

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUIS RENATO VALÉRIO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE ZnO  
DOPADOS COM Co PREPARADOS POR *Dip-Coating*

Alfenas/MG  
2016

LUIS RENATO VALÉRIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE ZnO  
DOPADOS COM Co PREPARADOS POR *Dip-Coating***

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

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho

Alfenas/MG  
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Valério, Luis Renato.

Síntese e caracterização estrutural de filmes finos de ZnO dopados com Co preparados por Dip-Coating. / Luis Renato Valério. -- Alfenas-MG, 2016.

54 f.

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.

Dissertação (mestrado em física) - Universidade Federal de Alfenas, 2016.

Bibliografia.

1. Semicondutores. 2. Óxidos magnéticos diluídos.  
3. Sprintrônica. 4. Materia - Propriedades . I. Carvalho, Hugo Bonette de. II. Título.

CDD-530

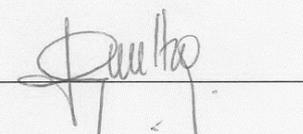
LUIS RENATO VALÉRIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE ZnO  
DOPADOS COM Co PREPARADOS POR *Dip-Coating***

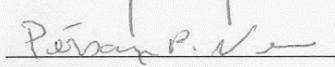
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 27/06/2016

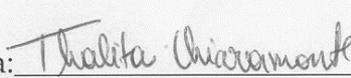
Profº Dr. Hugo Bonette de Carvalho  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Profº Dr. Person Pereira Neves  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Profª Dra. Thalita Chiaramonte  
Universidade Federal de São João del-Rei

Assinatura: 

Dedico esta dissertação à todos os meus familiares, em especial meu pai, Antônio Carlos, e mãe, Marilda, que nunca mediram esforços para me ajudarem!

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar meus agradecimentos lembrando de minha família, que sempre me deu todo o apoio, força e coragem para seguir esta trajetória. São pessoas que iluminaram meu caminho e de fundamental importância nesta etapa da minha vida.

Logo em seguida, gostaria de agradecer de forma especial meu orientador, Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, à quem tenho profundo respeito e apreço como professor, orientador e pessoa. Em todas as disciplinas, as quais ele fora meu professor, observei sua seriedade e compromisso com a tarefa de lecionar. Como orientador, sempre me mostrou todas as opções que minhas decisões levariam e me mostrou como procurar por respostas. Já como pessoa, é alguém que sempre me senti à vontade para pedir conselhos e iniciar qualquer tipo de conversa.

Gostaria de agradecer fundamentalmente a pesquisadora Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) pela colaboração com a preparação das amostras trabalhadas neste projeto. Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita, pelo auxílio na realização das medidas de Absorção de Raios-X e análise teórica dos dados. Ao professor Dr. Antônio Carlos Doriguetto da Universidade Federal de Alfenas pela coordenação das medidas de difração de raios-X. Agradeço também ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Campinas, pelo suporte fornecido para a realização das medidas de absorção de raios-X. Aos professores, Dr. Person Pereira Neves, Dr. Cássius Anderson Miquele de Melo, Dr. Gustavo do Amaral Valdiviesso e Dr. Hugo Bonette de Carvalho pelos ensinamentos e estímulos durante as disciplinas do mestrado. Por fim, agradeço à todos os colegas que compartilharam comigo diversos momentos memoráveis durante esta jornada.

A todos vocês, deixo meu profundo apreço.

## RESUMO

O interesse em desenvolver-se materiais semicondutores magnéticos para aplicações em dispositivos *spintrônicos* tem atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos. Ligas materiais de óxidos semicondutores, tais como o ZnO, TiO<sub>2</sub> e o SnO<sub>2</sub>, e metais de transição, como o Co, Mn e Fe formam sistemas que potencialmente apresentam temperatura de Curie acima da ambiente, o que os fazem fortes candidatos para o uso na *spintrônica*. Esta subclasse de material é normalmente chamada de óxidos magnéticos diluídos. Entretanto, apesar do grande número de trabalhos experimentais e teóricos a respeito destes materiais, a natureza do ferromagnetismo usualmente observado é ainda uma questão controversa. Recentemente, resultados de estudos experimentais apontam que a origem ferromagnética destes materiais está relacionada com a presença de defeitos estruturais, tais como vacâncias e átomos em sítios intersticiais. Neste contexto, essa dissertação apresenta os estudos associados à preparação e à caracterização estrutural de filmes finos de ZnO dopados com Co (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O) nas concentrações de  $x = 0; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ , depositados pela técnica de *dip-coating*. A caracterização estrutural foi realizada pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de absorção de raios-X, pela técnica de fotoluminescência e pela espectroscopia de transmissão. Os resultados obtidos comprovam a incorporação do Co na estrutura do ZnO sem a formação de fases secundárias, tais como óxidos de Co ou Co metálicos. A microscopia eletrônica de varredura revela, por sua vez, que os filmes finos preparados são nanoestruturados.

**Palavras-chave:** Semicondutores. Óxidos magnéticos diluídos. Spintrônica. Propriedades estruturais.

## ABSTRACT

The interest in developing magnetic semiconductor materials for application in the developing of spintronic devices has attracted attention of researchers in recent years. Alloys of semiconductor material oxides such as ZnO, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>, and transition metals such as Co, Mn and Fe forms systems that potentially present room temperature ferromagnetism, making them candidates for use in spintronics. This subclass of materials are usually called diluted magnetic oxides. However, in spite of the big number of the experimental and theoretical reports related to this subject, the nature of ferromagnetism usually observed is still a controversial issue. Recently, experimental results indicate that the origin of the ferromagnetic order in these materials is related to the presence of structural point defects, such as vacancies and atoms in interstitial sites. In this context, here we present the studies related to the preparation and structural characterization of Co-doped ZnO thin films (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O) in the concentrations of  $x = 0; 0,01; 0,03$  and  $0,05$  deposited by dip-coating technique. Structural characterization was performed by X-ray diffraction, x-ray absorption spectroscopy, by photoluminescence and transmission spectroscopy. The obtained results confirm the incorporation of Co ions in ZnO wurtzite matrix structure without the formation of secondary phases, such as Co oxides or metallic Co. The scanning electron microscopy results reveal a nanostructured morphology for the prepared thin films.

**Keywords:** Semiconductor. Diluted magnetic oxides. Spintronics. Structural properties.

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....   | 1  |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 4  |
| 2.1   | Semicondutores.....  | 4  |
| 2.1.1 | <i>Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs)</i> .....                               | 6  |
| 2.1.2 | <i>Óxidos Magnéticos Diluídos (OMDs)</i> .....                                       | 7  |
| 2.2   | O Óxido de Zinco.....  | 8  |
| 2.2.1 | <i>Óxido de Zinco dopado com Metais de Transição (MT)</i> .....                      | 11 |
| 2.2.2 | <i>Defeitos pontuais em ZnO</i> .....  | 12 |
| 2.3   | Síntese das amostras: O método do <i>Dip-Coating</i> .....                           | 15 |
| 2.4   | Técnicas de Caracterização.....  | 16 |
| 2.4.1 | <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....   | 16 |
| 2.4.2 | <i>O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i> .....                             | 19 |
| 2.4.3 | <i>Espectroscopia de Absorção (UV-VIS)</i> .....                                     | 21 |
| 2.4.4 | <i>Fotoluminescência (PL)</i> .....  | 24 |
| 2.4.5 | <i>Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)</i> .....                             | 26 |
| 3     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 30 |
| 3.1   | Síntese das amostras de filmes finos de ZnO dopados com Co ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ) ..... | 30 |
| 3.2   | Caracterizações Química e Estrutural.....  | 32 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 33 |
| 5     | CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....  | 46 |
|       | REFERÊNCIAS .....  | 48 |

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Seção da tabela periódica. O Si é um semicondutor intrínseco. Adicionando-se uma pequena quantidade de fósforo (família V-A) serão fornecidos elétrons extras (excedentes da ligação com o Si). Assim, o fósforo é um dopante tipo n, ou seja, sua adição produz portadores de cargas negativos (elétrons). Semelhantemente, o alumínio (grupo III A) é um dopante tipo p, pois sua deficiência de elétrons com relação aos 4 elétrons de valência do Si, produzirá um portador de carga positivo (buraco).....5
- Figura 2** - Parte da tabela periódica contendo os elementos III-V e II-VI usados na formação dos materiais compostos semicondutores MX..... 6
- Figura 3** - Representação esquemática de três diferentes tipos de semicondutores. Em (a) temos um semicondutor não magnético, em (b) um semicondutor magnético e em (c) um semicondutor magnético diluído. .... 7
- Figura 4** - Estrutura hexagonal wurtizita do ZnO. Esferas amarelas (grandes) correspondem aos átomos de O e esferas cinzas (pequenas) os átomos de Zn. Cada cátion (Zn) está cercado por 4 ânions (O) num arranjo tetraédrico..... 9
- Figura 5** - Principais defeitos pontuais do ZnO: (a) vacância de oxigênio ( $V_O$ ), (b) vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ), (c) oxigênio intersticial ( $O_i$ ), (d) zinco intersticial ( $Zn_i$ ), (e) antissítio de zinco ( $Zn_O$ ) e (f) antissítio de oxigênio ( $O_{Zn}$ ). Esferas azuis correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinzas aos átomos de zinco..... 13
- Figura 6** - Esquema das principais etapas do processo de *dip-coating*: imersão e emersão do substrato na solução, deposição da solução na superfície do substrato, e por fim, drenagem e evaporação, restando apenas uma fina camada cobrindo o substrato. .... 16
- Figura 7** - Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios-X. Detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios-X difratados à medida que se move, então o padrão de raios-X é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios-X com o cristal e a intensidade da fonte. .... 17
- Figura 8** - Difractograma de uma de nossas amostras de filme fino de ZnO em substrato de vidro. Observamos os picos de difração com diferentes intensidades em diferentes ângulos de incidência. Cada pico corresponde a um plano da rede cristalina. Estes planos estão indexados em termos dos índices de Miller ( $h, k, l$ ). .... 18
- Figura 9** - Desenho esquemático dos principais componentes do MEV. .... 20

- Figura 10** - Sinais provenientes das colisões entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra durante o processo de varredura. Abaixo da superfície, apresentam-se os volumes de interação de cada radiação..... 20
- Figura 11** - Ilustração da interação da luz com a matéria. A radiação incidente  $I_0$  poderá ser refletida  $I_r$ , espalhada  $I_e$ , absorvida  $I_a$  e transmitida  $I_t$ ..... 22
- Figura 12** - Representação de uma radiação incidente  $I_0$  sobre a área  $A$  de um corpo com espessura  $dt$ ..... 22
- Figura 13** - Em (a) temos a curva da transmissão  $T$  em função da energia em uma amostra de filme fino de ZnO dopado com 5% de Co. Já em (b) temos a curva  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia do fóton incidente próxima à região da energia de *gap* da mesma amostra de filme fino. O intercepto do ajuste linear da curva de absorção com o eixo  $h\nu$  nos fornecerá a energia de *gap* da amostra. .... 24
- Figura 14** - (a) O elétron que estava na banda de valência absorve a energia  $E$  da luz e é promovido para o meio da banda de condução. (b) O elétron relaxa para o fundo da banda de condução e o buraco relaxa para o topo da banda de valência, ambos emitindo fônons. .... 25
- Figura 15** - Níveis de defeitos presente no material sobreposto às bandas de energia; (a) nível de defeito raso próximo à banda de condução; (b) nível de defeito profundo; (c) nível de defeito raso próximo à banda de valência..... 26
- Figura 16** - Em (a) temos a ilustração de um fóton de raio-X incidindo num átomo observador **A** (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um átomo vizinho próximo, resultando em (b) um pico de absorção seguido por uma queda suave na curva  $\mu(E)$ . Já em (c), temos a presença de um átomo vizinho **B** a uma distância  $R$  do átomo absorvedor **A**, de modo que o espectro de absorção possua modulações na região pós borda como resultado da interação entre os átomos..... 27
- Figura 17** - Representação esquemática do espectro de absorção de raios-X numa amostra de filme fino de ZnO em substrato de vidro com 5% de dopagem de Co (absorção na borda K do Co). O espectro de absorção possui 3 regiões importantes: Pré-borda, XANES e EXAFS..... 28
- Figura 18** - Processo de interpretação dos dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios-X. (a) Espectro de absorção, (b) espectro de absorção normalizado e corrigido, (c) oscilações na região de EXAFS, (d) transformada de Fourier das oscilações de EXAFS com a região delimitada de interesse, (e) transformada de Fourier inversa e, finalmente, (d) transformada de Fourier inversa e curva de ajuste obtida..... 29
- Figura 19** - Representação esquemática da rota de preparação da resina polimérica, deposição por *dip-coating* e cristalização dos filmes finos. Ao lado apresentamos foto do equipamento de deposição no laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP)..... 31

- Figura 20** - Difratogramas de raios-X das amostras de ZnO pura e dopadas com 1, 3 e 5% de Co. São apresentados também os planos cristalinos referentes a cada pico de difração, dados nos índices de Miller (ICDD PDF No. 36-1451). ..... 33
- Figura 21** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de ZnO Puro; (b) espectro de EDS da área visualizada e (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal... 34
- Figura 22** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $x = 0,01$ ; (b) espectro de EDS da área visualizada (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal..... 34
- Figura 23** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $x = 0,03$ ; (b) espectro de EDS da área visualizada e (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal..... 34
- Figura 24** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $x = 0,05$ ; (b) espectro de EDS da área visualizada e (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal. .... 34
- Figura 25** - (a) Espectros de transmissão (UV-VIS) na faixa de 200 a 950 nm das amostras de ZnO puro e dopados com 1, 3 e 5% de Co. (b) Diagrama de energia para o  $Co^{2+}$  em um sítio tetraédrico (fora de escala)..... 36
- Figura 26** - Curvas  $(\alpha hv)^2$  em função da energia do fóton incidente próxima à região da energia de *gap* das amostras de filmes finos. O intercepto dos segmentos de reta (linhas tracejadas) nas bordas de absorção com os eixos  $hv$  nos fornece o valor direto da energia de *gap*. ..... 37
- Figura 27** - (a) Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 5 K dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os espectros estão normalizados pela área integrada da emissão na denominada de  $D^{\circ}X$  na região NBE (*near band edge*). Detalhes dos espectros (b) na região do NBE e (c) na região da emissão do  $Co^{2+}$ ..... 38
- Figura 28** - Detalhe do espectro de emissão na região associada a defeitos estruturais presentes nos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os símbolos correspondem aos dados experimentais, enquanto que as linhas tracejadas correspondem as gaussianas utilizadas no ajuste do espectro de emissão na região. As linhas contínuas correspondem ao ajuste obtido. .... 40
- Figura 29** - Espectros XANES para a borda-K de absorção do Co das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Espectro de Co metálico, do CoO (valência 2+) e  $Co_2O_3$  (valência 3+) também são mostrados para comparação. A inserção evidencia a variação da intensidade do *white-line* em função da concentração de Co. .... 42
- Figura 30** - Região de XANES estendido da borda-K do Zn e da borda-K do Co nos de filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ..... 43

**Figura 31** - Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS obtidas para os filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os símbolos correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas aos ajustes teóricos. .... 43

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Áreas integradas das bandas de emissão da região de defeitos obtidos a partir do ajuste gaussiano dos espectros de emissão dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ..... 41
- Tabela 2** - Valores de distâncias interatômicas ( $R$ ), número de coordenação ( $N$ ), valor de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) e fator de qualidade ( $FQ$ ) obtidos das simulações dos espectros EXAFS da borda- $K$  do Co..... 44

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

|              |  |
|--------------|--|
| <b>AC</b>    | - Ácido Cítrico  |
| <b>BSE</b>   | - ( <i>Backscattered Electrons</i> ) Elétrons Retroespalhados  |
| <b>DFT</b>   | - ( <i>Density Functional Theory</i> ) Teoria do Funcional de Densidade  |
| <b>DRX</b>   | - Difração de Raios X  |
| <b>EDS</b>   | - ( <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> ) Espectroscopia de Raios-X por -<br>Dispersão em Energia                  |
| <b>EG</b>    | - Etilenoglicol  |
| <b>EXAFS</b> | - ( <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> ) Espectroscopia de Estrutura<br>Fina Estendida de Absorção de Raios-X |
| <b>ICSD</b>  | - ( <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> ) Banco de Dados de Estruturas<br>Cristalinas Inorgânicas                  |
| <b>ICDD</b>  | - ( <i>International Center for Diffraction Data</i> ) Centro Internacional de Dados<br>de Difração                        |
| $k_B$        | - Constante de Boltzman  |
| <b>LNLS</b>  | - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron   |
| <b>M</b>     | - Metal  |
| <b>MEV</b>   | - Microscopia Eletrônica de Varredura  |
| <b>MRAM</b>  | - <i>Magnetic Random Access Memory</i>   |
| <b>MT</b>    | - Metais de Transição  |
| <b>NBE</b>   | - ( <i>Near Band Edge</i> ) Próximo ao Degrau da Borda   |
| $O_i$        | - Oxigênio intersticial  |
| <b>OMDs</b>  | - Óxidos Magnéticos Diluídos   |
| $O_{Zn}$     | - Antissítio de oxigênio   |
| <b>PL</b>    | - ( <i>Photoluminescence</i> ) Fotoluminescência   |
| <b>PLD</b>   | - ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> ) Deposição por Laser Pulsado   |
| <b>SE</b>    | - ( <i>Secondary Electrons</i> ) Elétrons Secundários  |
| <b>SMDs</b>  | - Semicondutores Magnéticos Diluídos   |
| $T_C$        | - Temperatura de Curie   |
| <b>TF</b>    | - Transformada de Fourier  |
| $V_O$        | - Vacâncias de Oxigênio  |
| $V_{Zn}$     | - Vacâncias de Zinco   |
| <b>XANES</b> | - ( <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> ) Espectroscopia de Raios-X<br>Próximo a Borda de Absorção                 |
| <b>XAS</b>   | - ( <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> ) Espectroscopia de Absorção de Raios-<br>X                                       |
| $Zn_i$       | - Zinco intersticial   |
| $Zn_O$       | - Antissítio de zinco  |

# 1 INTRODUÇÃO

O avanço no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos tem-se dado num ritmo muito acelerado. Compactação e desempenho são algumas das exigências do mercado consumidor, o que tem levado a comunidade científica a realizar inúmeras pesquisas em prol do avanço tecnológico nestes aspectos. Os dispositivos atuais utilizam portadores de carga como base de funcionamento no processamento de dados. Entretanto uma propriedade destes portadores de carga não é utilizada por estes dispositivos, o *spin*. O *spin* é o momento angular intrínseco do elétron e é de natureza quântica e relativística. O *spin* possui dois estados descritos pelo número quântico  $s$ , de valores  $+1/2$  e  $-1/2$ . Estas configurações são frequentemente chamadas de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. O desenvolvimento de dispositivos que tiram proveito desta propriedade dos portadores de carga constitui a *spintrônica*.

A *spintrônica* é uma das áreas que desperta mais interesse atualmente no meio científico. Sua base de funcionamento é a manipulação dos estados quânticos de *spin* de portadores de cargas. A vantagem do *spin* sobre a carga é que ele pode ser manipulado por um campo magnético externo ou através de um campo elétrico pelo efeito Rashba [1; 2], o que nos permite explorar transporte, manipulação e armazenamento de dados em um mesmo sistema. A partir da combinação das propriedades eletrônicas com o magnetismo, surgiram os primeiros dispositivos *spintrônicos*, como as cabeças de leitura magneto resistivas, que permitem a leitura de dados nos computadores convencionais, e as Memórias Magnéticas de Acesso Aleatório (MRAM - *Magnetic Random Access Memory*), um tipo de memória não volátil diferente das atuais memórias RAMs [3]. Com o avanço que estes dispositivos proporcionaram, despertou-se um grande interesse na busca de materiais que agreguem características ferromagnéticas aos materiais dos quais são produzidos os atuais dispositivos eletrônicos, os semicondutores [4; 5; 6]. Semicondutores magnéticos são interessantes do ponto de vista tecnológico, pois permitem (i) integrar a *spintrônica* à tecnologias convencionais de semicondutores, (ii) possibilidade de controlar-se as propriedades magnéticas através de uma injeção de cargas ou campos elétricos, (iii) possibilidade de se fabricar dispositivos magneto-ópticos, etc. [6].

Na natureza encontramos apenas dois semicondutores magnéticos, o EuSe e o EuS. Entretanto, eles apresentam uma temperatura de Curie ( $T_c$ ) muito abaixo da ambiente [7], ou seja, uma temperatura de transição ferromagnética-paramagnética de poucos kelvins, o que

impossibilita a aplicação prática destes materiais na *spintrônica*. Surgem como solução para esse problema os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs). Nestes materiais, utilizam-se metais de transição (MT) como elementos químicos dopantes à uma matriz semicondutora. Estes dopantes são adicionados de maneira aleatória na matriz semicondutora e em concentrações relativamente baixas, menores que 10%. Temos como exemplos de SMDs o GaAs, GaN, InP e alguns óxidos como o ZnO e o TiO<sub>2</sub>, dopados com MT, como o Fe, Mn e Co. Os MT seriam, a princípio, os responsáveis por agregarem propriedades magnéticas à matriz semicondutora. Segundo o trabalho teórico de Dietl e colaboradores [8], o ZnO e o GaN, semicondutores de *gap* largo, teoricamente possuem temperatura de Curie acima da ambiente quando dopados com MT [9], o que os credencia como potenciais candidatos para aplicações na *spintrônica*. Em especial o ZnO, pois é um semicondutor de baixo custo de produção e é ambientalmente seguro (não é tóxico, nem considerado poluente).

Seguindo-se o trabalho de Dietl e colaboradores [8], muitos trabalhos experimentais e teóricos foram realizados, entretanto os resultados obtidos quanto à origem do ferromagnetismo, hoje em retrospectiva, são controversos e inconclusivos. Acredita-se que este fato esteja ligado às condições da síntese das amostras, como temperatura, pressão do oxigênio durante o processamento e a presença de fases secundárias. Entretanto, estudos apontam que a presença de defeitos pontuais na estrutura dos materiais tem um importante papel na origem do ferromagnetismo a temperatura ambiente [10; 11]. Neste cenário, a determinação da natureza do comportamento ferromagnético dos SMDs desperta interesse tanto do ponto de vista fenomenológico, quanto tecnológico, na aplicação em dispositivos *spintrônicos*.

Dessa maneira, o objetivo dessa dissertação de mestrado é preparar e apresentar a caracterização estrutural de filmes finos de ZnO dopados com Co (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O) nas concentrações  $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$  depositados pela técnica de *dip-coating* [12]. As estruturas cristalinas dos materiais foram determinadas pela técnica de difração de raios-X (DRX). A morfologia dos filmes e suas composições químicas foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*). As propriedades ópticas e suas relações estruturais (energia de *gap*, densidades relativas de defeitos estruturais, etc.) foram determinadas através das técnicas de espectroscopia de transmissão (UV-VIS) e fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*). Para determinar o estado de valência e o ambiente cristalográfico em que se encontram os íons de Co nos filmes finos utilizamos a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - *X Ray Absorption Spectroscopy*).

No capítulo a seguir encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos que serão tratados nesta dissertação. Já no capítulo 3 descreveremos os procedimentos relacionados à técnica de preparação. No capítulo 4 serão expostos os resultados experimentais das técnicas ditas acima, e por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões e considerações finais com base no que fora obtido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo realizaremos um levantamento bibliográfico sobre os principais aspectos à serem discutidos e avaliados. Serão tratadas as características de materiais semicondutores, focando-se, na sequência, no ZnO e suas propriedades magnéticas quando dopado com MT, o método de síntese utilizado em nossas amostras, e então, os conceitos referentes às técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

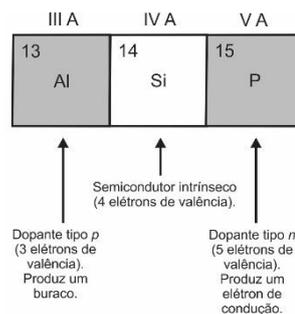
### 2.1 Semicondutores

Esta seção expõe parte do conteúdo encontrado na referência [13].

Um dos materiais mais utilizados na produção de dispositivos eletrônicos são os semicondutores. Os materiais desta classe possuem condutividade intermediária entre os condutores e os isolantes. As magnitudes da condutividade nos semicondutores estão entre  $10^{-4}$  e  $10^{+4} \Omega^{-1}$ . Entende-se que esta faixa intermediária de valores de condutividade corresponde aos espaçamentos entre as bandas de valência e condução (*gap* de energia). Os semicondutores possuem a banda de valência completamente preenchida à temperatura de 0 K e a banda de condução, completamente vazia. Porém, como o *gap* de energia é relativamente pequeno, à temperatura ambiente alguns elétrons são excitados termicamente para a banda de condução, deixando na banda de valência estados vacantes ou buracos. Assim, cada excitação de elétrons gera dois portadores de cargas: um negativo (elétron na banda de condução) e um positivo (buraco na banda de valência). Assim, a excitação térmica cria portadores de carga em um semicondutor de modo que a sua condutividade elétrica apresenta um comportamento oposto ao dos metais, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a condutividade do material. Assim sendo, os portadores de cargas dos semicondutores existem em igual número. Um semicondutor puro com essa característica é chamado de *semicondutor intrínseco*.

Todavia, semicondutores com uma pequena quantidade de impurezas cuidadosamente inseridas em sua estrutura são muito importantes na fabricação de dispositivos eletrônicos, como diodos e transistores. Estes são chamados de *semicondutores extrínsecos*. Já as impurezas, são conhecidas como dopantes e seu processo de inclusão é chamado de dopagem. As impurezas nos semicondutores são acrescentadas de maneira intencional após o material intrínseco ter sido preparado com alto grau de pureza química. Existem dois tipos distintos de semicondutores extrínsecos: (i) tipo *n*, quando portadores de

carga negativa (elétrons na banda de condução) são maioria, e (ii) tipo *p*, cuja maioria são portadores de cargas positivos (buracos na banda de valência). O tipo do semiconductor dependerá do dopante que foi inserido na matriz semicondutora. Elementos que possuem mais elétrons que os necessários para formarem uma ligação com um semiconductor podem facilmente transformar estes elétrons extras em um portador de carga negativa. Elementos assim são chamados de dopante tipo *n*. Já elementos que possuem menos elétrons que os necessários para a ligação farão esta ausência se transformar num buraco, temos então os dopantes tipo *p*. A Figura 1 mostra o Si (semiconductor intrínseco) e seus vizinhos da tabela periódica. O fósforo é um dopante tipo *n*, pois possui cinco elétrons de valência. Este elétron extra irá transformar-se num elétron de condução, ou seja, um portador de carga negativo. Já o alumínio é um dopante tipo *p* por possuir três elétrons de valência. Essa falta de um elétron (em comparação aos quatro elétrons de valência do silício) pode facilmente produzir um buraco, em outras palavras, um portador de carga positivo.



**Figura 1** - Seção da tabela periódica. O Si é um semiconductor intrínseco. Adicionando-se uma pequena quantidade de fósforo (família V-A) serão fornecidos elétrons extras (excedentes da ligação com o Si). Assim, o fósforo é um dopante tipo *n*, ou seja, sua adição produz portadores de cargas negativos (elétrons). Semelhantemente, o alumínio (grupo III A) é um dopante tipo *p*, pois sua deficiência de elétrons com relação aos 4 elétrons de valência do Si, produzirá um portador de carga positivo (buraco).

Fonte: Do autor.

É importante ressaltar que existe ainda um grande número de compostos de diferentes elementos químicos que são semicondutores. Um dos principais tipos de compostos são os chamados MX [14], em que M é um elemento mais eletropositivo<sup>1</sup> e X um elemento mais eletronegativo em relação aos elementos da família IV (Figura 2). Dentre os compostos MX, os

<sup>1</sup> A eletropositividade de um elemento é uma medida qualitativa que mede a tendência de um átomo ceder elétrons numa ligação química. Já a eletronegatividade, é a medida da tendência de um átomo de uma ligação ganhar elétrons. Esta escala foi proposta inicialmente por Linus Pauling como resultado de seus estudos sobre energias de ligação.

mais importantes são os da família III-V (onde é possível combinar Al, Ga e In com os elementos P, As e Sb formando o GaAs, InP, GaN, etc.) e II-VI (combinando-se Zn, Cd e Hg com O, S, Se e Te para formar ZnO, ZnSe, CdS, etc.). No contexto dos SMDs destacamos aqui o GaAs dopado com Mn [15; 16; 17] e o ZnO dopado com Co [18; 19; 20].

|                  | III A    | IV A     | V A      | VIA      |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
|                  | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S  |
| II A<br>30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se |
| 48<br>Cd         | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te |
| 80<br>Hg         |          |          |          |          |

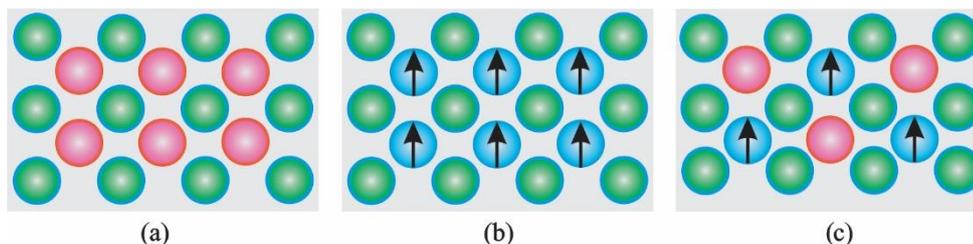
**Figura 2** - Parte da tabela periódica contendo os elementos III-V e II-VI usados na formação dos materiais compostos semicondutores MX.

Fonte: Do autor.

### 2.1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs)

Os dispositivos convencionais atuais são semicondutores que se baseiam no movimento de portadores de cargas. Já os dispositivos magnéticos utilizam o *spin* como um grau adicional de informação, já que o *spin* de um portador de carga pode ser manipulado. Na *spintrônica*, os dispositivos devem combinar as duas características: os portadores de carga e o *spin* do elétron. Os semicondutores magnéticos possuem propriedades físicas de grande interesse neste aspecto. Entretanto, os semicondutores magnéticos existentes apresentam um ferromagnetismo à temperaturas muito menores que a temperatura ambiente, ou seja, uma temperatura de Curie ( $T_c$ ) abaixo de 300 K. Mas uma variedade de semicondutores, chamados Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs) chama a atenção devido a possibilidade de apresentar ferromagnetismo à temperatura ambiente [21].

Os SMDs são ligas constituídas de semicondutores não magnéticos com a adição de íons magnéticos. Os íons magnéticos são diluídos de forma aleatória na matriz semicondutora do material substituindo os íons não magnéticos, como ilustrado na Figura 3 [22].



**Figura 3** - Representação esquemática de três diferentes tipos de semicondutores. Em (a) temos um semicondutor não magnético, em (b) um semicondutor magnético e em (c) um semicondutor magnético diluído.

**Fonte:** Referência [22].

Atualmente, a produção de SMDs utiliza, em sua maioria, semicondutores das famílias II-VI e III-V. Da família II-VI, os primeiros semicondutores estudados foram o CdTe e ZnSe dopados com Mn [9], porém sua  $T_c$  ainda é muito abaixo da temperatura ambiente. Já em SMDs da família III-V, como GaAs e InAs, também dopados com Mn, a  $T_c$  é maior que aquela em SMDs da família II-VI, mas ainda encontra-se bem abaixo dos 300 K [23].

O trabalho teórico de Dietl e colaboradores [8] demonstrou que a incorporação de Mn em semicondutores de *gap* largo, como o ZnO e o GaN, levaria estes materiais a apresentar um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Desde então, as pesquisas utilizando a matriz do ZnO, da família II-VI, dopado com MT vêm crescendo, não só por causa das suas aplicações promissoras ou baixo custo de produção, mas também devido às suas excelentes propriedades físicas. Sato e colaboradores [21] foram os primeiros a utilizarem princípios teóricos para demonstrarem que uma matriz de ZnO dopada com átomos de MT, tais como V, Cr, Co e Ni apresentam ordenamento ferromagnético, ao contrário da dopagem com Ti e Cu que resultou em um comportamento paramagnético. A partir destes resultados, a pesquisa científica nestes sistemas ganhou um grande impulso tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

### 2.1.2 Óxidos Magnéticos Diluídos (OMDs)

Semicondutores magnéticos diluídos desenvolvidos a partir de matrizes semicondutoras a base de óxidos (com ânion  $O^{2-}$ ) são denominados Óxidos Magnéticos Diluídos (OMDs) e apresentam boas propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente. Óxidos como ZnO e  $TiO_2$  apresentam uma larga energia de *gap* (entre 3 e 4 eV) [22; 24]. Dentre os principais OMDs podemos destacar: o  $TiO_2$  [25], o ZnO [26], o  $SnO_2$  [27] (que apresentam interessantes propriedades ópticas e elétricas) e o  $CeO_2$  [28] (possui uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede próximo ao do Si, o que possibilitaria seu uso nos

sistemas eletrônicos atuais), que apresentam um robusto ferromagnetismo à temperatura ambiente.

Entretanto, apesar da abundância de resultados quanto à origem e o controle do ferromagnetismo dos SMDs e OMDs, existe ainda muita contradição sobre o tema, o que têm gerado bastante debate. Excluindo-se a possibilidade da presença de fases secundárias ferromagnéticas nas amostras estudadas [29; 30] (é importante distinguir claramente os verdadeiros semicondutores magnéticos diluídos daqueles que meramente apresentam histereses magnéticas), destacamos três principais modelos para o ordenamento magnético nos OMDs: (i) a interação de troca mediada por portadores (elétrons e buracos) [22; 24]; (ii) a formação de *bound magnetic polarons* (BMP) associados a defeitos pontuais da estrutura da matriz, destacando-se aqui vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) e zinco intersticial ( $Zn_i$ ) [31] e (iii), mais recentemente, a interação entre os íons magnéticos através de defeitos aceitadores tais como vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ) [32; 33]. Enquanto que para sistemas da família III-V a mediação entre os íons magnéticos através de portadores livres na amostra é condição necessária para o acoplamento ferromagnético [34; 35], em se tratando dos sistemas  $Zn_{1-x}MT_xO$ , por exemplo, recentes resultados experimentais e teóricos apontam que na verdade as propriedades magnéticas são função direta apenas dos defeitos ( $V_O$  e  $Zn_i$ ) presentes na amostra, não necessitando da mediação de portadores [36; 37; 38]. Deste modo, existe controvérsias tanto experimentalmente quanto teoricamente em relação à origem e controle do ferromagnetismo em sistemas  $Zn_{1-x}MT_xO$ .

## 2.2 O Óxido de Zinco

Esta seção apresenta as propriedades fundamentais do óxido de zinco que podem ser encontradas na referência [39].

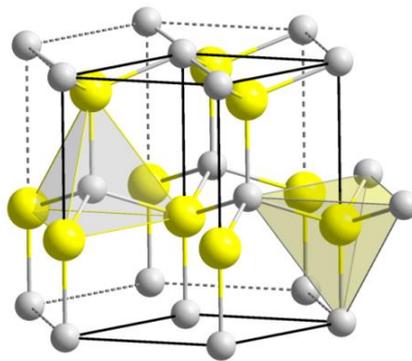
O óxido de zinco é um semicondutor inorgânico binário, pertencente à família II-VI. Sob condições ambientes, a fase termodinamicamente mais estável é a wurtzita hexagonal, pertencente ao grupo espacial  $P6_3mc$  da notação de Hermann-Mauguin<sup>2</sup>. A estrutura wurtzita tem uma célula unitária hexagonal com os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  na proporção  $c/a = 1,633$  (numa estrutura wurtzita ideal), onde  $a \approx 3,25 \text{ \AA}$  e  $c \approx 5,20 \text{ \AA}$ . Alguns fatores podem influenciar

---

<sup>2</sup> A notação de Hermann-Mauguin é usada para representar os elementos de simetria em grupos espaciais. Esta notação pode incluir elementos de simetria de translação, além de especificar a direção dos eixos de simetria. A letra P indica que o ZnO possui cela unitária primitiva e o termo  $6_3$  indica uma estrutura hexagonal com 3 reflexões perpendiculares ao eixo.

o valor destes parâmetros, tais como a concentração de impurezas ou defeitos, a temperatura e a concentração de elétrons livres, deformando o potencial da banda de condução.

Na estrutura wurtzita, cada cátion (Zn) está cercado por 4 ânions (O) num arranjo tetraédrico (Figura 4), o que é comum em ligações covalentes, entretanto, estes materiais têm um carácter substancialmente iônico que tende a aumentar a energia de *gap* para além da esperada a partir da ligação covalente. Por causa da ligação tetraédrica na estrutura wurtzita, o Zn possui os 4 vizinhos mais próximos a uma mesma distância de ligação. O mesmo ocorre para seus 12 vizinhos seguintes, que também possuem a mesma distância de ligação em relação ao Zn. Assim como outros semicondutores do grupo II-VI, o ZnO na estrutura wurtzita pode ser transformado na estrutura do sal (NaCl) à moderadas pressões hidrostáticas externas. A razão disto é que a redução das dimensões da rede cristalina do ZnO faz com que a interação coulombiana favoreça a ionicidade, prevalecendo sobre a natureza covalente.



**Figura 4** - Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas (grandes) correspondem aos átomos de O e esferas cinzas (pequenas) os átomos de Zn. Cada cátion (Zn) está cercado por 4 ânions (O) num arranjo tetraédrico.

**Fonte:** Do autor.

O ZnO na estrutura wurtzita é naturalmente um semicondutor tipo *n* devido aos desvios estequiométricos causados pela presença de defeitos intrínsecos como o zinco intersticial ( $Zn_i$ ) e pelas vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) (ver seção 2.2.2). Look e colaboradores [40] sugeriram que os defeitos do tipo  $Zn_i$  predominam sobre as  $V_O$ . Há também trabalhos que indicam que o hidrogênio usado no crescimento de filmes finos de ZnO tem um papel importante para a dopagem do tipo *n* do ZnO, pois ele atua como doador e pode ser facilmente difundido durante o crescimento mesmo em baixas temperaturas [41; 42]. O ZnO apresenta uma boa mobilidade de elétrons, ganhando destaque dentre outros materiais semicondutores, embora hoje ainda seja difícil de se quantificar esta mobilidade devido às variações na

qualidade das amostras. O trabalho de Albrech e colaboradores [43] utilizando simulações de Monte Carlo prevê que à temperatura ambiente, a mobilidade de elétrons do ZnO é de  $\sim 300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Experimentalmente, encontrou-se um valor relativamente alto de mobilidade de elétrons de  $205 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente e a  $2000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a 50 K [44]. O GaN, à temperatura ambiente, possui uma mobilidade de elétrons de  $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , já o AlN,  $300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente [45].

A dopagem intencional do tipo *n* do ZnO pode ser realizada de forma mais fácil quando comparada à dopagem tipo *p*. Como dopantes tipo *n*, temos os elementos do grupo III, como o Al, Ga e In, que substituirão átomos de Zn, e do grupo VII para substituírem o O, tais como F, Cl e I. Já a dopagem tipo *p* é mais difícil de ser feita em diversos semicondutores, tais como ZnO, GaN, ZnS, CdS e ZnSe, devido, como apresentado anteriormente, a sua dopagem intrínseca tipo *n*. Deste modo, a dopagem tipo *p* para o ZnO é ainda uma questão experimental controversa [20].

A estrutura de banda de um semicondutor é fundamental para determinar seu potencial de utilização, principalmente pela indústria eletrônica no desenvolvimento de dispositivos. A estrutura de bandas do ZnO pode ser determinada através de técnicas que têm a capacidade de medir seus níveis eletrônicos, como técnicas de raios-X e de absorção UV (ultravioleta) [46; 47]. O ZnO possui uma energia de *gap* relativamente grande em comparação a outros semicondutores, com aproximadamente 3,3 eV. Com este alto valor de energia de *gap*, o ZnO atrai o interesse da indústria por ter vantagens como: (i) operação em alta potência, (ii) menor geração de ruídos e (iii) capacidade de sustentar grandes campos elétricos. O ZnO ainda apresenta vantagens em relação à outros semicondutores de *gap* largo, como GaN, por ter maior disponibilidade no mercado, possuir baixo custo de preparação e ter uma grande energia de ligação de éxcitons<sup>3</sup> (60 meV) [48; 49]. A energia térmica à temperatura ambiente (300 K) é de 25 meV, o que significa que nessa condição os éxcitons do ZnO não sofrem uma dissociação térmica.

---

<sup>3</sup> Quando um material semicondutor absorve radiação suficiente para remover o elétron da banda de valência para a banda de condução, originam-se um portador de carga positivo (buraco na banda de valência) e um portador de carga negativo (elétron na banda de condução). Este par elétron-buraco recebe o nome de éxciton. O éxciton apresenta um estado ligado graças à interação coulombiana entre os portadores de cargas.

### 2.2.1 Óxido de Zinco dopado com Metais de Transição (MT)

Como dito anteriormente, o interesse no desenvolvimento de materiais semicondutores magnéticos para aplicações em dispositivos *spintrônicos* vem crescendo muito nos últimos anos. A dopagem da matriz de ZnO com íons de MT é muito mais simples que com outros metais. O íon  $Zn^{2+}$  pode ser substituído por vários MT com orbital *3d* incompletos, tais como o Co, Mn e Fe. A igualdade de valência entre os íons facilita sua substituição no sítio do  $Zn^{2+}$ , permitindo suas incorporações nas matrizes semicondutoras. O comportamento ferromagnético destes materiais dependerá da concentração de MT introduzido, da qualidade do cristal, da densidade de portadores e da presença de defeitos na estrutura [50]. Quando os íons de MT são introduzidos na estrutura cristalina do ZnO de forma substancial, introduzem um momento de dipolo magnético localizado, mas não contribuem para a concentração de portadores livres.

Em 2001, Ueda e colaboradores [26] descreveram o comportamento ferromagnético de filmes de ZnO dopados com Co produzidos pela técnica de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD). Alguns destes filmes apresentaram um comportamento ferromagnético à uma temperatura acima dos 300 K. Entretanto, neste trabalho, a origem do ferromagnetismo é uma questão que ficou em aberto, sugerindo-se como uma das possíveis causas a presença de defeitos estruturais. Trabalhos como o de Khare e colaboradores [11] apontam que uma pequena quantidade de defeitos estruturais, como o  $Zn_i$  é crucial para o surgimento do comportamento ferromagnético de filmes de ZnO dopados com Co. Outros trabalhos por sua vez, apontaram a presença de vacâncias de oxigênio como responsável por induzir o comportamento ferromagnético à temperatura ambiente [51]. Todavia, o fato de que os defeitos estruturais podem variar a densidade de carga livre no material, torna difícil um entendimento real de sua contribuição na origem do ferromagnetismo.

O comportamento magnético ideal para filmes finos de ZnO dopado com Co deve ser de natureza intrínseca, ou seja, com o Co incorporando-se na matriz do ZnO em carácter substancial aos íons de  $Zn^{2+}$ . Deste modo, quando o interesse é desenvolver-se materiais para aplicações na *spintrônica*, não se deve observar a presença de fases secundárias nos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

### 2.2.2 Defeitos pontuais em ZnO

Nos materiais cristalinos perfeitos, os átomos ou moléculas estão arranajados formando uma rede cristalina bem definida. Entretanto, na natureza, cristais possuem defeitos que estão relacionados com as posições desses átomos na rede, chamados de defeitos pontuais. Dentre estes defeitos, podemos citar as vacâncias, os interstícios, átomos de impurezas e defeitos complexos. Basicamente, a concentração dos defeitos pontuais depende de sua energia de formação em um dado material. Resumida, a energia de formação ( $E_f$ ) de um dado defeito em uma estrutura cristalina pode ser calculada através da relação

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

em que  $E_{tot}(\text{defeitos})$  é a energia total do sistema que contém o defeito,  $E_{tot}(\text{cristal})$  é a energia total do cristal perfeito,  $\mu$  é o potencial químico do átomo relativo ao defeito,  $q$  a carga do defeito,  $E_F$  é a energia de Fermi e  $E_{VB}$  a energia do topo da banda de valência. O potencial químico deve ser medido experimentalmente, pois é sensível às condições de preparo da amostra. Parâmetros como temperatura e atmosfera de preparação destes materiais determinam indiretamente  $E_f$  através de sua influência sobre a estrutura cristalina, atuando diretamente na  $E_{tot}(\text{cristal})$  e em sua estrutura eletrônica ( $E_F - E_{VB}$ ). Uma vez conhecendo-se  $E_f$ , a concentração de um defeito num cristal em equilíbrio termodinâmico pode ser simplesmente calcula estatisticamente através da distribuição clássica de Boltzman

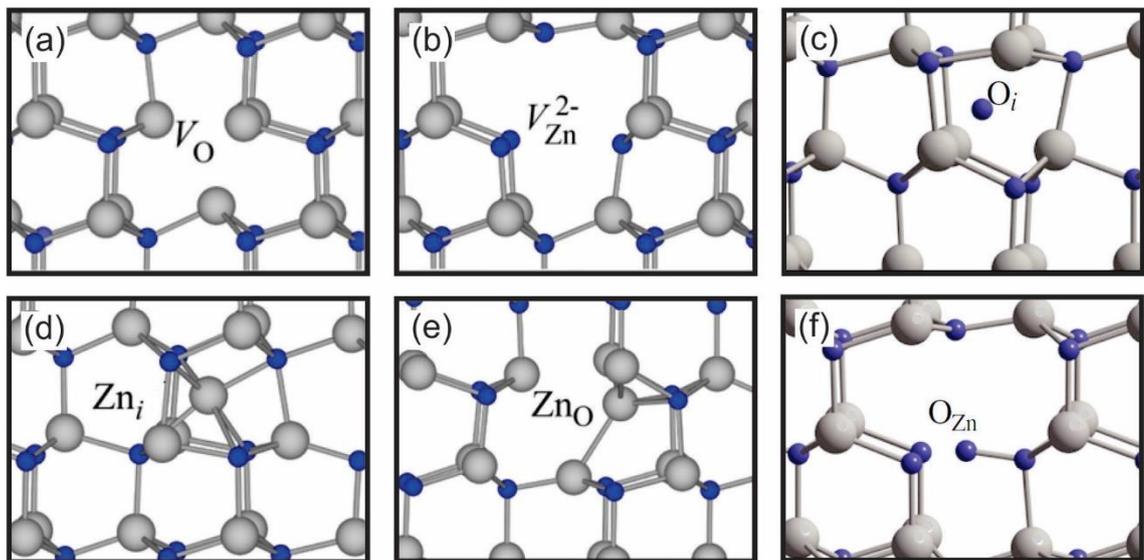
$$c = N_{\text{sítios}} \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (2)$$

onde  $N_{\text{sítios}}$  é a concentração de sítios no cristal onde os defeitos ocorrem,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Nos materiais semicondutores, os defeitos pontuais afetam suas propriedades elétricas e ópticas [52; 53; 54]. Com relação a estrutura eletrônica, a inclusão de defeitos pontuais no cristal se reflete na adição de estados eletrônicos discretos à estrutura de bandas do cristal em si. Deste conjunto de estados, os que significativamente influenciam as propriedades do cristal são aqueles estados que se encontram dentro da banda proibida (entre banda de valência e banda de condução) do semicondutor. Estes estados podem ser caracterizados pela sua distância em energia com relação ao topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Se um estado de defeito está a uma pequena distância acima da banda de valência ou abaixo da banda de condução, este estado pode ser ionizado à temperatura ambiente, esse estado é chamado de nível de defeito raso. Entretanto, se o defeito não pode ser ionizado à temperatura ambiente, o estado é chamado de nível profundo. Níveis de defeitos rasos podem

contribuir diretamente na densidade de portadores do material. Da mesma maneira que no contexto de dopagem de semicondutores, uma vez ionizados estes defeitos podem adicionar tanto com elétrons na banda de condução, quanto com buracos na banda de valência, influenciando diretamente nas propriedades elétricas do semicondutor.

Todavia, é apropriado dizer que a determinação de defeitos pontuais em semicondutores, como o ZnO, ainda é uma questão muito controversa devido à dificuldade em se obter cálculos teóricos a respeito das energias de formação destes defeitos nas estruturas semicondutoras [41; 55]. A dificuldade reside basicamente na limitação técnica dos métodos de cálculos disponíveis atualmente. Na sequência apresentaremos os resultados obtidos por C. G. Van de Walle e A. Janotti utilizando cálculos de primeiros princípios (DFT - *Density Functional Theory*) para os defeitos pontuais principais da estrutura do ZnO na condição de condutividade do tipo *n* ( $E_F$  próximo a banda de condução) [56]: as vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ), vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ), zinco intersticial ( $Zn_i$ ), oxigênio intersticial ( $O_i$ ), antissítio de zinco ( $Zn_O$ ) e antissítio de oxigênio ( $O_{Zn}$ ). A Figura 5 ilustra esquematicamente estes defeitos.



**Figura 5** - Principais defeitos pontuais do ZnO: (a) vacância de oxigênio ( $V_O$ ), (b) vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ), (c) oxigênio intersticial ( $O_i$ ), (d) zinco intersticial ( $Zn_i$ ), (e) antissítio de zinco ( $Zn_O$ ) e (f) antissítio de oxigênio ( $O_{Zn}$ ). Esferas azuis correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinzas aos átomos de zinco.

**Fonte:** Adaptado da referência [56].

Denominam-se vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) as ausências de átomos de oxigênio na rede cristalina, ocorrendo a quebra de quatro ligações com átomos de zinco. Estes átomos de Zn recombinam-se entre si formando um estado simétrico dentro da banda proibida ocupado com dois elétrons e três estados degenerados dentro da banda de condução. Em condições ricas de Zn,  $V_O$  possuem baixas energias de formação, em torno de 3,13 eV, entretanto, resultados experimentais

mostram que os estados associados às  $V_O$  são do tipo doador profundo. Já as vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ) são ausências de átomos de zinco na rede cristalina, resultando na quebra de ligação com quatro átomos de oxigênio e introduzindo estados parcialmente ocupados na banda proibida perto da banda de valência, ou seja, níveis aceitadores de elétrons rasos. Sua energia de formação é menor que para as vacâncias de oxigênio, sendo mais favorável em condições ricas em O.

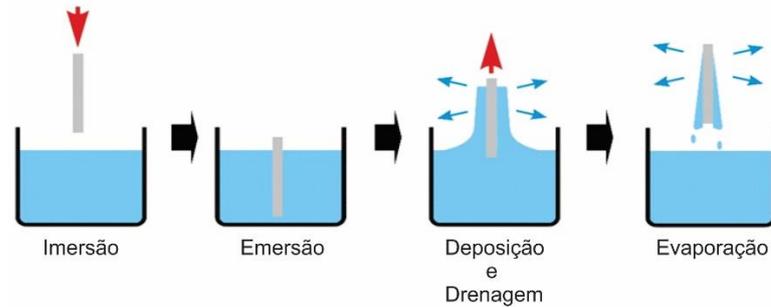
Na estrutura cristalina wurtzita, um átomo de zinco em sítio intersticial ( $Zn_i$ ) pode, a princípio, ocupar tanto o sítio tetraédrico, quanto o sítio octaédrico. No sítio tetraédrico, o  $Zn_i$  possui um átomo de Zn e um vizinho próximo de O a uma distância de aproximadamente  $0,833 d_0$ , onde  $d_0$  é o comprimento de ligação entre Zn-O ao longo do eixo  $c$  da rede cristalina. Já no sítio octaédrico, o  $Zn_i$  possui três átomos de Zn e três átomos de O como primeiros vizinhos situados a uma distância de aproximadamente  $1,070 d_0$ . Baseado nestes valores, espera-se que o  $Zn_i$  seja mais estável no sítio octaédrico onde a condição espacial é menos restritiva, o que, de fato, se observa com relação à estrutura eletrônica os níveis associados aos defeitos do tipo  $Zn_i$  são de caráter doadores rasos. Esse tipo de defeito possui energia de formação relativamente alta mesmo em condições ricas de Zn, de modo que sua concentração deve ser relativamente baixa, desempenhando um papel pouco significativo nas propriedades eletro-ópticas do ZnO. Da mesma maneira que o Zn, o O pode ocupar tanto os sítios tetraédricos, quanto os sítios octaedros da estrutura wurtzita do ZnO.  $O_i$  que se formam em sítios tetraédrico são instáveis e relaxam espontaneamente para uma configuração denominada de *split*,  $O_i(\text{split})$ ; em que o O extra divide o sítio cristalino com um de seus primeiros vizinhos. Esses defeitos são eletricamente inativos, introduzindo estados eletrônicos abaixo do topo da banda de valência. Já em um sítio octaédrico, os  $O_i$  são eletricamente ativos introduzindo na banda proibida estados do tipo aceitadores profundos. As energias de formação dos  $O_i$  são relativamente altas, exceto para condições extremamente ricas em O.

Por fim, quando átomos de Zn ocupam sítios que deveriam ser ocupados por átomos de O, há a formação de antissítio de zinco ( $Zn_O$ ). Este defeito introduz estados do tipo doador, mas possui alta energia de formação mesmo em condições ricas de Zn. Já a situação em que átomos de oxigênio ocupam sítios de zinco, temos a formação de antissítio de oxigênio ( $O_{Zn}$ ). O primeiro defeito se comporta como um doador raso de elétrons e ocorre em baixas concentrações. Já o segundo corresponde a estados do tipo aceitador profundo, tendo energia de formação mais favorável em ambientes ricos em oxigênio.

### 2.3 Síntese das amostras: O método do *Dip-Coating*

A preparação de amostras de estruturas finas requer técnicas de preparação especiais. Neste sentido, a técnica chamada *dip-coating* apresenta vantagens como baixo custo de investimento, grande homogeneidade de estrutura e baixas temperaturas de reação. Por isso, o *dip-coating* vêm sendo muito utilizado para a produção de filmes finos, fibras e materiais porosos. Na indústria, o *dip-coating* tornou-se famoso na produção do PVC, substituto da borracha natural. Esta técnica ainda é aplicada em processos de galvanização, onde há a deposição de um metal fundido sobre um substrato, e em alguns processos de tratamentos superficiais de artefatos cerâmicos. Já na indústria de tintas, várias peças recebem camadas de tintas ou verniz utilizando o *dip-coating*.

Neste procedimento, um substrato é verticalmente imerso num sistema de solução líquida e depois retirado, com uma velocidade constante de alguns milímetros por minuto. O método consiste basicamente em 5 etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação [57]. A Figura 6 ilustra este processo. Após a total emersão do substrato na solução, a deposição da substância no substrato é feita. Na sua retirada, o substrato arrasta consigo parte do líquido devido ao movimento fluidodinâmico. A espessura da camada da solução que ficará sobreposta ao substrato após a retirada da solução dependerá da viscosidade desta solução e da velocidade de emersão/retirada do substrato. Após o escoamento da solução e da evaporação, sobrarão uma linha bem definida e fina da substância de interesse, formando um filme [58]. O *dip-coating*, permite a deposição de mais de uma camada de filme, que podem atingir espessuras da ordem de  $10^{-9}$ m. A eliminação de elementos orgânicos e uma maior aderência entre filme e substrato acontece quando o processo de evaporação é feito em temperaturas entre 100°C e 400°C. Esta técnica, então, além de permitir a deposição de filme dos dois lados do substrato, possibilita ainda a formação de camadas de filmes de diferentes soluções, mostrando-se ser um método eficiente, de baixo custo e com bastante controle sobre as camadas de filmes que se deseja formar.



**Figura 6** - Esquema das principais etapas do processo de *dip-coating*: imersão e emersão do substrato na solução, deposição da solução na superfície do substrato, e por fim, drenagem e evaporação, restando apenas uma fina camada cobrindo o substrato.

**Fonte:** Do autor.

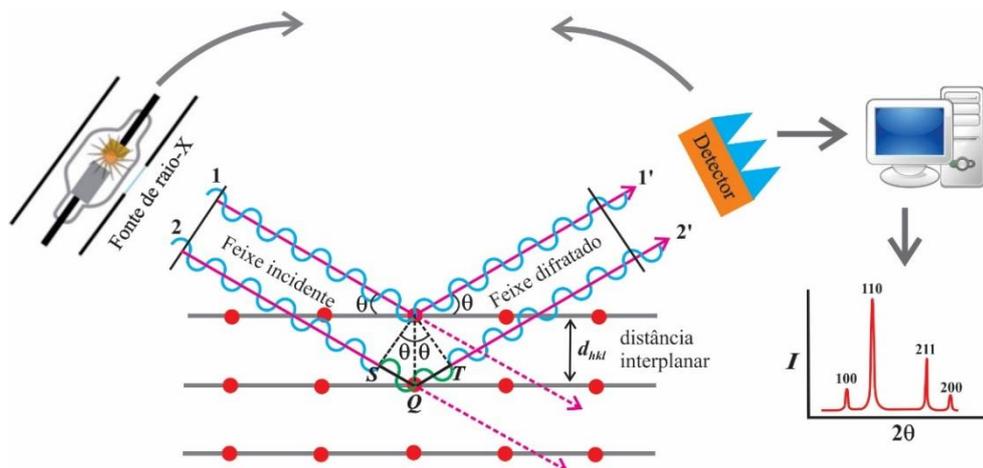
## 2.4 Técnicas de Caracterização

Esta seção tratará sobre as técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho e suas características. Começaremos discutindo a difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - *X-Ray Absorption Spectroscopy*), fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), e por fim, a espectroscopia de transmissão (UV-VIS).

### 2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As distâncias interatômicas de um sólido cristalino são em média da ordem de grandeza de 1 angstrom. Quando uma onda eletromagnética com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza atravessa estas regiões interatômicas, ela sofre o fenômeno de difração, ou seja, é espalhada. Radiações com este comprimento de onda são chamadas de raios-X [59; 60]. Ondas eletromagnéticas com comprimento de onda tão curtos assim possuem energias da ordem de milhares de elétron-volts (keV).

A difração de raios-X é uma técnica bastante utilizada, principalmente na cristalografia, para a determinação da estrutura dos materiais. Ela ocorre devido ao (i) espalhamento individual das ondas incidentes de cada átomo e (ii) interferência entre as ondas espalhadas por estes átomos. As interferências ocorrem pelas ondas espalhadas serem coerentes às ondas incidentes. São utilizadas, comumente, ondas com comprimento de 0,5 até 2,5 Å [61]. Para ilustração da técnica, consideremos um cristal formado por planos idênticos de íons paralelos, separados por uma distância  $d$  como mostrado na Figura 7.



**Figura 7** - Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios-X. Detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade ( $I$ ) de fótons de raios-X difratados à medida que se move, então o padrão de raios-X é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios-X com o cristal e a intensidade da fonte.

**Fonte:** Do autor.

Suponha agora que feixes de raios-X, os quais vamos chamá-los de feixe 1 e feixe 2, monocromáticos de comprimento de onda  $\lambda$ , e coerentes entre si (mesma fase) incidam paralelamente nos planos de íons com um ângulo  $\theta$ . Estes feixes serão refletidos com o mesmo ângulo de incidência, resultando nos feixes 1' e 2'. A diferença de caminho entre os 1' e 2' é exatamente  $2d\text{sen}\theta$ . Caso a diferença de caminho entre estes dois feixes seja igual a um número inteiro de comprimento de onda, haverá interferência construtiva. O que conduz à condição de Bragg:

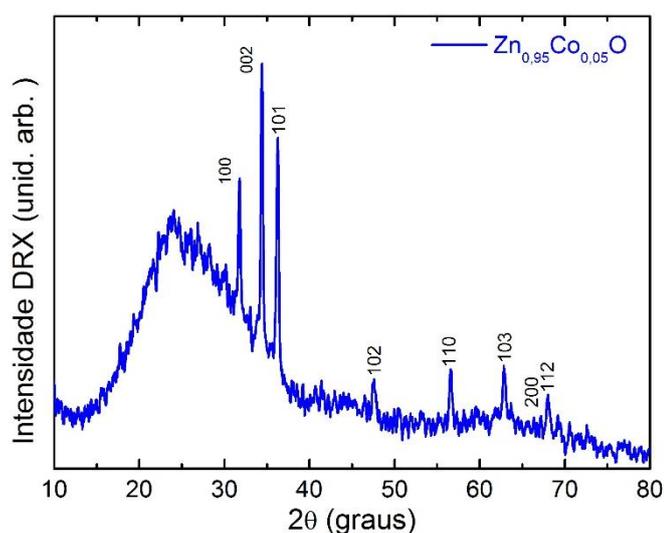
$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3)$$

onde o número  $n$  é um inteiro conhecido como a ordem de reflexão correspondente.

O estudo de materiais lida com os mais diversos tipos de estruturas. As distâncias entre os diferentes planos cristalinos da estrutura do material determina de forma direta a posição dos picos de reflexão. Por outro lado, cada estrutura, apresenta uma distribuição espacial atômica diferente, o que significa encontrar planos com variadas densidades de íons. Ou seja, para os mais distintos planos de íons presentes na rede cristalina, teremos diferentes picos de intensidade obtidos pela difração dos raios incidentes nestes planos. Deste modo, encontramos diversos padrões de difração entre os materiais cristalinos, ou seja, diferentes difratogramas. Assim, podemos identificar um composto cristalino através da posição de seus picos de difração para diferentes ângulos, e suas intensidades. Existe uma grande quantidade de difratogramas de materiais com diferentes compostos e fases catalogados em bancos de dados como o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e o ICDD (*International Centre for Diffraction*

Data). O arranjo estrutural de uma amostra, então, pode ser identificado através da comparação de seu difratograma com algum já conhecido. A Figura 8 apresenta um exemplo de um difratograma de uma de nossas amostras de filme fino de ZnO em substrato de vidro. Ela indica a intensidade do feixe de raio-X que é difratado para diferentes ângulos. A posição dos picos representam planos da rede cristalina, os quais são dados em termos dos índices de Miller ( $h, k, l$ )<sup>4</sup> [60].

Como podemos ver, a técnica de difração de raios-X tem a capacidade de nos fornecer valiosas informações sobre a estrutura da rede cristalina de diversos materiais. Assim sendo, é uma das técnicas mais aplicadas pelos cristalógrafos na caracterização de novos materiais.



**Figura 8** - Difratograma de uma de nossas amostras de filme fino de ZnO em substrato de vidro. Observamos os picos de difração com diferentes intensidades em diferentes ângulos de incidência. Cada pico corresponde a um plano da rede cristalina. Estes planos estão indexados em termos dos índices de Miller ( $h, k, l$ ).

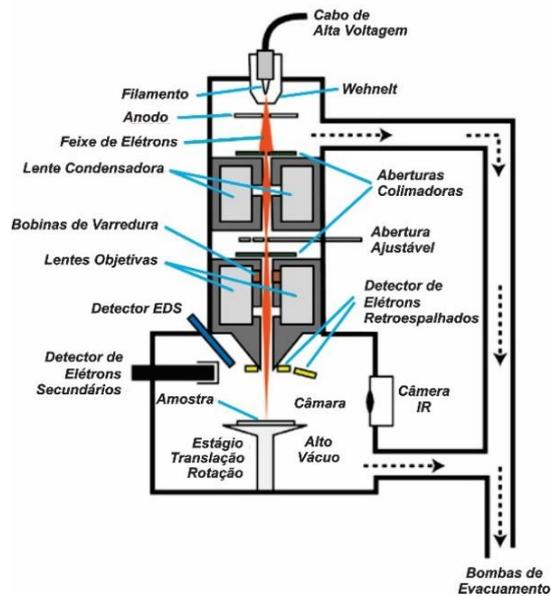
**Fonte:** Do autor.

<sup>4</sup> Índices de Miller são uma notação utilizada em cristalografia composta por um conjunto de três números inteiros (quatro números para estruturas hexagonais) que designam os planos cristalográficos. Os índices de Miller de um plano cristalográfico são definidos como os inversos das interseções fracionárias (com as frações reduzidas ao mesmo denominador) que o plano faz com os eixos cristalográficos  $x$ ,  $y$  e  $z$  coincidentes com três arestas não paralelas da célula unitária cúbica. As arestas da célula unitária representam comprimentos unitários; e as interseções do plano são medidas em termos destes comprimentos unitários. Estes índices são designados por  $h$ ,  $k$  e  $l$  em relação aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente, e são colocados entre parênteses curvos ( $h k l$ ). Note-se que o plano cristalográfico escolhido não deverá passar pela origem dos eixos  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Para determinarmos os valores destes índices devemos (i) determinar os pontos de interseção entre o plano e os eixos cristalinos em termos das constantes de rede  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  e (ii) calcular os recíprocos destes números e determinar os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção. Estes números, colocados entre parênteses ( $h, k, l$ ) são denominados índices de Miller.

### 2.4.2 O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

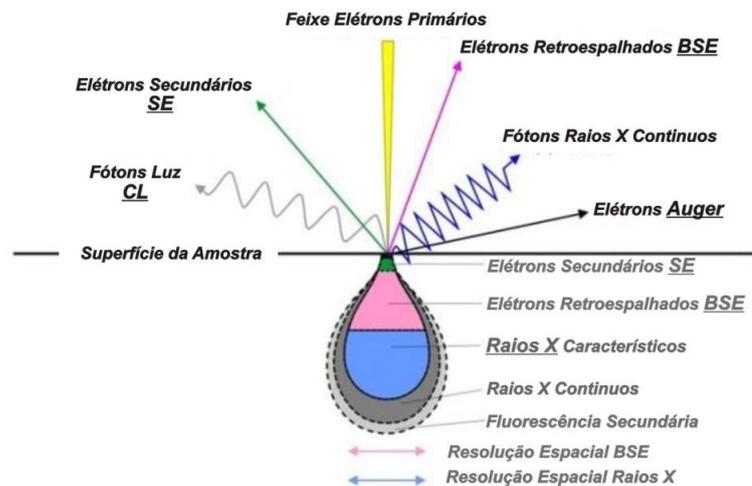
Tão antiga quanto a admiração do ser humano pelos corpos celestes, talvez seja a ânsia de explicar tudo o que é pequeno e compõe a matéria. O principal objetivo de um microscópio é mostrar ao ser humano aquilo que é muito pequeno e imperceptível a olho nu. Os primeiros instrumentos de ampliação criados pelo homem foram de carácter óptico; a lupa, seguida pelo microscópio óptico. Entretanto estes objetos apresentam uma limitação natural devido aos efeitos de difração da luz incidente no objeto. Isso faz com que um microscópio óptico tenha uma ampliação máxima em cerca de 2000 vezes o tamanho do objeto. Portanto, para aumentar-se a resolução dos microscópios, precisou-se utilizar alguma radiação com comprimento de onda menor do que a luz visível. Surgiu então uma nova geração de microscópios que utilizavam emissão de elétrons valendo-se de seu comportamento ondulatório [62].

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons, que possuem pequeno diâmetro, para mapear a superfície de uma amostra. Os elétrons são gerados no vácuo a partir de um filamento de tungstênio mediante à uma diferença de potencial entre um anodo e um catodo (Figura 9). O feixe de elétrons produzido pelo canhão passa por lentes eletromagnéticas, afim de tornar o feixe focalizado. A alta tensão produzida por um anodo e uma série de lentes faz com que o feixe de elétrons tenha uma precisão praticamente pontual. As bobinas eletromagnéticas, ou bobinas de varredura, são responsáveis por defletir o feixe de elétrons sobre a amostra. As colisões do feixe de elétrons na amostra resultam em emissões de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, fótons, elétrons de auger, dentre outras radiações (Figura 10). Estes sinais são analisados por diferentes detectores, formando uma imagem (contraste) de alta definição [63], contendo informações como topografia, composição e cristalografia. O MEV pode fornecer aumentos de até 300.000 vezes no tamanho de uma imagem [64], o que o transforma num importante aparelho a ser utilizado em diversas áreas [65], incluindo a cristalografia [66].



**Figura 9** - Desenho esquemático dos principais componentes do MEV.

Fonte: Do autor.



**Figura 10** - Sinais provenientes das colisões entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra durante o processo de varredura. Abaixo da superfície, apresentam-se os volumes de interação de cada radiação.

Fonte: Do autor.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) e os elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*). Durante o processo de varredura, os elétrons secundários fornecem imagens nítidas das camadas mais superficiais da amostra. Já os elétrons retroespalhados fornecem informações de camadas mais profundas da amostra e com sinal mais intenso em relação aos elétrons secundários, além de carregar informações a respeito da composição da amostra em seu contraste.

Outra funcionalidade do MEV é a capacidade em realizar-se a análise química da amostra através dos raios-X emitidos como resultado das colisões, obtendo-se informações qualitativas e quantitativas de sua composição na região de incidência do feixe de elétrons. As medidas dos sinais de raios-X emitidos pela amostra formam a espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

### 2.4.3 Espectroscopia de Absorção (UV-VIS)

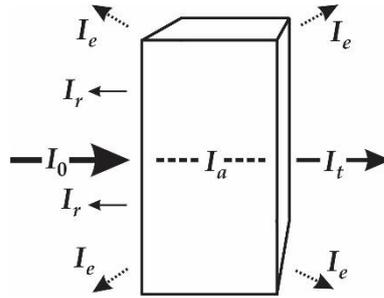
Os conteúdos abordados por esta seção pode ser encontrado na referência [67].

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta até o visível (UV-VIS) nos permite comparar a radiação (ou luz) absorvida ou transmitida de um determinado material. Aqui, também, os parâmetros observados são função da estrutura e composição do material. Quando um feixe monocromático de radiação incide numa amostra, ocorrem alguns efeitos. Parte da radiação incidente poderá ser refletida e espalhada, enquanto outra parte será absorvida e transmitida, parâmetros estes que dependem de fatores como ângulo de incidência e qualidade óptica da superfície incidente. Ao ser absorvida por um material, a energia da radiação incidente pode ser convertida em energia térmica ou será reemitida pelo efeito de fluorescência. Já a radiação transmitida é propagada ao longo do material na mesma direção e sentido da radiação incidente. Estes efeitos de radiação relacionam-se entre si através da expressão [68]:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (4)$$

Onde  $I_0$  é a radiação incidente,  $I_r$  a refletida,  $I_e$  a espalhada,  $I_a$  a absorvida e, por fim,  $I_t$  a intensidade da radiação transmitida. A Figura 11 ilustra estas possibilidades de interação da luz com a matéria.

O espalhamento e a absorção ocorrem num nível molecular ou atômico. No espalhamento observamos eventos de colisões entre a radiação e as moléculas, átomos ou elétrons, semelhante ao de bolas de bilhar chocando-se umas às outras. A radiação ganhará nova direção, sentido e intensidade. Já para a radiação ser absorvida, a sua energia deverá corresponder à diferença de energia do último estado ocupado por um elétron até o próximo desocupado, possibilitando um salto do elétron. Deste modo, a luz incidente no material poderá ou não sofrer um desvio.

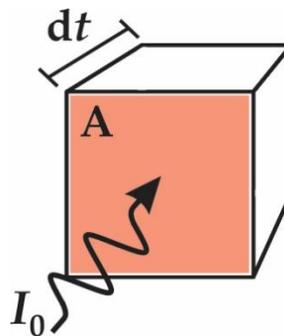


**Figura 11** - Ilustração da interação da luz com a matéria. A radiação incidente  $I_0$  poderá ser refletida  $I_r$ , espalhada  $I_e$ , absorvida  $I_a$  e transmitida  $I_t$ .

**Fonte:** Do autor.

Além da energia da luz incidente, outro fator que determinará o efeito que ocorrerá no feixe de luz é a seção transversal  $\sigma$  (ou corte transversal) do átomo ou da molécula, que indica sua área efetiva de colisão. O valor de  $\sigma$  pode variar de acordo com a geometria do corte e leva em consideração a absorção e a dispersão da luz. Vamos considerar que a luz incida numa amostra (Figura 12) com uma área de incidência  $A$  e espessura  $dt$ , e uma concentração de moléculas  $C$ . O número de moléculas iluminadas pela luz incidente  $I_0$  será  $CA dt$ . Logo, a probabilidade da luz ser absorvida ou espalhada ao longo da amostra será:

$$-\frac{dI_0}{I_0} = \frac{\sigma CA}{A} dt \quad (5)$$



**Figura 12** - Representação de uma radiação incidente  $I_0$  sobre a área  $A$  de um corpo com espessura  $dt$ .

**Fonte:** Do autor.

Integrando a equação (5) ao longo de toda a espessura do material ( $t$ ) obtemos

$$I = I_0 e^{-\sigma C t} = I_0 e^{-\mu t} \quad (6)$$

onde o termo  $\mu$  é denominado de coeficiente linear de atenuação do material. Nos casos em que podemos desprezar os processos de espalhamento e reflexões,  $\mu \rightarrow \alpha$ , onde  $\alpha$  é denominado de coeficiente linear de absorção. Neste contexto definimos ainda o parâmetro

transmitância ( $T$ ) como sendo a razão entre a intensidade da radiação transmitida pela radiação incidente, de modo que

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (7)$$

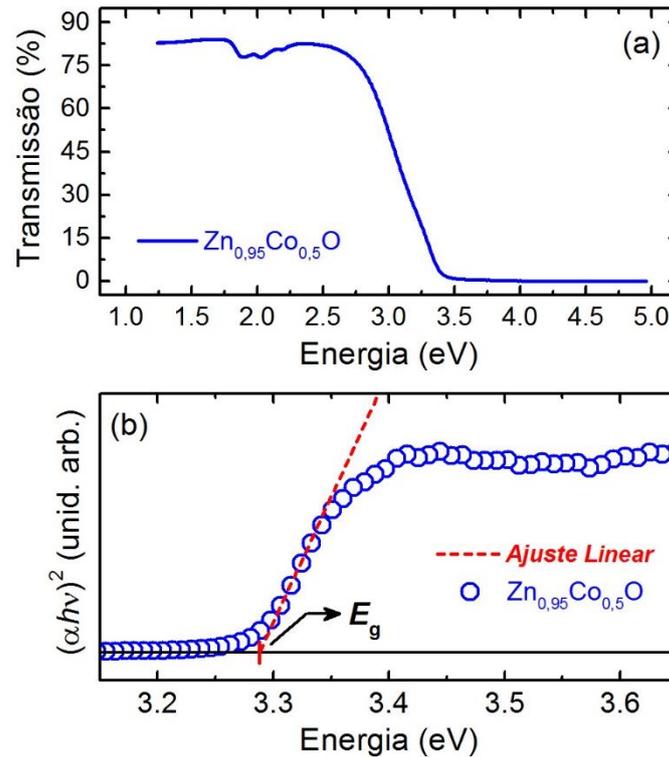
O coeficiente linear de absorção de um material ( $\alpha$ ), pode fornecer-nos uma outra importante propriedade do material, a energia de *gap* ( $E_g$ ). Quando um material semiconductor absorve uma radiação, seus elétrons são excitados da sua banda de valência para a banda de condução. A taxa de absorção para uma dada radiação de energia  $h\nu$  é proporcional à probabilidade de transição do estado inicial para o estado final e à densidade de elétrons em cada banda. Deste modo, para os semicondutores, na região de absorção  $\alpha$  obedece a equação [69; 70; 71; 72; 73]

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/n} \quad (8)$$

em que  $h\nu$  a energia do fóton nas unidades de elétron-volts (eV),  $E_g$  é a energia de *gap* e  $C_1$  uma constante que depende de parâmetros do material, como a massa efetiva e a densidade dos portadores de carga. Já  $n$  assume os valores 1/2 para semicondutores de *gap* direto, ou seja, para materiais em que o fundo da banda de condução corresponde em momento (na relação de dispersão) ao topo da banda de valência e 2 nos casos contrários, para semicondutores com *gap* indireto. Em nosso caso o ZnO é um semiconductor de *gap* direto, de modo que  $n = 1/2$ . Experimentalmente medimos a transmitância ( $T$ ) em função da energia do fóton incidente em uma amostra ( $h\nu$ ), de modo que a relação entre  $T$  e a energia de *gap* ( $E_g$ ) é obtida através das equações (7) e (8) como

$$(\ln(1/T) h\nu)^2 = (\alpha h\nu)^2 = C_2 (h\nu - E_g) \quad (9)$$

Aqui  $C_2$  é uma nova constante que engloba a espessura  $t$  da amostra. Observamos que o termo  $(\ln(1/T) h\nu)^2 = (\alpha h\nu)^2$  apresenta uma relação linear com  $h\nu$ , e que, independente dos valores absolutos de  $C_2$ , em um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  em função de  $h\nu$ , tomando-se  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , obtemos o valor de  $E_g$  da intercessão da reta do ajuste linear da curva de absorção com o eixo de  $h\nu$ . Esta técnica de cálculo da energia de *gap* é conhecida como método de Tauc [69]. Como ilustração a Figura 13-a apresenta uma curva de  $T$  em função da energia do fóton incidente  $h\nu$  para uma de nossas amostras de filme fino de ZnO. A Figura 13-b apresenta a curva de  $(\alpha h\nu)^2$  em função de  $h\nu$ . Como mencionado anteriormente, a intercessão da reta usada para ajuste linear do degrau de absorção com o eixo  $h\nu$  nos dá  $E_g$ .



**Figura 13** - Em (a) temos a curva da transmissão  $T$  em função da energia em uma amostra de filme fino de ZnO dopado com 5% de Co. Já em (b) temos a curva  $(\alpha hv)^2$  em função da energia do fóton incidente próxima à região da energia de  $gap$  da mesma amostra de filme fino. O intercepto do ajuste linear da curva de absorção com o eixo  $hv$  nos fornecerá a energia de  $gap$  da amostra.

**Fonte:** Do autor.

#### 2.4.4 Fotoluminescência (PL)

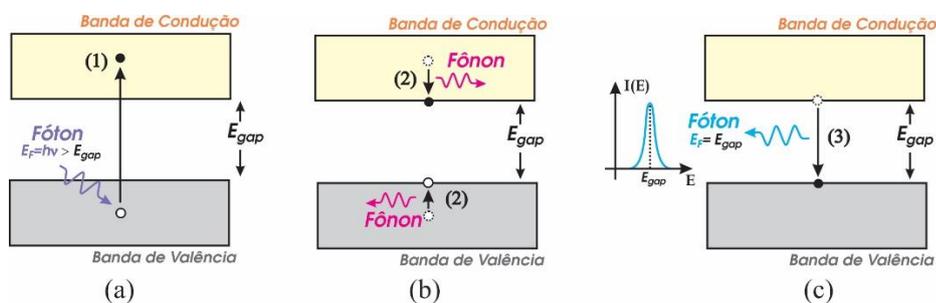
A PL é o fenômeno que se refere à luz emitida por um material após ter sido excitado por uma fonte luminosa. Usualmente utilizamos fontes de luz monocromáticas tais como lasers, pois permitem que o objeto seja excitado com uma energia conhecida e o processo físico seja melhor descrito. Para entendermos de que forma o material é excitado consideramos em um primeiro momento um átomo isolado, no qual é incidido sobre este uma luz (fótons), de modo a ser possível observar o comportamento do elétron através de níveis discretos de energia mediante a interação com os fótons. Uma vez que incidimos uma luz com uma energia exatamente igual a diferença entre um nível mais energético e o nível fundamental (onde o elétron se encontra), o elétron absorve a energia da luz incidente e é promovido para o nível mais energético. Uma vez que o elétron foi excitado para um nível mais energético, a tendência é que ele relaxe para o nível fundamental de energia emitindo assim um fóton, o que descreve

o fenômeno de PL. Neste momento podemos classificar a PL em duas classes distintas, a fluorescência, em que o elétron permanece um tempo relativamente pequeno no nível mais energético ( $10^{-7} - 10^{-9}$  s) e a fosforescência, em que o elétron permanece um tempo relativamente grande no nível mais energético ( $10 - 10^{-4}$  s).

A PL aqui descrita, foi relatada quando tratamos um átomo isolado; se tratarmos um material como um todo, veremos três processos básicos da PL, agora, em bandas de energia e não em níveis discretos de energia. São eles:

- Excitação:** Os elétrons que se encontram no meio da banda de valência absorvem a energia da luz incidente que é maior que a energia de *gap* do material, sendo promovidos para o meio da banda de condução (Figura 14-a). A energia de *gap* para o ZnO é de aproximadamente 3,35 eV, o que significa que precisamos excitar o material com luz na região do ultravioleta (UV).
- Relaxação:** Uma vez que os elétrons foram excitados para a banda de condução, eles relaxam para o fundo da mesma. Como na banda de valência, criaram-se buracos (falta de elétrons), estes também relaxam, só que para o topo da banda de valência. No processo de relaxação elétron e buraco emitem fônons (Figura 14-b).
- Recombinação:** O elétron tem carga negativa e o buraco tem carga positiva, através da interação coulombiana eles se recombinam e é emitido assim um fóton com energia igual ou aproximada do *gap* do material (Figura 14-c).

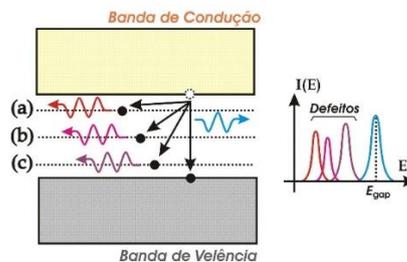
A energia do fóton emitida é igual ou aproximadamente a energia de *gap*, que por sua vez é característica do material estudado, depende da natureza dos elementos químicos que compõe o material e da própria rede cristalina. Assim, se passamos a conhecer a energia emitida obteremos informação não só a respeito da natureza do material, mas também teremos informação a respeito de muitas de suas propriedades físicas e químicas.



**Figura 14** - (a) O elétron que estava na banda de valência absorve a energia  $E$  da luz e é promovido para o meio da banda de condução. (b) O elétron relaxa para o fundo da banda de condução e o buraco relaxa para o topo da banda de valência, ambos emitindo fônons.

**Fonte:** Do autor.

Entretanto, em casos reais, temos sempre, sobreposto às bandas, níveis discretos de energia associados a defeitos estruturais pontuais presentes no material (Figura 15). Os defeitos introduzem no diagrama de energia níveis discretos. Os elétrons agora podem fazer a transição para estes níveis de defeitos, e a PL apresentará então bandas de emissão com energias menores que a energia de *gap* associadas diretamente aos defeitos pontuais. Cada defeito específico em um material tem um conjunto distinto de níveis de energia, assim, se identificamos as energias desses níveis através da PL, obtemos informações a respeito da natureza dos defeitos. E ainda, sabendo que a intensidade da PL está associada ao número de estados podemos então ter informação a respeito da densidade de defeitos presentes na amostra.



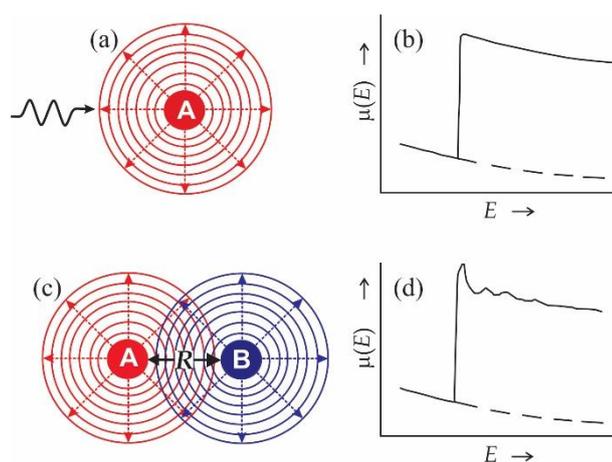
**Figura 15** - Níveis de defeitos presente no material sobreposto às bandas de energia; (a) nível de defeito raso próximo à banda de condução; (b) nível de defeito profundo; (c) nível de defeito raso próximo à banda de valência.

**Fonte:** Do autor.

#### 2.4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

Quando um fóton incide sobre um átomo, eles podem interagir de diferentes formas. Podem ocorrer espalhamentos (Compton e Thompson), efeito fotoelétrico e produção de pares [74]. Os fatores que determinarão que tipo de interação irá decorrer são a seção de choque do átomo e a energia do fóton. No caso da absorção, observamos o efeito fotoelétrico, ou seja, um fóton de energia definida incide num átomo de uma amostra e é absorvido por ele. Se a energia do fóton for suficiente, um elétron será excitado para um nível mais externo que esteja desocupado. Assim, o átomo passa a ter uma taxa de absorção de fótons e seu valor dependerá de seu coeficiente de absorção  $\mu(E)$ . Após a absorção, o elétron retorna para o estado inicial, emitindo um fotoelétron no processo. Quando o átomo começa a absorver fótons, observamos um salto no espectro de absorção, o qual chamamos de borda de absorção. Esta borda representa o valor limiar de energia em que um fóton passa a ser absorvido pelo átomo. Após

este valor, o fotoelétron que será emitido pelo átomo passará a ter uma energia cinética [75]. Geralmente, procura-se excitar elétrons do nível 1s, o qual é chamado de borda-K. Se o átomo não possuir vizinhos, a função de onda do fotoelétron emitido não sofrerá nenhuma interferência (Figura 16-a) e a curva  $\mu(E)$ , após a borda de absorção, decairá suavemente sem ondulações (Figura 16-b). Entretanto, para casos em que este átomo observador possua vizinhos, a função de onda do fotoelétron emitido sofrerá interferências pela presença destes outros átomos e, posteriormente, das ondas retroespalhadas por estes vizinhos (Figura 16-c). Deste modo, surgirão modulações no espectro de absorção  $\mu(E)$  resultantes destas interferências que o fotoelétron emitido pelo átomo observador sofrerá (Figura 16-d). As curvas do espectro de absorção, portanto, dependem da vizinhança de um átomo que se esteja observando [76; 77]. Sob a luz dos aspectos destacados, a XAS é uma técnica utilizada na cristalografia para obter-se precisas e valiosas informações sobre a vizinhança de um átomo alvo. No caso dos OMDs, podemos avaliar se o dopante foi inserido na matriz da forma que desejamos.

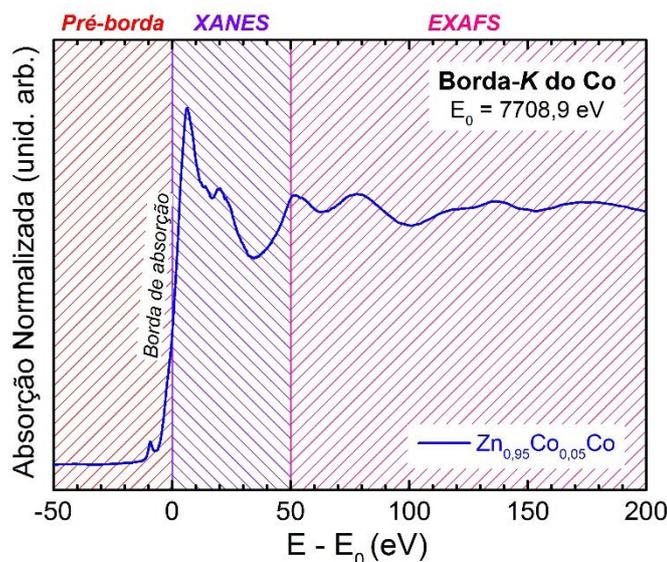


**Figura 16** - Em (a) temos a ilustração de um fóton de raio-X incidindo num átomo observador **A** (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um átomo vizinho próximo, resultando em (b) um pico de absorção seguido por uma queda suave na curva  $\mu(E)$ . Já em (c), temos a presença de um átomo vizinho **B** a uma distância  $R$  do átomo absorvedor **A**, de modo que o espectro de absorção possua modulações na região pós borda como resultado da interação entre os átomos.

**Fonte:** Adaptado da referência [78].

Podemos dividir o espectro de absorção em 3 regiões (Figura 17): a pré-borda, a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A região da pré-borda, que fica localizada entre 2 e 10 eV abaixo da borda de absorção, pode detectar transições eletrônicas entre os níveis mais internos e fornece informações sobre o estado de oxidação e a simetria da vizinhança do átomo observador. Já a

região de XANES, região que se estende em 50 eV após a borda, dá informações como oxidação e estrutura cristalina em que o átomo observador está inserido. Por fim, a região de EXAFS ocorre na faixa entre 50 e 1000 eV acima da borda de absorção. No espectro EXAFS, ocorre o espalhamento simples do fotoelétron por um átomo vizinho, o qual retorna ao átomo observador, permitindo-nos obter informações como o distância e número de vizinhos ao redor do átomo observador [78].

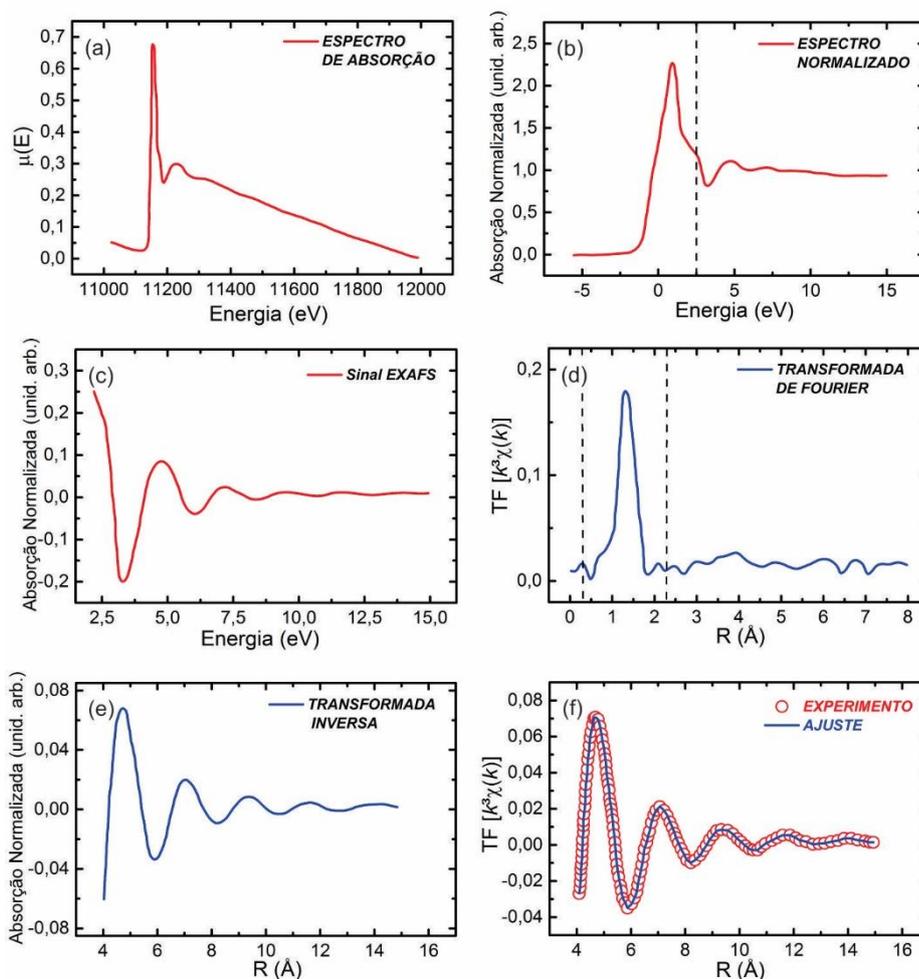


**Figura 17** - Representação esquemática do espectro de absorção de raios-X numa amostra de filme fino de ZnO em substrato de vidro com 5% de dopagem de Co (absorção na borda K do Co). O espectro de absorção possui 3 regiões importantes: Pré-borda, XANES e EXAFS.

**Fonte:** Do autor.

No processo de interpretação de dados de EXAFS em termos de  $\mu(E)$  (Figura 18-a), a primeira etapa consiste em normalizar os espectros de absorção pela borda de absorção (passagem da Figura 18-a para Figura 18-b). Para a próxima etapa devemos isolar o sinal EXAFS (passagem da Figura 18-b para Figura 18-c) e buscar uma função polinomial que melhor descreva as curvas desse sinal. Algumas referências sugerem que polinômios de fator  $k^3$  e  $k^4$  podem representar melhor essas curvas, evitando assim que oscilações de maiores amplitudes prevaleçam sobre as menores na determinação das distâncias. Após esta etapa, o sinal EXAFS é transformado para o espaço real através da transformada de Fourier (TF) do polinômio encontrado (passagem da Figura 18-c para Figura 18-d). A TF apresenta picos que estão associados as esferas de coordenação ao redor do átomo observador. A contribuição de determinada esfera de coordenação pode ser filtrada isolando-se o correspondente pico (Figura 18-d) e calculando-se a transformada inversa de Fourier (passagem da Figura 18-d para Figura 18-e). Por fim, informações como números de vizinhos por esfera de coordenação,

natureza dos átomos vizinhos e valores de Debye-Waller podem ser obtidos através do ajuste dos resultados experimentais com simulações teóricas do espectro de absorção a partir de dados cristalográficos estabelecidos na literatura a respeito do material em análise (passagem da Figura 18-e para Figura 18-f).



**Figura 18** - Processo de interpretação dos dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios-X. (a) Espectro de absorção, (b) espectro de absorção normalizado e corrigido, (c) oscilações na região de EXAFS, (d) transformada de Fourier das oscilações de EXAFS com a região delimitada de interesse, (e) transformada de Fourier inversa e, finalmente, (d) transformada de Fourier inversa e curva de ajuste obtida.

**Fonte:** Do autor.

A utilização desta técnica foi intensificada a partir da década de 80 com o surgimento de vários laboratórios de luz síncrotron, os quais emitem grande quantidade de radiação no espectro do raios-X e possuem uma ótima relação entre sinal e ruído, tornando-se fontes ideais para a aplicação da técnica. Assim sendo, a análise da espectroscopia de absorção de raios-X é uma ferramenta muito importante na cristalografia para um mapeamento estrutural de um material, sendo aplicada nos mais diversos trabalhos [79; 80].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, apresentaremos a descrição da preparação das amostras e dos locais onde foram realizadas as medidas de caracterização.

#### 3.1 Síntese das amostras de filmes finos de ZnO dopados com Co ( $Zn_{1-x}Co_xO$ )

As amostras estudadas nesta dissertação foram preparadas em colaboração com a pesquisadora Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Foi utilizado o método de *dip-coating* para a deposição de camadas de filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  em substratos de vidro. Este processo consiste em um equipamento simples, provido de um motor de passo, que ao movimentar a alavanca em que está fixado o substrato, permite imergir e retirar o mesmo da resina precursora. A resina foi preparada pelo método dos precursores poliméricos, mais conhecido como método Pechini. O método polimérico utiliza um ácido policarboxílico<sup>5</sup>, como o ácido cítrico (AC), para formar um quelato<sup>6</sup> estável solúvel em água, partindo dos sais solúveis do metal (M) de interesse, o citrato metálico [81]. A adição de um poliálcool<sup>7</sup>, como o etilenoglicol (EG), na temperatura apropriada levará à reação de poliesterificação, onde os quelatos reagem com o álcool formando éster<sup>8</sup> e água. O composto formado é aquecido para remover o excesso de solventes (como a água) e então uma resina polimérica é formada. A preparação adequada do precursor dá origem a um gel quimicamente homogêneo com respeito à distribuição dos cátions o qual determinará a homogeneidade composicional da amostra a ser preparada [82; 83; 84].

As resinas de deposição foram preparadas nas proporções de Co de  $x = 0; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ . No preparo das resinas poliméricas o ácido cítrico foi dissolvido em água, na razão de três para um entre cada molécula de ácido cítrico para cada íon metálico (AC:M = 3:1), seguido

---

<sup>5</sup> São oxiácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila, tipicamente representados como COOH ou CO<sub>2</sub>H.

<sup>6</sup> É um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura de compostos orgânicos.

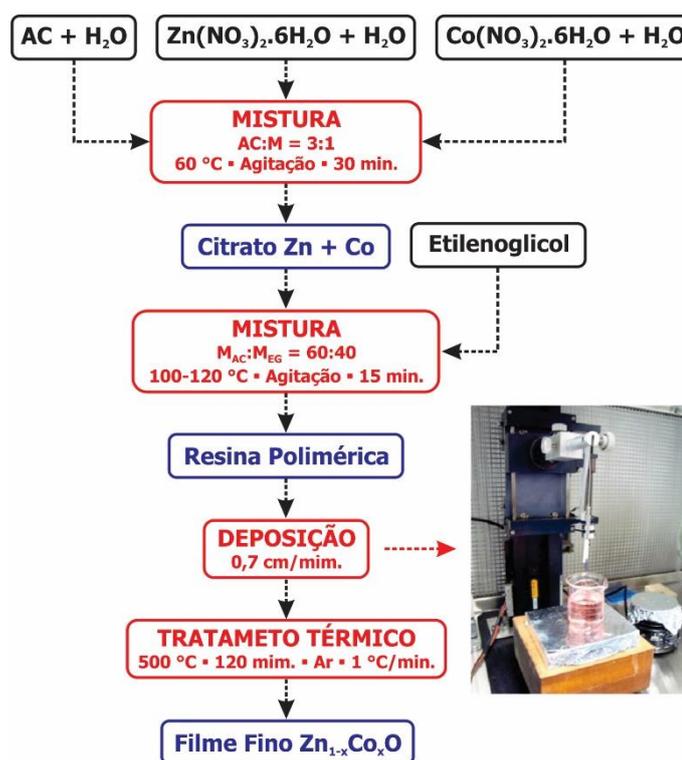
<sup>7</sup> Álcool com vários grupos hidroxilas (OH).

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

pela adição de nitrato de zinco e do cobalto, guardando a estequiometria, na temperatura de 60 °C, sob agitação constante. Por fim, etilenoglicol foi adicionado para promover a polimerização da resina à 120 °C, considerando a proporção em massa de sessenta para quarenta de ácido cítrico e etilenoglicol ( $M_{AC}:M_{EG} = 60:40$ ).

Na deposição a velocidade de imersão e retirada do substrato na resina pelo braço mecânico foi de 0,7 cm/mim. Por fim, os substratos de vidro com as películas depositadas foram tratados termicamente a temperatura de 500°C/2h com taxa de aquecimento de 1°C/min em ar para a retirada de materiais orgânicos e cristalização do filme fino do óxido desejado. Obtivemos filmes com espessuras de  $400 \pm 10$  nm, medidas através de um perfilômetro.

A Figura 19 apresenta o fluxograma esquemático da preparação da resina utilizada no processo de *dip-coating*, da deposição e da preparação dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ ).



**Figura 19** - Representação esquemática da rota de preparação da resina polimérica, deposição por *dip-coating* e cristalização dos filmes finos. Ao lado apresentamos foto do equipamento de deposição no laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Fonte: Do autor.

### 3.2 Caracterizações Química e Estrutural

Para a determinação da estrutura cristalina dos filmes finos estudados neste trabalho foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX). As propriedades ópticas foram determinadas por espectroscopia de transmissão (UV-VIS) e fotoluminescência (PL).

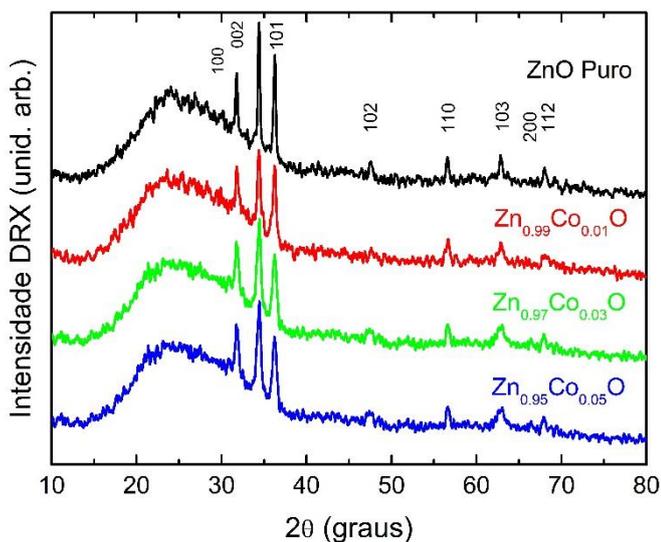
Para a determinação do estado de oxidação dos íons de Co e o ambiente cristalográfico em que se encontram nos valem da técnica de absorção de raios-X. Já a morfologia dos filmes finos foi determinada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química destes foi verificada por análises de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria  $\theta$ - $2\theta$ , empregando radiação Cu- $k\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os dados de DRX foram medidos a temperatura ambiente na faixa de  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$  com uma taxa de  $0,02^\circ/5 \text{ s}$ . O instrumento utilizado na aquisição das imagens por microscopia eletrônica de varredura foi um microscópio FEI, modelo Inspect F50, equipado com o detector EDS da Oxford, modelo X-MAX 80, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos do Departamento de Engenharia de Materiais da USP em São Carlos. As caracterizações por UV-VIS foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmica - LIEC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. Utilizamos um espectrômetro Carry-17 operando na região 200 a 800 nm. As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas - GPO da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP em colaboração com os professores Dr. Fernando Iikawa e Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil. As medidas de PL se realizaram a temperatura de 5 K tendo como fonte de excitação um laser de He-Cd da Kimmon Koha em 325 nm. Por fim, as técnicas de absorção de raios-X foram utilizadas com o intuito de descrever os estados de oxidação e o ambiente cristalográfico dos íons de Co na matriz de ZnO. Essas análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em colaboração com o prof. Dr. Alexandre Mesquita da Universidade Estadual Paulista - UNESP de Rio Claro.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais e as discussões obtidos e as discussões relacionadas a estes.

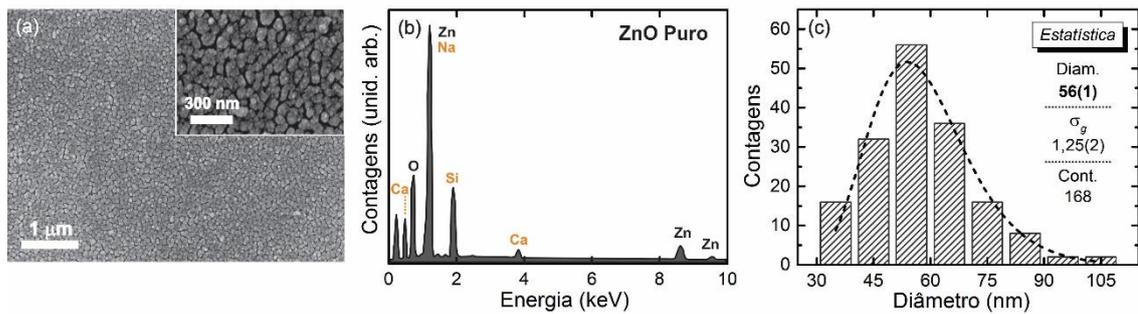
A Figura 20 apresenta os difratogramas obtidos para os filmes finos preparados. Em todas as amostras foram identificados os picos de difração correspondente a estrutura wurtzita do ZnO (ficha cristalográfica ICDD No. 36-1451). Os resultados mostram que, dentro do limite de detecção da técnica, não existem fases secundárias presentes nos filmes finos, indicando que, para essas amostras, o Co incorporou-se à matriz de ZnO. Observamos, porém em baixos ângulos ( $2\theta < 40^\circ$ ), sobrepostos aos picos de difração do ZnO, uma curva larga associada à difração do material amorfo do substrato de vidro.



**Figura 20** - Difratogramas de raios-X das amostras de ZnO pura e dopadas com 1, 3 e 5% de Co. São apresentados também os planos cristalinos referentes a cada pico de difração, dados nos índices de Miller (ICDD PDF No. 36-1451).

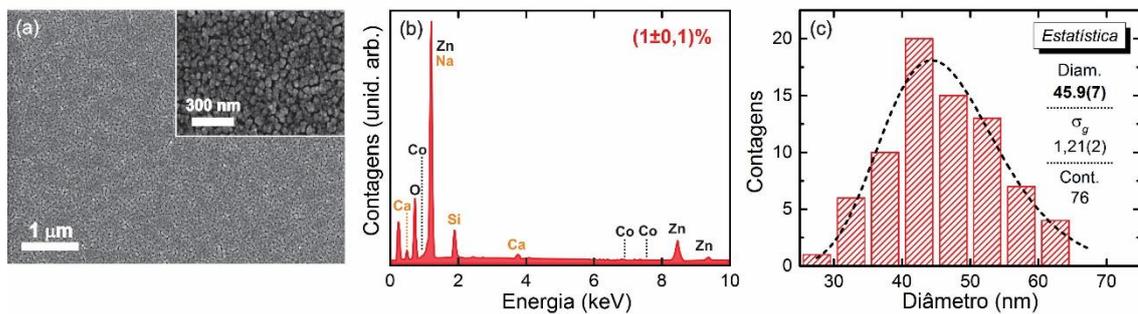
**Fonte:** Do autor.

O estudo da morfologia e da composição química dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  foi realizado através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). As Figura 21, Figura 22, Figura 23 e Figura 24 apresentam as imagens representativas das superfícies dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com os respectivos espectros de EDS representativos e histogramas utilizados para a determinação do diâmetro mediano dos grãos.



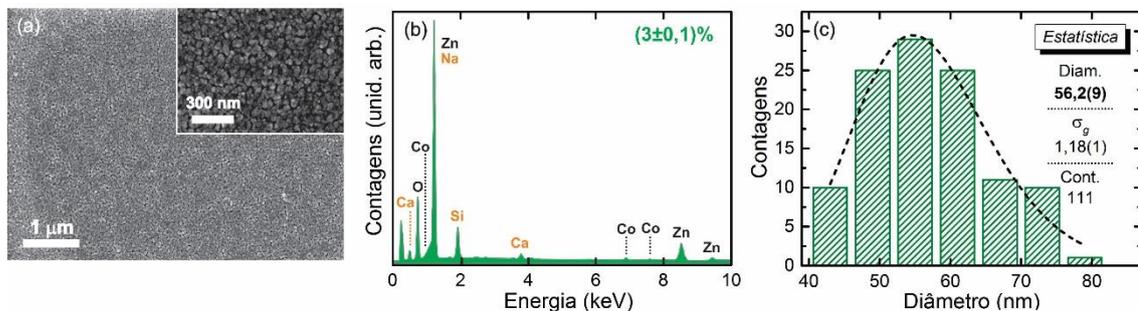
**Figura 21** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de ZnO Puro; (b) espectro de EDS da área visualizada e (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.



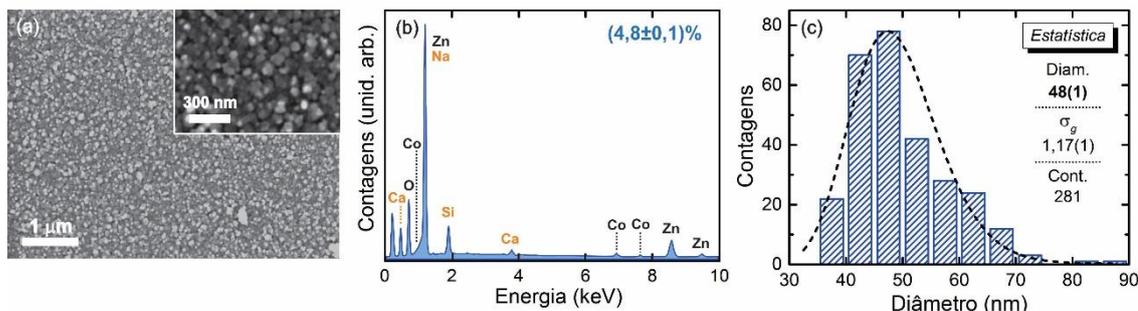
**Figura 22** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $x = 0,01$ ; (b) espectro de EDS da área visualizada (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.



**Figura 23** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $x = 0,03$ ; (b) espectro de EDS da área visualizada e (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.



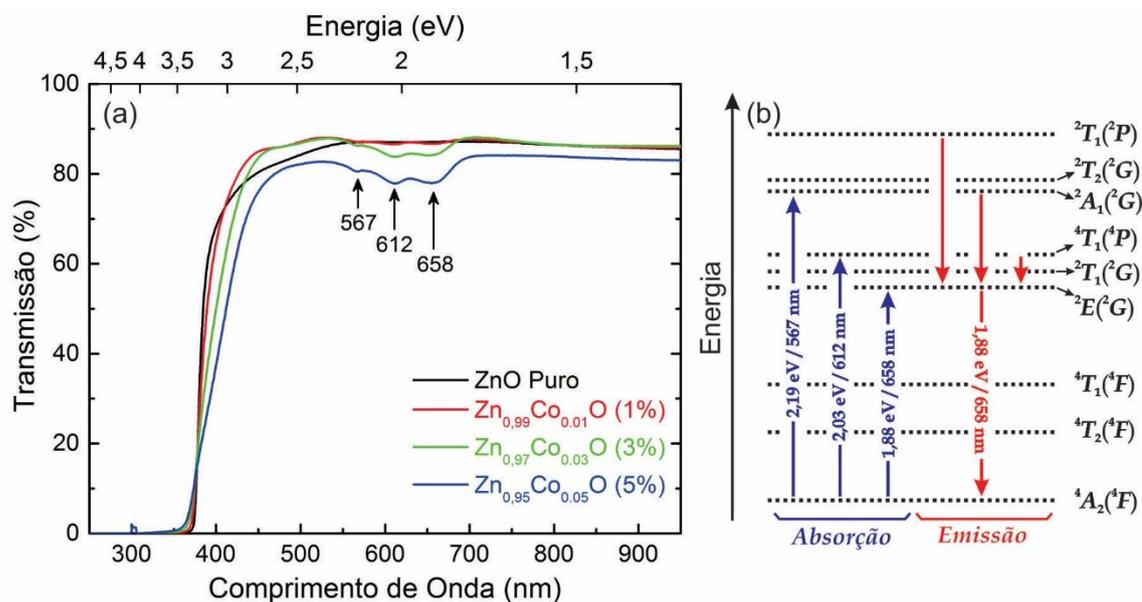
**Figura 24** - (a) Micrografia representativa obtida por MEV para o filme fino de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $x = 0,05$ ; (b) espectro de EDS da área visualizada e (c) o histograma da contagem dos diâmetros dos grãos presentes da amostra. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.

Observamos primeiramente que os filmes finos possuem estrutura granular em escala nanométrica. O diâmetro mediano dos grãos em cada filme fino foi determinado a partir de uma análise estatística em que os tamanhos dos grãos são medidos manualmente em diferentes imagens com o auxílio do software Image Pro 4. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano ( $d$ ) e o desvio padrão geométrico ( $\sigma_g$ ) das distribuições. Os resultados aqui obtidos por sua vez revelam um diâmetro mediano em torno de 50 nm para os filmes finos aqui estudados. Outro fator importante se relaciona ao desvio padrão geométrico ( $\sigma_g$ ), uma distribuição em tamanhos de grãos é dita monodispersa se  $\sigma_g \leq 1,25$  [85]. Levando-se em consideração este parâmetro, podemos afirmar que os tamanhos dos grãos de nossos filmes finos estão relativamente próximos da condição homogeneidade. Foram feitas varreduras sobre várias áreas dos filmes finos a busca de potenciais fases secundárias, sobre os grãos suspeitos foram realizadas análises de EDS. Em nenhum ponto foi detectado a presença destas fases, o que indica que o Co encontra-se em caráter substitucional ao Zn na matriz wurtzita do ZnO dos filmes finos. As análises de EDS nos fornecem as concentrações, em valores semi-quantitativos, do Co nos diferentes filmes finos. Dentro do limite de detecção da técnica, os dados obtidos encontram-se em boa concordância com estequiometria nominal dos filmes. Os elementos correspondentes ao substrato de vidro são apresentados nos espectros de EDS em amarelo.

Apresentamos agora os resultados obtidos através das técnicas de caracterização óptica. A Figura 25-a apresenta os espectros de transmitância óptica obtidos a temperatura ambiente para os filmes finos na faixa de 350 a 950 nm. Observamos primeiramente que os espectros obtidos são muito similares aos encontrados na literatura [86], com o degrau de absorção do ZnO na faixa de 380 nm e bandas de absorções em 567, 612 e 658 nm. Íons de Co no estado de oxidação 2+ na configuração de alto spin  $3d^7$  com o estado  $^4F$  correspondendo ao estado de mais baixa energia e os estados  $^4P$ ,  $^2G$ ,  $^2P$ ,  $^2H$  e  $^2D$  os estados excitados [87]. Uma vez em um sítio tetraédrico o estado  $^4F$  se divide em  $^4A_2(^4F)$ ,  $^4T_2(^4F)$  e  $^4T_1(^4F)$  devido ao campo cristalino. Aqui o estado  $^4A_2(^4F)$  é o fundamental. Do mesmo modo o estado  $^2G$  se divide em  $^2A_1(^2G)$ ,  $^2E(^2G)$ ,  $^2T_1(^2G)$  e  $^2T_2(^2G)$ . Já os estados excitados  $^4P$  e  $^2P$  não se dividem, mas convertem-se nos estados do tipo  $^4T_1(^4P)$  e  $^2T_1(^2P)$ , respectivamente. A Figura 25-b apresenta o diagrama de energia para o  $Co^{2+}$  em um sítio tetraédrico. Neste contexto, as absorções observadas em 567, 612 e 658 nm podem ser atribuídas às transições  $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$ ,  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$  e  $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$ , respectivamente [88]. Portanto, a observação destas transições demonstra que os íons de Co nos filmes finos de ZnO possuem estado de oxidação 2+ e encontram-se em um sítio tetraédrico. Na estrutura wurtzita da matriz de ZnO o sítio tetraédrico corresponde ao

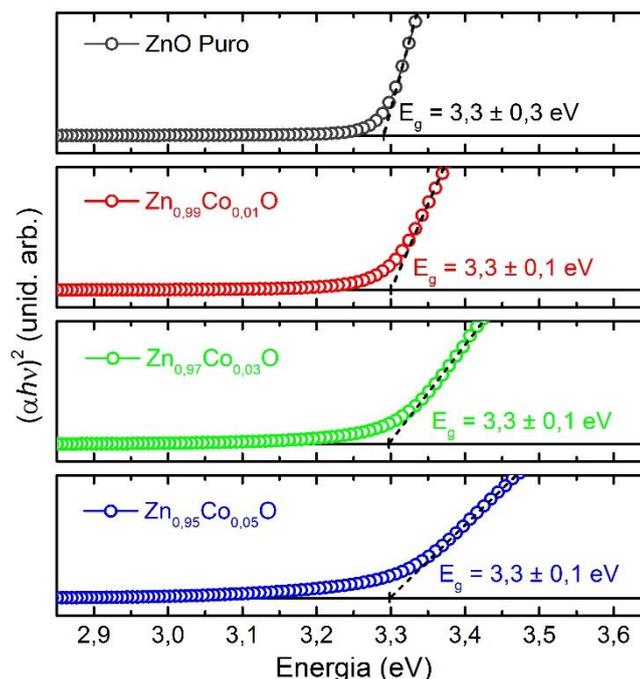
sítio do  $Zn^{2+}$ , de modo que podemos afirmar que o Co em nossos filmes encontra-se em caráter substitucional ao Zn.



**Figura 25** - (a) Espectros de transmissão (UV-VIS) na faixa de 200 a 950 nm das amostras de ZnO puro e dopados com 1, 3 e 5% de Co. (b) Diagrama de energia para o  $Co^{2+}$  em um sítio tetraédrico (fora de escala).

Fonte: Do autor.

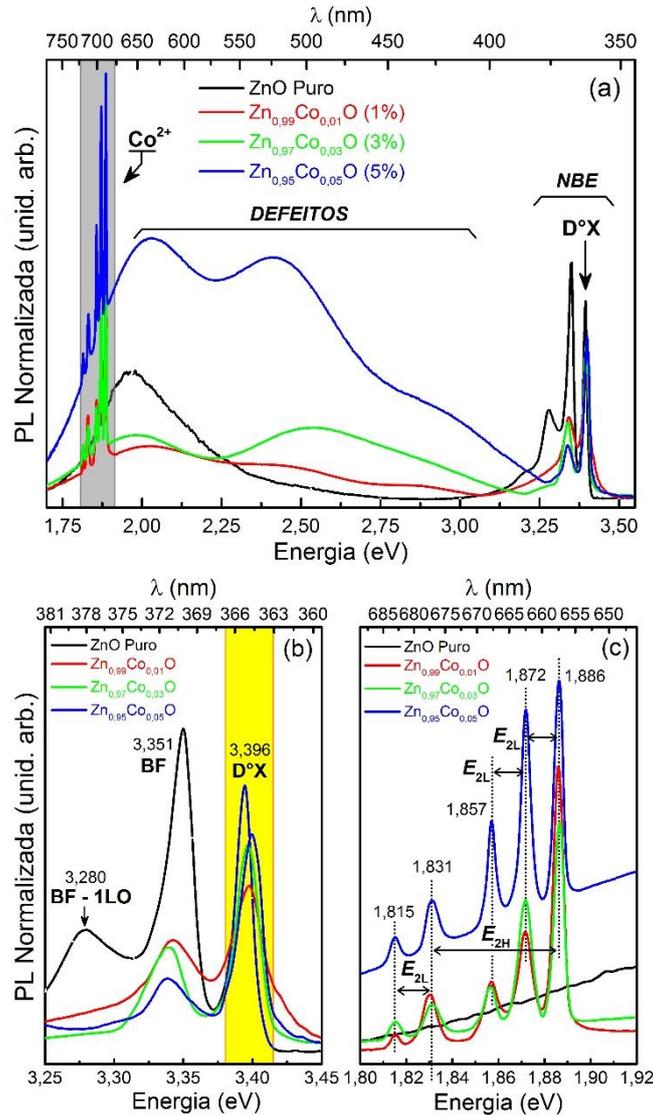
Como mencionado anteriormente, pelos espectros de transmitância podemos calcular a energia de  $gap$  ( $E_g$ ) dos filmes finos através do método de Tauc. A Figura 26 apresenta os gráficos de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia de excitação calculados a partir dos espectros de transmissão obtidos para os filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , bem como os valores de  $E_g$  obtidos pelo ajuste linear da curva. Observamos que não há variação significativa de  $E_g$  em função da dopagem com Co, permanecendo com um valor médio de 3,30 eV. Estes resultados indicam que a dopagem não introduz significativamente distorções estruturais na matriz de ZnO. Na estrutura wurtzita do ZnO, o íon  $Zn^{+2}$  possui coordenação tetraédrica com raio cristalino de 0,74 Å, já o íon  $Co^{+2}$  na mesma estrutura, com coordenação tetraédrica, deve possuir raio cristalino de 0,72 Å, muito pouco diferente do raio iônico do  $Zn^{+2}$  [89]. Dada a pouca diferença entre os raios iônicos entre esses dois elementos, é de se esperar que na dopagem da matriz de ZnO com o Co, em que o Co substitui o Zn assumindo sua posição na estrutura, este não introduza distorções significativas na mesma. De fato, é o que observamos, de modo que podemos concluir que os resultados obtidos nos indicam o caráter substitucional da dopagem do ZnO pelo Co nos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .



**Figura 26** - Curvas  $(\alpha hv)^2$  em função da energia do fóton incidente próxima à região da energia de *gap* das amostras de filmes finos. O intercepto dos segmentos de reta (linhas tracejadas) nas bordas de absorção com os eixos  $hv$  nos fornece o valor direto da energia de *gap*.

**Fonte:** Do autor.

Como colocado anteriormente, defeitos pontuais afetam diretamente a estrutura de bandas de um material, desempenhando assim um papel muito importante nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos sistemas óxidos dopados com metais de transição. Entretanto, o estudo de defeitos pontuais em materiais é algo extremamente delicado e difícil. Uma das técnicas de caracterização de defeitos, balizadas por cálculos teóricos de estrutura eletrônica, que nos auxiliam neste trabalho são as medidas de fotoluminescência (PL). Nesse sentido realizamos medidas de PL em nossos filmes finos de modo a obtermos informações a respeito da estrutura eletrônica e, principalmente, identificar os defeitos majoritários presentes nos filmes, bem como suas densidades relativas. As medidas de PL foram realizadas à temperatura de 5 K usando como fonte de excitação um laser de He-Cd ( $\lambda = 325\text{nm} / 3,82\text{ eV}$ ). A Figura 27-a apresenta os espectros obtidos para filmes finos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . Os espectros podem ser divididos em três emissões distintas: (i) Uma emissão em torno de aproximadamente 3,35 eV associada a emissão entre as bandas de condução e de valência do ZnO, denominamos essa emissão de NBE (*Near Band Edge*). (ii) Uma larga região de emissão que se estende desde aproximadamente 3,25 eV até 1,6 eV associada a transições de defeitos estruturais (ver seção 2.4.3). (iii) A banda de emissão do  $\text{Co}^{2+}$  em torno de 1,86 eV.



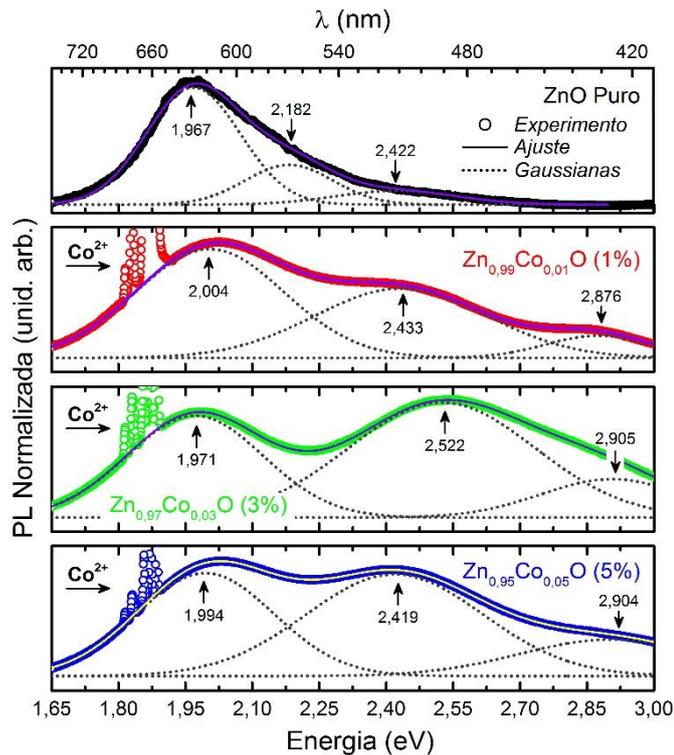
**Figura 27** - (a) Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 5 K dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os espectros estão normalizados pela área integrada da emissão na denominada de  $D^\circ X$  na região NBE (*near band edge*). Detalhes dos espectros (b) na região do NBE e (c) na região da emissão do  $Co^{2+}$ .

Fonte: Do autor.

A Figura 27-b apresenta em detalhes a região de emissão do NBE. Observamos nesta região basicamente três diferentes bandas de emissão. A banda em torno de 3,40 eV está associada a éxcitons ligados a defeitos doadores com carga neutra ( $D^\circ X$ ), a banda em torno de 3,35 eV está associada a recombinações de elétrons ligados a defeitos doadores com buracos livres na banda de valência (BF); por fim em torno de 3,28 eV temos a réplica de fônons de caráter longitudinal óptico (LO) 70 meV abaixo da emissão BF (BF - 1LO) [90]. Já a Figura 27-c apresenta a região de emissão do  $Co^{2+}$ . A banda de emissão em 1,886 eV está associada a relaxações a partir de estados excitados para o estado  ${}^2E(2G)$ , seguidas por uma transições do

${}^2E(2G)$  para o estado fundamental  ${}^4A_2(4F)$  do  $\text{Co}^{2+}$  na configuração de alto spin  $3d^7$  no campo cristalino tetraédrico formado pelos íons de  $\text{O}^{2-}$  em sua vizinhança (Figura 25-b) [88; 91]. A diferença em energia entre as bandas em 1,886 eV e 1,831 eV é de 0,055 eV, valor que corresponde exatamente a energia do modo vibracional  $E_{2H}$  (0,054 eV /  $437\text{ cm}^{-1}$ ) normalmente observado para a estrutura wurtzita do ZnO [92]. Já a diferença em energia entre as bandas 1,886 eV, 1,872 eV e 1,857 eV e a diferença em energia das bandas 1,831 eV e 1,815 eV são 0,014 eV, 0,015 eV e 0,16 eV respectivamente. Estes valores por sua vez estão de acordo com a energia para o modo vibracional  $E_{2L}$  (0,013 eV /  $105\text{ cm}^{-1}$ ) [93]. Aqui podemos concluir que, a observação destes fônons nas transições relacionadas ao  $\text{Co}^{2+}$  claramente demonstra que os íons de Co em nossos filmes finos de fato estão incorporados à matriz de ZnO.

A Figura 28 apresenta com maiores detalhes a região espectral onde observamos as bandas de emissão relacionadas a defeitos estruturais. Os espectros foram ajustados por meio de gaussianas de modo a identificarmos e determinarmos a contribuição relativa de cada banda de emissão. Basicamente os espectros observados são compostos por três bandas de emissão centrados em aproximadamente 1,984 eV (620 nm - vermelho), 2,449 eV (506 nm - verde) e 2,895 eV (428 nm - azul); a exceção do filme fino de ZnO Puro, para o qual observamos uma banda adicional em 2,182 eV (568 nm - verde) e não observamos a banda em 2,895 eV. A indexação das bandas observadas a defeitos específicos é uma tarefa difícil, sendo ainda uma questão muito controversa suscitando intenso debate da comunidade acadêmica. Aqui resolvemos seguir algumas referências representativas tanto experimentais quanto teóricas [94; 95; 96]. Assim a banda em torno de 1,984 eV é tentativamente associada a defeitos do tipo vacâncias de oxigênio ( $V_{\text{O}}$ ), já a banda em aproximadamente 2,182 eV é atribuída a defeitos do tipo oxigênios em sítios intersticiais ( $O_i$ ), a banda em aproximadamente 2,449 eV por sua vez é relacionada à transições entre níveis aceitadores e doadores rasos, os candidatos mais promissores são vacâncias de zinco ( $V_{\text{Zn}}$ ) e zinco em sítios intersticiais ( $Zn_i$ ), por fim, a banda em 2,895 eV pode ser associada a defeitos do tipo zinco intersticiais ( $Zn_i$ ). Importante colocar aqui que esperaríamos observar uma banda de emissão associada diretamente a defeitos do tipo vacâncias de Zn ( $V_{\text{Zn}}$ ) em torno de 3 eV e 3,1 eV, ou seja, próximo a região do NBE, entretanto não observamos explicitamente essa banda, o que significa que se estes defeitos existem em nossos filmes finos, estes são, pelo menos, em baixa concentração. Dessa maneira podemos concluir que os defeitos estruturais majoritariamente presentes nos filmes finos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  são  $V_{\text{O}}$  e  $Zn_i$ .



**Figura 28** - Detalhe do espectro de emissão na região associada a defeitos estruturais presentes nos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os símbolos correspondem aos dados experimentais, enquanto que as linhas tracejadas correspondem as gaussianas utilizadas no ajuste do espectro de emissão na região. As linhas contínuas correspondem ao ajuste obtido.

**Fonte:** Do autor.

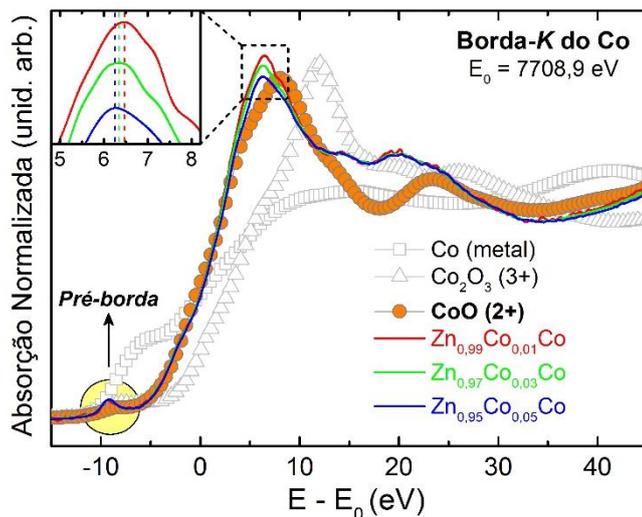
Com relação às intensidades relativas, observamos que as bandas de defeitos de maneira geral aumentam significativamente a medida que introduzimos o Co à matriz de ZnO (Tabela 1). De modo especial as bandas com associadas aos defeitos nos sítios do Zn ( $V_{Zn}$  e  $Zn_i$ ) que não estão presentes no filme fino de ZnO Puro, como não observamos a banda associada às  $V_{Zn}$ , interpretamos este resultado devido unicamente ao aumento da concentração de defeitos do tipo  $Zn_i$ . Já as bandas associadas aos defeitos no sítio do oxigênio ( $V_O$  e  $O_i$ ), muito evidentes no espectro do filme fino de ZnO Puro, não apresentam comportamento linear com a dopagem de Co. A banda relativa às  $V_O$  inicialmente diminui com a dopagem ( $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ ), porém volta a aumentar ( $Zn_{0.97}Co_{0.03}O$  e  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ), enquanto a banda relativa aos  $O_i$  desaparece por completo em todos os espectros para os filmes finos dopados. Este aumento das intensidades relativas das bandas de emissão pode diretamente ser relacionado às densidades de defeitos presentes nos filmes finos, nesse contexto, o aumento da intensidade da banda ligada às  $V_O$ , como será apresentado adiante, corrobora os resultados obtidos nas análises de XANES, no que diz respeito às variações das intensidades do pico de absorção *white-line*.

**Tabela 1** – Áreas integradas das bandas de emissão da região de defeitos obtidos a partir do ajuste gaussiano dos espectros de emissão dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

| Amostra               | $V_O$<br>1,984 eV | $O_i$<br>2,182 eV | $V_{Zn} \rightarrow Zn_i$<br>2,449 eV | $Zn_i$<br>2,895 eV |
|-----------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------|
| ZnO Puro              | 11,3(1)           | 3,6(1)            | 1,73(3)                               | -                  |
| $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ | 7,28(2)           | -                 | 5,40(2)                               | 1,06(1)            |
| $Zn_{0,97}Co_{0,03}O$ | 8,35(1)           | -                 | 12,86(5)                              | 3,26(5)            |
| $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ | 32,0(1)           | -                 | 40,7(2)                               | 15,1(2)            |

Fonte: Do autor.

Apresentamos agora os resultados obtidos na caracterização através da técnica de absorção de raios-X. No espectro XANES a valência dos íons incorporados pode ser analisada através da comparação dos espectros de referência de íons de Co de vários óxidos. A Figura 29 mostra os espectros XANES obtidos para filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  na borda-K do Co e as referências: CoO (estado de oxidação 2+),  $Co_2O_3$  (3+) e Co metálico. Observamos que a borda de absorção para os filmes finos corresponde à energia da borda do óxido de referência CoO, de modo que, por comparação, concluímos que o Co assume predominantemente o estado de valência 2+. Uma vez que o Zn possui também estado de oxidação 2+ na matriz wurtzita do ZnO, era esperado que o Co também ocupasse o mesmo estado caso encontre-se em caráter substitucional ao Zn. Portanto, este resultado é um mais um indicativo de que o Co em nossas amostras ocupa o mesmo sítio do Zn na estrutura wurtzita do ZnO. Ainda, observamos que os espectros obtidos para todos os filmes finos possuem características semelhantes, indicando que não há modificação estrutural significativa na matriz de ZnO com a incorporação do Co. Entretanto, observamos que o *white-line* (máximo após a borda de absorção) diminui com aumento da concentração de Co, inserção da Figura 29. A diminuição do *white-line* está associada diretamente a um aumento de estados vazios deixados por ligações abertas devido a vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) [97]. Este resultado corrobora os dados obtidos de PL através das análises das intensidades relativas das bandas de emissão associadas às  $V_O$  apresentadas anteriormente.

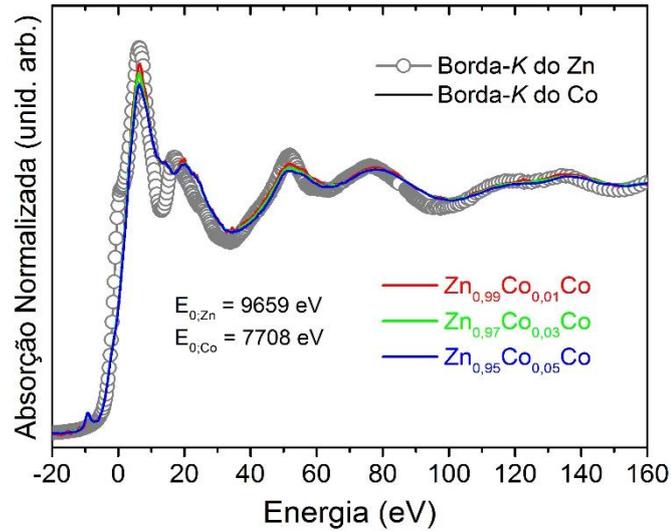


**Figura 29** - Espectros XANES para a borda-K de absorção do Co das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Espectro de Co metálico, do CoO (valência 2+) e  $Co_2O_3$  (valência 3+) também são mostrados para comparação. A inserção evidencia a variação da intensidade do *white-line* em função da concentração de Co.

**Fonte:** Do autor.

O XANES é muito sensível à geometria local ao redor do átomo absorvedor e, portanto, pode ser usada como assinatura para identificar a localização do Co na estrutura em análise [98; 99]. Observamos na Figura 29 a presença de picos na região da pré-borda nos espectros de absorção dos filmes finos  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Especificamente, o pico de pré-borda origina de transições  $s \rightarrow d$ . Em princípio, as regras de seleção dipolares não permitem essa excitação. Porém, a observação de um pico de pré-borda está associada à existência de hibridização entre os estados  $p$  e  $d$ , o que por sua vez só é possível se o sítio em que o Co se encontrar não dispor de um centro de inversão, como é um sítio tetraédrico. Na Figura 29 observamos claramente um pico relativamente intenso na região da pré-borda para todos os filmes finos, fator que nos leva a inferir que o sítio do Co em nossas amostras seja de natureza tetraédrica. Neste ponto, sabendo-se que o Co nos filmes finos possui estado de oxidação 2+ e que ocupa um sítio possivelmente tetraédrico, podemos mais uma vez inferir o caráter substitucional do Co em relação ao Zn na matriz wurtzita do ZnO.

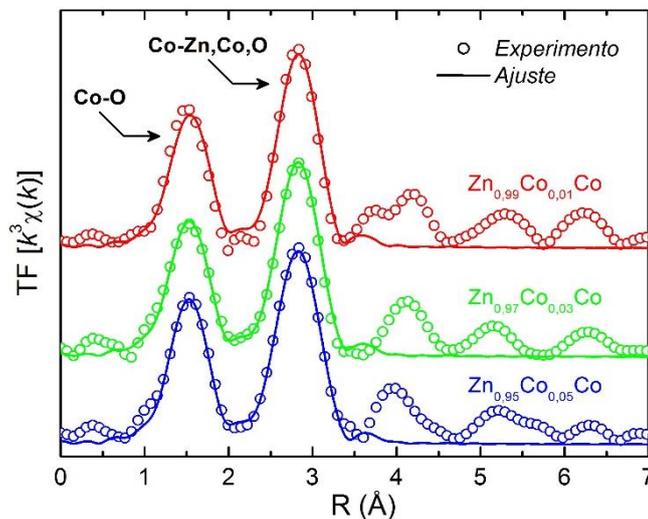
Para se obter uma maior comprovação das afirmações anteriores foram realizadas medidas também na borda-K do Zn dos filmes finos. A Figura 30 apresenta os espectros XANES obtidos para as amostras nas bordas-K do Zn e do Co. Pode-se observar uma correlação muito grande entre as oscilações, diferente de outros semicondutores magnéticos onde os átomos do metal de transição encontram-se em sítios intersticiais na matriz hospedeira [100; 101], de modo que nossos resultados para os espectros XANES fortemente indicam uma incorporação substitucional do Co na matriz do ZnO.



**Figura 30** - Região de XANES estendida da borda-K do Zn e da borda-K do Co nos de filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

**Fonte:** Do autor.

Ainda se tratando de espectroscopia de absorção de raios-X, a Figura 31 apresenta as transformadas de Fourier (TF) das oscilações na região EXAFS obtidos para as diferentes amostras de filmes finos  $Zn_{1-x}Co_xO$ .



**Figura 31** - Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS obtidas para os filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os símbolos correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas aos ajustes teóricos.

**Fonte:** Do autor.

Como dito na seção 2.4.5, a TF nos fornece as distâncias interatômicas entre o átomo absorvedor e os demais átomos nas diferentes esferas de coordenação do átomo absorvedor. Sobrepostos a esses resultados, estão os valores teóricos encontrados a partir da simulação que parte do princípio que o Co está inserido na matriz de ZnO de forma a substituir o Zn.

Observamos na Figura 31 que as curvas dos resultados experimentais são adequadas com os valores obtidos pelo ajuste teórico. Desta forma, temos um novo indício de que em todos os filmes o Co está substituindo o Zn na estrutura. O cálculo das TFs foi realizado utilizando os programas CHEROKEE, CRYSTALFFREV e ROUNDMIDNIGHT da plataforma de programas MAX [102; 103]. Já para os ajustes, foram utilizados os dados cristalográficos obtidos por difração de raios-X de cada um dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Estas análises foram realizadas em colaboração direta com o prof. Dr. Alexandre Mesquita da UNESP de Rio Claro. Através das análises de EXAFS obtemos informações a respeito da distância do átomo central até os átomos retro espalhadores e informações a respeito do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o livre caminho médio dos fotoelétrons é curto e os espalhamentos múltiplos ocorrem em menor quantidade que na região XANES [75].

**Tabela 2** - Valores de distâncias interatômicas ( $R$ ), número de coordenação ( $N$ ), valor de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) e fator de qualidade ( $FQ$ ) obtidos das simulações dos espectros EXAFS da borda-K do Co.

| Amostra               | Coordenação | $R$ (Å) | $N$    | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) | $FQ$ |
|-----------------------|-------------|---------|--------|------------------------------|------|
| $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ | Co-O        | 1,98(1) | 4(1)   | 0,008(2)                     | 3,51 |
|                       | Co-Zn       | 3,19(2) | 4(2)   | 0,008(1)                     |      |
|                       | Co-Zn       | 3,24(1) | 4(2)   | 0,008(1)                     |      |
|                       | Co-O        | 3,75(1) | 11(2)  | 0,006(2)                     |      |
| $Zn_{0,97}Co_{0,03}O$ | Co-O        | 1,98(1) | 4,6(6) | 0,006(2)                     | 1,16 |
|                       | Co-Zn       | 3,19(1) | 6(1)   | 0,009(1)                     |      |
|                       | Co-Zn       | 3,24(1) | 6(1)   | 0,009(1)                     |      |
|                       | Co-O        | 3,76(1) | 9(2)   | 0,006(2)                     |      |
| $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ | Co-O        | 1,97(1) | 4,2(6) | 0,004(2)                     | 1,11 |
|                       | Co-Zn       | 3,18(8) | 6(1)   | 0,010(1)                     |      |
|                       | Co-Zn       | 3,25(2) | 7(1)   | 0,010(1)                     |      |
|                       | Co-O        | 3,71(1) | 7(2)   | 0,004(2)                     |      |

Fonte: Do autor.

No ajuste de todas as TFs obtidas, considerou-se os espalhamentos individuais correspondentes às duas esferas sucessivas de O em torno do Co substitucionalmente colocado no sítio do Zn na matriz de ZnO de acordo com a estrutura hexagonal wurtzita pertencente ao grupo espacial  $P6_3mc$ . A comparação entre as respectivas TF dos resultados experimentais e dos ajustes teóricos mostram que há uma boa concordância entre o modelo teórico e os dados experimentais, corroborando os resultados anteriores a favor da incorporação do Co à matriz de ZnO em caráter substitucional ao Zn. Os resultados obtidos nas simulações, como os

valores das distâncias interatômicas ( $R$ ), o número de coordenação ( $N$ ), os valores de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) e o fator de qualidade ( $FQ$ ) são apresentados na Tabela 2.

Assim como os resultados de XANES sugeriram a existência de defeitos como vacâncias de oxigênio, os resultados obtidos pela simulação das TF das oscilações de EXAFS (Tabela 2) deixa este fator em evidência. Analisando o número de coordenação ( $N$ ), observamos uma redução no número de vizinhos de O, indicando um aumento nas vacâncias de oxigênio no processo de dopagem. Da mesma forma, verifica-se um aumento no número de vizinhos de Zn conforme elevamos a porcentagem de íons dopantes. Isso significa que há uma relação entre a redução de vacâncias de Zn ( $V_{Zn}$ ) com o acréscimo de Co à matriz de ZnO. Corroborando as análises de PL com relação à baixa concentração de defeitos do tipo  $V_{Zn}$  nos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

## 5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A deposição de filmes através da técnica de *dip-coating* mostrou-se efetiva na preparação dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  (ZnO dopado com Co) em diferentes concentrações de Co. Do ponto de vista estrutural, a síntese dos óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados foi realizada com sucesso.

Com o objetivo de avaliar a incorporação dos íons de Co na matriz de ZnO, os filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia de transmissão (UV-VIS) e fotoluminescência (PL) e, por fim, espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e EXAFS). Os resultados obtidos comprovaram que os íons de  $Co^{2+}$  substituem os íons de  $Zn^{2+}$  na estrutura de wurtzita do ZnO com estado de oxidação 2+ sem a formação de fases secundárias do óxido de Co ou Co metálico. Observou-se que os filmes finos são nanoestruturados com granulidade com diâmetro mediano de aproximadamente 50 nm. Observou-se ainda que os defeitos estruturais majoritários nos filmes são  $V_O$  e  $Zn_i$ , e que as densidades relativas destes defeitos aumentam com o aumento da concentração de Co nos filmes finos.

Como apresentado na seção 2.1.2, a natureza das propriedades magnéticas dos óxidos magnéticos diluídos (OMDs) é ainda uma questão muito controversa, entretanto há um consenso de que as propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas à defeitos estruturais, mais especificamente as  $V_O$  e  $Zn_i$ . Neste contexto, é importante ressaltar aqui, como síntese da caracterização, os filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  estudados nesta dissertação potencialmente devem apresentar as propriedades magnéticas necessárias para aplicação no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos, ou seja, o ferromagnetismo a temperatura ambiente.

É importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado das técnicas de preparação e caracterização utilizadas. Este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o entendimento da natureza das propriedades estruturais e ópticas destes materiais, o domínio do processo de fabricação e suas potenciais aplicações.

Como perspectivas, primeiramente pretendemos realizar a caracterização magnéticas dos filmes finos aqui preparados e caracterizados. Num segundo momento pretendemos

conjugar a esses resultados novas técnicas de síntese, de modo a realizarmos um estudo comparativo de métodos preparativos para levar à obtenção de OMDs que apresentem características estruturais e magnéticas robustas. Realizar, também, estudos da incorporação de diferentes elementos à matriz do ZnO, a fim de encontrarmos a melhor condição para preparação do material.

Sabendo-se que a fase ferromagnética em OMDs está correlacionada com defeitos estruturais, pretendemos realizar um estudo com o intuito de induzir defeitos e definir qual o defeito presente nas amostras que se relacionam diretamente com a fase ferromagnética. Para tanto deveremos realizar os refinamentos dos dados obtidos por DRX, medidas de fotoluminescência (PL), medidas de magneto-transporte (efeito Hall) e as análises de EXAFS. O refinamento dos dados de DRX nos dá informação das taxas de ocupação dos sítios cristalinos, bem como as deformações estruturais provocadas pelos diferentes processos de síntese. Por sua vez, as medidas de PL nos dão informações diretas das densidades relativas de defeitos que, com o auxílio teórico, através da indexação das energias das bandas de emissão, nos permitirá identificar os tipos de defeitos presentes nas amostras. Já as medidas de efeito Hall terão por objetivo determinar a densidade de portadores nas amostras, estes valores em conjunto com os dados de PL nos auxiliarão a indexar os defeitos introduzidos no sistema. Por fim, as análises de EXAFS nos darão as distâncias atômicas a partir do átomo absorvedor e o seu número de coordenação. Variações destes parâmetros nos permitirão determinar os graus de distorção introduzidos na estrutura wurtzita do ZnO pela incorporação dos elementos e pelos diferentes processos de síntese.

## REFERÊNCIAS

1. MANCHON, A. et al. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling. **Nature materials**, v. 14, n. 9, p. 871-882, 2015.
2. BERCIoux, D.; LUCIGNANO, P. Quantum transport in Rashba spin-orbit materials: A review. **arXiv preprint arXiv:1502.00570**, 2015.
3. SOUSA, R. C.; PREJBEANU, I. L. Non-volatile magnetic random access memories (MRAM). **Comptes Rendus Physique**, v. 6, n. 9, p. 1013-1021, 2005.
4. TANAKA, M. Spintronics: recent progress and tomorrow's challenges. **Journal of Crystal Growth**, v. 278, n. 1-4, p. 25-37, 2005.
5. DEBERNARDI, A. Mn-doped GaN/AlN heterojunction for spintronic devices. **Superlattices and Microstructures**, v. 40, n. 4-6, p. 530-532, 2006.
6. LEBEDEVA, N.; KUIVALAINEN, P. Modeling of ferromagnetic semiconductor devices for spintronics. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 12, p. 9845-9864, 2003.
7. ESAKI, L.; STILES, P. J.; MOLNAR, S. V. Magnetointernal Field Emission in Junctions of Magnetic Insulators. **Physical Review Letters**, v. 19, n. 15, p. 852-854, 1967.
8. DIETL, T. et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000.
9. OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 951-956, 1998.
10. LIU, E.-Z.; HE, Y.; JIANG, J. Z. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. 132506, 2008.
11. KHARE, N. et al. Defect-Induced Ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Advanced Materials**, v. 18, n. 11, p. 1449-1452, 2006.
12. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.
13. SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. Pearson Prentice Hall, 2008.
14. SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. McGraw Hill Brasil, 2013.
15. CHIBA, D.; MATSUKURA, F.; OHNO, H. Electrical magnetization reversal in ferromagnetic III-V semiconductors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 13, p. R215, 2006.
16. DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. **Nature materials**, v. 9, n. 12, p. 965-974, 2010.

17. EDMONDS, K. Ferromagnetic nanodevices based on (Ga, Mn) As. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 10, n. 2, p. 108-113, 2006.
18. LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 16, n. 9, p. 555-597, 2005.
19. SESHADRI, R. Zinc oxide-based diluted magnetic semiconductors. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 1, p. 1-7, 2005.
20. ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of applied physics**, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.
21. SATO, K. et al. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. **Reviews of modern physics**, v. 82, n. 2, p. 1633, 2010.
22. PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics. Condensed Matter**, v. 15, n. 37, p. R1583-R1601, 2003.
23. OLEJNÍK, K. et al. Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga, Mn) As: A surface oxide control study. **Physical Review B**, v. 78, n. 5, p. 054403, 2008.
24. PEARTON, S. et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1-13, 2003.
25. MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, n. 5505, p. 854-856, 2001.
26. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 7, 2001.
27. OGALE, S. et al. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO<sub>2</sub>- $\delta$ . **Physical Review Letters**, v. 91, n. 7, p. 077205\_1-077205\_4, 2003.
28. TIWARI, A. et al. Ferromagnetism in Co doped CeO<sub>2</sub>: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature. **Applied physics letters**, v. 88, n. 14, p. 142511-142511, 2006.
29. HUANG, J.-C. A.; HSU, H. Inspection of magnetic semiconductor and clustering structure in CoFe-doped ZnO films by bias-dependent impedance spectroscopy. **Applied physics letters**, v. 87, n. 13, p. 13250-3, 2005.
30. BHATTI, K. P. et al. Observation of room temperature ferromagnetism in nanocrystalline ZnO: Co system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 23, p. 4909, 2006.
31. COEY, J.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature materials**, v. 4, n. 2, p. 173-179, 2005.

32. KITTILSTVED, K. R.; LIU, W. K.; GAMELIN, D. R. Electronic structure origins of polarity-dependent high-TC ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. **Nature materials**, v. 5, n. 4, p. 291-297, 2006.
33. YAN, W. et al. Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, p. 2113, 2007.
34. OHNO, H. et al. Electric-field control of ferromagnetism. **Nature**, v. 408, n. 6815, p. 944-946, 2000.
35. CHIBA, D. et al. Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor. **Science**, v. 301, n. 5635, p. 943-945, 2003.
36. SONG, C. et al. Evidence of structural defect enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 17, p. 176229, 2007.
37. LIU, E.-Z.; HE, Y.; JIANG, J. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. 132506, 2008.
38. DE GODOY, M. et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 315-319, 2013.
39. MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. John Wiley & Sons, 2008.
40. LOOK, D. C.; HEMSKY, J. W.; SIZELOVE, J. Residual native shallow donor in ZnO. **Physical review letters**, v. 82, n. 12, p. 2552, 1999.
41. VAN DE WALLE, C. G. Defect analysis and engineering in ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 308, p. 899-903, 2001.
42. STRZHEMECHNY, Y. M. et al. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. **Applied physics letters**, v. 84, n. 14, p. 2545-2547, 2004.
43. ALBRECHT, J. et al. High field electron transport properties of bulk ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 12, p. 6864-6867, 1999.
44. LOOK, D. C. et al. Electrical properties of bulk ZnO. **Solid state communications**, v. 105, n. 6, p. 399-401, 1998.
45. CHIN, V.; TANSLEY, T.; OSOTCHAN, T. Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 11, p. 7365-7372, 1994.
46. SCHRÖER, P.; KRÜGER, P.; POLLMANN, J. First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS. **Physical Review B**, v. 47, n. 12, p. 6971, 1993.
47. LANGER, D.; VESELY, C. Electronic core levels of Zinc chalcogenides. **Physical Review B**, v. 2, n. 12, p. 4885, 1970.

48. LU, J. G.; CHANG, P.; FAN, Z. Quasi-one-dimensional metal oxide materials— Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 52, n. 1-3, p. 49-91, 2006.
49. LIANG, W. Excitons. **Physics Education**, v. 5, n. 4, p. 226, 1970.
50. PEARTON, S. J. et al. ZnO doped with transition metal ions. **Electron Devices, IEEE Transactions on**, v. 54, n. 5, p. 1040-1048, 2007.
51. HSU, H. et al. Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 88, n. 24, p. 24250-7, 2006.
52. SOMBRIO, C. I. L. **Síntese, Engenharia de Defeitos e Caracterização Óptica de Nanofios de ZnO**. 2015.f., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
53. JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.
54. ENDERLEIN, R. **Microeletrônica: uma introdução, ao universo dos microchips, seu funcionamento, fabricação e aplicações**. EdUSP, 1994.
55. KOHAN, A. et al. First-principles study of native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 61, n. 22, p. 15019, 2000.
56. JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.
57. MELO, L. D. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
58. SÁNCHEZ, F. A. L. **Produção por dip coating e caracterização de revestimentos compósitos de poliuretano/alumina sobre fibras de poliamida**. 2009. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, UFRS, Porto Alegre, 2009.
59. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Saunders College, 1976.
60. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. Wiley, 2005.
61. GUINIER, A. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. San Francisco: Freeman and Company, 1963.
62. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007.
63. GOLDSTEIN, J. **Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis**. 1. ed. New York: Plenum Press, 1975.

64. DUARTE, L. D. C. et al. **Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros.** Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15., 2003.
65. SMITH, K.; OATLEY, C. The scanning electron microscope and its fields of application. **British Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 11, p. 391, 1955.
66. BABA-KISHI, K. Review Electron backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope for crystallographic analysis. **Journal of materials science**, v. 37, n. 9, p. 1715-1746, 2002.
67. PERKAMPUS, H.-H.; GRINTER, H.-C.; THRELFALL, T. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications.** 1. ed. Berlin: Springer, 1992.
68. CUSTODIO, R.; KUBOTA, L.; ANDRADE, J. **Lei dos Processos de Absorção da Radiação.** Campinas: Chemkeys, 1999.
69. TAUC, J.; ABELES, F. **Optical properties of solids.** New York: Academic Press, 1972.
70. SZCZYRBOWSKI, J.; CZAPLA, A. Optical absorption in DC sputtered InAs films. **Thin Solid Films**, v. 46, n. 2, p. 127-137, 1977.
71. KHAWAJA, E.; TOMLIN, S. The optical properties of thin films of tantalum pentoxide and zirconium dioxide. **Thin Solid Films**, v. 30, n. 2, p. 361-369, 1975.
72. PAL, U. et al. Some optical properties of evaporated zinc telluride films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 22, n. 7, p. 965, 1989.
73. MORKOÇ, H. **Nitride Semiconductor Devices: Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons, 2013.
74. EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles.** Wiley, 1974.
75. TEO, B. K.; JOY, D. C.; SOCIETY, M. R. **EXAFS spectroscopy, techniques and applications.** Plenum Press, 1981.
76. ASHLEY, C. A.; DONIACH, S. Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. **Physical Review B**, v. 11, n. 4, p. 1279-1288, 1975.
77. STERN, E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. **Physical Review B**, v. 10, n. 8, p. 3027-3037, 1974.
78. MAZALI, I. **EXAFS como Técnica de Caracterização Estrutural de Materias: Fundamentos Teóricos e Aplicações:** Campinas, Instituto de Química-UNICAMP 1998.
79. MESQUITA, A. et al. **W LIII-edge XANES and EXAFS studies of Pb (Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> multiferroic ceramics.** Journal of Physics: Conference Series: IOP Publishing, 2013. 012111 p.

80. MESQUITA, A. et al. Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 407-417, 2015.
81. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** Google Patents 1967.
82. RONCONI, C. M. et al. Insights for phase control in TiO<sub>2</sub> nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1, p. 435-438, 2008.
83. LISBOA-FILHO, P. et al. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 24, n. 3, p. 241-245, 2002.
84. TAI, L.-W.; LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of materials research**, v. 7, n. 02, p. 502-510, 1992.
85. LIMPERT, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. **Bioscience**, v. 51, n. 5, p. 341-352, 2001.
86. WEAKLIEM, H. A. OPTICAL SPECTRA OF NI<sup>2+</sup>, CO<sup>2+</sup>, AND CU<sup>2+</sup> IN TETRAHEDRAL SITES IN CRYSTALS. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 8, p. 2117-&, 1962.
87. FERGUSON, J.; WOOD, D.; VANUITER.LG. CRYSTAL-FIELD SPECTRA OF D<sub>3,7</sub> IONS .V. TETRAHEDRAL CO<sup>2+</sup> IN ZNAL<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SPINEL. **Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 7, p. 2904-&, 1969.
88. KOIDL, P. OPTICAL-ABSORPTION OF CO<sup>2+</sup> IN ZNO. **Physical Review B**, v. 15, n. 5, p. 2493-2499, 1977.
89. SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
90. LOAN, T. T.; LONG, N. N.; HA, L. H. Photoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 42, n. 6, 2009.
91. SCHULZ, H. J.; THIEDE, M. OPTICAL SPECTROSCOPY OF 3D<sub>7</sub> AND 3D<sub>8</sub> IMPURITY CONFIGURATIONS IN A WIDE-GAP SEMICONDUCTOR (ZNO-CO,NI,CU). **Physical Review B**, v. 35, n. 1, p. 18-34, 1987.
92. CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. Resonant Raman-Scattering in Zno. **Phys. Rev. B**, v. 16, n. 8, p. 3753-3761, 1977.
93. CUSCO, R. et al. Temperature dependence of raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v. 75, n. 16, 2007.

94. LIN, B.; FU, Z.; JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 7, p. 943-945, 2001.
95. XU, P. et al. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 199, p. 286-290, 2003.
96. XU, C. X. et al. Photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide nanowires. **Nanotechnology**, v. 15, n. 7, p. 856-861, 2004.
97. DE SOUZA, T. E. et al. Structural and Magnetic Properties of Dilute Magnetic Oxide Based on Nanostructured Co-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> (Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-delta</sub>). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13252-13260, 2013.
98. PELLICER-PORRES, J. et al. Tetrahedral versus octahedral Mn site coordination in wurtzite and rocksalt Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O investigated by means of XAS experiments under high pressure. **Superlattices and Microstructures**, v. 42, n. 1, p. 251-254, 2007.
99. MARTÍNEZ-CRIADOA, G. et al. X-ray absorption of ZnCo<sub>x</sub>O thin films: A local structure study. **Applied physics letters**, v. 89, p. 061906, 2006.
100. GENG, W. T.; KIM, K. S. Structural, electronic, and magnetic properties of a ferromagnetic semiconductor: Co-doped TiO<sub>2</sub> rutile. **Physical Review B**, v. 68, n. 12, 2003.
101. CONTINENZA, A.; PROFETA, G.; PICOZZI, S. Transition metal impurities in Ge: Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 73, n. 3, 2006.
102. ALAIN, M. et al. **MAX: multiplatform applications for XAFS**. Journal of Physics: Conference Series: IOP Publishing, 2009. 012034 p.
103. MICHALOWICZ, A. et al. **MAX (Multiplatform Applications for XAFS) New Features**. Journal of Physics: Conference Series: IOP Publishing, 2013. 012016 p.