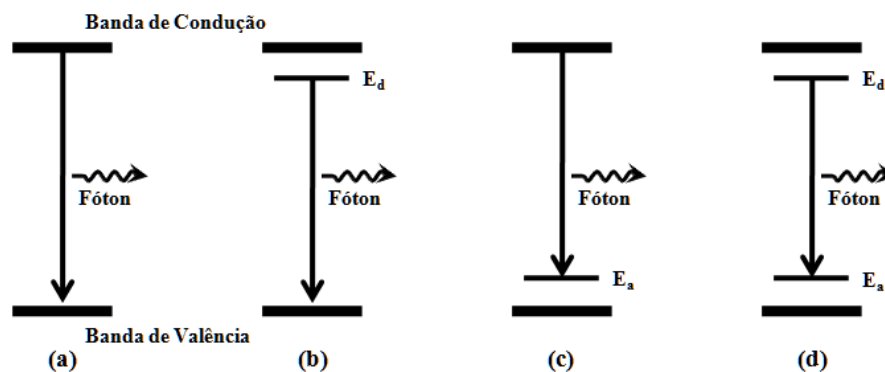


Figura 3.11: (a-d) Processos de recombinação radiativa de portadores. (a) Recombinação banda a banda; (b) Recombinação através de um nível doador; (c) Recombinação através de um nível aceitador; (d) Recombinação entre um nível doador e um nível aceitador (FILHO, 1993; TRIBOULET; SIFFERT, 2010).

A partir da análise de espectros de fluorescência é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais, observando-se a evolução da(s) banda(s) de emissão, quanto à posição, forma e largura de banda. Além disso, é possível investigar a influência tanto de defeitos estruturais como da incorporação de dopantes MT nas propriedades dos nanocristais (FENG *et al.*, 2010; SILAMBARASAN; SARAVANAN; SOGA, 2015).

3.2.5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica baseada na absorção ressonante de radiação eletromagnética, geralmente na faixa de microondas, por uma amostra paramagnética submetida a um campo magnético. Um material paramagnético, na ausência de um campo magnético externo, apresenta elétrons desemparelhados com *spins* (\vec{S}) alinhados aleatoriamente. Com a aplicação de um campo magnético estático (\vec{B}_0) sobre esse material, os *spins* orientam-se em uma direção preferencial, descrevendo um movimento de precessão no sentido horário ou anti-horário em torno da direção do campo aplicado. Nesse caso, a energia do sistema será dada por:

$$E = -g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{B}_0 = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B_0, \quad (3.7)$$

onde g_e é uma constante (fator-g) e β é o magnéton de Bohr para o elétron. Dessa forma, existem duas populações de *spins*, com uma diferença de energia dada por:

$$\Delta E = g_e \beta B_0. \quad (3.8)$$

Quando esse material paramagnético, na presença de um campo magnético estático (\vec{B}_0), é submetido a uma radiação de frequência ν e campo magnético oscilante \vec{B}_1 , perpendicular a \vec{B}_0 , os elétrons podem ter seus estados de *spin* desdobrados em dois, conforme mostra a Figura 3.12. Esse fenômeno é chamado de efeito Zeeman e ocorre quando o fator de energia $h\nu$ satisfaz a condição de ressonância, para qual ocorre absorção de energia, dada por:

$$\Delta E = g_e \beta B_0 = h\nu. \quad (3.9)$$

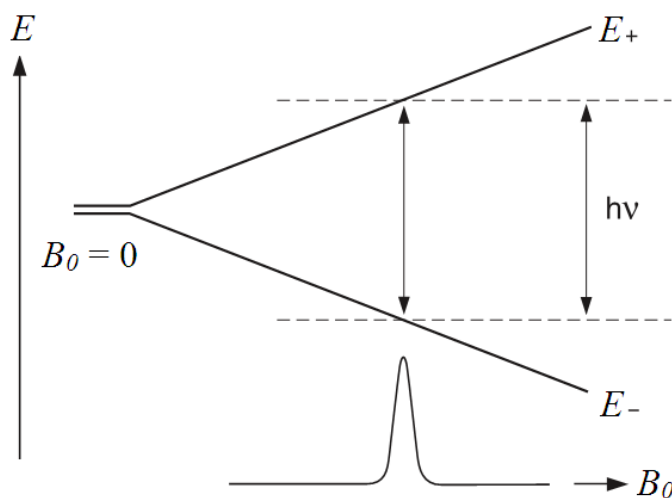


Figura 3.12: Divisão do estado de energia do *spin* eletrônico na presença de um campo magnético \vec{B}_0 , em condição de ressonância (GERSON; HUBER, 2003).

O campo magnético devido ao *spin* nuclear (I) também pode contribuir para as transições Zeeman entre os estados de energia do *spin* eletrônico (S). Esse fenômeno pode ser observado nos espectros de RPE e é chamado de interação hiperfina. Dessa forma, as interações decorrentes do *spin* eletrônico com o *spin* nuclear geram desdobramentos hiperfinos, em que cada subnível eletrônico é desdobrado em $2I + 1$ subníveis nucleares. A Figura 3.13 exemplifica os desdobramentos das linhas de absorção ressonante para $S = \frac{1}{2} - I = \frac{1}{2}$ e $S = \frac{1}{2} - I = 1$.

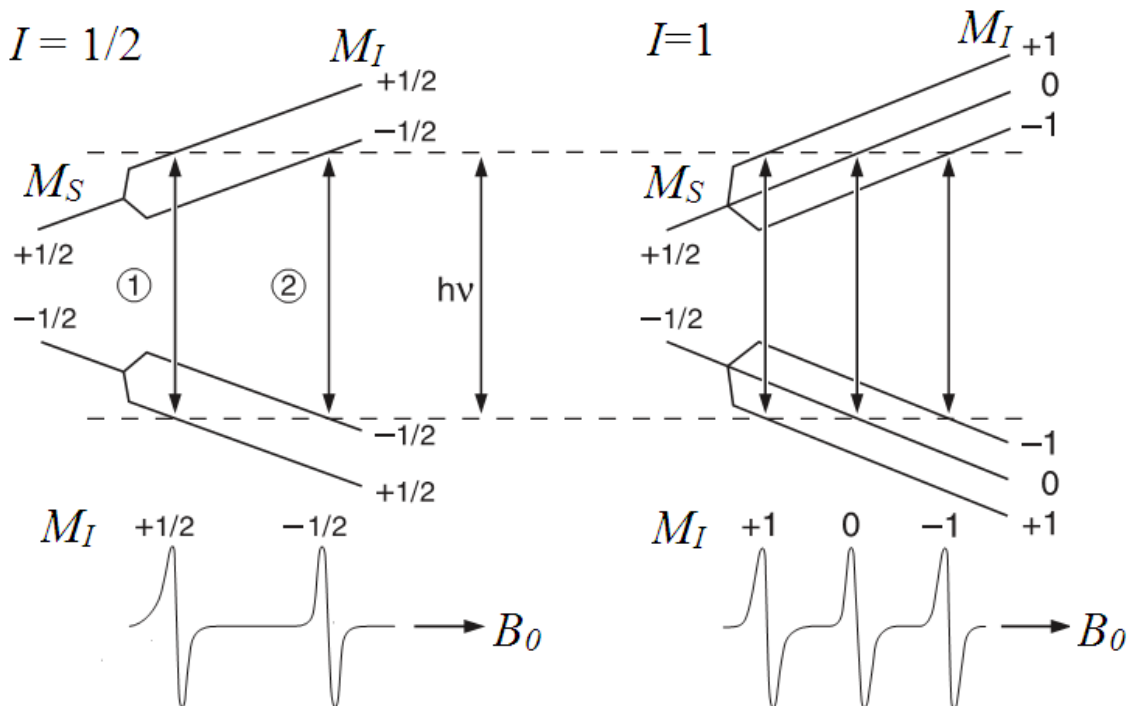


Figura 3.13: Desdobramentos finos e hiperfinos de níveis eletrônicos para $I = \frac{1}{2}$ (esquerda) e $I = 1$ (direita). Abaixo de cada esquema são apresentadas as condições de ressonância na RPE (GERSON; HUBER, 2003).

Dessa forma, a espectroscopia de RPE mede, basicamente, a energia necessária para que um elétron desemparelhado volte para o estado inicial. A principal vantagem dessa técnica é proporcionar conhecimentos sobre a natureza do centro paramagnético (BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009). Essa técnica permite estudar diversas propriedades dos materiais, como estrutura cristalina, estrutura eletrônica, estado de oxidação e transição de fase, identificação de defeitos paramagnéticos (XIA *et al.*, 2011) e distinção de impurezas (ou dopantes) localizadas no interior ou na superfície de uma nanopartícula (NAG; SARMA, 2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações das amostras de $Zn_{1-x}A_xO$ ($A = Mn; Co$), com a concentração de dopante variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). Esses resultados estão organizados em diferentes subseções, que apresentam os diversos estudos realizados.

4.1 ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS EM NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS

A Figura 4.1 apresenta os espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$, normalizados com relação ao modo vibracional E_{2H} , principal modo do ZnO. Os modos vibracionais em torno de 383 cm^{-1} (A_{1TO}), 408 cm^{-1} (E_{1TO}), 438 cm^{-1} (E_{2H}), 575 cm^{-1} (A_{1LO}) e 581 cm^{-1} (E_{1LO}), observados nos espectros Raman, são característicos de ZnO puro com estrutura wurtzita (CALLEJA; CARDONA, 1977; DAMEN; PORTO; TELL, 1966; LIMA *et al.*, 2008). Além disso, observam-se modos vibracionais adicionais, relacionados à processos multifônons (em torno de 332 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 540 cm^{-1} e 665 cm^{-1}) e à formação de $ZnMn_2O_4$ (em torno de 327 cm^{-1} e 680 cm^{-1}) (HADŽIĆ; ROMČEVIĆ, 2014; LI *et al.*, 2011; MORÁN-LÁZARO *et al.*, 2017; SAMANTA *et al.*, 2007; ZHONG *et al.*, 2017).

O comportamento dos espectros Raman sugere que o aumento da concentração de dopante favorece a dopagem substitucional (de íons Mn^{2+} em sítios de Zn^{2+} na estrutura do ZnO), devido ao aumento da desordem estrutural, evidente pelo alargamento e assimetria do modo vibracional em torno de 383 cm^{-1} (GAO *et al.*, 2016; GOMES, 2004; LIMA *et al.*, 2008). Observa-se, para as amostras com $x \geq 0,9\%$, a formação de fase secundária, evidente pelo aumento das intensidades relativas dos modos vibracionais do $ZnMn_2O_4$. Para as amostras com $x \geq 3,0\%$, a formação da fase secundária prevalece sobre a dopagem substitucional, evidente pelo aumento considerável das intensidades relativas dos seus modos vibracionais.

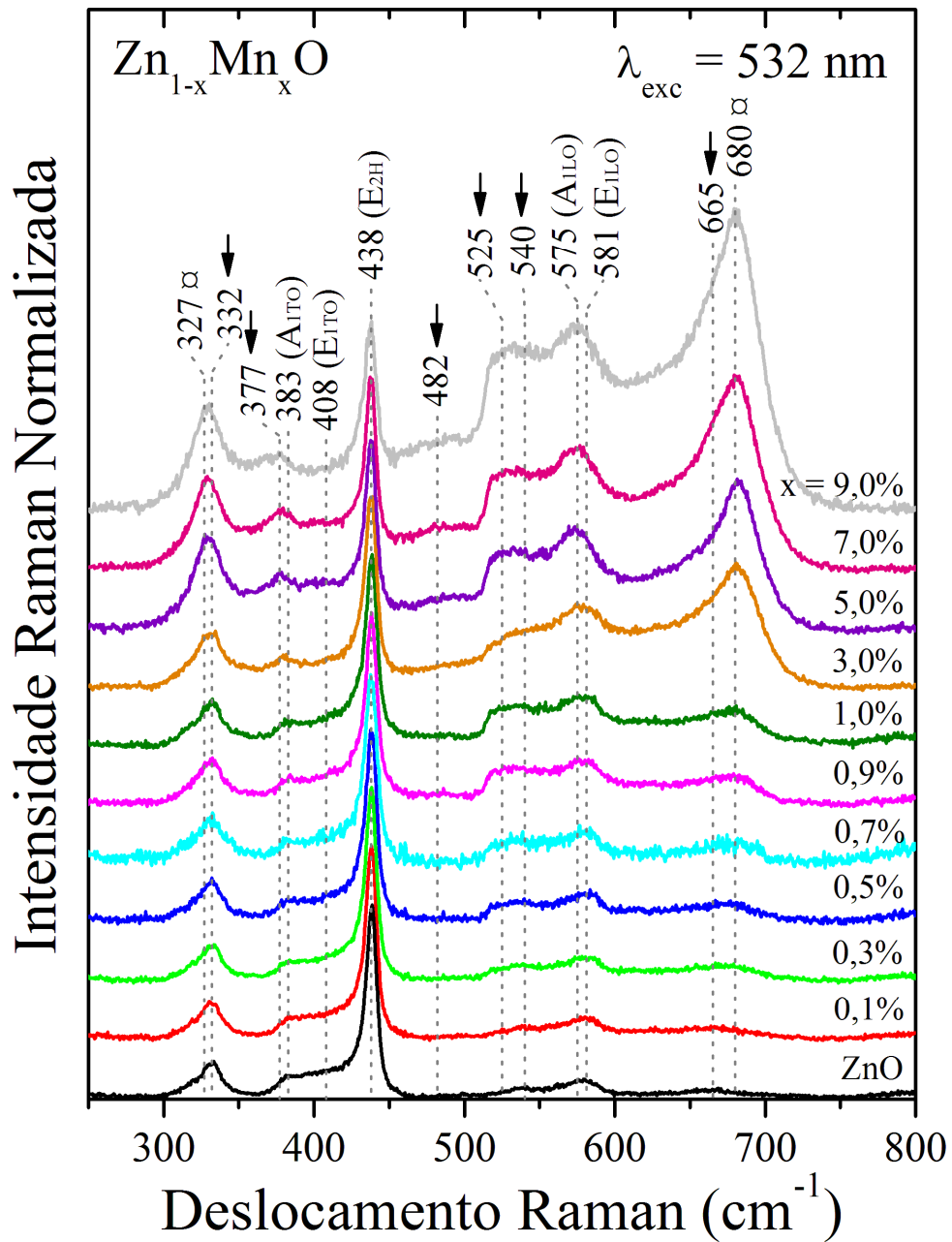


Figura 4.1: Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação ao modo vibracional E_{2H} . As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais característicos do ZnO com estrutura wurtzita (A_{1TO} , E_{1TO} , E_{2H} , A_{1LO} e E_{1LO}), multifônons (indicados por \downarrow) e devido à formação de ZnMn_2O_4 (indicados por α).

A Figura 4.2 mostra os difratogramas de DRX a temperatura ambiente das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Observa-se, na Figura 4.2(a), para todas as amostras os picos de difração característicos de ZnO com estrutura hexagonal wurtzita (JCPDS 36-1451) e picos, indicados por \bullet , que correspondem a alumínio (Al) com estrutura cúbica (JCPDS 04-0787), devido ao porta-amostra. Além disso, observa-se que, à medida que a concentração de Mn aumenta, ocorre um deslocamento dos picos do ZnO para menores ângulos de Bragg (Figura 4.2(b)),

enquanto que os picos do Al não sofrem qualquer deslocamento. Esse comportamento confirma a incorporação de íons Mn^{2+} na rede cristalina dos NCs de ZnO, de acordo com a lei de Bragg. A presença de picos adicionais de difração, indicados por \otimes , para concentrações $x \geq 3,0\%$ indica a formação de fase secundária e correspondem à $ZnMn_2O_4$ com estrutura tetragonal (JCPDS 24-1133). A formação dessa nova fase é favorecida sobre a dopagem, devido à saturação de íons Mn^{2+} na estrutura cristalina do ZnO, e aparentemente contradiz a análise realizada dos espectros Raman (Figura 4.1), que indicaram sua formação para $x \geq 0,9\%$. Isso se justifica pelo fato da difração de raios-X ser ineficaz na identificação de pequenas frações de material.

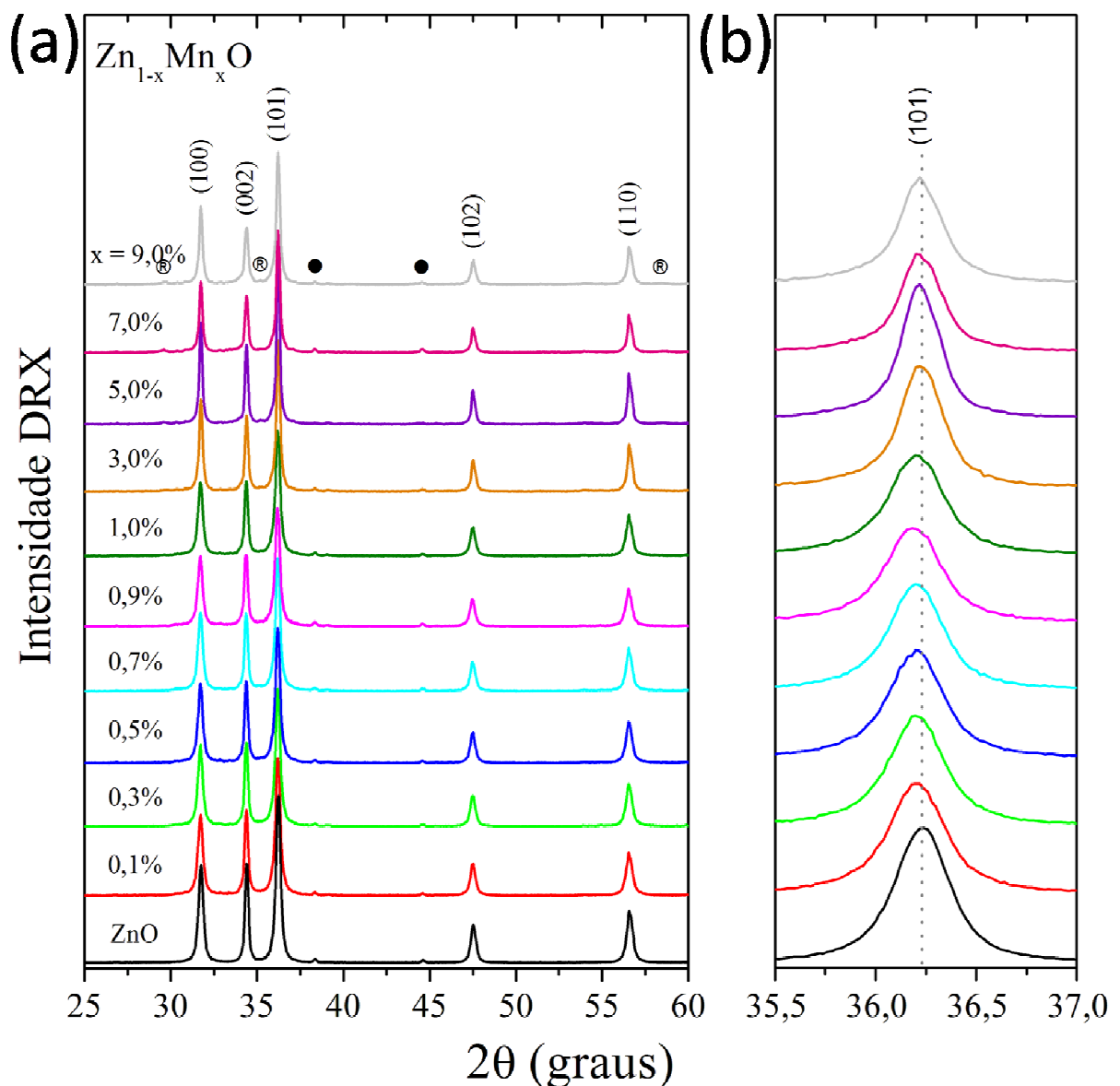


Figura 4.2: (a) Difratoformas de DRX das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). (b) Ampliação do principal pico de difração do ZnO.

Com a finalidade de investigar a incorporação de íons Mn^{2+} e as mudanças na estrutura cristalina do ZnO , foram realizados refinamentos Rietveld nos dados de DRX das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), apresentados na Figura 4.3. A partir dos refinamentos, foram obtidos os valores dos indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2), parâmetros de rede (a e c) e volume da célula unitária (V), apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

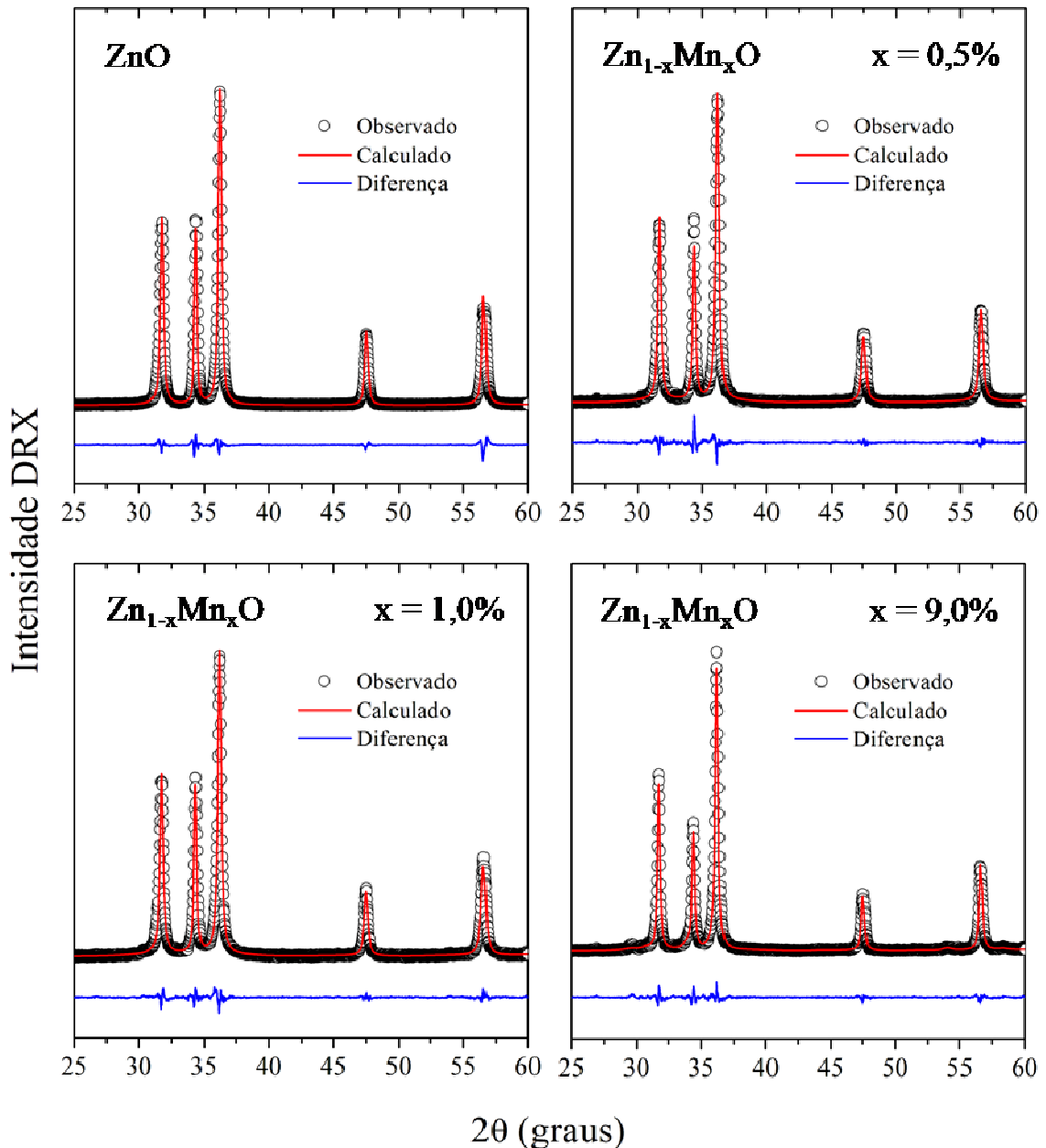


Figura 4.3: Refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), pelo método Rietveld, onde os dados experimentais são representados por \circ , os calculados por uma linha vermelha e a diferença por uma linha azul.

Tabela 4.1: Indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ pelo método Rietveld.

x (%)	R_w (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
0,0	7,39	5,15	2,13	2,24
0,5	9,39	6,63	6,55	1,57
1,0	9,17	6,52	4,30	1,44
9,0	10,45	7,43	10,24	1,62

Tabela 4.2: Parâmetros de rede (a e c) e volume da célula unitária (V), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ pelo método Rietveld.

x (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0,0	3,242	5,193	47,275
0,5	3,251	5,207	47,680
1,0	3,254	5,212	47,802
9,0	3,249	5,207	47,626

Os difratogramas calculados são consistentes com a formação de NCs de ZnO com estrutura hexagonal wurtzita, uma vez que os indicadores de concordância caracterizam uma boa correlação entre os perfis calculados e observados. Observa-se que o aumento da concentração de Mn, de 0,0% para 1,0%, causa um aumento nos parâmetros de rede (a) e (c), relacionados à ligação química basal (sítios tetraédricos) e ao longo do eixo-z (sítios octaédricos), respectivamente. Esse aumento indica que íons de Mn são incorporados nos dois sítios do ZnO.

Para a concentração igual a 9,0%, observa-se um decréscimo nesses parâmetros, devido à alta concentração de Mn favorecer a formação de NCs de $ZnMn_2O_4$, ao invés de incorporar somente na estrutura cristalina do ZnO. Esse decréscimo é mais evidente no parâmetro (a), indicando que, mesmo para altas concentrações, ocorre alguma incorporação nos sítios do ZnO, principalmente nos octaédricos (LORENZ *et al.*, 2014). O comportamento do volume da célula unitária é semelhante ao observado nos parâmetros de rede. O refinamento realizado para a amostra com concentração igual a 9,0% permitiu estimar a porcentagem de cada fase formada, sendo 80% de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e 20% de $ZnMn_2O_4$.

O tamanho médio (τ) dos cristalitos foi determinado a partir do método de Williamson-Hall (W-H), a partir dos dados de largura a meia altura (β) dos picos de difração em função do ângulo de Bragg (2θ), obtidos a partir dos refinamentos realizados. Os ajustes para as amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), com o respectivo tamanho médio, são apresentados na Figura 4.4.

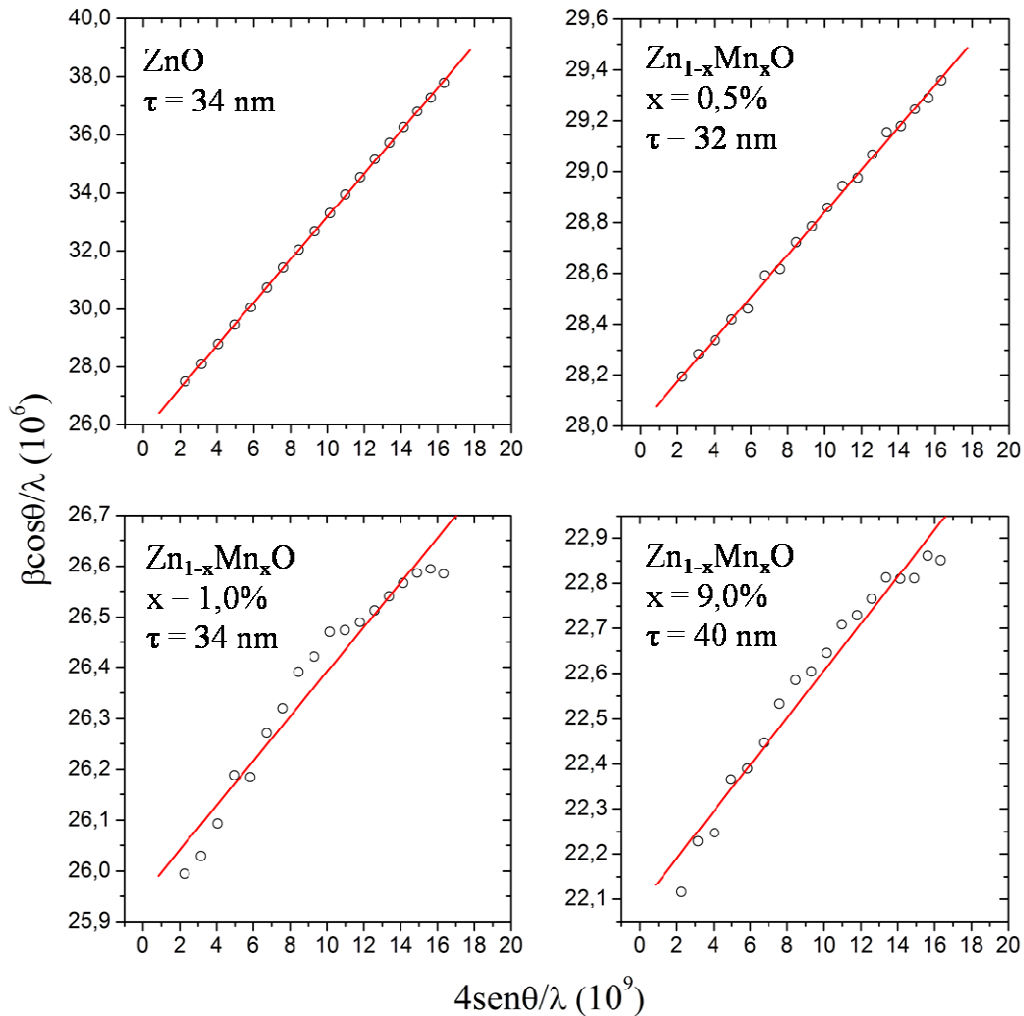


Figura 4.4: Ajustes lineares sobre os dados de $(\beta \cos \theta / \lambda) \times (4 \text{sen} \theta / \lambda)$, utilizados para determinar o tamanho médio dos cristalitos, a partir do método de Williamson-Hall (W-H), das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn).

Os tamanhos médios calculados confirmam a formação de ZnO em escala nanométrica. Além disso, observa-se, na Figura 4.4, que esses tamanhos sofrem um decréscimo para concentração igual a 0,5% e sucessivos aumentos para as concentrações de 1,0% e 9,0%. O decréscimo inicial está relacionado ao aumento da desordem devido à dopagem, inibindo o crescimento dos NCs de ZnO. Com o significativo aumento da concentração, a taxa de nucleação diminui, favorecendo o crescimento dos NCs. Para a concentração igual a 9,0%, o tamanho aumenta apesar da dopagem diminuir consideravelmente, devido à saturação dos íons Mn^{2+} na estrutura dos NCs, favorecendo a formação da fase secundária (ABDEL-BASET *et al.*, 2016; SARAVANAN; SILAMBARASAN; SOGA, 2014). Esse comportamento está de acordo com a análise realizada dos espectros Raman (Figura 4.1), dos difratogramas de DRX (Figura 4.2) e dos parâmetros de rede (Tabela 4.2).

A Figura 4.5 apresenta os espectros de AO a temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$. Observa-se, em todos os espectros, uma banda de absorção localizada no intervalo de energia característico de ZnO, na região espectral do ultravioleta (BORYSIEWICZ, 2019; SHATNAWI *et al.*, 2016). Essa banda de absorção desloca-se para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração de dopante, evidente pela diminuição do *gap*, de 3,24 eV para 3,10 eV, de acordo com o inset da Figura 4.5. Esse comportamento se deve à forte interação de troca sp-d, confirmando a incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs de ZnO e $ZnMn_2O_4$ (BYLSMA *et al.*, 1986).

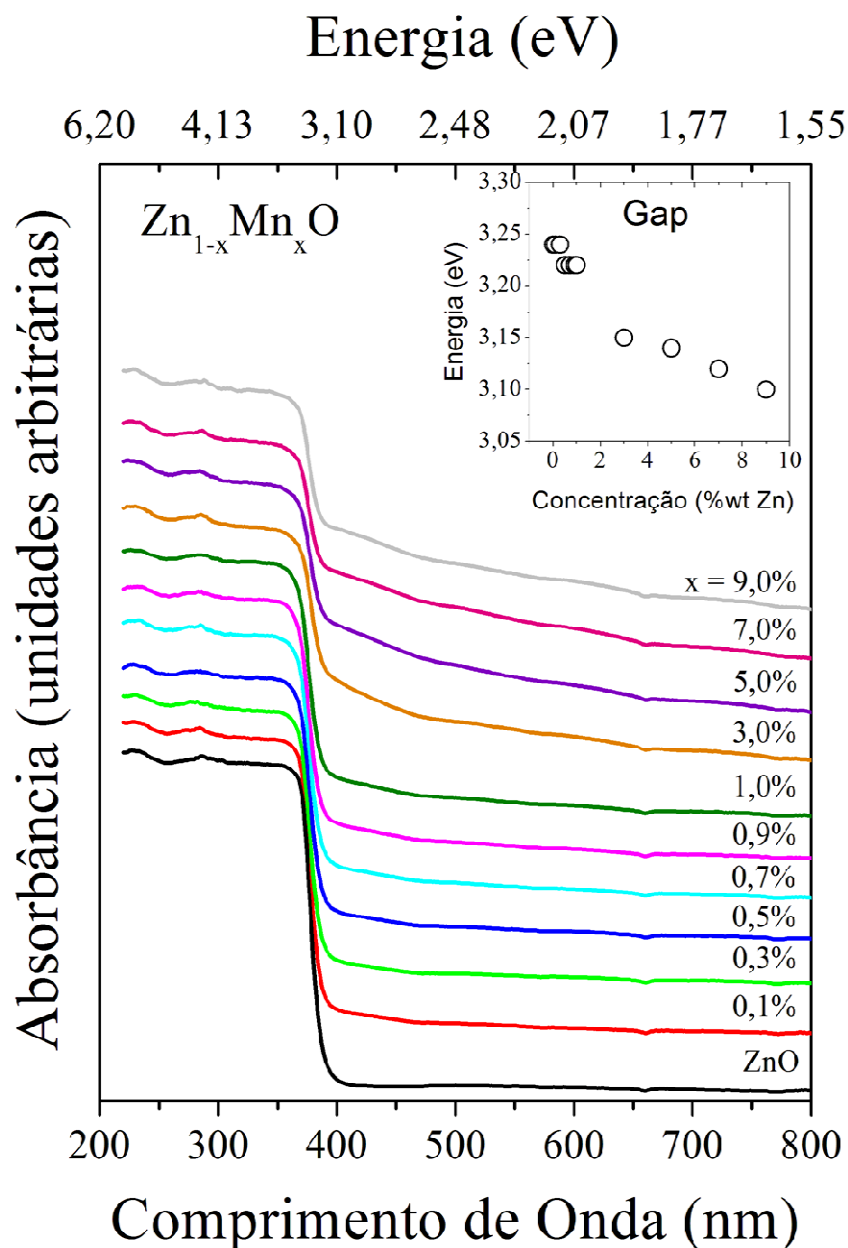


Figura 4.5: (a) Espectros de AO das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). O *inset* mostra os valores de *gap* obtidos a partir dos espectros de AO, pelo método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966).

Com a finalidade de investigar o ambiente simétrico de íons Mn^{2+} nos NCs de ZnO e ZnMn_2O_4 , os espectros de AO foram analisados a partir da teoria do campo cristalino (TCC) (BETHE, 1929). A partir dos espectros de AO dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (Figura 4.5), com base no diagrama Tanabe-Sugano (T-S) (Figura 4.6(b)), as energias das transições eletrônicas características do íon Mn^{2+} – ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G})$ (691 nm), ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{G})$ (590 nm), ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{D})$ (482 nm) e ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{E} ({}^2\text{T})$ (410 nm) (Figura 4.6(a)) – foram efetivamente descritas pelos parâmetros $B = 559 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 5464 \text{ cm}^{-1}$, ambos calculados sobre a linha sólida vertical em $\Delta/B = 9,77$ no diagrama ($C/B = 4,50$) para $\text{Mn}^{2+} (3d^5)$ em uma geometria cúbica.

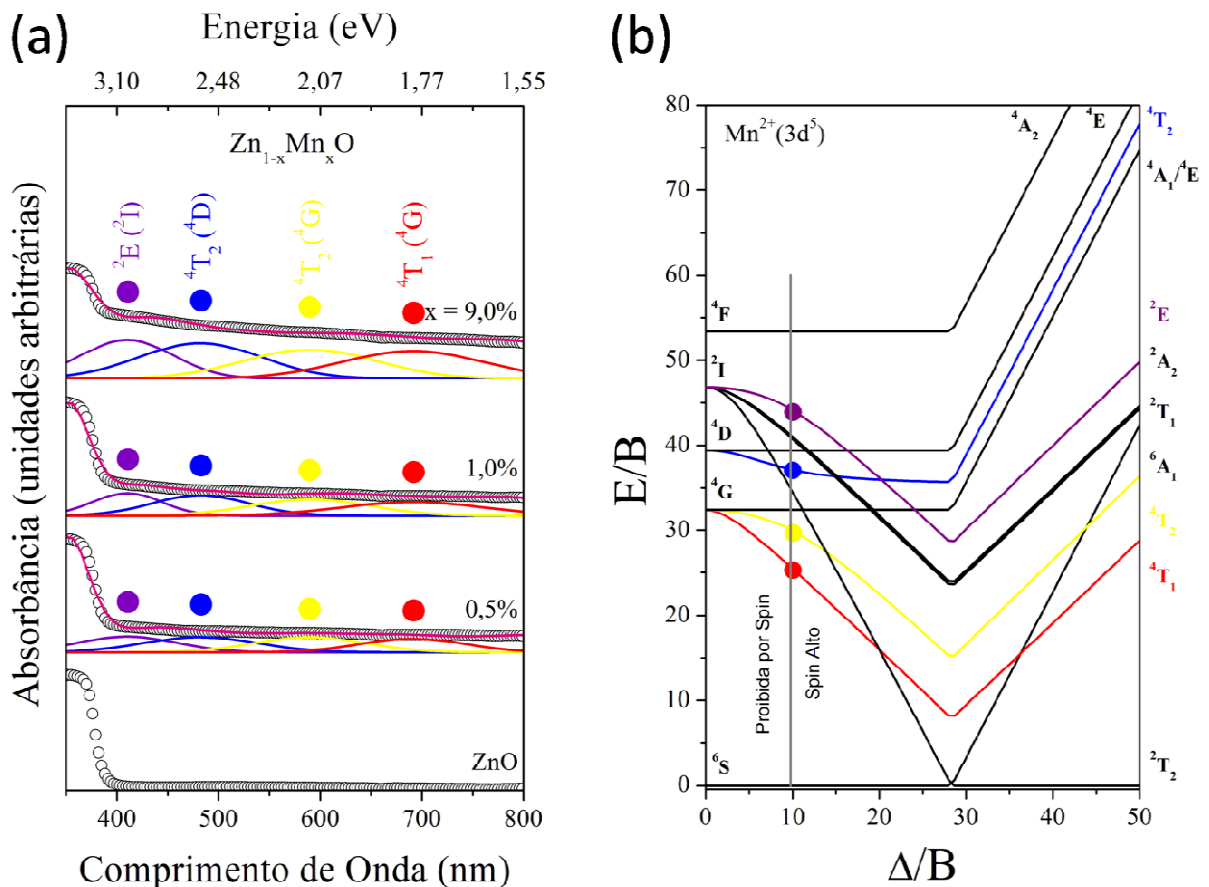


Figura 4.6: (a) Ajustes dos espectros de AO (linha rosa) para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), onde as componentes representam as energias experimentais das transições proibidas por *spin*: ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G})$ (691 nm), ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{G})$ (590 nm), ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{D})$ (482 nm) e ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{E} ({}^2\text{T})$ (410 nm). (b) Diagrama T-S para a configuração eletrônica $\text{Mn}^{2+} (3d^5)$ ($C/B = 4,50$), com a linha sólida vertical em $\Delta/B = 9,77$.

Os resultados de Δ e B evidenciam que o campo cristalino apresenta configuração eletrônica de campo fraco e spin alto, com os íons Mn^{2+} incorporados principalmente em sítios octaédricos nos NCs de ZnO e ZnMn_2O_4 (BEAULAC; ARCHER; GAMELIN,

2008; SILVA, A. S.; LOURENÇO; DANTAS, 2016). Pesquisadores demonstraram por medidas de espectroscopia de absorção de raios-X a localização de sítios de NCs de ZnSe dopado com íons Mn^{2+} com geometria de coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente, no interior e na superfície da estrutura cristalina (NORMAN *et al.*, 2003). Portanto, de acordo com a análise dos espectros de AO e TCC, a densidade de Mn em NCs de ZnO torna-se mais acentuada na superfície, com coordenação octaédrica.

A Figura 4.7(a) apresenta os espectros de FL a temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$, normalizados com relação à banda em torno de 385 nm, que corresponde a emissão excitônica característica do ZnO. Além dessa banda, observa-se, em todos os espectros, uma banda de emissão localizada em torno de 570 nm.

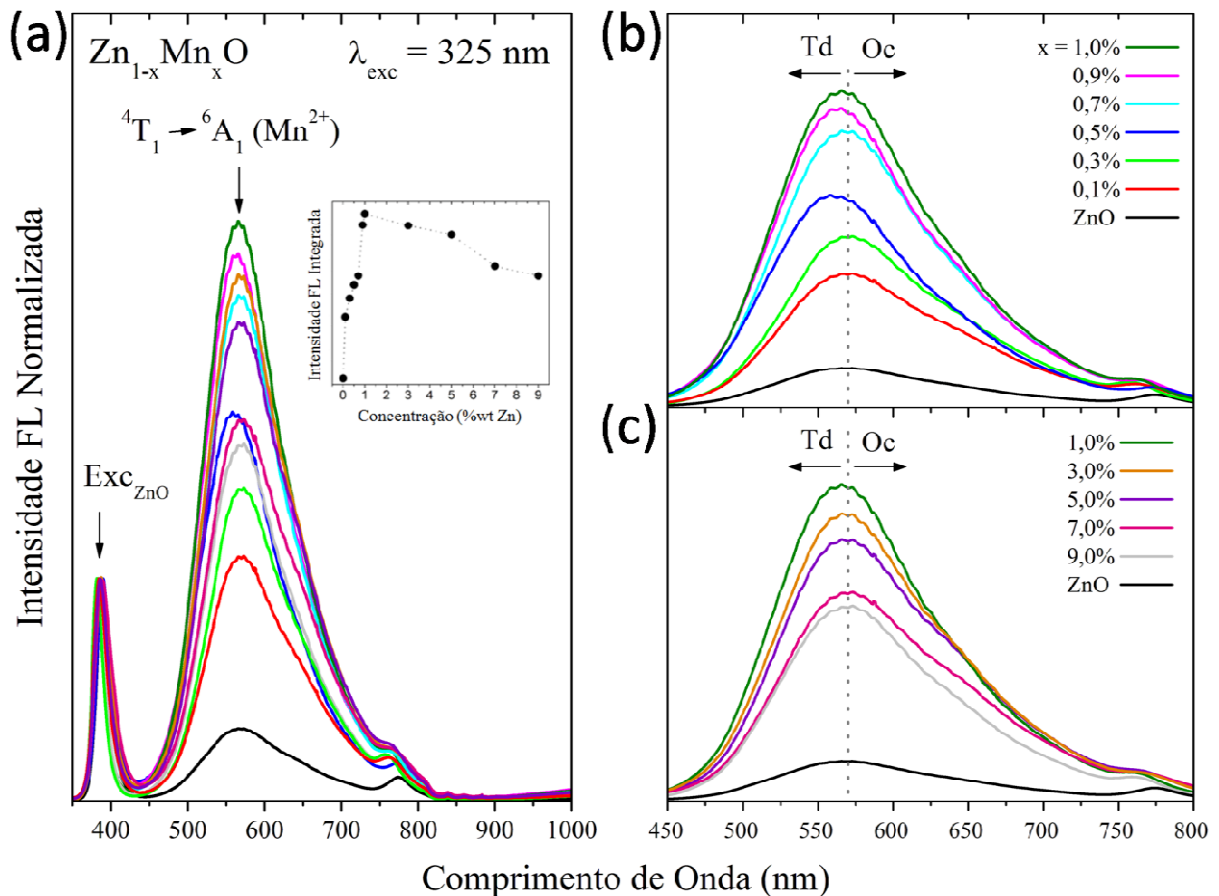


Figura 4.7: (a) Espectros de FL das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação à banda de emissão excitônica característica do ZnO. As setas indicam as principais emissões, correspondentes, respectivamente, a emissão excitônica e a transições d-d de íons Mn^{2+} . O *inset* mostra o comportamento da intensidade integrada da banda em torno de 570 nm em função da concentração de Mn. (b) Ampliação dos espectros das amostras com $x \leq 1,0\%$ e (c) $x \geq 1,0\%$.

Em NCs de ZnO, essa banda corresponde a níveis de energia devido a defeitos na estrutura cristalina. Em NCs dopados, a banda larga em torno de 570 nm é resultado da

superposição de bandas relacionadas a níveis de energia devido a defeitos e a transições d-d (${}^4T_1 \leftarrow {}^6A_1$) de íons Mn^{2+} (FREITAS NETO *et al.*, 2011; ROMEIRO *et al.*, 2013). A geometria de coordenação dos sítios em que esses íons se encontram pode influenciar na luminescência. Por exemplo, em sítios octaédricos, esses íons emitem na região espectral do laranja e vermelho, enquanto em sítios tetraédricos, emitem na região espectral do verde (ARTEM'EV *et al.*, 2019; BYLSMA *et al.*, 1986; CHENG *et al.*, 2016). É consenso que a energia da emissão de Mn^{2+} é modulada principalmente pela geometria de coordenação (HARRIMAN, 1979; LANVER; LEHMANN, 1978; ZHOU, Q. *et al.*, 2018).

No *inset*, observa-se que a intensidade integrada da banda em torno de 570 nm aumenta com a concentração de Mn, contudo, para concentrações maiores que 1,0% a intensidade integrada sofre um pequeno decréscimo (DANTAS; SILVA; AYTA; *et al.*, 2012; LOURENÇO; DANTAS; SILVA, 2012). Esse aumento inicial é atribuído a processos de transferência de energia de éxcitons fotoinduzidos a partir de NCs hospedeiros para íons Mn^{2+} . Contudo, para concentrações acima de 0,7%, o aumento na intensidade integrada não é significativo, pois a alta densidade de íons Mn^{2+} favorece transições não-radiativas devido às interações Mn-Mn (DANTAS; SILVA; NETO; *et al.*, 2012). O pequeno decréscimo na intensidade integrada para concentrações acima de 1,0% sugere que os estados eletrônicos dos íons Mn^{2+} estão localizados fora do *gap* dos NCs de $ZnMn_2O_4$, cuja formação torna-se evidente, de acordo com os espectros Raman (Figura 4.1) e difratogramas de DRX (Figura 4.2).

Com a finalidade de investigar o comportamento da banda de emissão em torno de 570 nm, os espectros foram ampliados nas Figuras 4.7(b) e 4.7(c), para as amostras com $x \leq 1,0\%$ e $x \geq 1,0\%$, respectivamente. Na Figura 4.7(b), observa-se que, para $x \leq 0,5\%$, a luminescência é intensificada e a banda é deslocada para menores comprimentos de onda, evidenciando que há uma tendência de incorporação de íons Mn^{2+} em sítios tetraédricos. Com o aumento da concentração de 0,5% para 1,0%, a banda é deslocada para maiores comprimentos de onda, devido à predominância de incorporação em sítios octaédricos (ARTEM'EV *et al.*, 2019; WON; JANG; JEON, 2011). Para $x \geq 1,0\%$ (Figura 4.7(c)), observa-se que a posição da banda permanece inalterada, confirmando a saturação de íons Mn^{2+} nos NCs de ZnO. O comportamento observado nos espectros de FL está em excelente acordo com as análises de Raman (Figura 4.1), DRX (Figura 4.2) e TCC (Figura 4.6).

A Figura 4.8 apresenta os espectros de RPE a temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$. Observa-se, na Figura 4.8(a), que o espectro da amostra de NCs de ZnO não exibe sinal, enquanto que os demais espectros exibem um sexteto de RPE bem resolvido, derivado da interação hiperfina, devido às transições permitidas, com spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 5/2$, dos íons Mn^{2+} na estrutura cristalina dos NCs hospedeiros. As constantes de interação hiperfina são iguais a $A_{SI} = 7,8$ mT e $A_{SII} = 8,2$ mT (DANTAS; PELEGRINI; NOVAK; MORAIS; *et al.*, 2012; NETO *et al.*, 2012; SILVA, R. S. *et al.*, 2008).

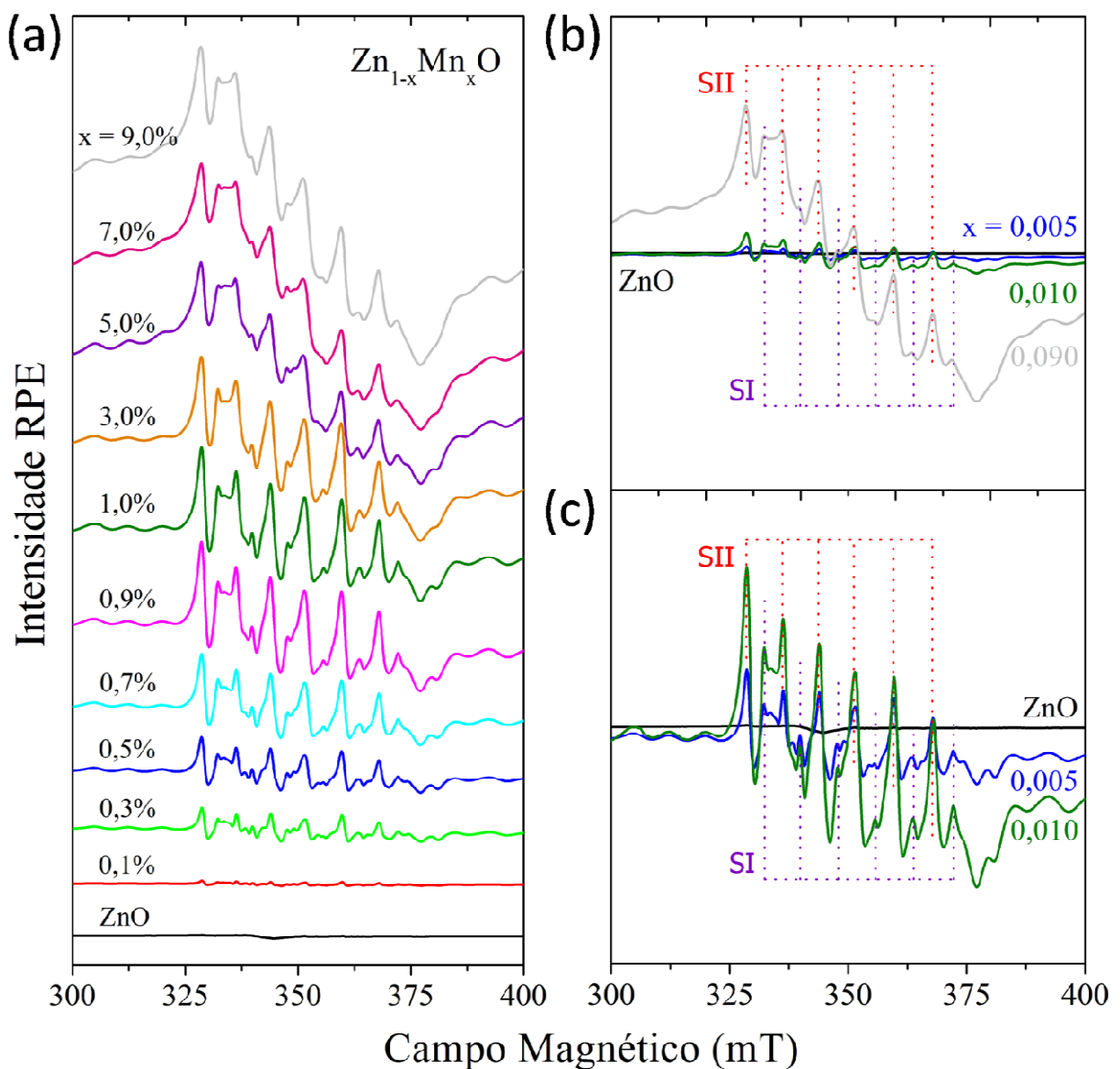


Figura 4.8: (a) Espectros de RPE das amostras de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$, com concentração de Mn variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). (b) Espectros das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), mostrando os sinais SI e SII. (c) Ampliação dos espectros das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5 e 1,0 (%wt Zn).

Observa-se, na Figura 4.8(a), que o sexteto é formado por dois sinais, SI e SII, relacionados aos sítios em que íons Mn^{2+} estão incorporados em NCs dopados, no interior e/ou próximo à superfície, respectivamente (DANTAS; NETO; SILVA; CHEN; *et al.*, 2012; SILVA, A. S. *et al.*, 2015). De acordo com a literatura, esses sítios apresentam geometria de coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente (CHENG *et al.*, 2016). Os sinais SI e SII são identificados nas Figuras 4.8(b) e 4.8(c) para as amostras com concentrações iguais a 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn). O sinal SII se destaca do sinal SI, indicando maior densidade de íons dopantes na superfície do que no interior dos NCs de $Zn_{1-x}Mn_xO$. A inclinação do espectro está relacionada à interações Mn-Mn, que aumentam com a concentração de dopante.

Analisando qualitativamente a razão das intensidades dos sinais SII e SI, verifica-se que os íons Mn^{2+} são incorporados tanto no interior como na superfície dos NCs para $x = 0,5\%$ e, com o aumento da concentração, há predominância de incorporação na superfície para $x = 1,0\%$, que não se mantém para $x = 9,0\%$ (MIDYA *et al.*, 2017). Esses resultados estão em excelente acordo com as análises de DRX (Tabela 4.2), TCC (Figura 4.6) e FL (Figura 4.7), demonstrando que a localização de íons Mn^{2+} , em sítios tetraédricos ou octaédricos, é fortemente alterada a depender da concentração de dopante. Todas as linhas dos sinais de RPE são similares porque o campo cristalino do sítio que os íons de Mn ocupam nos NCs de $ZnMn_2O_4$ é semelhante em NCs de ZnO.

4.2 ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBALTO EM NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS

A Figura 4.9 apresenta os espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, normalizados com relação ao modo vibracional E_{2H} , principal modo do ZnO. Os modos vibracionais em torno de 383 cm^{-1} (A_{1TO}), 408 cm^{-1} (E_{1TO}), 438 cm^{-1} (E_{2H}), 575 cm^{-1} (A_{1LO}) e 581 cm^{-1} (E_{1LO}), observados nos espectros Raman, são característicos de ZnO puro com estrutura wurtzita (CALLEJA; CARDONA, 1977; DAMEN; PORTO; TELL, 1966; LIMA *et al.*, 2008). Além disso, observam-se modos vibracionais adicionais, relacionados à processos multifônons (em torno de 332 cm^{-1} e 540 cm^{-1}) e à formação de $ZnCo_2O_4$ (em torno de 492 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 685 cm^{-1} e 710 cm^{-1}) (HADŽIĆ; ROMČEVIĆ, 2014; MORÁN-LÁZARO *et al.*, 2017).

O comportamento dos espectros Raman sugere que o aumento da concentração de dopante favorece tanto a dopagem substitucional (de íons Co^{2+} em sítios de Zn^{2+} na estrutura do ZnO) como a formação de fase secundária ($ZnCo_2O_4$). Observa-se, para as

amostras com concentrações $x < 3,0\%$, a formação de fase secundária e o aumento da desordem estrutural devido à dopagem dos NCs de ZnO, evidentes pelo aumento das intensidades relativas dos modos vibracionais do ZnCo_2O_4 e pelo alargamento e assimetria do modo vibracional em torno de 383 cm^{-1} , respectivamente (GAO *et al.*, 2016; GOMES, 2004; LIMA *et al.*, 2008). Com o aumento da concentração de Co, a formação da fase secundária prevalece sobre a dopagem substitucional, evidente pelo aumento considerável das intensidades relativas dos seus modos vibracionais.

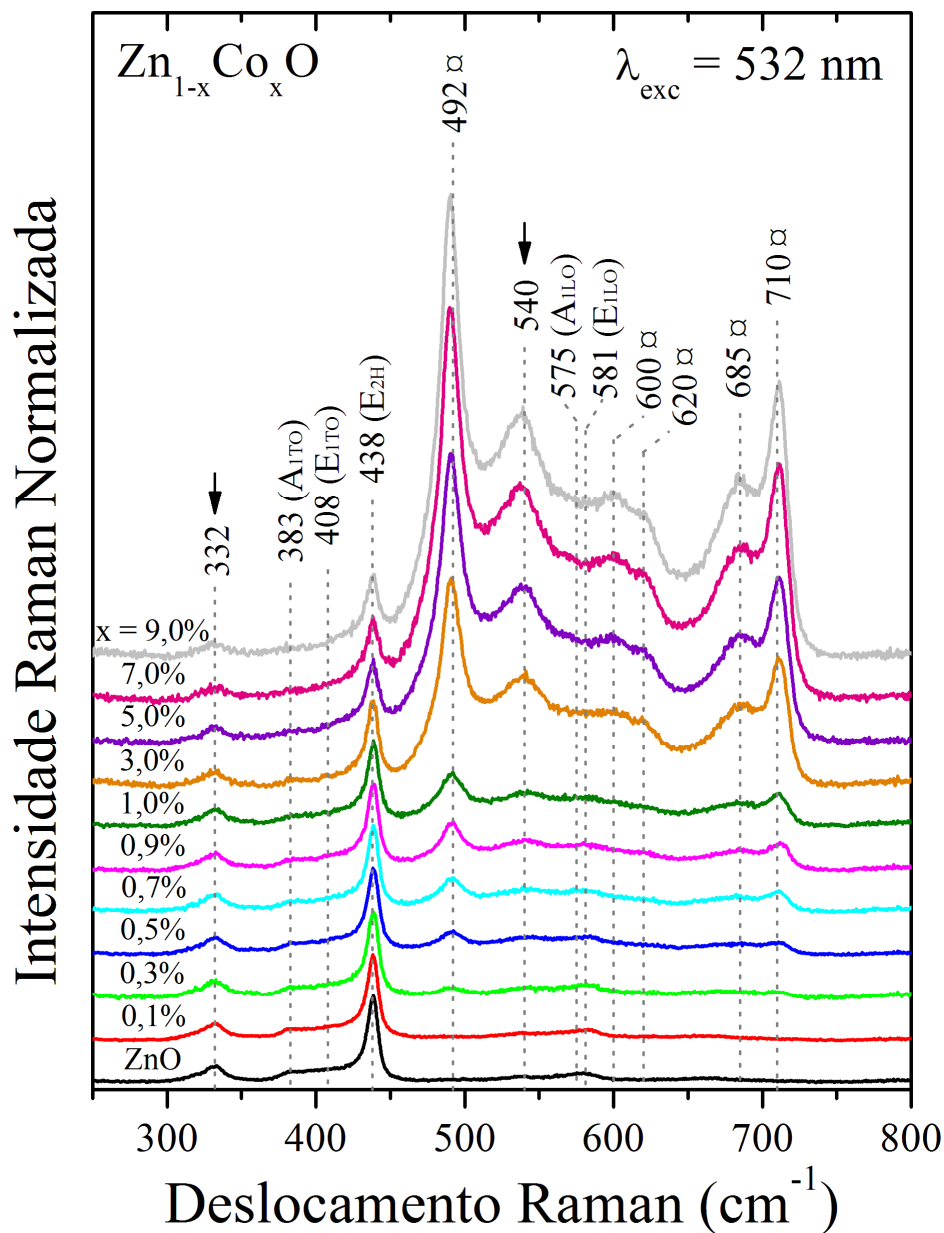


Figura 4.9: Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação ao modo vibracional $E_{2\text{H}}$. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais característicos do ZnO com estrutura wurtzita ($A_{1\text{TO}}$, $E_{1\text{TO}}$, $E_{2\text{H}}$, $A_{1\text{LO}}$ e $E_{1\text{LO}}$), multifônons (indicados por \downarrow) e devido à formação de ZnCo_2O_4 (indicados por α).

A Figura 4.10 mostra os difratogramas de DRX a temperatura ambiente das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Observa-se, na Figura 4.10(a), para todas as amostras os picos de difração característicos de ZnO com estrutura hexagonal wurtzita (JCPDS 36-1451) e picos, indicados por ●, que correspondem a alumínio (Al) com estrutura cúbica (JCPDS 04-0787), devido ao porta-amostra.

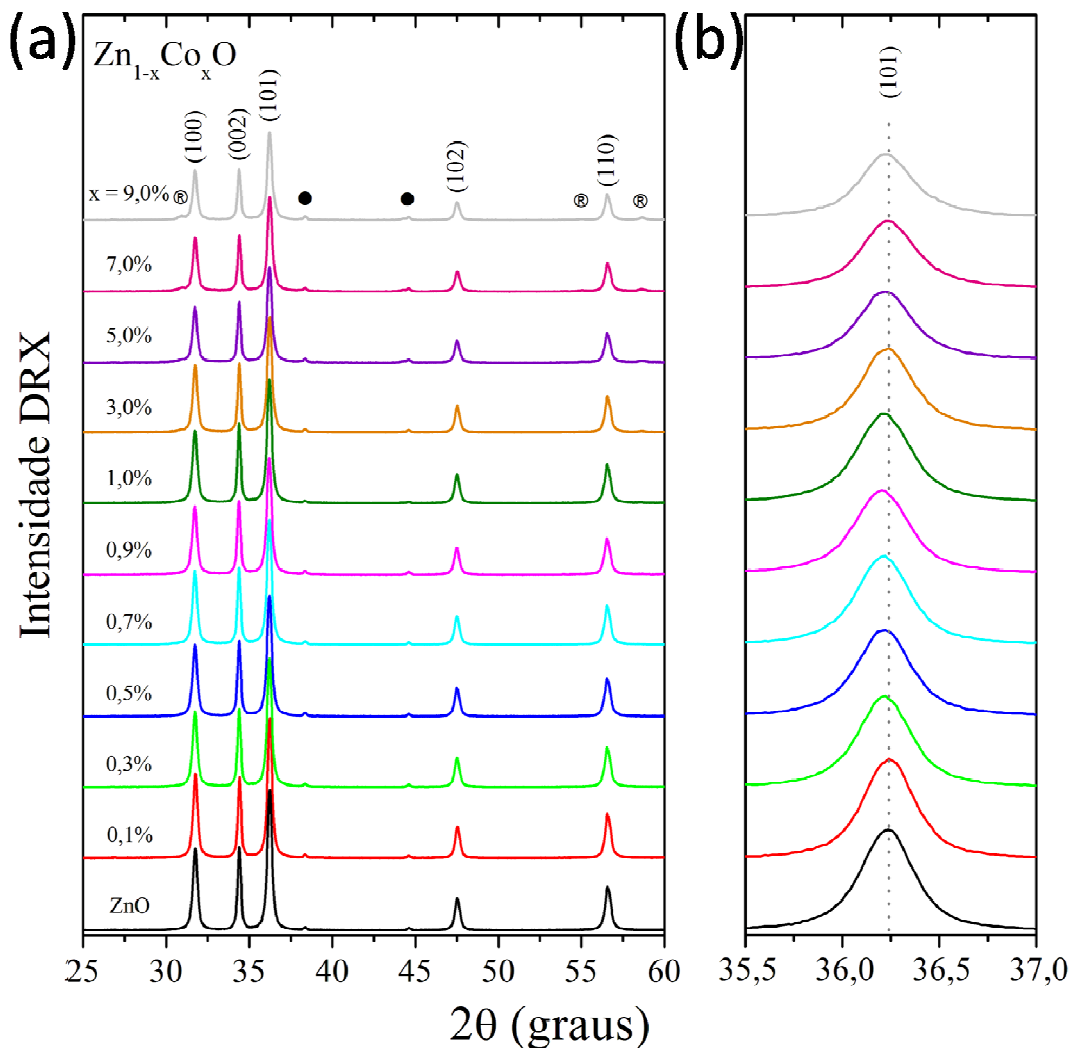


Figura 4.10: (a) Difratogramas de DRX das amostras de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). (b) Ampliação do principal pico de difração do ZnO.

Além disso, observa-se que, à medida que a concentração de Co aumenta, ocorre um deslocamento dos picos do ZnO para menores ângulos de Bragg (Figura 4.10(b)), enquanto que os picos do Al não sofrem qualquer deslocamento. Esse comportamento confirma a incorporação de íons Co^{2+} na rede cristalina dos NCs de ZnO, de acordo com a lei de Bragg. A presença de picos adicionais de difração, indicados por ®, para concentrações $x \geq 3,0\%$ indica a formação da fase secundária e corresponde à ZnCo_2O_4 com estrutura cúbica (JCPDS

23-1390), aparentemente contradizendo a análise realizada dos espectros Raman (Figura 4.9), que indicaram sua formação para todas as concentrações de dopante. Isso se justifica pelo fato da difração de raios-X ser ineficaz na identificação de pequenas frações de material.

Com a finalidade de investigar a incorporação de íons Co^{2+} e as mudanças na estrutura cristalina do ZnO, foram realizados refinamentos Rietveld nos dados de DRX das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), apresentados na Figura 4.11. A partir dos refinamentos, foram obtidos os valores dos indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2), parâmetros de rede (a e c) e volume da célula unitária (V), apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

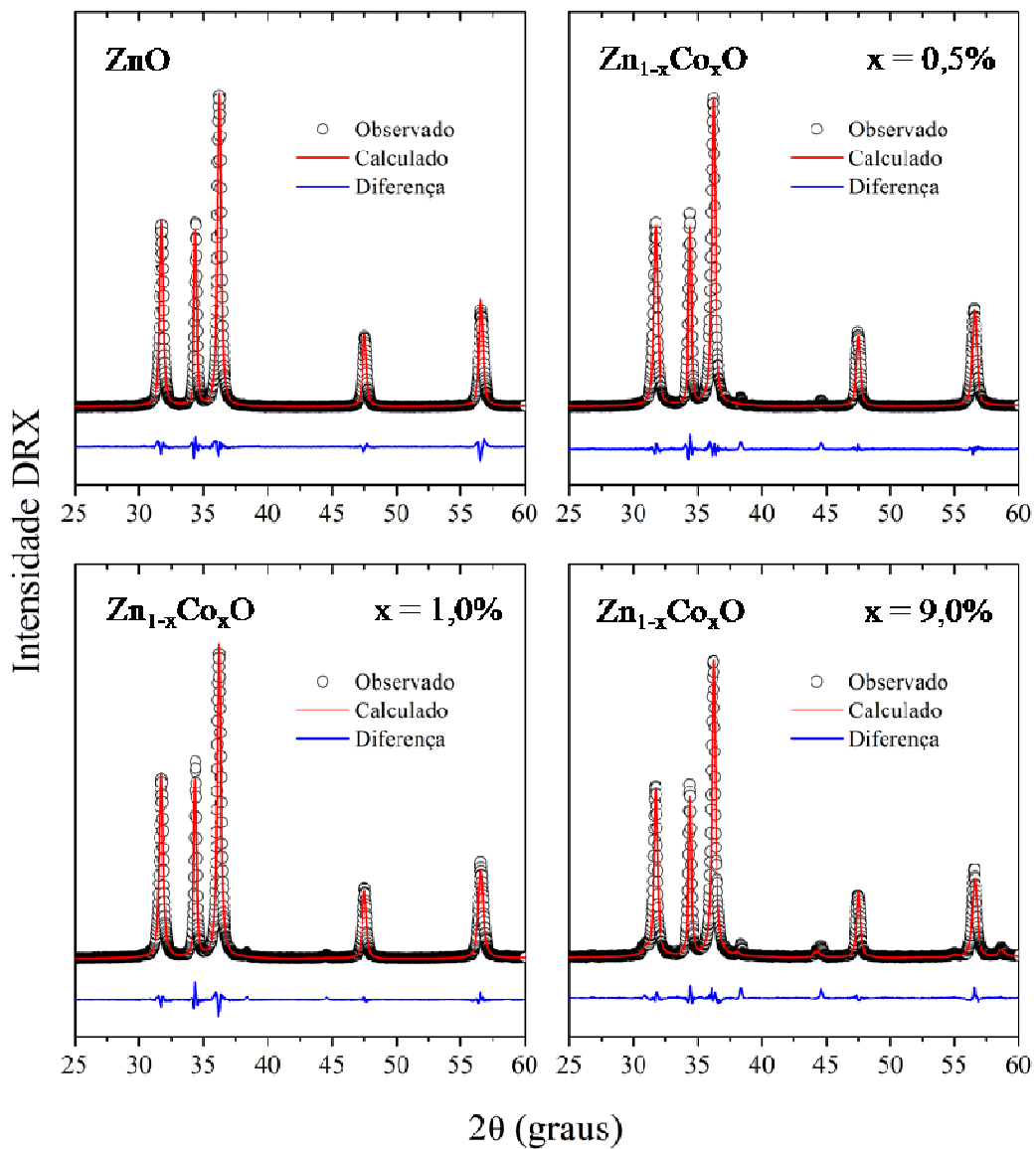


Figura 4.11: Refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), pelo método Rietveld, onde os dados experimentais são representados por \circ , os calculados por uma linha vermelha e a diferença por uma linha azul.

Tabela 4.3: Indicadores de concordância (R_w , R_p , R_{Bragg} e χ^2), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ pelo método Rietveld.

x (%)	R_w (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
0,0	7,39	5,15	2,13	2,24
0,5	8,16	4,71	2,97	2,63
1,0	7,12	4,20	3,65	2,06
9,0	8,93	5,01	6,84	2,68

Tabela 4.4: Parâmetros de rede (a e c) e volume da célula unitária (V), obtidos a partir dos refinamentos dos dados de DRX das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ pelo método Rietveld.

x (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0,0	3,242	5,193	47,275
0,5	3,250	5,206	47,635
1,0	3,251	5,208	47,691
9,0	3,254	5,213	47,824

Os difratogramas calculados são consistentes com a formação de NCs de ZnO com estrutura hexagonal wurtzita, uma vez que os indicadores de concordância caracterizam uma boa correlação entre os perfis calculados e observados. Observa-se que o aumento da concentração de Co causa um aumento nos parâmetros de rede (a) e (c), relacionados à ligação química basal (sítios tetraédricos) e ao longo do eixo-z (sítios octaédricos), respectivamente. Esse aumento indica que íons de Co são incorporados nos dois sítios do ZnO. Além disso, esse comportamento está de acordo com o volume da célula unitária dos NCs de ZnO. Nota-se que, mesmo para alta concentração de dopante, houve um aumento nos parâmetros de rede e célula unitária dos NCs de ZnO, reforçando a análise realizada nos difratogramas de DRX (Figura 4.10) com relação à incorporação de íons Co^{2+} . O refinamento realizado para a amostra com concentração igual a 9,0% permitiu estimar a porcentagem de cada fase formada, sendo 86% de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ e 14% de ZnCo_2O_4 .

O tamanho médio (τ) dos cristalitos foi determinado a partir do método de Williamson-Hall (W-H), a partir dos dados de largura a meia altura (β) dos picos de difração em função do ângulo de Bragg (2θ), obtidos a partir dos refinamentos realizados. Os ajustes para as amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn), com o respectivo tamanho médio, são apresentados na Figura 4.12.

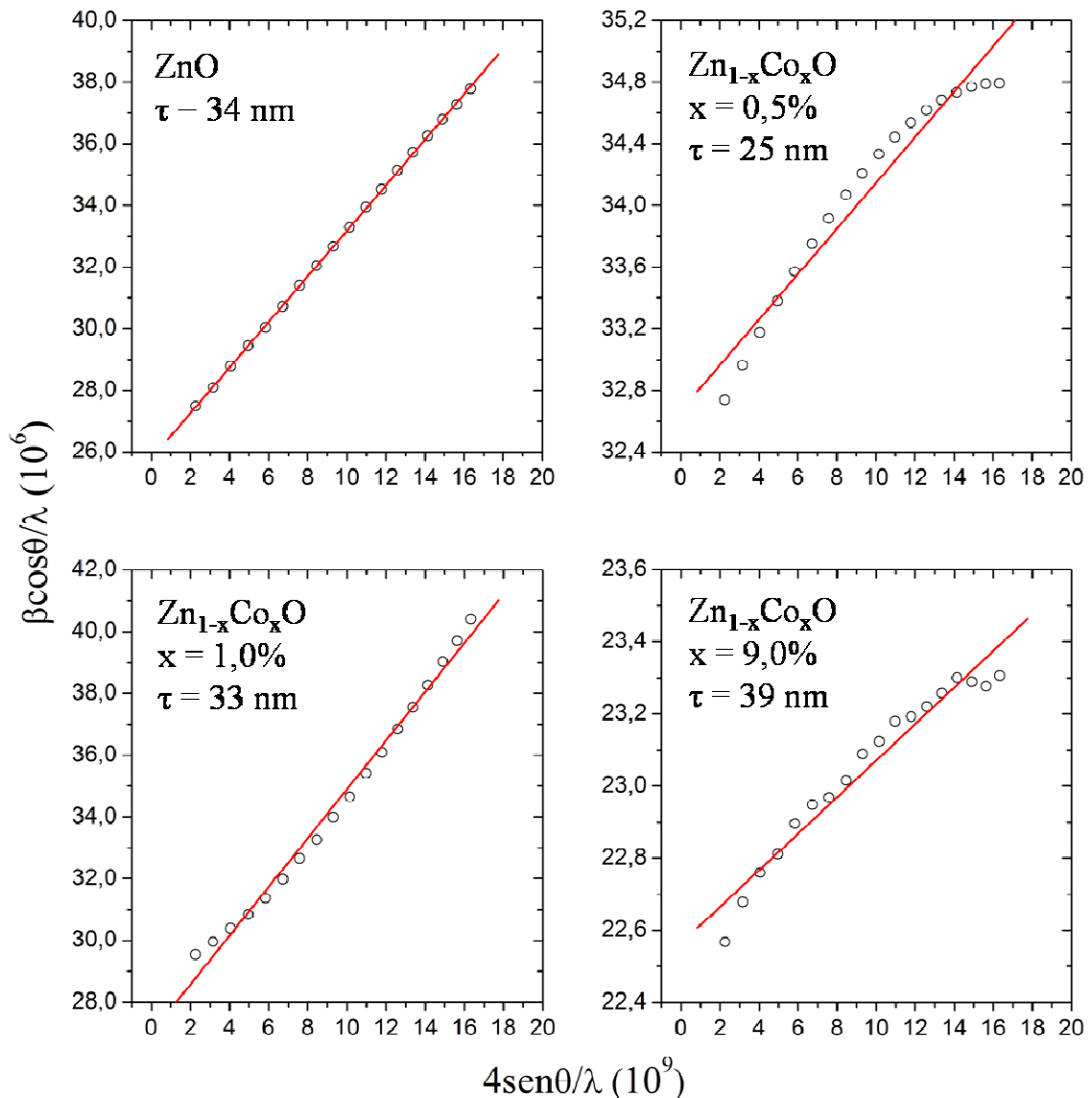


Figura 4.12: Ajustes lineares sobre os dados de $(\beta \cos \theta / \lambda) \times (4 \text{sen} \theta / \lambda)$, utilizados para determinar o tamanho médio dos cristaltos, a partir do método de Williamson-Hall (W-H), das amostras com concentrações nominais iguais a 0,0, 0,5, 1,0 e 9,0 (%wt Zn).

Os tamanhos médios calculados confirmam a formação de ZnO em escala nanométrica. Além disso, observa-se, na Figura 4.12, que esses tamanhos sofrem um decréscimo para concentração igual a 0,5% e sucessivos aumentos para as concentrações de 1,0% e 9,0%. O decréscimo inicial está relacionado ao aumento da desordem devido à dopagem, inibindo o crescimento dos NCs de ZnO. Com o significativo aumento da concentração, a taxa de nucleação diminui, favorecendo o crescimento dos NCs (ABDEL-BASET *et al.*, 2016; SARAVANAN; SILAMBARASAN; SOGA, 2014), apesar do aumento da dopagem substitucional, conforme mostra o comportamento dos parâmetros de rede (Tabela 4.4).

A Figura 4.13(a) apresenta os espectros de AO a temperatura ambiente das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Observa-se, em todos os espectros, uma banda de absorção localizada no intervalo de energia característico de ZnO, na região espectral do ultravioleta (BORYSIEWICZ, 2019; SHATNAWI *et al.*, 2016). Essa banda de absorção desloca-se para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração de dopante, evidente pela diminuição do *gap* de 3,24 eV para 3,07 eV (*inset*), devido à forte interação de troca *sp-d*, confirmando a incorporação de íons Co^{2+} nos NCs de ZnO (BYLSMA *et al.*, 1986). A banda de absorção na região espectral do violeta está relacionada ao *gap* do ZnCo_2O_4 (2,63 eV), estando em acordo com a análise dos espectros Raman (KIM *et al.*, 2004).

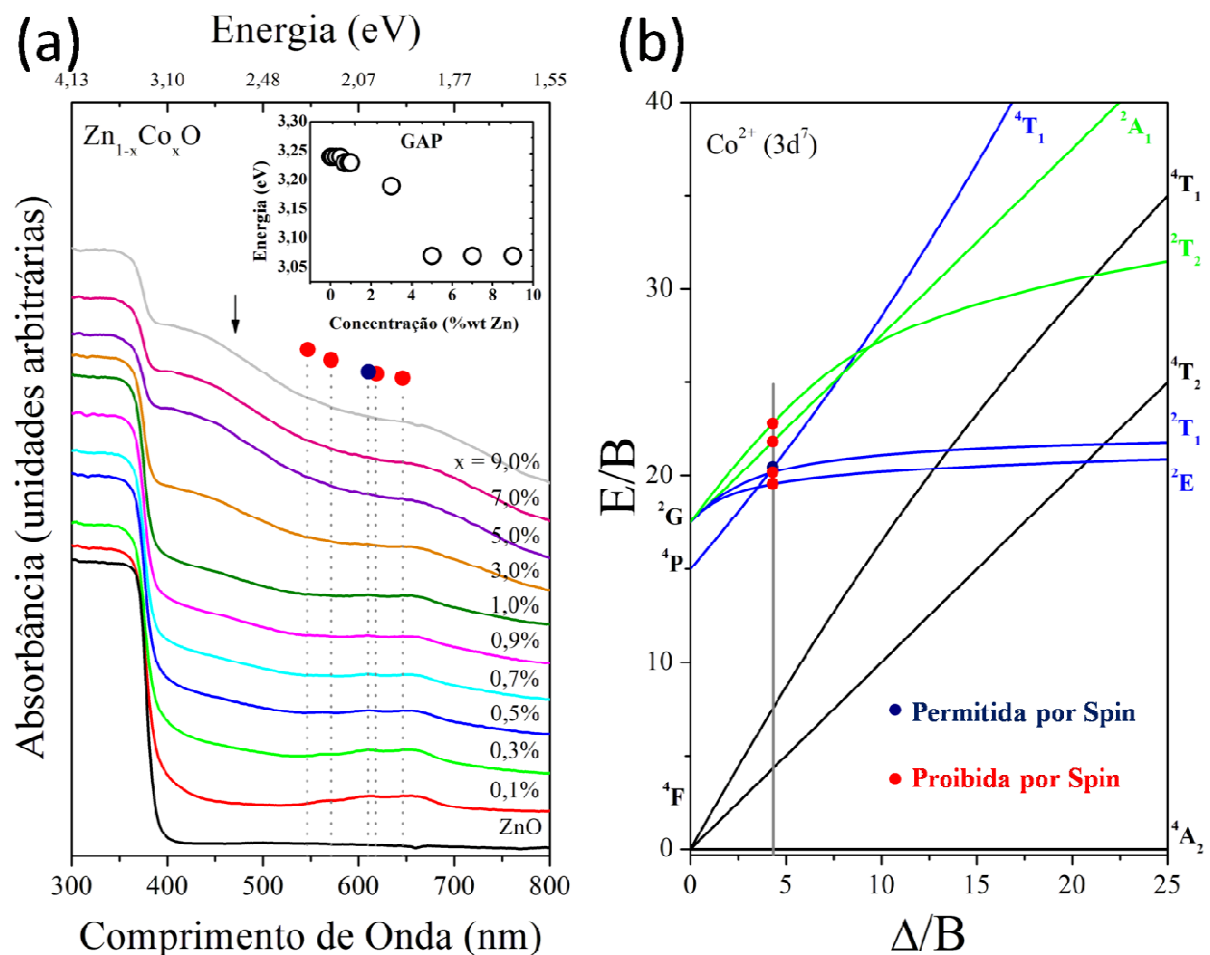


Figura 4.13: (a) Espectros de AO das amostras de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). O *inset* mostra os valores de *gap* obtidos a partir dos espectros de AO, pelo método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966). A seta indica a energia de *gap* dos NCs de ZnCo_2O_4 e as linhas pontilhadas indicam as energias experimentais das transições características do Co^{2+} : $^4\text{A}_2 (^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{E} (^2\text{G})$, $^4\text{A}_2 (^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1 (^2\text{G})$, $^4\text{A}_2 (^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1 (^4\text{P})$, $^4\text{A}_2 (^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1 (^2\text{G})$ e $^4\text{A}_2 (^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_2 (^2\text{G})$. (b) Diagrama T-S para a configuração eletrônica $\text{Co}^{2+} (3d^7)$ ($C/B = 4,50$), com a linha sólida vertical em $\Delta/B = 4,34$.

Com a finalidade de investigar o ambiente simétrico de íons Co^{2+} nos NCs de ZnO, os espectros de AO foram analisados a partir da teoria do campo cristalino (TCC) (BETHE, 1929). A partir dos espectros de AO dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (Figura 4.5), com base no diagrama Tanabe-Sugano (T-S) (Figura 4.13(b)), as energias das transições eletrônicas características do íon Co^{2+} – ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}({}^2\text{G})$ (646 nm), ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_1({}^2\text{G})$ (618 nm), ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ (610 nm), ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1({}^2\text{G})$ (571 nm) e ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_2({}^2\text{G})$ (546 nm) (Figura 4.13(a)) – foram efetivamente descritas pelos parâmetros $B = 802 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 3480 \text{ cm}^{-1}$, ambos calculados sobre a linha sólida vertical em $\Delta/B = 4,34$ no diagrama ($C/B = 4,50$) para Co^{2+} ($3d^7$) em uma geometria cúbica (Figura 4.13(b)). Os resultados de Δ e B evidenciam que o campo cristalino apresenta configuração eletrônica de campo fraco (spin alto) e que os íons de Co^{2+} são incorporados principalmente em sítios tetraédricos na rede hexagonal do ZnO, para todas as amostras (BEAULAC; ARCHER; GAMELIN, 2008; SILVA, A. S.; LOURENÇO; DANTAS, 2016).

A Figura 4.14 apresenta os espectros de FL a temperatura ambiente das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, normalizados com relação à banda em torno de 385 nm, que corresponde a emissão excitônica característica do ZnO. Além dessa banda, observa-se, em todos os espectros, uma banda de emissão localizada em torno de 570 nm. Em NCs de ZnO, essa banda corresponde a níveis de energia devido a defeitos na estrutura cristalina. Observa-se, para as amostras com $x \leq 1,0\%$ que a luminescência é intensificada e a banda de emissão em torno de 570 nm, além de aumentar a largura a meia altura, é deslocada para menores comprimentos de onda.

De acordo com a literatura, o aumento da densidade de níveis de energia devido a defeitos na estrutura cristalina do ZnO, induzido pelo aumento da concentração de Co, favorece a intensificação da luminescência na região espectral do verde, causando o deslocamento observado (BHARGAVA *et al.*, 2010; H. S *et al.*, 2019; SRINATHA; NAIR; ANGADI, 2015). Esses defeitos estruturais aumentam a desordem cristalina, inibindo o crescimento dos NCs, conforme descrito na análise da evolução dos tamanhos dos cristalitos para $x = 0,5\%$ (Figura 4.12). O alargamento deve-se ao aumento da luminescência devido a transições d-d de íons Co^{2+} em sítios tetraédricos, em torno de 687 nm (${}^4\text{A}_2 \leftarrow {}^4\text{T}_1$) e 731 nm (${}^4\text{T}_2 \leftarrow {}^4\text{T}_1$) (CHITHIRA; JOHN, 2020; DUAN *et al.*, 2014; SILVA, A. S.; PELEGRINI; *et al.*, 2016; SKODA *et al.*, 2018; TIRUPATAIAH *et al.*, 2019; WU; LIU; YANG, 2004), confirmando a incorporação de íons Co^{2+} na estrutura cristalina do ZnO.

Para as amostras com $x > 1,0\%$, a banda de emissão em torno de 570 nm, além de apresentar um aumento considerável da intensidade, desloca-se para maiores comprimento de

onda. Esse comportamento sugere que, para altas concentrações, as emissões características de transições d-d de íons Co^{2+} tornam-se mais significativas, confirmando o aumento da dopagem substitucional com a concentração. Os resultados obtidos a partir dos espectros de FL estão em excelente acordo com as análises dos espectros de AO (Figura 4.13) e difratogramas de DRX (Figura 4.10 e Tabela 4.4).

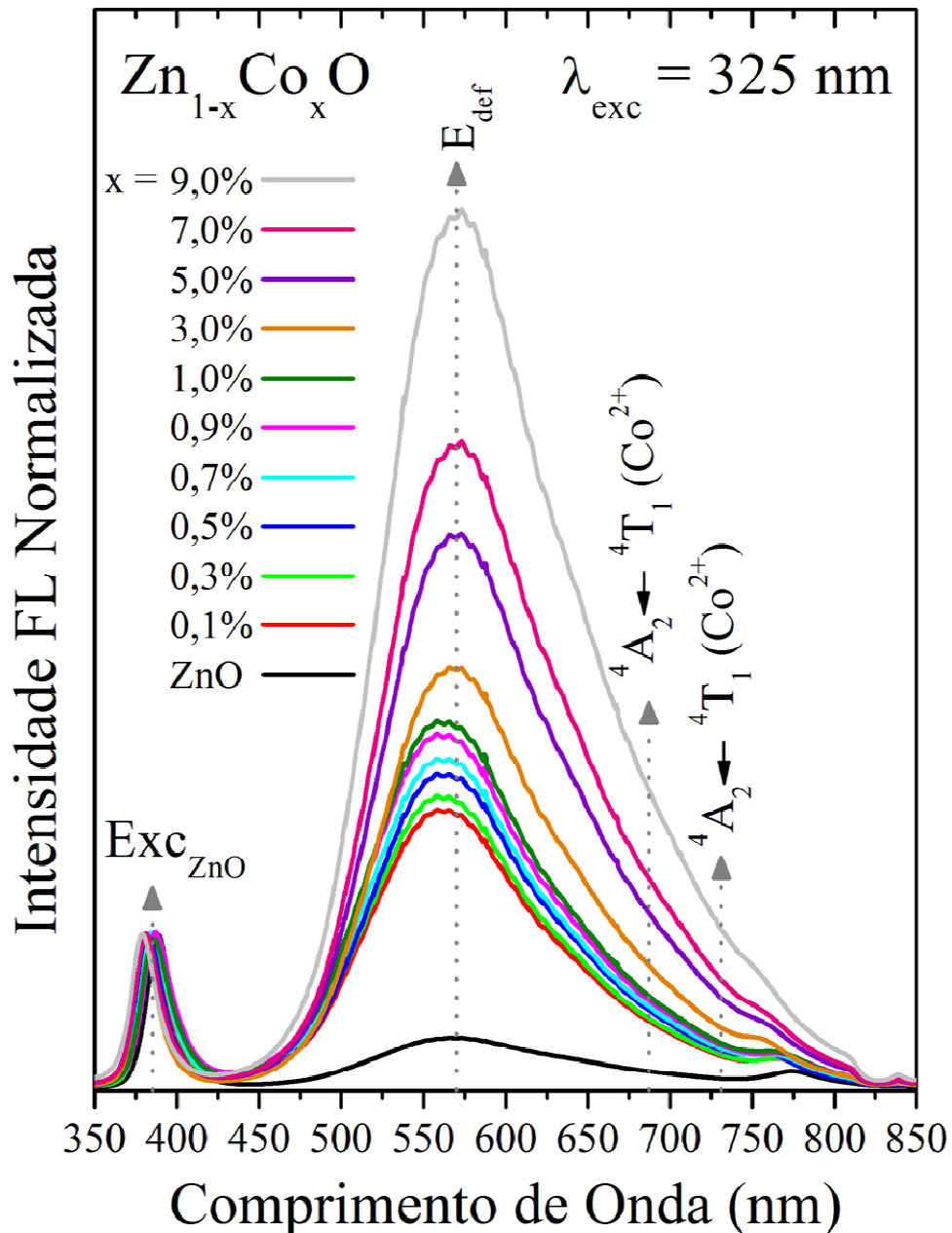


Figura 4.14: (a) Espectros de FL das amostras de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn), normalizados com relação à banda de emissão excitônica característica do ZnO. As setas indicam as principais emissões, correspondentes, respectivamente, a emissão excitônica, a níveis de energia devido a defeitos na estrutura dos NCs de ZnO e a transições d-d de íons Co^{2+} .

A Figura 4.15 apresenta os espectros de RPE a temperatura ambiente das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Observa-se que os espectros exibem três sinais distintos, em torno de 162 mT ($g = 4,00$), 318 mT ($g = 2,14$) e 341 mT ($g = 1,96$).

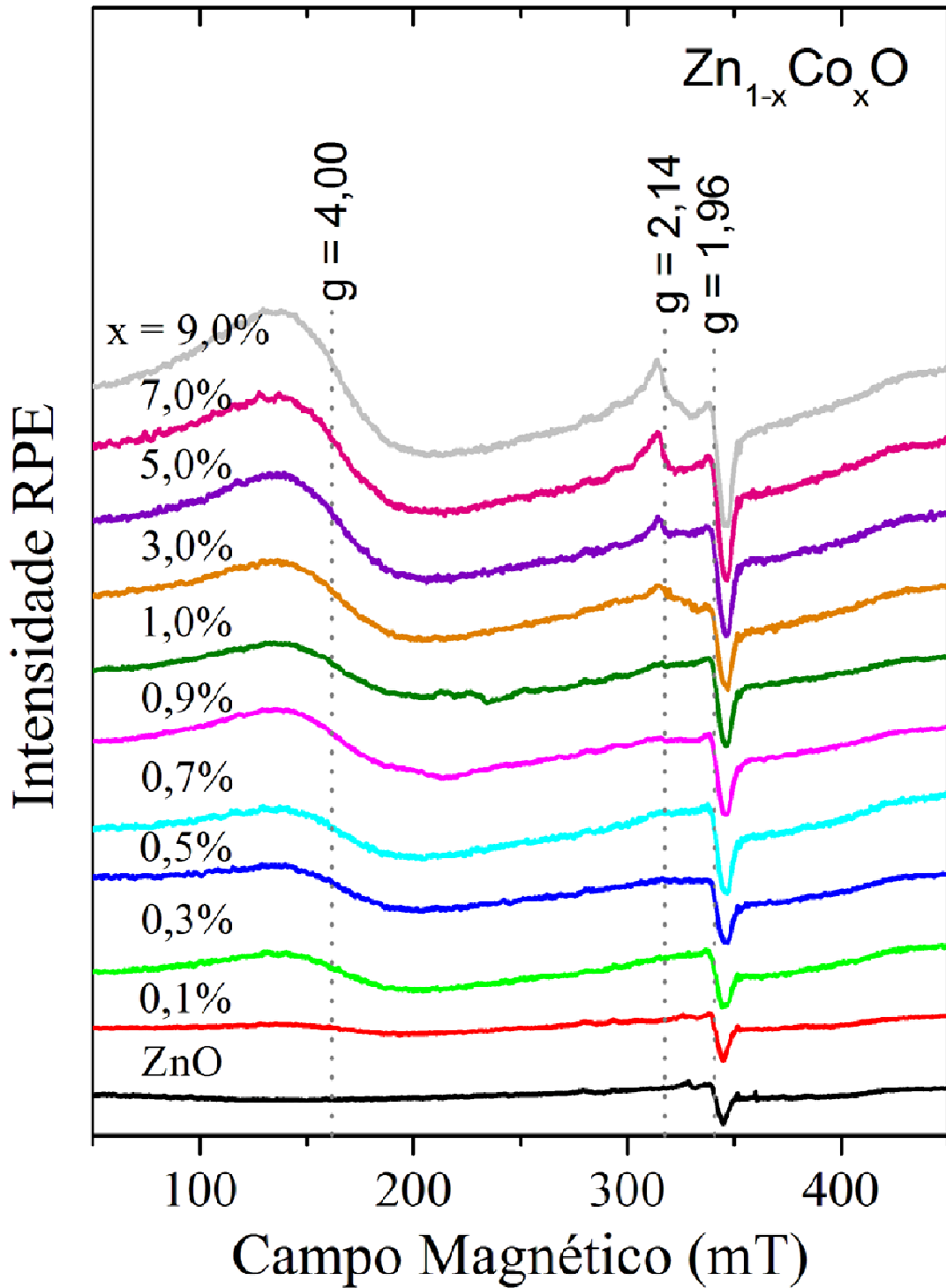


Figura 4.15: (a) Espectros de RPE das amostras de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com concentração de Co variando de 0,0 a 9,0 (% wt Zn). As linhas verticais indicam o fator g para cada sinal observado.

Os dois primeiros sinais são atribuídos aos íons Co^{2+} , devido à influência do campo cristalino dos NCs hospedeiros, sendo atribuídos às geometrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente (KUTIN *et al.*, 2019). Estudos experimentais atribuem o sinal em torno de 162 mT à formação de fases secundárias (SAVOYANT; ALNOOR; PILONE; *et al.*, 2017), como o composto ZnCo_2O_4 , cujos sítios ocupados pelos íons de Co apresentam geometria de coordenação octaédrica (ZHOU, XIN *et al.*, 2014), identificado a partir dos difratogramas de DRX (Figura 4.10) e espectros Raman (Figura 4.9). Considerando os resultados obtidos com a análise dos espectros de AO, TCC (Figura 4.13) e FL (Figura 4.14), pode-se atribuir o sinal em torno de 318 mT a NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, cujos sítios ocupados pelos íons de Co apresentam geometria de coordenação tetraédrica. O sinal em torno de 341 mT é atribuído à presença de defeitos na estrutura cristalina dos NCs de ZnO (SAVOYANT; ALNOOR; PILONE; *et al.*, 2017), cujo comportamento está em acordo com a análise dos espectros Raman (Figura 4.9) e de FL (Figura 4.14).

5 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS

5.1 CONCLUSÕES

Amostras de NCs de ZnO, $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnMn_2O_4$ foram sintetizadas pelo método de precipitação química via solução aquosa. Constatou-se que as propriedades físicas estudadas se alteram a depender da concentração de Mn. Os espectros Raman deram indícios da formação de ZnO e de uma fase secundária, para altas concentrações. As análises realizadas a partir dos difratogramas de DRX comprovaram a formação de NCs de ZnO, a dopagem substitucional e a formação de fase secundária. Os espectros de AO mostram a evolução da banda de absorção com o aumento da concentração de Mn, devido às interações *d-d* características de íons Mn^{2+} , presentes tanto no ZnO como no $ZnMn_2O_4$. A TCC, juntamente com os espectros de AO, indicou a localização dos íons Mn^{2+} em sítios octaédricos dos NCs semicondutores. Os espectros de FL mostraram como a geometria de coordenação do local ocupado pelos íons Mn^{2+} alteram as propriedades luminescentes, indicando incorporação preferencial em sítios octaédricos na estrutura cristalina do ZnO e deram indícios da formação de $ZnMn_2O_4$. Os espectros de RPE indicaram a incorporação de íons Mn^{2+} no interior (SI) e na superfície (SII) dos NCs hospedeiros, mostrando uma alta densidade de íons Mn^{2+} na superfície, em sítios octaédricos.

Amostras de NCs de ZnO e $Zn_{1-x}Co_xO/ZnCo_2O_4$ foram sintetizados pelo método de precipitação química via solução aquosa. Constatou-se que as propriedades físicas estudadas se alteram a depender da concentração de Co. Os espectros Raman mostram que, a depender da concentração de dopante, a dopagem substitucional ou a formação de uma fase secundária é favorecida e ocorrem ao mesmo tempo. Os difratogramas de DRX comprovaram a formação de NCs de ZnO, a dopagem substitucional e a formação de fase secundária. Os espectros de AO confirmam a formação de $ZnCo_2O_4$, com a evolução de uma banda na região espectral do violeta. Além disso, mostram a evolução da banda de absorção com o aumento da concentração de Co, devido às interações *d-d* características de íons Co^{2+} . A TCC, juntamente com os espectros de AO, indicou a localização dos íons Co^{2+} em sítios tetraédricos dos NCs de ZnO. Os espectros de FL mostraram que a luminescência pode ser alterada tanto em função da densidade de níveis de energia devido a defeitos como de íons Co^{2+} na estrutura cristalina do ZnO, sendo incorporados em sítios tetraédricos. Os espectros de RPE exibiram sinais relacionados à incorporação

de íons Co^{2+} tanto nos sítios tetraédricos do ZnO como nos sítios octaédricos do ZnCo_2O_4 e à defeitos estruturais nos NCs de ZnO.

Esses resultados demonstram que modificações nas propriedades físicas de NCs de ZnO dopados são promovidas pela forte interação de troca *sp-d* entre o semicondutor e os íons dopantes, apresentando diferentes comportamentos a depender do íon MT incorporado. Portanto, é possível controlar as propriedades de NCs de ZnO, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ a partir da variação da concentração de dopante. Acredita-se que esses resultados possam despertar grande interesse na comunidade científica, quanto à síntese e processamento de materiais a partir da metodologia adotada neste trabalho, contribuindo para o entendimento das propriedades de nanoestruturas semicondutoras e/ou semimagnéticas.

5.2 FUTUROS TRABALHOS

- Realizar medidas complementares dessas amostras por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia de infravermelho.
- Estudar as propriedades de nanocristais de óxido de zinco dopados com íons MT (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}), sintetizados a partir do método de precipitação química via solução aquosa, em função da concentração de dopante.

REFERÊNCIAS

- ABAIRA, R. *et al.* Synthesis and structural properties of vanadium doped zinc oxide. *Superlattices and Microstructures*, v. 86, p. 438–445, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.08.012>
- ABDEL-BASET, T A *et al.* Structural and Magnetic Properties of Transition-Metal-Doped Zn 1-x Fe x O. *Nanoscale research letters*, v. 11, n. 1, p. 115, 2016.
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1332-x>
- ARTEM'EV, A. V. *et al.* Luminescence of the Mn 2+ ion in non- O h and T d coordination environments: the missing case of square pyramid. *Dalton Transactions*, v. 48, n. 43, p. 16448–16456, 2019.
<https://doi.org/10.1039/C9DT03283E>
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- BAER, W. S. Faraday Rotation in ZnO: Determination of the Electron Effective Mass. *Physical Review*, v. 154, n. 3, p. 785–789, 15 fev. 1967.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.785>
- BALLHAUSEN, C. J. *Molecular Electronic Structure of Transition Metal Complexes*. New York: [s.n.], 1979.
- BÁNYAI, L.; KOCH, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*. Frankfurt, Tucson: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993.
<https://doi.org/10.1142/2019>
- BASHA, S. M. *et al.* Investigations on cobalt doped GaN for spintronic applications. *Journal of Crystal Growth*, v. 318, n. 1, p. 432–435, mar. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.10.015>
- BATISTA, E. A. *Sínteses e caracterizações de nanocristais de óxido de zinco*. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015
- BEAULAC, R.; ARCHER, P. I.; GAMELIN, D. R. Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 7, p. 1582–1589, jul. 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.001>
- BERCIU, M.; RAPPOPORT, T. G.; JANKÓ, B. Manipulating spin and charge in magnetic semiconductors using superconducting vortices. *Nature*, v. 435, n. 7038, p. 71–75, maio 2005.
<https://doi.org/10.1038/nature03559>
- BETHE, H. Termaufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, v. 395, n. 2, p. 133–208, 1929.
<https://doi.org/10.1002/andp.19293950202>
- BHARGAVA, R. *et al.* Influence of Co-doping on the thermal, structural, and optical properties of sol-gel derived ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, n.

2–3, p. 393–398, abr. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.024>

BORGES, Frederico Sodré. *Elementos de Cristalografia*. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.

BORUAH, B. D.; MISRA, A. Effect of Magnetic Field on Photoresponse of Cobalt Integrated Zinc Oxide Nanorods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 7, p. 4771–4780, 24 fev. 2016.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11387>

BORYSIEWICZ, M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals*, v. 9, n. 10, p. 505, 28 set. 2019.

<https://doi.org/10.3390/cryst9100505>

BOUOUDINA, M.; SONG, Y.; AZZAZA, S. *Nano-Structured Diluted Magnetic Semiconductors*. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2016.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02431-0>

BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n. January, p. 4403–4409, 1984.

<https://doi.org/10.1063/1.447218>

BRUSTOLON, Marina; GIAMELLO, Elio. *Electron Paramagnetic Resonance*. Nova Jersey: Wiley, 2009.

<https://doi.org/10.1002/9780470432235>

BUONSANTI, R.; MILLIRON, D. J. Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 8, p. 1305–1317, 23 abr. 2013.

<https://doi.org/10.1021/cm304104m>

BYLSMA, R B *et al.* Dependence of energy gap on x and T in Zn_{1-x}MnxSe: The role of exchange interaction. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8207–8215, 1986.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8207>

CALLEJA, JM; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, v. 16, n. 8, p. 3753, 1977.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3753>

CARDONA, Manuel; MERLIN, Roberto. *Light Scattering in Solids IX : Novel Materials and Techniques*. 2. ed. Berlin: Springer, 2007.

https://doi.org/10.1007/978-3-540-34436-0_1

CHELIKOWSKY, James R. An Oxygen Pseudopotential: Application to the Electronic Structure of ZnO. *Solid State Communications*, v. 22, p. 351–354, 1977.

[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)91064-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)91064-X)

CHENG, Yan *et al.* Manipulating coupling state and magnetism of Mn-doped ZnO nanocrystals by changing the coordination environment of Mn via hydrogen annealing. *Chinese Physics B*, v. 25, n. 1, p. 017301, jan. 2016.

<https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/017301>

CHITHIRA, P.R.; JOHN, T. T. Correlation among oxygen vacancy and doping concentration in controlling the properties of cobalt doped ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 496, p. 165928, fev. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165928>

CICILIATI, Mariani A *et al.* Fe-doped ZnO nanoparticles : Synthesis by a modified sol – gel method and characterization. *Materials Letters*, v. 159, p. 84–86, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.023>

COTTON, F. Albert. *Chemical Applications of Group Theory*. 3. ed. College Station: [s.n.], 1989.

CULLITY, BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

CUSHING, Brian L; KOLESNICHENKO, Vladimir L; O'CONNOR, Charles J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, v. 104, n. 9, p. 3893–946, set. 2004.

<https://doi.org/10.1021/cr030027b>

DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Physical Review*, v. 142, n. 2, 1966.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>

DANTAS, N. O.; PELEGRINI, F.; NOVAK, M. A.; MORAIS, P. C.; *et al.* Control of magnetic behavior by Pb_{1-x}Mn_xS nanocrystals in a glass matrix. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 6, p. 064311, 15 mar. 2012.

<https://doi.org/10.1063/1.3694734>

DANTAS, N. O. *et al.* Controlling Densities of Manganese Ions and Cadmium Vacancies in Cd_{1-x}Mn_xTe Ultrasmall Quantum Dots in a Glass Matrix: x-Concentration and Thermal Annealing. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 30, p. 17416–17420, 30 jul. 2015.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06477>

DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; AYTA, W. E. F.; *et al.* Dilute magnetism in Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a glass template. *Chemical Physics Letters*, v. 541, p. 44–48, jul. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.05.031>

DANTAS, N. O.; NETO, E. S. F.; SILVA, R. S.; CHEN, F.; *et al.* The migration of Mn²⁺ ions in Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals: Thermal annealing control. *Solid State Communications*, v. 152, n. 5, p. 337–340, mar. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.018>

DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; NETO, E. S. F.; *et al.* Thermal activated energy transfer between luminescent states of Mn²⁺-doped ZnTe nanoparticles embedded in a glass matrix. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 10, p. 3520, 2012.

<https://doi.org/10.1039/c2cp23681h>

DANTAS, N.O.; DAMIGO, L.; QU, Fanyao; CUNHA, J.F.R.; *et al.* Raman investigation of ZnO and Zn_{1-x}Mn_xO nanocrystals synthesized by precipitation method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42–44, p. 4827–4829, nov. 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.051>

DANTAS, N.O.; DAMIGO, L.; QU, Fanyao; SILVA, R.S.; *et al.* Structural and magnetic properties of ZnO and Zn_{1-x}MnxO nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42–44, p. 4727–4729, nov. 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.024>

DAS, Santanu *et al.* Tailoring of room temperature ferromagnetism and electrical properties in ZnO by Co (3d) and Gd (4f) element co-doping. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, p. 739–749, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.287>

DAYAH, Michael. *Ptable: The Interactive Periodic Table*. Disponível em: <<https://ptable.com>>. Acesso em: 23 dez. 2019.

DIETL, T. *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.

<https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>

DREELE, A.C. Larson and R.B. Von. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos: [s.n.], 2004

DUAN, X. *et al.* Structure and luminescent properties of Co²⁺/Cr³⁺ co-doped ZnGa₂O₄ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 153, p. 361–368, set. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.027>

DUZYNSKA, A. *et al.* The structural and optical properties of ZnO bulk and nanocrystals under high pressure. *High Pressure Research*, v. 32, n. 3, p. 354–363, set. 2012.

<https://doi.org/10.1080/08957959.2012.700308>

EL GHOUL, J. *et al.* Sol–gel synthesis, structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 4, p. 2614–2621, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10854-015-2732-x>

EL GHOUL, J.; KRAINI, M.; EL MIR, L. Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles by sol–gel method and its characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 4, p. 2555–2562, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10854-015-2722-z>

ERWIN, Steven C. *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*, v. 436, n. 7047, p. 91–94, jul. 2005.

<https://doi.org/10.1038/nature03832>

FARIAS, R. F. *Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades*. 2. ed. [S.l: s.n.], 2009.

FENG, X *et al.* Template, catalyst free growth and photoluminescence property of large scale ZnO nanorods. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, v. 25, n. 1, p. 35–38, 2010.

<https://doi.org/10.1179/106678509X12519031979876>

FILHO, Flávio Orlando Plentz. *Estudos Óticos e Magneto-óticos em Múltiplos Poços Quânticos com Dopagem Modulada*.PDF. Campinas: [s.n.], 1993

FREITAS NETO, Ernesto S *et al.* Control of luminescence emitted by Cd $1 - x$ Mn x S nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing. *Nanotechnology*, v. 22, n. 10, p. 105709, 11 mar. 2011.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/10/105709>

FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 64, n. 4, p. R29–R64, 15 ago. 1988.

<https://doi.org/10.1063/1.341700>

GAO, Qianqian *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, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.227>

GAO, Qianqian *et al.* Effects of Mn dopant on tuning carrier concentration in Mn doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 5, p. 3568–3575, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8286-3>

GAPONENKO, SV. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

<https://doi.org/10.1017/CBO9780511524141>

GERSON, F.; HUBER, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. [S.l.]: Wiley, 2003.

<https://doi.org/10.1002/3527601627>

GOMES, Elsa Maria Carvalho. *Sebenta de mineralogia*. . [S.l.: s.n.] , 2004

GOSWAMI, Navendu; SHARMA, Dharendra Kumar. Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 42, n. 5, p. 1675–1682, mar. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.01.023>

GRAHN, Holger T. *Introduction to Semiconductor Physics*. Berlin: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.

GUPTA, M.K. *et al.* Piezoelectric, dielectric, optical and electrical characterization of solution grown flower-like ZnO nanocrystal. *Materials Letters*, v. 63, n. 22, p. 1910–1913, set. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.06.003>

H. S, S. *et al.* Influence of cobalt doping on structure, optical and magnetic properties of spray pyrolysed nano structured ZnO films. *Physica B: Condensed Matter*, v. 572, p. 18–26, nov. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.07.034>

HADŽIĆ, B. *et al.* Surface optical phonons in ZnO(Co) nanoparticles: Raman study. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 540, p. 49–56, nov. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.076>

HADŽIĆ, B; ROMČEVIĆ, N. Raman study of surface optical phonons in ZnO (Mn) nanoparticles. *Journal of Alloys and ...*, v. 585, p. 214–219, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.132>

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. *Fundamentos de Física 4*. 6. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

HARRIMAN, A. Photochemistry of manganese complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 28, n. 2–3, p. 147–175, jun. 1979.

[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)82012-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)82012-3)

HAWKING, Stephen. *O universo numa casca de noz*. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2012.

HEWAT, A. W. LATTICE DYNAMICS OF ZnO AND BeO. *Solid State Communications*, v. 8, p. 187–189, 1970.

[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90077-3)

HODGES, James M *et al.* Colloidal ZnO and Zn $1-x$ Co x O tetrapod nanocrystals with tunable arm lengths. *Nanoscale*, A1, v. 7, n. 40, p. 16671–16676, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C5NR04425A>

HORMANN, A. L.; SHAW, C. F. J. A widespread error in the d6 Tanabe-Sugano diagram. *J. Chem. Educ.*, v. 64, p. 918, 1987.

<https://doi.org/10.1021/ed064p918>

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. *Química Inorgânica*. 4. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2013.

HUANG, Wen *et al.* Morphology controllable synthesis of ZnO crystals—pH-dependent growth. *Materials Chemistry and Physics*, v. 123, n. 1, p. 104–108, set. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.067>

ISO/TS 27687. *Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects — Nanoparticle, nanofibre and nanoplate*. [S.l.: s.n.], 2008

JAIN, MUKESH; ROBINS, JOHN L. Material preparation, crystal structure and energy gap of diluted magnetic semiconductors. *Diluted Magnetic Semiconductors*. [S.l.]: WORLD SCIENTIFIC, 1991. p. 1–46.

https://doi.org/10.1142/9789814368216_0001

JANET, C M *et al.* Heterogeneous Wet Chemical Synthesis of Superlattice-Type Hierarchical ZnO Architectures for Concurrent H₂ Production and N₂ Reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, p. 2622–2632, 2010.

<https://doi.org/10.1021/jp908683x>

“JCPDS”. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Analytical Chemistry*, v. 42, n. 11, p. 81A-81A, 23 set. 1970.

<https://doi.org/10.1021/ac60293a779>

JR, A Franco; PESSONI, H V S. Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nanoparticulate powders. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 476, p. 12–18, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.004>

KIM, Hyun Jung *et al.* Electrical and magnetic properties of spinel-type magnetic semiconductor ZnCo₂O₄ grown by reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11 II, p. 7387–7389, 2004.

<https://doi.org/10.1063/1.1688571>

KITTEL, Charles. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOBAYASHI, Akiko *et al.* Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Physical Review B*, v. 28, n. 2, p. 935, 1983.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.935>

KUMAR, Khanesh; CHITKARA, Mansi; SINGH, Inderjit. Photocatalytic and magnetic properties of Zn_{1-x}CrxO nanocomposites prepared by a co-precipitation method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, B1, v. 30, p. 142–151, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.001>

KUTIN, Yury *et al.* In situ EPR characterization of a cobalt oxide water oxidation catalyst at neutral pH. *Catalysts*, v. 9, n. 11, 2019.

<https://doi.org/10.3390/catal9110926>

KWONG, Tsz-lung; YUNG, Ka-fu. Surfactant-Free Microwave-Assisted Synthesis of Fe-Doped ZnO Nanostars as Photocatalyst for Degradation of Tropaeolin O in Water under Visible Light. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, 2015.

<https://doi.org/10.1155/2015/190747>

LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, nov. 1950.

<https://doi.org/10.1021/ja01167a001>

LANVER, U.; LEHMANN, G. Luminescence spectra of Mn(II) in different symmetries. *Journal of Luminescence*, v. 17, n. 2, p. 225–235, jul. 1978.

[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(78\)90088-1](https://doi.org/10.1016/0022-2313(78)90088-1)

LI, H. *et al.* Facile synthesis, thermal, magnetic, Raman characterizations of spinel structure ZnMn₂O₄. *Materials Chemistry and Physics*, v. 130, n. 1–2, p. 39–44, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.072>

LIMA, R C *et al.* Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 38, p. 8970–8, 25 set. 2008.

<https://doi.org/10.1021/jp8022474>

LIU, Huiwen *et al.* CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano*, v. 11, n. 2, p. 2239–2247, 28 fev. 2017.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08747>

LIU, J. *et al.* A novel luminescence probe based on layered double hydroxides loaded with quantum dots for simultaneous detection of heavy metal ions in water. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 20, p. 5024–5030, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C7TC00935F>

LIU, Y. *et al.* Structural, Magnetic and Optical Properties in V Doped ZnO Nanoparticles by Sol–Gel Method. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, v. 7, n. 8, p. 665–670, 2015.

<https://doi.org/10.1166/nnl.2015.2009>

LORENZ, M. *et al.* Local lattice distortions in oxygen deficient Mn-doped ZnO thin films, probed by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 25, p. 4947, 2014.

<https://doi.org/10.1039/c4tc00407h>

LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O.; SILVA, R. S. Growth kinetic on the optical properties of the Pb_{1-x}Mn_xSe nanocrystals embedded in a glass matrix: thermal annealing and Mn²⁺ concentration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 31, p. 11040, 2012.

<https://doi.org/10.1039/c2cp40850c>

LOURENÇO, Sidney A.; SILVA, Ricardo S.; DANTAS, Noelio O. Tunable dual emission in visible and near-infrared spectra using Co²⁺-doped PbSe nanocrystals embedded in a chalcogenide glass matrix. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 33, p. 23036–23043, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C6CP04419K>

MANTHINA, Venkata; AGRIOS, Alexander G. Facile synthesis of Zn_{1-x}Co_xO/ZnO core/shell nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells. *Superlattices and Microstructures*, v. 104, p. 374–381, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.02.020>

MCCUSKER, L B *et al.* Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, v. 32, p. 36–50, 1999.

<https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>

MENG, Alan *et al.* Cr-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Adsorption Property, and Recyclability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, A1, v. 7, n. 49, p. 27449–27457, 2015.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b09366>

MIDYA, N. *et al.* Correlation between magnetic and micro-structural properties of low energy ion irradiated and un-irradiated Zn_{0.95}Mn_{0.05}O films. *RSC Advances*, v. 7, n. 2, p. 771–781, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C6RA25233H>

MILENOVA, K I *et al.* Copper doped zinc oxide nanopowders used for degradation of residual azo dyes in wastewaters. *Bulgarian Chemical Communications*, v. 47, n. 1, p. 336–341, 2015.

MOEZZI, Amir; MCDONAGH, Andrew M.; CORTIE, Michael B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 185–186, p. 1–22, mar. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>

MORÁN-LÁZARO, Juan Pablo *et al.* Synthesis Characterization of Nanostructured ZnCo₂O₄ with High Sensitivity to CO Gas. *Nanostructured Materials - Fabrication to Applications*. [S.l.]: InTech, 2017. v. 18. p. 701.

<https://doi.org/10.5772/68043>

MORKOÇ, Hadis; ÖZGÜR, Ümit. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Frankfurt am Main: Wiley-VCH-Verl, 2009.

<https://doi.org/10.1002/9783527623945>

MURUGAN, G Vijayaprasath R; NARAYANAN, J Shankara. Glucose sensing behavior of cobalt doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, p. 4988–4996, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3011-6>

NAG, Angshuman; SARMA, D. D. White Light from Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals : A New Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 13641–13644, 2007.

<https://doi.org/10.1021/jp074703f>

NETO, E. S. F. *et al.* Magneto-optical properties of Cd_{1-x}Mn_xS nanoparticles: influences of magnetic doping, Mn²⁺ ions localization, and quantum confinement. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 9, p. 3248, 2012.

<https://doi.org/10.1039/c2cp23492k>

NORMAN, T. J. *et al.* Optical and Surface Structural Properties of Mn²⁺-Doped ZnSe Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 26, p. 6309–6317, jul. 2003.

<https://doi.org/10.1021/jp027804g>

NORRIS, D. J.; EFROS, A. L.; ERWIN, S. C. Doped Nanocrystals. *Science*, v. 319, n. 5871, p. 1776–1779, 28 mar. 2008.

<https://doi.org/10.1126/science.1143802>

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v. 281, n. 5379, p. 951–956, 1998.

<https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>

OLIVEIRA, Ivan S.; *Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados*. 1st. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2010.

OMRI, K *et al.* Sol–gel synthesis and room temperature ferromagnetism in Mn doped ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 8, p. 5930–5936, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3164-3>

ÖZGÜR, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.

<https://doi.org/10.1063/1.1992666>

PEARTON, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 3, p. 293–340, mar. 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>

PENG, Y. *et al.* Tuning Mn²⁺ luminescence in oxyfluoride glasses via Sc³⁺ doping. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 805, p. 483–488, out. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.098>

PRADHAN, N. Mn-Doped Semiconductor Nanocrystals: 25 Years and Beyond. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 10, n. 10, p. 2574–2577, 16 maio 2019.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01107>

RAMAN, C. V. A new radiation. *Indian J. Phys.*, v. 2, p. 387–398, 1928.

RANA, S B *et al.* Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 12, n. 2, p. 257–261, 2010.

RASHID, Md Harunar *et al.* Low-temperature polymer-assisted synthesis of shape-tunable zinc oxide nanostructures dispersible in both aqueous and non-aqueous media. *Journal of colloid and interface science*, v. 339, n. 1, p. 249–58, 1 nov. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.011>

RAZA, Waseem *et al.* Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity. *RSC Adv.*, A2, v. 6, n. 82, p. 78335–78350, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C6RA06774C>

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

ROGACH, Andrey L (Org.). *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Munich: SpringerWienNewYork, 2008.

<https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1>

ROMEIRO, Fernanda 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, 2013.

<https://doi.org/10.1021/jp408993y>

ROY, Anirban *et al.* Sonochemically synthesized iron-doped zinc oxide nanoparticles: Influence of precursor composition on characteristics. *Materials Research Bulletin*, B1, v. 74, p. 414–420, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.006>

RUSDI, Roshidah *et al.* Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. *Powder Technology*, v. 210, n. 1, p. 18–22, jun. 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.02.005>

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. *Journal of Applied Crystallography*, v. 12, n. 6, p. 554–563, 1 dez. 1979.

<https://doi.org/10.1107/S002188987901325X>

SAMANTA, K. *et al.* Structural and optical properties of nanocrystalline Zn_{1-x}Mn_xO. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 26, p. 261903, 2007.

<https://doi.org/10.1063/1.2751593>

SARAVANAN, Shanmugam; SILAMBARASAN, Murugesan; SOGA, Tetsuo. Structural, morphological and optical studies of Ag-doped ZnO nanoparticles synthesized by simple solution combustion method. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 11S, p. 11RF01, 1 nov. 2014.

<https://doi.org/10.7567/JJAP.53.11RF01>

SAVOYANT, A.; ALNOOR, H.; PILONE, O.; *et al.* Core-defect reduction in ZnO nanorods by cobalt incorporation. *Nanotechnology*, v. 28, n. 28, 2017.

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa716a>

SAVOYANT, A.; ALNOOR, H.; BERTAINA, S.; *et al.* EPR investigation of pure and Co-doped ZnO oriented nanocrystals. *Nanotechnology*, v. 28, n. 3, 2017.

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/3/035705>

SCEPANOVIC, M. *et al.* Modification of the structural and optical properties of commercial ZnO powder by mechanical activation. *Science of Sintering*, v. 38, n. 2, p. 169–175, 2006.

<https://doi.org/10.2298/SOS0602169S>

SCHUMM, Marcel. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*. Wurzburg: [s.n.], 2008

SEPULVEDA-GUZMAN, S. *et al.* Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, n. 1, p. 172–178, maio 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.030>

SETYAWAN, Wahyu; CURTAROLO, Stefano. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, p. 299–312, ago. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>

SHANKAR D. BIRAJDAR, V.R. BHAGWAT, A.B. SHINDE, K.M. Jadhav. Effect of Co²⁺ ions on structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel auto combustion method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, B1, v. 41, p. 441–449, jan. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.002>

SHARMA, Darshan; JHA, Ranjana. Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 698, p. 532–538, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.227>

SHATNAWI, M. *et al.* Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles. *Results in Physics*, v. 6, p. 1064–1071, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.041>

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. 4. ed. Porto Alegre: [s.n.], 2008.

SILAMBARASAN, M.; SARAVANAN, S.; SOGA, T. Effect of Fe-doping on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion process. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 71, p. 109–116, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.04.002>

SILVA, A. *et al.* Biocompatibility of Doped Semiconductors Nanocrystals and Nanocomposites. *Cytotoxicity*. [S.l.]: InTech, 2018.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.77197>

SILVA, A. S.; PELEGRINI, F.; *et al.* Evidence of competition in the incorporation of Co²⁺ and Mn²⁺ ions into the structure of ZnTe nanocrystals. *RSC Advances*, v. 6, n. 103, p. 101226–101234, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C6RA19189D>

SILVA, A. S. *et al.* Paramagnetic behavior at room temperature of Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a phosphate glass matrix by the fusion method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 647, p. 637–643, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.033>

SILVA, A. S.; SILVA, S. W.; *et al.* Solubility limit of Mn²⁺ ions in Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown within an ultraviolet-transparent glass template. *Journal of Nanoparticle Research*, B1, v. 18, n. 5, p. 125, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s11051-016-3435-9>

SILVA, A. S.; LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O. Mn concentration-dependent tuning of Mn²⁺ d emission of Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a glass system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, n. 8, p. 6069–6076, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C5CP06802A>

SILVA, R. S. *et al.* Synthesis and magnetic characterization of Pb_{1-x}Mn_xS nanocrystals in glass matrix. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 41, n. 16, p. 165005, 21 ago. 2008.

<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/16/165005>

SKODA, D. *et al.* Colloidal cobalt-doped ZnO nanoparticles by microwave-assisted synthesis and their utilization in thin composite layers with MEH-PPV as an electroluminescent material for polymer light emitting diodes. *Organic Electronics*, v. 59, p. 337–348, ago. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.037>

SRINATHA, N.; NAIR, K.G.M.; ANGADI, B. Microstructure, electronic structure and optical properties of combustion synthesized Co doped ZnO nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, v. 474, p. 97–104, out. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.06.009>

STATE, Solid. Crystal structure of ZnS (wurtzite). Disponível em: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png/600px-Wurtzite_polyhedra.png>. Acesso em: 27 fev. 2015.

SUN, Yugang. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. *Chemical Society reviews*, v. 42, n. 7, p. 2497–511, 7 abr. 2013.

<https://doi.org/10.1039/C2CS35289C>

TAUC, J.; GRIGOROVICHI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi*, v. 15, p. 627, 1966.

<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

TIRUPATAIAH, C. *et al.* Characterization, optical and luminescence features of cobalt ions in multi-component PbO-Al₂O₃-TeO₂-GeO₂-SiO₂ glass ceramics. *Optical Materials*, v. 88, p. 289–298, fev. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.050>

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

<https://doi.org/10.1154/1.2179804>

TOBY, Brian H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210–213, 2001.

<https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>

TRIBOULET, Robert; SIFFERT, Paul. *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2010.

VAISHAMPAYAN, Mukta V.; MULLA, Imtiaz S.; JOSHI, Satyawati S. Low temperature pH dependent synthesis of flower-like ZnO nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 5, p. 771–778, maio 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.007>

VAN DER STAM, Ward *et al.* Tuning and Probing the Distribution of Cu + and Cu 2+ Trap States Responsible for Broad-Band Photoluminescence in CuInS 2 Nanocrystals. *ACS Nano*, v. 12, n. 11, p. 11244–11253, 27 nov. 2018.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05843>

VARADHASESHAN, R. *et al.* Iron doped ZnO nanocrystals and their structural, optical and magnetic behavior. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, NO, v. 127, n. 3, p. 1499–1502, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.08.094>

VISWANATHA, Ranjani; SANTRA, Pralay K.; SARMA, D. D. Self Assembly and Electronic Structure of ZnO Nanocrystals. *Journal of Cluster Science*, v. 20, n. 2, p. 389–398, 2 abr. 2009.

<https://doi.org/10.1007/s10876-009-0253-6>

WAHAB, Rizwan *et al.* Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin*, v. 42, n. 9, p. 1640–1648, set. 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.11.035>

WAHAB, Rizwan; KIM, Young-Soon; SHIN, Hyung-Shik. Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures. *Materials Transactions*, v. 50, n. 8, p. 2092–2097, 2009.

<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009099>

WON, Y.; JANG, H. S.; JEON, D. Y. Luminescence Tuning Mechanism of La_{0.827}Al_{11.90}O_{19.09}:Eu²⁺,Mn²⁺ Phosphor for Multi-Color Light-Emitting Diodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 158, n. 9, p. J276, 2011.

<https://doi.org/10.1149/1.3606474>

WU, J.; LIU, S.; YANG, M. Room-temperature ferromagnetism in well-aligned Zn_{1-x}CoxO nanorods. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 6, p. 1027–1029, 9 ago. 2004.

<https://doi.org/10.1063/1.1779958>

WULFSBERG, G. *Inorganic Chemistry*. Mill Valley: [s.n.], 2000.

XIA, Zhenbo *et al.* Understanding the Origin of Ferromagnetism in ZnO Porous Microspheres by Systematic Investigations of the Thermal Decomposition of $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 30, p. 14576–14582, 4 ago. 2011.

<https://doi.org/10.1021/jp202849c>

YILDIRIM, Özlem Altıntaş; DURUCAN, Caner. Room temperature synthesis of Cu incorporated ZnO nanoparticles with room temperature ferromagnetic activity: Structural, optical and magnetic characterization. *Ceramics International*, v. 42, n. 2, p. 3229–3238, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.113>

YIN, Qiaoqiao *et al.* Hierarchical nanostructures of nickel-doped zinc oxide: Morphology controlled synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 618, p. 318–325, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.087>

YU, Peter Y.; CARDONA, Manuel. *Fundamentals of Semiconductors*. 4. ed. Berkeley: Springer, 2010.

<https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1>

ZHANG, Yanru *et al.* Hollow mesoporous hetero-ZnO/ZnMnO₃ microspheres: template-free formation process and enhanced lithium storage capability towards Li-ion batteries as a competitive anode. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019.

<https://doi.org/10.1039/C8TA10911G>

ZHONG, X. *et al.* Ultrahigh-performance mesoporous ZnMn₂O₄ microspheres as anode materials for lithium-ion batteries and their in situ Raman investigation. *Nano Research*, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s12274-017-1955-y>

ZHOU, Q. *et al.* Mn²⁺ and Mn⁴⁺ red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n. 11, p. 2652–2671, 2018.

<https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>

ZHOU, Xin *et al.* Porous ZnO/ZnCo₂O₄ hollow spheres: Synthesis, characterization, and applications in gas sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 41, p. 17683–17690, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4TA04386C>