

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas
do Óxido de Zinco Dopado com Cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$).

Marcelo Mendes Lourenço

Goiânia
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades
Magnéticas do Óxido de Zinco dopado com Cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$).**

Marcelo Mendes Lourenço

**Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade Federal de Goiás
como exigência parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Junior

Goiânia 2012

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG**

L892s Lourenço, Marcelo Mendes
Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do óxido de zinco dopado com cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$) [manuscrito] / Marcelo Mendes Lourenço. – 2012.
xi, 92 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Junior.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Química, 2012.

Bibliografia.

Inclui lista de tabelas e figuras.

Anexos.

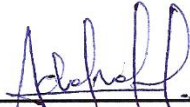
1. Óxido de zinco – Nanopartículas. 2. Comportamento magnético. I. Título.

CDU:661.887.2-022.532

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 08/01/2013.


Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior – IQ/UFG



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo – UEG



Profa. Dra. Emília Celma de Oliveira Lima – IQ/UFG

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** [] **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Marcelo Mendes Bouencço		
E-mail:	marcelomendes@yahoo.com.br		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim	[] Não	
Vínculo empregatício do autor			
Agência de fomento:		Sigla:	
País:	UF:	CNPJ:	
Título:	Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do Óxido de Zinco Dopado com Cério (Zn _{1-x} Ce _x O)		
Palavras-chave:	1. Óxido de Zinco 2. Cério 3. Propriedades Magnéticas		
Título em outra língua:	Synthesis, Characterization and Study of Magnetic Properties of Zinc Oxide Doped with Cerium (Zn _{1-x} Ce _x O)		
Palavras-chave em outra língua:	1. Zinc oxide 2. Cerium 3. Magnetic Properties		
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	08/03/2013		
Programa de Pós-Graduação:	Mestrado (Instituto de Química - UFG)		
Orientador (a):	Professor Doutor Adolfo Franco Júnior		
E-mail:	adfrancojunior@gmail.com		
Co-orientador (a):*			
E-mail:			

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento **SIM** [] **NÃO**¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Marcelo Mendes Bouencço
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 06 / 03 / 2013

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Dedico esta vitória ao Senhor meu Deus e ao meu pai Célio Alves Lourenço.

Agradecimentos

A Deus por ter, em sua infinita misericórdia, me capacitado durante todo este curso de mestrado.

A minha linda amável e paciente esposa; meu grande amor, esta vitória é nossa.

A Deus, pela vida da minha filha, e que esta luta lhe sirva de inspiração durante o seu caminhar.

A minha família por todo o apoio durante meu trabalho.

Ao professor Doutor Adolfo Franco Junior, por todos os ensinamentos e principalmente pela paciência; muito obrigado por tudo professor.

A minha igreja Fonte da Vida em especial ao pastor Wilson Junior e sua esposa, pastora Débora, pelas orações e por muitas vezes entender minhas ausências.

A professora Doutora Emília, ao professor Doutor Olacir e ao professor Doutor Ricardo, pela honra de terem aceitado participar da minha banca e principalmente por todas as críticas e sugestões.

Aos meus colegas Marcelo, Hermínia, Mônica e Taisa, por todo conhecimento compartilhado.

A todo grupo de Física de Materiais, pelas opiniões e críticas, que de uma forma ou de outra, enriqueceram este trabalho.

A Universidade Federal de Goiás, em específico aos Institutos de Física e de Química por toda estrutura oferecida e a bolsa REUNI pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
1.1 Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD'S)	05
1.2 Óxido de Zinco (ZnO).....	08
1.3 O Elemento Terra Rara Dopante.....	18
1.4 Propriedades Magnéticas e os Modelos Gerais de Interações	19
1.5 Métodos de Reações de Síntese	23
1.5.1 Método de Hidrólise Forçada.....	28
1.5.1.1 Reação de Hidrólise	28
1.5.1.2 Reação de Condensação.....	29
1.5.1.3 Variáveis de Síntese.....	29
1.5.1.3.1 Razão de Hidrólise e Temperatura	29
1.5.1.3.2 Agente Passivante	31
CAPITULO 2 – OBJETIVOS.....	32
2.1 Objetivos Gerais.....	32
2.2 Objetivos Específicos.....	32
CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Reagentes	33
3.2 Estequiometrias	33
3.3 Metodologia	34
3.4 Caracterização	38

3.4.1 Confirmação Estequiométrica: Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).	38
3.4.2 Caracterização Estrutural: Difração de Raios-X.....	38
3.4.3 Caracterização Química	39
3.4.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) ..	39
3.4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.4.4 Caracterização Térmica.....	39
3.4.5 Caracterização Magnética.....	39
CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Confirmação Estequiométrica: Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).	41
4.2 Caracterização Estrutural: Difração de Raios-X.....	42
4.3 Caracterização Química	53
4.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	53
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
4.4 Caracterização Térmica.....	59
4.5. Caracterização Magnética	60
CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	69
ANEXO A	74
ANEXO B	78

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Gráfico extraído do trabalho de Dietl et al. (2000) evidenciando os melhores semicondutores (ZnO e GaN) para dopagem com Mn. A linha vertical passando pelo gráfico indica a temperatura ambiente (300 K)07
- Figura 1.2 - Representações das estruturas cristalinas rock salt (a) e blenda (b). Fonte:(OZGUR et al. 2005).....08
- Figura 1.3 - Estrutura wurtzita na forma hexagonal compacta do ZnO. Fonte: (SAMBRANO et al. 2010)09
- Figura 1.4 - Curva de histerese indicando os pontos característicos de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercivo (H_c). Fonte: (CULLITY; GRAHAM 2009/Adaptado).....20
- Figura 1.5 - Esquema de interação de supertroca para um composto hipotético M.O-M onde M representa um metal de transição. Fonte: (MABBS; MACHIN 1973/ Adaptado).22
- Figura 1.6 - Semelhanças e diferenças entre os métodos Sol-Gel e Hidrólise Forçada.....27
- Figura 3.1 - Sistema de aquecimento e refluxo.....35
- Figura 3.2 - Fluxograma representando as etapas seguidas durante o procedimento experimental para a síntese do $Zn_{1-x}Ce_xO$37
- Figura 4.1 - Difratogramas das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, com os índices de Müller em cada pico, bem como os picos referentes ao padrão de ZnO, carta (PCPDFWIN 36-1451)42
- Figura 4.2 - Difratogramas das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, após a mistura com o padrão de silício na faixa entre 27 e 38°.45

Figura 4.3 - Posição angular dos picos relacionados ao $S_{i_{mistura}}$, e ao pico $S_{i_{padrão}}$ (carta PCPDFWIN# 810792).....	46
Figura 4.4 - Zoom da região dos picos de maior intensidade (101), normalizados, das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$	47
Figura 4.5 - Difratoogramas das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 650 e 850°C por 30 minutos. Sobre cada pico estão indexados os índices de Müller, bem como na escala inferior, os picos referentes ao padrão de ZnO, carta (PCPDFWIN 36-1451)..	49
Figura 4.6 - Comparação entre os difratogramas da amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), após tratamento térmico de 850°C e da amostra pura (ZnO puro) com a carta de referência PCPDF# 780694 do CeO_2	51
Figura 4.7 - Análise de difração de uma amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 7% de Ce ($Zn_{0,93}Ce_{0,07}O$), após tratamento térmico de 850°C por 30 min., juntamente a carta de referência do CeO_2	52
Figura 4.8 - Espectro de XPS para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,1% de Ce ($Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$).	53
Figura 4.9 - Espectros de XPS referentes ao Zn(a), Ce(b) e O(c) presentes na amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, com Ce a 0,1% de dopante ($Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$).....	54
Figura 4.10- Espectros de infravermelho das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$	55
Figura 4.11- Espectros de infravermelho para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 850°C por 30 min..	57
Figura 4.12- Termograma da amostra de de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$). A perda de massa esta indicada ao longo da curva..	59
Figura 4.13- Curvas de magnetização para todas as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$	60
Figura 4.14- Curvas de magnetização para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, normalizadas bem como o zoom sobre a área em que se encontram a magnetização remanescente (Mr) e o campo coercivo (Hc).....	61
Figura 4.15- Curvas de magnetização para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), sem tratamento térmico e	

	após tratamento térmico de 650 e 850° C por 30 min.....	63
Figura 4.16-	Curva de magnetização para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), sem tratamento térmico e sem normalização, com unidades em magneton de Bohr por átomo de Ce (μ_B/Ce).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Resumo dos trabalhos anteriormente citados sobre a dopagem do ZnO com metais de transição	15
Tabela 1.1 - Resumo dos trabalhos anteriormente citados sobre a dopagem do ZnO com metais de transição (continuação).....	16
Tabela 1.2 - Resumo dos trabalhos anteriormente citados sobre a dopagem do ZnO com terras raras.....	17
Tabela 3.1 - Massas dos reagentes usados para a síntese das amostras.....	34
Tabela 4.1 - Estequiometria calculada e determinada por EDS para as amostras de óxido de zinco dopado com cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$)..	41
Tabela 4.2 - Porcentagem de dopante (x), parâmetros de rede (a e c), razão c/a, volume da célula unitária (Vol) e diâmetro dos cristalitos (D) para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$..	43
Tabela 4.3 - Porcentagem de dopante (x), posição inicial do pico de maior intensidade das amostras, a posição do pico experimental do silício na mistura ($Si_{mistura}$), a diferença obtida em relação à posição do pico padrão (ΔSi) e a posição corrigida para o pico de maior intensidade das amostras.....	47
Tabela 4.4 - Amostra a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$) sem e com tratamento térmico de 650 e 850°C/30 min. bem como os parâmetros de rede (a e c), razão c/a, volume da célula unitária (Vol) e diâmetro dos cristalitos (D)..	50
Tabela 4.5 - Número de onda e atribuições encontradas nos espectros de infravermelho das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$	56
Tabela 4.6 - Porcentagem do dopante (x), campo coercivo (Hc) e magnetização remanescente (Mr) das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$	62

Tabela 4.7 - Campo coercivo (H_c) e magnetização remanescente (M_r) para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, dopado com 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), nas parcelas sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 650 e 850°C por 30 min.	64
Tabela 4.8 - Comparação do presente trabalho com o trabalho de Iqbal et al. (2009).....	66
Tabela A.1 - Massas dos reagentes usados para a síntese das amostras.....	76

RESUMO

Nanopartículas de óxido de zinco dopado com cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$), com $0,0 \leq x \leq 0,48\%$ foram sintetizadas por reação de Hidrólise Forçada. A análise estrutural das amostras foi realizada por Difração de Raios X (XRD) método do pó. A análise química foi realizada por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A análise térmica foi obtida pela análise Termogravimétrica (TG) e a análise magnética foi realizada por Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). A análise química por EDS revelou que as amostras apresentaram porcentagens de Ce que variaram entre 0 e 0,48%. Os difratogramas das amostras apresentaram fases correspondentes à wurtzita no sistema hexagonal compacto e ausência de fases secundárias. O diâmetro médio das partículas foi de 29 nm, calculado pela equação de Scherrer. A análise por XPS apresentou picos de maior intensidade associados aos elementos Zn, O e Ce sendo confirmado o estado de oxidação tetravalente para o dopante (Ce^{4+}). As análises de FTIR revelaram a presença de ligações do tipo Zn-O, presença de resíduos orgânicos e deslocamento nas bandas possivelmente relacionado à presença do dopante nas amostras. A análise termogravimétrica (TG) revelou a presença de resíduos orgânicos presentes nas amostras bem como um ganho de massa de ~0,2% provavelmente associado à formação da fase secundária de CeO_2 . As análises magnéticas revelaram que as amostras apresentam ferromagnetismo à temperatura ambiente com campo coercivo (H_c) entre 60 e 90 Oe e magnetização remanescente (M_r) na ordem de 10^{-4} emu/g. A avaliação magnética da amostra a 0,22% ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), tratada termicamente, revelou uma redução no comportamento magnético com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

ABSTRACT

Nanoparticles of zinc oxide doped cerium ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$) with $0.0 \leq x \leq 0,48\%$ were synthesized by forced hydrolysis reaction. Structural analysis of samples was performed by X-Ray Diffraction (XRD) powder method. The chemical analysis was performed by EDS, Photo Electron Spectroscopy Excited X-ray (XPS) and Spectroscopy Infrared Fourier Transform (FTIR). Thermal analysis was obtained by Thermogravimetry (TG) analysis and magnetic analysis was performed by Magnetometry Vibrating Sample (VSM). The chemistry analysis by EDS show the samples presented amounts of the Ce with $0,0 \leq x \leq 0,48\%$. The samples presented phases corresponding the hexagonal wurtzite system compact and absence of secondary phases in the sample without heat treatment and with low amounts of dopant (2.5%). The average particle diameter was 29 nm calculated by the Scherrer equation. Chemical analysis by XPS showed peaks of greater intensity associated with the elements Zn, O and Ce being confirmed tetravalent oxidation state to the dopant (Ce^{4+}). FTIR analysis revealed the presence of connections Zn-O type, presence of organic residues and displacement bands possibly related to the presence of dopant. Thermogravimetric analysis revealed the presence of organic residues present in the samples and a mass gain of $\sim 0.2\%$ probably associated with the formation of secondary phase of CeO_2 . The magnetic analyzes revealed that the samples show ferromagnetism at room temperature with coercive field (H_c) of between 60 and 90 Oe and remnant magnetization (M_r) on the order of 10^{-4} emu/g. The evaluation of the magnetic sample to 0,22% ($\text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O}$), heat treated, showed a reduction in the magnetic behavior of this sample with increasing heat treatment temperature.

INTRODUÇÃO

A necessidade de dispositivos eletrônicos cada vez menores, mais eficientes, mais econômicos, mais velozes e com melhores propriedades ópticas, elétricas e magnéticas tem levado ao desenvolvimento de novos materiais semicondutores e magnéticos (SOUZA, 2011).

Entre estes materiais semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado como um material de grande importância tecnológica, devido as suas inúmeras aplicações, tais como em diodos para laser, fotodetectores ultravioleta, dispositivos fotovoltaicos, condutores transparentes, sensores químicos e na foto catálise (HOSONO et al. 2004).

Nos últimos anos, o ZnO tem sido intensamente investigado como um promissor material para a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD's) especialmente após um trabalho teórico de Dietl et al. (2000) que previram, dentre outros semicondutores, um comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 5% de Mn. Ressalta-se que a obtenção de um comportamento ferromagnético a temperatura ambiente é o grande gargalo para a utilização de dispositivos baseados em SMD's na spintrônica. A spintrônica é um campo da eletrônica, onde o spin do elétron é o elemento usado para armazenamento e transporte da informação. Enquanto nos sistemas utilizados atualmente os elétrons na corrente elétrica têm spins com direções aleatórias, com a spintrônica pretende-se utilizar a duplicidade de estados do spin (up e down) para armazenar, manipular e transferir informações (WOLF et al. 2001).

Neste contexto, SMD's baseados em nanopartículas de ZnO dopado com íons de metais de transição ou íons terras raras tem se destacado em razão de apresentarem comportamento ferromagnético à temperatura ambiente e portanto considerados materiais com grande possibilidade de uso na spintrônica. Cátions de metais de transição como cobalto (Co^{2+}) (AMMAR et al.2009), ferro (Fe^{2+}) (ALVES 2010), cromo (Cr^{3+}) (LIU et al. 2010), níquel (Ni^{2+}) (CHANDRASEKARAN; ELILARASSI 2010) e cobre (Cu^{2+}) (SALEH et al. 2012) e de terras raras como gadolínio (Gd^{3+}) (DAKHEL et al. 2010), neodímio (Nd^{3+}) (LIAN et al. 2012) e cério (Ce^{3+}) (IQBAL et al. 2009) são alguns exemplos de íons utilizados em trabalhos encontrados na literatura. Entretanto, quanto à origem do comportamento ferromagnético do ZnO dopado com estes íons, não há consenso entre os autores; aglomerados metálicos, interação direta entre os íons dopantes, defeitos intrínsecos do ZnO, menor volume das nanopartículas e interações indiretas mediadas por portadores de cargas são algumas das possíveis origens relatadas por estes estudos. Desta forma, o que se observa em relação ao entendimento sobre as possíveis origens do comportamento ferromagnético em SMD's a base de ZnO dopado com íons de metais de transição ou íons de terras raras é que o assunto é motivo de discussão e pesquisa posterior (MORKOÇ et al. 2005).

Nanoestruturas de ZnO dopado com o terra rara cério (Ce) são bem exploradas em razão das propriedades ópticas obtidas (GONG et al.2008), (LANG et al.2010) (FANGLI et al. 2010). Contudo, a bibliografia disponível ainda carece de estudos sobre as propriedades magnéticas do ZnO dopado com Ce (IQBAL et al. 2009).

Com base neste contexto, o objetivo deste trabalho é o de sintetizar nanopartículas de ZnO dopado com Ce ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$), a partir do método de Hidrólise Forçada e em seguida realizar a caracterização estrutural, química, térmica e magnética.

O método de hidrólise forçada consiste na dissolução de sais precursores em meio alcoólico, sob-refluxo e em uma dada temperatura

(MATJEVIC; SPIESZKO 2000). O método apresenta a possibilidade de controle do tamanho das partículas a partir da intervenção sobre algumas variáveis de síntese, tais como temperatura, presença de água (razão de hidrólise) e presença de agente passivante. A possibilidade de controle, a boa qualidade das partículas quanto ao tamanho, o baixo custo dos acetatos metálicos bem como o uso de equipamentos e vidrarias simples para a síntese, constitui as principais vantagens deste método justificando seu uso neste trabalho.

A apresentação desta dissertação de mestrado foi dividida em 6 capítulos:

- O capítulo 1 exhibe a revisão da literatura, abordando temas como spintrônica e semicondutores magnéticos diluídos (SMD's), a matriz semicondutora de ZnO, o elemento terra rara dopante, as propriedades magnéticas e os modelos gerais de interações, métodos de reações de síntese e por fim o método de Hidrólise Forçada;
- O capítulo 2 expõe os objetivos do trabalho;
- O capítulo 3 apresenta os materiais e métodos; os reagentes e suas quantidades envolvidas na preparação das amostras; a metodologia para preparação das amostras, iniciando pelo passo a passo da montagem do sistema de refluxo e aquecimento do meio reacional, até a exposição do fluxograma das etapas do processo experimental e por fim, os métodos de caracterização das amostras (EDS, DRX, XPS, FTIR, TG e VSM);
- O capítulo 4 trata dos resultados das análises realizadas para as caracterizações estrutural, química, térmica e magnética das amostras bem como, das discussões em torno dos resultados obtidos nessas análises;

- Os capítulos 5 e 6 mostram, respectivamente, a conclusão do trabalho e as referências bibliográficas;
- O anexo A expõe os cálculos referentes às massas dos reagentes utilizados nas sínteses;
- O anexo B apresenta os cálculos referentes à conversão da unidade de magnetização em emu/g para magneton de Bohr por átomo de cério ($\mu\text{B}/\text{átomo de Ce}$);

CAPÍTULO 1- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 SPINTRÔNICA E SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUIDOS (SMD's)

A spintrônica é um campo da eletrônica, onde o spin do elétron é o elemento usado para armazenamento e transporte da informação. Enquanto que nos sistemas utilizados atualmente os elétrons na corrente elétrica têm spins com direções aleatórias, com a spintrônica pretende-se utilizar a duplicidade de estados do spin (up e down) para armazenar, manipular e transferir informações (WOLF et al.2001).

Baseados neste fato, pesquisadores têm se dedicado ao estudo dos semicondutores magnéticos diluídos, (abreviadamente SMD's), com a intenção de desenvolver materiais nos quais a união das propriedades semicondutoras e magnéticas no mesmo composto, permite a integração entre as ações de transporte e armazenamento, gerando assim possibilidades de que estes materiais possam ser utilizados na spintrônica. (SILVA R. 2008)

Os SMD's são materiais nos quais, uma fração dos cátions de semicondutores convencionais, como dos tipos¹ II-VI e III-V, são substituídos por íons magnéticos de metais de transição ou de terras raras (MORKOÇ et al. 2005). Os íons de metais de transição ou de terras raras podem possuir em sua estrutura eletrônica, orbitais semipreenchidos: d nos metais de transição e f nos terras raras. Os elétrons desemparelhados nestes orbitais, a princípio, são os grandes responsáveis pelo fenômeno magnético inserido

¹ Semicondutores constituídos por dois elementos são classificados conforme as colunas da tabela periódica a que esses elementos pertencem. Por exemplo, o GaAs é um semicondutor III-V e o ZnO é um semicondutor II-VI (SOUZA 2011).

nos SMD's. Os spins desses elétrons, quando presentes na matriz semicondutora, interagem entre si podendo gerar propriedades magnéticas como o ferromagnetismo a temperatura ambiente. Ressalta-se que a obtenção de um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente nestes materiais é o gargalo para que os mesmos venham a apresentar possibilidades de aplicação na spintrônica (OHNO 1998).

Semicondutores do tipo II-VI (tais como telureto de cádmio (CdTe), seleneto de cádmio (CdSe), seleneto de zinco (ZnSe) etc.) dopados com íons de metais de transição substituindo os cátions do semicondutor foram os mais comuns SMD's estudados em um período inicial deste campo. Entretanto, as baixas temperaturas de Curie (T_{Curie} , ou a temperatura de transição do comportamento ferromagnético para o paramagnético) e a dificuldade na dopagem destes SMD's os tornaram menos atraentes para possíveis aplicações (MORKOÇ et al. 2005).

Um trabalho de Ohno (1998) demonstrou a existência de ferromagnetismo em arseneto de gálio (GaAs) (tipo III-V) dopado com 5% de Mn. Entretanto o ferromagnetismo foi obtido a baixas temperaturas (T_{Curie} de 110 K). Fundamentados neste resultado, outras pesquisas foram realizadas com o objetivo de encontrar outros semicondutores como hospedeiros em SMD's, bem como que exibissem uma temperatura de T_{Curie} adequada, ou seja, acima da temperatura ambiente de modo que os dispositivos provenientes destes compostos apresentassem comportamento ferromagnético à temperatura ambiente e conseqüentemente a possibilidade de serem explorados na spintrônica.

Neste contexto, um trabalho Dietl et al.(2000) destacou, entre outros semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) (tipo II-VI) e o nitreto de gálio (GaN) (tipo III-V) como materiais que, segundo as previsões teóricas do estudo, possuem temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente (figura 1.1) em uma dopagem de 5% com metais de transição como o Mn e uma concentração de buracos de $3,5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ (MORKOÇ et al. 2005).

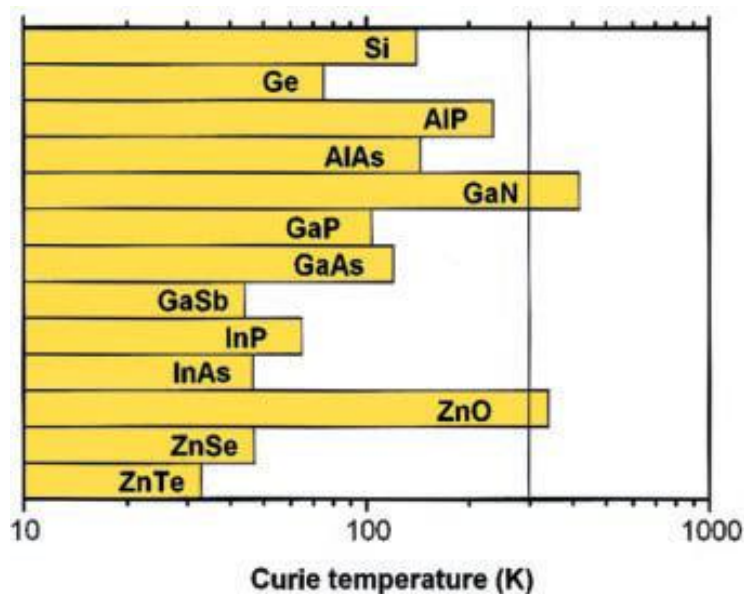


Figura 1.1 - Gráfico extraído do trabalho de Dietl et al. (2000) evidenciando os melhores semicondutores (ZnO e GaN) para dopagem com Mn. A linha vertical passando pelo gráfico indica a temperatura ambiente (300 K).

Na literatura os estudos sobre as propriedades magnéticas obtidas na dopagem do GaN, são realizados em sua maioria, em materiais na forma de filmes finos (DALPIAN et al. 2009). Quando comparado ao GaN, o ZnO é um material de mais fácil obtenção na forma de pó nanoestruturado. Ele apresenta também, alta estabilidade química, excelente efeito piezoelétrico, bem como baixo custo e é ambientalmente seguro devido a sua não toxicidade (SAMBRANO et al. 2010).

Com base nestas características e nos estudos envolvendo a análise do comportamento magnético obtido na dopagem do ZnO com íons de metais de transição e de terras raras é que este composto foi escolhido como a matriz semicondutora deste trabalho.

1.2 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O ZnO é um importante material inorgânico cujas possibilidades de uso são conhecidas das indústrias farmacêutica, de tintas e de vidros, estendendo suas aplicações a células solares, dispositivos de emissão de luz UV, sensores de gás e outras (AHN et al. 2006).

Ele apresenta uma densidade de $5,605 \text{ g cm}^{-3}$, ponto de fusão de 1.975°C e solubilidade em água de $0,16\text{mg} / 100\text{mL}$ a 30°C . Sua estrutura cristalina compartilha de 3 fases: rock salt, blenda e wurtzita. A estrutura rock salt (figura 1.2a) é obtida em pressões relativamente altas, enquanto que a estrutura blenda (figura 1.2b) pode ser estabilizada apenas pelo crescimento sobre substratos cúbicos (LOOK 2001).

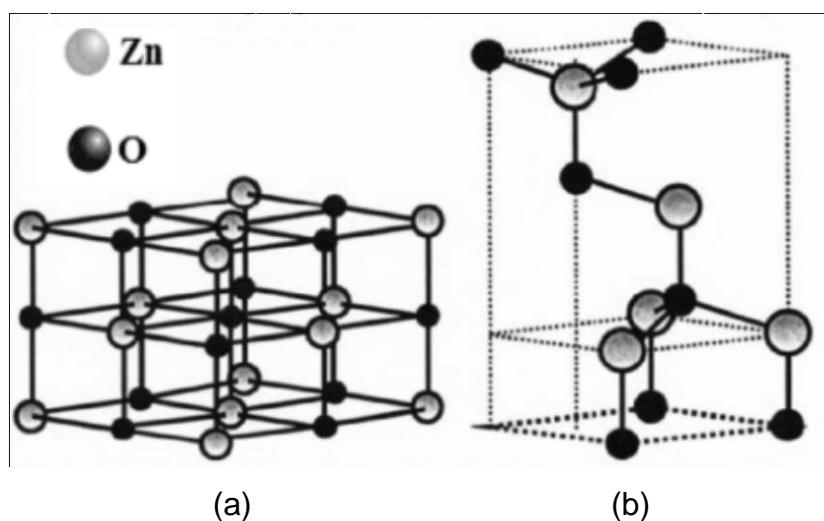


Figura 1.2 - Representações das estruturas cristalinas rock salt (a) e blenda (b). Fonte: (OZGUR et al. 2005).

A estrutura cristalina mais estável, à temperatura e pressão ambiente, é a do tipo wurtzita (figura 1.3), onde as camadas de ânions de oxigênio (O^{2-}) e cátions de zinco (Zn^{2+}) estão coordenadas tetraedricamente num arranjo hexagonal compacto. Os parâmetros de rede para a estrutura hexagonal são $a=b=3,2495 \text{ \AA}$ e $c=5,2069 \text{ \AA}$ e a razão $c/a=1,602$. O parâmetro u descreve as posições dos cátions e dos ânions em relação ao eixo z e pode ser expresso em função dos parâmetros a e c da seguinte maneira: $u = \frac{1}{4} + (c^2 / 3 \cdot a^2)$ (SAMBRANO et al. 2010).

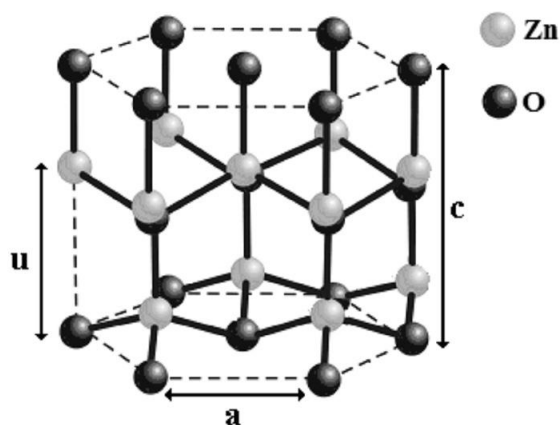


Figura 1.3 - Estrutura wurtzita na forma hexagonal compacta do ZnO. Fonte: (SAMBRANO et al. 2010).

Na literatura, vários trabalhos investigaram o estudo do comportamento magnético de nanopartículas de ZnO dopado com íons de metais de transição. Citam-se aqui, exemplos envolvendo os íons cobalto (Co^{2+}) (AMMAR et al.2009), ferro (Fe^{2+}) (ALVES 2010), níquel (Ni^{2+}) (CHANDRASEKARAN; ELILARASSI 2010), crômio (Cr^{3+}) (LIU et al. 2010) e cobre (Cu^{2+}) (SALEH et al. 2012).

Ammar et al. (2009) sintetizaram nanocristais, com diâmetro médio de 50nm, de ZnO dopado com cobalto ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$) com porcentagem de Co igual a 16%, usando o método de hidrólise forçada. O comportamento magnético das nanopartículas foi verificado em amostras sem tratamento térmico e após terem sido submetidas a um tratamento térmico de $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ em atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas nas temperaturas de 5 e 300K. Os nanocristais sem tratamento térmico apresentaram comportamento paramagnético tanto a 5 como 300K. Já os nanocristais tratados termicamente apresentaram comportamento ferromagnético, com uma curva de histerese cujo campo coercivo (H_c) foi de 1,05 kOe e a magnetização remanescente (M_r) foi de $0,04\mu\text{B}/\text{Co}$ a 5K e (H_c) de 0,38 kOe e (M_r) $0,03\mu\text{B}/\text{Co}$ a 300K. Segundo os autores, o comportamento ferromagnético observado nos nanocristais tratados termicamente estaria associado à presença de aglomerados de Co metálico formados durante o aquecimento, proveniente do Co incorporado na matriz de ZnO. Ainda de

acordo com os autores, esta fase secundária provavelmente não foi detectada pelas análises de difração de raios-X em razão dos aglomerados serem demasiadamente pequenos ao ponto de não serem detectáveis pelo aparelho.

Alves (2010) produziu nanopartículas, com diâmetro médio de 40 nm, de ZnO dopado com ferro ($Zn_{1-x}Fe_xO$), com porcentagens de Fe iguais a 0; 1; 3; 5; 7; e 9%, por reação de combustão, sintetizadas em dois meios de aquecimento; manta térmica e forno mufla. As medidas magnéticas foram distintas para os dois grupos de amostras. As amostras aquecidas em manta térmica exibiram um comportamento paramagnético. Já as amostras sintetizadas em forno mufla apresentaram comportamento ferromagnético, sendo que a amostra a 9 % de Fe, quando submetida a um campo magnético, apresentou curvas de histerese, com M_r e H_c de $0,97 \text{ emu/cm}^3$ e 138 Oe, respectivamente e em temperatura ambiente. Segundo o autor, o que diferenciou nestes resultados, foi o modo de aquecimento utilizado no método de síntese, uma vez que se trata de um mesmo material. Assim a presença de chama, verificada no processo de síntese utilizando forno mufla, deve ter influenciado nas características magnéticas das amostras. A alta temperatura gerada pela chama pode ter favorecido na disseminação do material para a superfície das partículas levando ao crescimento destas. Neste contexto, o modelo Core-Shell (núcleo-casca) foi utilizado pelo autor para explicar o ferromagnetismo observado nas amostras sintetizadas em forno mufla. Neste modelo, a superfície da partícula apresenta propriedades diferentes das propriedades do núcleo; os spins do núcleo são mais ordenados em relação aos spins da superfície que apresentam maior aleatoriedade devido às tensões de superfície. Uma vez que a chama acarreta em um crescimento das partículas, este crescimento reduz a influência da superfície possibilitando a obtenção do ferromagnetismo (KARMAKAR et al. 2007).

Chandrasekaran; Elilarassi (2010) produziram nanopartículas, com diâmetro variando de 15 a 22 nm, de ZnO dopado com níquel ($Zn_{1-x}Ni_xO$), nas porcentagens de Ni iguais a 0; 2; 4; 6; 8; e 10%, via método sol-gel. Os

resultados indicaram que as amostras dopadas, apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente, cujos valores de H_c e magnetização de saturação (M_s) variaram entre 13,0 e 24,7 Oe; $1,2 \times 10^{-3}$ e $5,0 \times 10^{-3}$ emu/g respectivamente. Segundo os autores, o ferromagnetismo apresentado pelas amostras dopadas estaria ligado às interações de troca direta entre os spins dos elétrons desemparelhados, presentes nos orbitais d dos íons Ni^{2+} .

Liu et al. (2010) sintetizaram nanopartículas de ZnO dopado com cromo ($Zn_{1-x}Cr_xO$), pelo método sol-gel, com porcentagem de Cr igual a 3%. Neste trabalho, foram avaliados o diâmetro das nanopartículas após serem submetidas a um tratamento térmico posterior de 400, 450, 500 e 600 °C em ar atmosférico por 10 horas, bem como o comportamento magnético. O diâmetro das nanopartículas aumentou com a elevação da temperatura (11; 12,5; 18,9 e 45,2 nm para as respectivas temperaturas citadas anteriormente). As nanopartículas que foram aquecidas até 450°C apresentaram comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, enquanto que as nanopartículas aquecidas a 500 e 600°C apresentaram comportamento paramagnético. Conforme os autores, o ferromagnetismo apresentado nas amostras tratadas termicamente até 450°C estaria associado às interações de troca direta entre os spins dos elétrons desemparelhados, presentes nos orbitais d dos íons Cr^{3+} . Com o aquecimento a 500 e 600°C estaria havendo a formação da fase secundária $ZnCr_2O_4$ que por sua vez apresenta natureza paramagnética.

Saleh et al. (2012) prepararam nanopartículas, com diâmetro de 10 a 16nm, de ZnO dopado com cobre ($Zn_{1-x}Cu_xO$) com porcentagens de Cu iguais a 0; 6; 11; 18; e 23%, pela reação de co-precipitação. Os autores relatam que as amostras com 6 e 11% de Cu, apresentaram curva de histerese, característica de comportamento ferromagnético, a temperatura ambiente. O H_c e a M_r para estas amostras foram de 270 Oe e $1,39 \times 10^{-2}$ emu/g e 329 Oe e 0,77 emu/g respectivamente. Este comportamento ferromagnético foi associado, de acordo com os autores, a presença de defeitos intrínsecos, presentes no ZnO. Os defeitos intrínsecos podem ser

formados pelo processo de migração de átomos do próprio composto para os interstícios do reticulado cristalino, sendo desta maneira, originados pela perda de oxigênio com a formação de vacâncias de oxigênio (V_O) ou pela migração de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino, deixando em seu lugar uma vacância de zinco (OZGUR et al. 2005). Estes defeitos atuam, como portadores de carga presentes na estrutura do ZnO podendo induzir a uma ordenação ferromagnética dos spins dos íons dopantes, vizinhos ao defeito (MORKOÇ et al. 2005). Apesar de também apresentarem comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, as amostras com 18 e 23% de dopante apresentaram fase secundária, associada ao CuO.

Íons de terras-raras dopando semicondutores tem ganhado espaço em muitos estudos que se concentram nas propriedades ópticas (CHEN et al. 2011), enquanto que as propriedades magnéticas são menos exploradas quando comparados aos estudos envolvendo íons de metais de transição (IQBAL et al. 2009). Artigos envolvendo os íons gadolínio Gd^{3+} (DAKHEL et al. 2010) e neodímio (Nd^{3+}) (LIAN et al. 2012) são alguns exemplos de trabalhos envolvendo o estudo das propriedades magnéticas.

Dakhel et al. (2010) sintetizaram nanocristais, com diâmetro de 17 a 25nm, de ZnO dopado com gadolínio ($Zn_{1-x}Gd_xO$), via reação de co-precipitação nas proporções de 1,1; 3,5 e 5,1% de Gd substituinte. A amostra com 3,5% apresentou um melhor resultado ferromagnético, em relação às demais amostras, com H_c de ~ 100 Oe, M_s de 0,05 emu/g e M_r de $\sim 10^{-3}$ emu/g, à temperatura ambiente. Segundo os autores a amostra a 3,5% de Gd apresentou um menor volume de célula unitária, o que pode ter favorecido as interações de troca entre os spins dos elétrons desemparelhados, presentes nos íons Gd, justificando o comportamento ferromagnético observado.

Lian et al. (2012) produziram nanopartículas, com diâmetro de 40 a 60nm, de ZnO dopado com neodímio ($Zn_{1-x}Nd_xO$), pelo método sol-gel, nas porcentagens de Nd iguais 0; 1 e 3%. Todas as amostras dopadas apresentaram comportamento ferromagnético à temperatura ambiente sendo

que a amostra a 3% de dopante apresentou a maior M_s com um valor de 0,022 emu/g. Uma amostra a 5% também foi sintetizada. Entretanto apesar de ter exibido um comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, a mesma apresentou uma fase secundária relacionada à presença do óxido de neodímio (Nd_2O_3). O comportamento ferromagnético apresentado pelas amostras estaria ligado, de acordo com os autores, a defeitos como vacâncias de oxigênio a exemplo do trabalho de Saleh et al. (2012) para as nanopartículas de ZnO dopado com cobre ($Zn_{1-x}Cu_xO$).

Um elemento terra rara que tem apresentado versatilidade de uso dopando o ZnO, é o cério (Ce). Trabalhos envolvendo este elemento têm apresentado o desenvolvimento de nanoestruturas com o uso voltado para os dispositivos fotoeletrônicos (GONG et al. 2008) (LANG et al. 2010) (FANGLI et al.2010). Quanto às propriedades magnéticas obtidas na dopagem do ZnO com Ce ($Zn_{1-x}Ce_xO$), há poucos relatos experimentais citando aqui, o trabalho de Iqbal et al. (2009). Nesse trabalho, nanofios com 5 μm de diâmetro e 60 nm de comprimento, de ZnO puro e dopado com 2,5% de Ce foram sintetizados pelo método hidrotermal. As amostras apresentaram a formação da fase wurtzita com célula unitária no sistema hexagonal compacto e ausência de fase secundária. Segundo os autores, o uso de alta pressão (característica do método Hidrotermal), auxiliou na inserção dos íons Ce^{4+} na rede do ZnO a qual apresentou alterações em seus parâmetros de rede quando relacionados à amostra pura; de $a=3.2442 \text{ \AA}$ e $c=5.1199 \text{ \AA}$ na amostra pura para $a=3.2456 \text{ \AA}$ e $c=5.2012 \text{ \AA}$ na amostra dopada. Constatou-se também que, os nanofios de ZnO puro apresentaram um comportamento diamagnético à temperatura ambiente, enquanto que os fios de $Zn_{1-x}Ce_xO$ dopados com 2,5% de Ce ($Zn_{0,975}Ce_{0,025}O$) apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente com $H_c=147 \text{ Oe}$ e M_s de $0,021 \mu B/Ce$. A origem deste ferromagnetismo, de acordo com os autores, estaria associado as interações de troca indireta, entre os íons dopantes, mediadas por portadores de carga. Entretanto, levando em consideração que este trabalho é um dos poucos que tratam das propriedades magnéticas do $Zn_{1-x}Ce_xO$, os autores afirmam que o entendimento destas características

magnéticas ainda necessita de mais estudos. A tabela 1.1 apresenta um resumo dos trabalhos citados anteriormente, sobre a dopagem do ZnO com íons de metais de transição. Devido a extensão da tabela, foi necessário a montagem de uma continuação da mesma na página 16.

Tabela 1.1 - Resumo dos trabalhos anteriormente citados sobre a dopagem do ZnO com metais de transição.

Autor(es)/ Composto	Técnica de Síntese	Comportamento Magnético
AMMAR et al. (2009) nanocristais 50nm $Zn_{1-x}Co_xO$ $x=16\%$	Hidrólise Forçada	Amostras sem tratamento térmico apresentaram paramagnetismo (5 e 300K). Amostras tratadas termicamente apresentaram ferromagnetismo com H_c de 1,05 kOe e M_r de $0,04\mu_B/Co$ a 5K e H_c de 0,38 kOe e M_r $0,03\mu_B/Co$ a 300K. Origem do ferromagnetismo associado a aglomerados de Co metálico.
ALVES (2010) nanopartículas 40nm $Zn_{1-x}Fe_xO$ $0\% \leq x \leq 9\%$	Combustão	Amostras sintetizadas em manta térmica exibiram paramagnetismo a temperatura ambiente. Amostras sintetizadas em forno mufla apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente. Amostra a 9% de Fe M_r de $0,97\text{emu/cm}^3$ e H_c de 138Oe. Modelo Core-Shell foi utilizado para explicar o ferromagnetismo.
CHANDRASEKARAN; ELILARASSI (2010) nanopartículas 15 a 22nm $Zn_{1-x}Ni_xO$ $0\% \leq x \leq 10\%$	Sol-Gel	Amostras dopadas apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente cujos valores de H_c e M_s variaram entre 13,0 e 24,7Oe e $1,2 \times 10^{-3}$ e $5,0 \times 10^{-3}\text{emu/g}$ respectivamente. A interação de troca direta entre os spins dos elétrons desemparelhados nos orbitais d nos íons Ni^{2+} foi associada ao ferromagnetismo.

Tabela 1.1 - Resumo dos trabalhos anteriormente citados sobre a dopagem do ZnO com metais de transição (Continuação).

Autor(es)/ Composto	Técnica de Síntese	Comportamento Magnético
LIU et al. (2010) Nanopartículas 11 a 45,2nm $Zn_{1-x}Cr_xO$ $X=3\%$	Sol-Gel	Amostras tratadas termicamente a 400 e 450°C apresentaram ferromagnetismo a temperatura ambiente. Amostras tratadas a 500 e 600°C apresentaram paramagnetismo a temperatura ambiente. A interação de troca direta entre os spins dos elétrons desemparelhados nos orbitais d nos íons Cr^{3+} foi associada à origem do ferromagnetismo.
SALEH et al. (2012) nanopartículas 10 a 16nm $Zn_{1-x}Cu_xO$ $0\% \leq x \leq 23\%$	Co-precipitação	Amostras com 6 e 11% de dopante apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente com H_c e M_r de 270 Oe e $1,39 \times 10^{-2}$ emu/g para a amostra a 6% e 329 Oe e 0,77 emu/g para a amostra a 11%. Amostras com 18 e 23% apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente com fase secundária. Ferromagnetismo associado à presença de defeitos na estrutura.

A tabela 1.2 apresenta um resumo dos trabalhos citados anteriormente sobre a dopagem do ZnO com íons de terras raras.

Tabela 1.2 - Resumo dos trabalhos anteriormente citados sobre a dopagem do ZnO com terras raras.

Autor(es)/ Composto	Técnica de Síntese	Comportamento Magnético
IQBAL et al.(2009) Nanofios 5 μ m x 60nm Zn _{1-x} Ce _x O 0% \leq x \leq 2,5%	Hidrotermal	Amostras dopadas com 2,5% de Ce, apresentaram ferromagnetismo a temperatura ambiente c/Hc de 147Oe e Ms de 0,021 μ B/Ce. Ferromagnetismo associado a interações indiretas mediadas por portadores de carga.
DAKHEL et al.(2010) Nanocristais 17 e 25nm Zn _{1-x} Gd _x O 0% \leq x \leq 5,1%	Co- precipitação	Amostra a 3,5% de Gd apresentou ferromagnetismo com Hc dê100Oe, Ms de 0,05emu/g e Mr dê10 ⁻³ emu/g a temperatura ambiente Origem do ferromagnetismo associado às interações de troca que foram facilitadas pelo menor volume da partícula.
LIAN et al. (2010) Nanopartículas 40 a 60nm Zn _{1-x} Nd _x O 0% \leq x \leq 3%	Sol-Gel	Amostra a 3,0% de Nd apresentou melhor resultado ferromagnético com Ms de 0,022emu/g. Origem do comportamento ferromagnético ligado a defeitos como vacâncias de oxigênio.

Como se pode notar nas tabelas 1.1 e 1.2, há diversos métodos de síntese de nanopartículas. Os parâmetros de preparação, particulares de cada método, influenciam fortemente nas características estruturais, morfológicas e magnéticas das nanopartículas (WILLARD et al. 2004). Desta forma, o correto ajuste destes parâmetros é de fundamental importância

para auxiliar no controle das propriedades finais dos materiais desejados. Uma breve descrição dos métodos citados neste trabalho será apresentada na seção 1.5.

1.3 O ELEMENTO TERRA RARA DOPANTE

O elemento Cério (Ce) é o mais abundante da série dos terras raras. Ele apresenta configuração eletrônica, no estado fundamental, consistindo de $[Xe]4f^15d^16s^2$ e possui dois estados de valência: o tetravalente (Ce^{4+}) denominado cérico ($r_{Ce^{4+}}=0,94 \text{ \AA}$) e o trivalente (Ce^{3+}) denominado ceroso ($r_{Ce^{3+}}=1,14 \text{ \AA}$). Fazendo a comparação dos raios iônicos destes íons com o raio do íon Zn^{2+} ($r_{Zn^{2+}}=0,74 \text{ \AA}$), os íons trivalentes são de difícil incorporação na matriz de ZnO enquanto que os íons tetravalentes apresentam uma maior possibilidade de serem incorporados a estas matrizes, podendo ocupar interstícios ou mesmo substituindo íons Zn^{2+} , levando conseqüentemente a alterações nos parâmetros de rede do ZnO. (GONG et al. 2008) (JINGHAI et al. 2008) (LANG et al. 2010).

O dióxido de Cério (CeO_2) também chamado de óxido cérico ou céria, e se destaca por possuir diversas propriedades interessantes devido à sua configuração eletrônica. O óxido tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução. A causa deste efeito é uma transformação contínua e reversível entre principalmente o sesquióxido (Ce_2O_3) e o dióxido de cério (CeO_2), um pobre e outro rico em oxigênio. Por exemplo, a compressão, refrigeração ou aquecimento a altas temperaturas do metal pode modificar o seu estado de oxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} . (BARRY 1992).

Gong et al. (2008), Iqbal et al. (2009), Li et al. (2010) e Flangi et al. (2010) em seus trabalhos envolvendo a dopagem do ZnO com Ce, relatam que o aparecimento do CeO_2 está associado à formação de fase secundária e daí a importância de estar mencionando o mesmo. Quanto às características magnéticas segundo Skorodumova (2002 apud

FERNANDES² 2011) amostras de CeO₂ apresentam-se experimentalmente como sendo paramagnéticas.

1.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E OS MODELOS GERAIS DE INTERAÇÕES

O magnetismo, fenômeno no qual os materiais impõem uma força ou influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais, é conhecido há milhares de anos. Como apontado por Faraday, em 1925, toda substância apresenta algum tipo de comportamento magnético. Contudo o tipo de comportamento apresentado é dependente da distribuição eletrônica ao longo da estrutura atômica em questão, que, por conseguinte, definirá a presença ou ausência de momentos magnéticos atômicos na ausência de um campo magnético aplicado (H).

Os comportamentos magnéticos mais relevantes são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo (CALLISTER 2001). Este trabalho não fará uma descrição destes comportamentos uma vez que a uma vasta quantidade de bibliografias que descrevem melhor os mesmos.

Quando submetidos a campos magnéticos aplicados (H), materiais ferro - e ferrimagnéticos exibem uma curva de histerese (figura 1.4) e assim possuem magnetização de saturação (Ms), coercividade (Hc), e magnetização remanescente (Mr).

A magnetização de Saturação (Ms) representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo. A magnetização remanescente (Mr) é a magnetização que ainda permanece no material quando o campo (H) é nulo. O campo coercivo (Hc) é o campo de magnitude H, em uma direção oposta ao do campo original para que se obtenha a desmagnetização do material (CULLITY; GRAHAM 2009).

² N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 89, 166601 (2002)

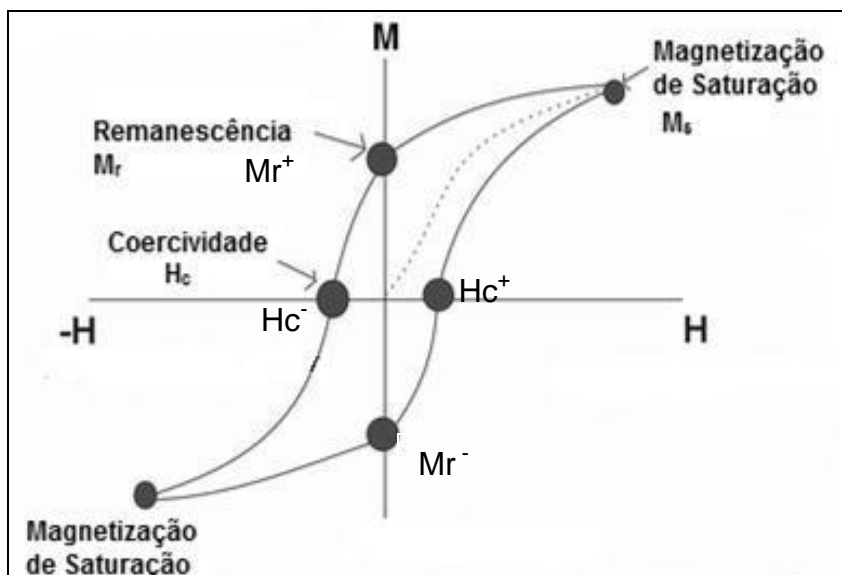


Figura 1.4 - Curva de histerese indicando os pontos característicos de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercivo (H_c). Fonte: (CULLITY; GRAHAM 2009/Adaptado).

Os valores do campo coercivo (H_c) e da magnetização remanescente (M_r) são obtidos pelas equações 1 e 2.

$$H_c = \frac{|H_c^+| + |H_c^-|}{2} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$M_r = \frac{|M_r^+| + |M_r^-|}{2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Percebe-se que estas equações apresentam os valores médios, uma vez que pela observação da curva de histerese, é possível verificar que a mesma apresenta um valor positivo e outro negativo para estes parâmetros.

Como mencionado na seção 1.1 em princípio, o comportamento magnético obtido na dopagem da matriz semicondutora de ZnO por íons de metais de transição ou íons de terras raras está associado aos spins dos elétrons desemparelhados, presentes nos orbitais d e f semi preenchidos, que interagem entre si, podendo gerar características magnéticas.

Entretanto, em muitos casos estas interações não ocorrem de maneira direta entre os spins de um íon com os spin de outro íon; estas

interações podem ocorrer também por intermédio de portadores de carga e defeitos presentes na matriz semicondutora como exemplificado, respectivamente, no trabalho de Iqbal et al. (2009) com a dopagem do ZnO com o Ce e nos trabalhos de Lian et al. (2010) com a dopagem do ZnO com o Nd e Saleh et al. (2012) com o ZnO dopado com Cu, todos apresentados na seção 1.2. Há também casos em que o comportamento ferromagnético estaria ligado a presença de fases secundárias e não a interação dos spins do íon dopante na matriz semicondutora como por exemplo no caso do trabalho de Ammar et al. (2009) para a dopagem do ZnO com o Co (seção 1.2). Assim, o que é ressaltado na literatura é que estas interações não são totalmente compreendidas e que alguns modelos gerais como, por exemplo, modelo de interação de troca direta, modelo de interação de supertroca, e a interação indireta mediada por portadores de carga ou modelo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY), são explorados na possibilidade de explicar os fenômenos magnéticos em SMD's (MORKOÇ et al. 2005).

A interação de troca direta (Direct Exchange), também conhecida por interação de Heisenberg, pode ser descrita como uma interação entre spins de elétrons, localizados no mesmo íon ou entre os momentos magnéticos de íons adjacentes. A interação de troca direta pode proporcionar dois tipos de fenômenos magnéticos dependendo do acoplamento dos spins eletrônicos na estrutura. Caso os elétrons estejam acoplados antiparalelamente, o momento magnético de cada spin eletrônico deverá ser cancelado mutuamente por seu correspondente oposto, nesse caso emerge o antiferromagnetismo. Entretanto, se os elétrons estão acoplados de forma paralela não ocorrerá o cancelamento, e sim uma soma das magnitudes magnéticas dos spins magnéticos, nesse caso emerge o ferromagnetismo (MORKOÇ et al. 2005).

Outra interação de troca é denominada de interação de Supertroca (Superexchange). Nesta interação, os íons metálicos positivos, que portam o momento magnético, estão separados, de modo que não há interação de troca direta; eles interagem indiretamente, através dos ânions vizinhos. Esta interação foi proposta para explicar o comportamento magnético do óxido de

manganês (MnO) (KRAMER apud MABBS; MACHIN³ 1973). O mecanismo da interação envolve a sobreposição de orbitais, mas em vez de apenas os orbitais d dos íons metálicos, envolve-se também os orbitais preenchidos do ânion intermediário. Um esquema hipotético de um óxido M_2O , em que M é um íon de metal de transição está apresentado na figura 1.5. A interação ocorre pela sobreposição dos orbitais d_z^2 , dos íons M_1 e M_2 , sobre o orbital p_z do ânion de oxigênio. A interação de supertroca envolve, um elétron com spin up do orbital d_z^2 do íon M_1 emparelhado com um dos elétrons do orbital p_z do oxigênio com spin down. Isto leva o outro elétron do orbital p_z do oxigênio a apresentar uma configuração de spin up. Se este elétron interagir com o elétron do orbital d_z^2 do íon M_2 , o spin deste elétron deverá apresentar uma configuração de spin down. O resultado final é o cancelamento do momento magnético da rede, favorecendo um comportamento antiferromagnético. (MABBS; MACHIN 1973).

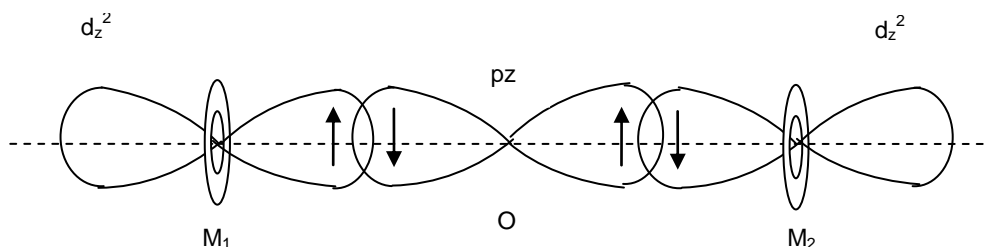


Figura 1.5 - Esquema de interação de supertroca para um composto hipotético M-O-M onde M representa um metal de transição (MABBS; MACHIN 1973/ Adaptado).

Nos semicondutores magnéticos diluídos a concentração de íons magnéticos é bastante pequena e existe, pela própria natureza dos semicondutores, a presença intrínseca de portadores de carga como elétrons e buracos distribuídos nas bandas de valência e condução do material. Estas evidências levaram à proposta de modelos onde os mediadores da interação magnética seriam portadores de carga. (FURDYNA 1998).

³ KRAMER H. A. Physica, 1, 192, 1934.

Um modelo proposto para explicar a interação indireta mediada por portadores é o modelo RKKY. De acordo com este modelo os momentos magnéticos são acoplados indiretamente através da polarização dos elétrons de condução. A presença de momentos magnéticos localizados em meio a elétrons de condução polariza o spin dos elétrons de condução. Essa polarização dos spins dos elétrons de condução é percebida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto.

O modelo (RKKY) é explorado para explicar a interação magnética entre íons de terras raras em metais e ligas. Em compostos com íons de terras raras magnéticos, a interação magnética dominante entre os momentos é mediada pelos elétrons de condução. Isso ocorre porque a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena, pois os momentos dos íons de terra rara estão relacionados com os elétrons da camada 4f e estes estão localizados no interior do íon. No entanto, para vários metais de terras raras observa-se comportamento magnético, em temperatura de até 300 K. De acordo com estes trabalhos, isso ocorre porque há um mecanismo indireto de interação, (RKKY), que permite uma forte interação de troca. (MORKOÇ et al. 2005) (TAYLOR; DARBY apud REIS⁴ 2011).

1.5 MÉTODOS DE REAÇÕES DE SÍNTESE

A importância dos materiais nanoestruturados nas aplicações tecnológicas tem refletido num grande número de tipos de síntese disponíveis atualmente (CUSHING et al. 2004). Os métodos de reação de combustão, hidrotermal, co-precipitação, sol-gel e hidrólise forçada, são alguns exemplos de técnicas de síntese usados na produção de nanopartículas de ZnO.

⁴ K. N. R. Taylor, M. I. Darby. Physics of Rare Earth Solids. London : Chapman an Hall, 1972.

A reação de combustão é um método de síntese baseado na Química de Propelentes. Segundo Merzhanov (1999 apud ALVES⁵ 2010), uma reação de combustão clássica possui algumas características básicas; um oxidante em contato com um combustível gerando, aumento de temperatura, chama e cinzas. Neste método, a energia gerada por uma reação fortemente exotérmica entre nitratos metálicos e espécies combustíveis, é a promotora da formação do produto desejado. Entre as substâncias empregadas como combustíveis estão a triazina tetrafórmica (TFTA), $C_4H_{16}N_6O_2$, ácido oxálico dihidrazino (ODH), $C_2H_6N_2O_4$ e ureia, CH_4N_2O (ALVES 2009). Partindo dos nitratos metálicos (oxidantes) e da ureia (combustível), a síntese envolve a homogeneização destes, em presença de água em uma cápsula de porcelana. Posteriormente, a mistura homogeneizada é aquecida em mufla ou placa de aquecimento onde então, após alguns minutos de aquecimento ocorre a combustão e um produto semelhante a uma espuma é obtido sendo então lavada e posteriormente secada em estufa comum. O baixo custo dos reagentes utilizados e a rapidez na obtenção do produto desejado são as grandes vantagens deste método; já as desvantagens do método são a polidispersão de tamanhos de partícula, e a formação de aglomerados (ALVES 2009).

O método hidrotermal pode ser definido como qualquer reação química na presença de um solvente (aquoso ou não), sob alta pressão e temperatura, num sistema fechado (BYRAPA; ADSCHIRI 2007). Uma execução experimental típica do método Hidrotermal para sintetizar nanopartículas de ZnO é descrita a seguir; pode-se utilizar várias fontes de Zn, juntamente com o solvente, surfactante (utilizado como forma de aumentar a repulsão entre as partículas formadas, evitando a aglomeração das mesmas, permitindo assim o maior controle da morfologia) e uma base. Em seguida a mistura é aquecida em autoclave a uma temperatura entre 100 e 250°C e um tempo de 5 a 50 horas. O pó obtido é então purificado e secado. O precursor metálico, o pH, os solventes, a temperatura experimental e o surfactante são essenciais para controlar o tamanho e a

⁵ MERZHANOV, A. G. SHS Research and development handbook. Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, 1999.

forma das partículas. Os pós obtidos pelo método Hidrotermal, apresentam elevado grau de pureza, estreita distribuição de tamanho e cristalinidade elevada constituindo assim as vantagens deste método (BYRAPA; ADSCHIRI 2007). Por outro lado, o custo elevado dos equipamentos utilizados (autoclaves e reatores) e o tempo significativo de síntese são suas desvantagens.

Muitas das primeiras sínteses de nanopartículas foram realizadas pelo método de co-precipitação. A obtenção de óxidos metálicos através desta técnica é realizada a partir da precipitação de íons metálicos em pH básico. Os reagentes empregados são: sais de íons metálicos (cloretos, nitratos, sulfatos, etc.); bases tais como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH) e o solvente que pode ser aquoso ou não como por exemplo, etanol (CH₃CH₂OH). No método de co-precipitação os processos de nucleação, crescimento e aglomeração ocorrem quase que simultaneamente e os parâmetros experimentais como temperatura e taxa de adição de reagentes ao meio reacional devem ser cuidadosamente controlados. A vantagem deste método é a de sintetizar quantidade significativa de material. As desvantagens são a dificuldade de ajustar o tamanho da partícula (CUSHING et al. 2004) (WILLARD et al. 2004).

O método sol-gel é uma rota de processamento químico para a síntese de dispersões coloidais de compostos inorgânicos, orgânico-inorgânicos e óxidos (GUOZHONG 2004). Consiste basicamente nas reações de hidrólise e condensação de precursores metálicos (geralmente alcóxidos) em solvente orgânico. Fatores como a taxa de hidrólise, a temperatura, e o pH influenciam nestas reações e conseqüentemente na estrutura final do produto. Um procedimento típico consiste na homogeneização dos reagentes no solvente (fase sol) em que os precursores metálicos sofrem hidrólise; em seguida ocorre o aquecimento da fase sol e o aumento da viscosidade do meio reacional até formar a fase gel; o gel é secado em uma estufa, com o objetivo de remover resíduos do solvente, e posteriormente submetido a um tratamento térmico na ordem de centenas de graus Celsius com o intuito de volatilizar as espécies orgânicas

remanescentes e atingir o estado cristalino final. Apresenta como vantagens: a boa qualidade das partículas, quanto ao tamanho e a distribuição do tamanho. Apresenta como desvantagens o tempo de considerável síntese (BRINKER; SCHERER 1990) (GUONZHONG 2004).

Nos últimos anos, alguns trabalhos como os de Poul et al. (2003), Lee et al. (2008), Dakhalaoui et al. (2009) e Ammar et al. (2009), utilizaram o método de hidrólise forçada, desenvolvido por Figlarz em 1982, para a síntese do ZnO; também através deste método, Silva F. (2011) obteve com sucesso nanopartículas (com diâmetro médio de 5nm, monodispersas) de ferritas mistas de cobalto e magnésio ($\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) com estequiometrias $0 \leq x \leq 0,6$.

Este método apresenta semelhanças ao método sol-gel. A figura 1.6 expõe uma comparação entre os dois métodos.

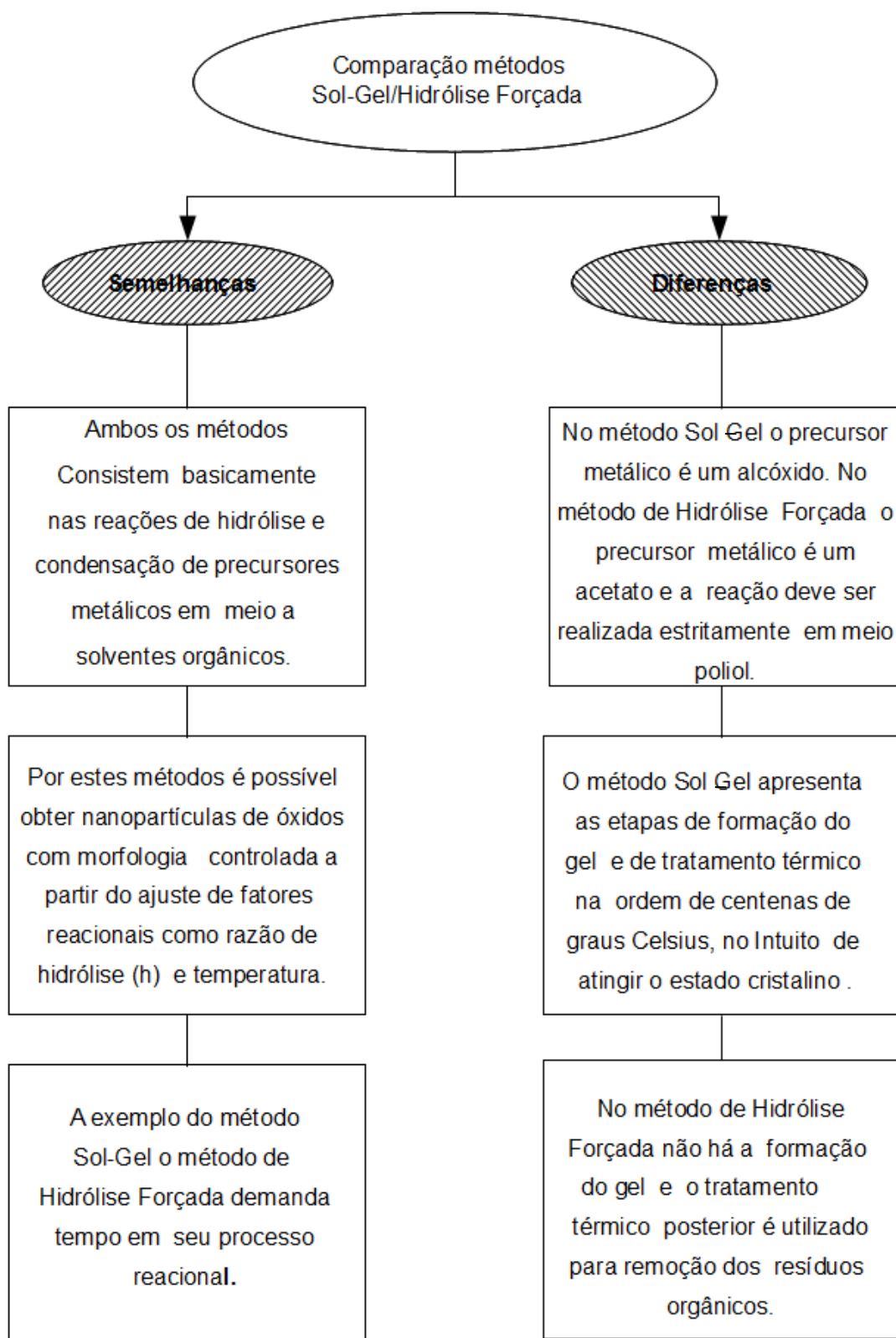


Figura 1.6 - Semelhanças e diferenças entre os métodos Sol-Gel e Hidrólise Forçada.

Além das semelhanças com o método sol-gel apresentadas na figura 1.6, o método de hidrólise forçada não exige reagentes caros uma vez que tem como precursores acetatos metálicos, tão pouco equipamento complexo, como no método hidrotermal, pois utiliza um sistema simples de refluxo, bem como a possibilidade de controlar a morfologia e o diâmetro das partículas, características mais difíceis de se dominar nos métodos de combustão e de co-precipitação. Neste contexto o presente trabalho utilizou do método de Hidrólise Forçada para obtenção das amostras de ZnO dopado com Ce ($Zn_{1-x}Ce_xO$), e por essa razão esta técnica será discutida com maiores detalhes a seguir.

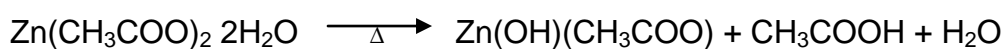
1.5.1 MÉTODO DE HIDRÓLISE FORÇADA

Este método consiste na hidrólise e condensação de um sal metálico (acetatos) em meio alcoólico (um poliol), sob-refluxo em uma dada temperatura (POUL et al. 2003). O termo, “forçada” é conferido a este método por causa da temperatura usada durante a síntese, que é superior à temperatura ambiente, e, portanto, só pode ser alcançada em condições forçadas (MATJEVIC; SPIESZKO, 2000).

Estudos mostram que as principais reações químicas que ocorrem nesta técnica, são as reações de hidrólise e condensação (POUL et. al. 2003) (LEE et. al. 2008).

1.5.1.1 REAÇÃO DE HIDRÓLISE

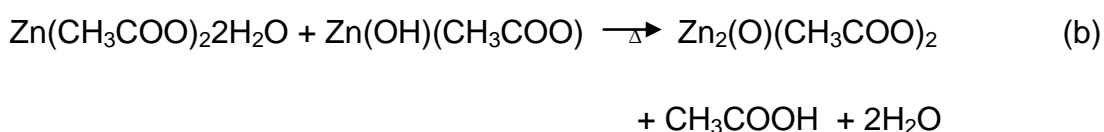
Na reação de hidrólise, espécies primárias são geradas pela desprotonação da água de coordenação para a hidratação do cátion em elevadas temperaturas (Δ) (MATJEVIC; SPIESZKO, 2000). Partindo do sal, acetato de zinco diidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), este processo pode ser ilustrado pela equação química seguinte:



A partir da introdução de grupos hidróxi na esfera de coordenação do íon metálico, a reação de condensação inicia-se.

1.5.1.2 REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO

De acordo com Lee et al. (2008) a condensação do hidróxiacetato de zinco, $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH}))$ formado na etapa de hidratação, pode ocorrer com outras moléculas de hidróxiacetato de zinco ou com moléculas precursoras no caso, acetato de zinco diidratado $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. No primeiro caso (Equação química a) a molécula de saída é uma molécula de água e para o segundo (Equação química b) tem-se a formação de ácido acético (CH_3COOH) e água.



Nas equações químicas (a) e (b) verifica-se a formação de um grupo oxo $(-\text{M}-\text{O}-\text{M}-)$ na molécula de oxoacetato de zinco $(\text{Zn}_2(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2)$, propondo que a reação de condensação pode ocorrer via oxolação (BRINKER; SCHERER 1990). O ZnO é então obtido por sucessivas reações de hidrólise e condensação (LEE et. al. 2008).

1.5.1.3 VARIÁVEIS DE SÍNTESE

A síntese de materiais por meio do processo de hidrólise forçada, pode resultar em diferentes produtos devido as variáveis que esse método apresenta, como por exemplo: a razão de hidrólise, temperatura e o uso de agente passivante.

1.5.1.3.1 RAZÃO DE HIDRÓLISE E TEMPERATURA

A razão de hidrólise (h) compreende a razão entre o número de mols da substância promotora de hidrólise empregada na reação, como por exemplo, a água $(n_{(\text{H}_2\text{O})})$, pela razão entre o número de mols do metal $(n_{(\text{metal})})$ como ilustrado na equação (3) (NIEDERBERGER; PINNA 2009):

$$h = \frac{n(H_2O)}{n(metal)} \quad (\text{Eq.3})$$

Poul et al. (2003) estudaram a influência da razão de hidrólise e da temperatura sobre a formação de óxidos de zinco e de cobalto sintetizados pelo método de Hidrólise Forçada, e concluíram que reações com altos valores de h e baixas temperaturas causavam a formação de hidróxiacetatos metálicos enquanto que as reações com baixos valores de h e altas temperaturas resultavam em óxidos metálicos.

Lee et al. (2008) sintetizaram nanopartículas de ZnO, pelo método de Hidrólise Forçada e a morfologia destas nanopartículas foi controlada pela razão de hidrólise e pela temperatura reacional na qual a água foi adicionada. Desta forma, os resultados foram obtidos por dois experimentos; pela adição da água juntamente a solução precursora com posterior aquecimento partindo da temperatura ambiente até 180°C e pela adição da água na solução precursora a 180°C. No primeiro experimento, onde a água foi adicionada juntamente a solução precursora com posterior aquecimento, eles obtiveram nano partículas alongadas (bastonetes). Neste caso os autores verificaram que em virtude da temperatura em que água foi adicionada, espera-se que as reações de hidrólise e condensação ocorram de forma lenta favorecendo a formação de poucos núcleos. Ao atingir 180°C os íons Zn^{2+} , solubilizados com o aumento da temperatura, ao invés de formarem novos núcleos, condensam-se na superfície dos núcleos pré-existentes favorecendo o crescimento em barras (bastonetes). Quanto a variação em suas dimensões, com o aumento de h observou-se aumento no comprimento e diâmetro dos bastonetes.

O segundo experimento, onde a água foi adicionada na solução precursora a 180°C, resultou em nanopartículas esféricas. Uma vez que as reações de hidrólise e condensação são fortemente dependentes da presença de água e da temperatura do meio reacional (GUOZHONG 2004), (POUL et al. 2003) ao se injetar a água na solução precursora a 180°C, as reações de hidrólise e condensação foram favorecidas havendo uma “explosão” na etapa de nucleação formando numerosos núcleos. Segundo

os autores a presença de numerosos núcleos impede um crescimento preferencial em razão da quantidade limitada de íons Zn^{2+} disponíveis. Assim sob estas condições o ZnO cresce na forma de nanopartículas esféricas. Quanto a razão de hidrólise, ao variar o valor de h , as nanopartículas esféricas não apresentaram diferenças significativas na medida de seus diâmetros.

1.5.1.3.2 AGENTE PASSIVANTE

A presença do agente passivante na síntese de nanopartículas em solução se faz necessário, para estabilizar as partículas, evitando que elas se agreguem. Yang et al. (2004), ressalta o uso do ânion acetato, advindo do acetato de sódio, como um estabilizante na obtenção de nanopartículas metálicas de Rutênio em etileno glicol. Por esta razão este sal tem sido utilizado na síntese de óxidos metálicos. Sua quantidade pode ser representada pela taxa de acetato (ta) (DUONG et al. 2006), ou seja, a razão entre o número de mols de íons acetato ($n_{(acetato)}$) e o número de mols de íons metálicos ($n_{(metais)}$) (Equação 4):

$$ta = \frac{n_{(acetato)}}{n_{(metal)}} \quad (Eq.4)$$

Assim, mesmo que presentes no sal metálico precursor, ânions de acetato foram adicionados à reação através da adição do acetato de sódio.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar nanopartículas de ZnO dopado com Ce ($Zn_{1-x}Ce_xO$), via reação de hidrólise forçada e posteriormente, caracterizar magnética e estruturalmente as amostras.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de $Zn_{1-x}Ce_xO$ com x em diferentes proporções ($0,0 \leq x \leq 2,5\%$), por meio da reação de hidrólise forçada.
- Verificar experimentalmente a estequiometria das amostras por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS); caracterizar estruturalmente as amostras obtidas por diferentes técnicas: Difração de raios-X (DRX), para identificação de fase estrutural, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede; Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para confirmação molecular; Termogravimetria para análise térmica e Magnetometria de Amostra Vibrante para caracterização magnética.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados para a síntese e preparação das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$ via reação de Hidrólise Forçada, foram: Acetato de Zinco Dihidratado P.A $Zn(C_2H_3O_2)_2(2H_2O)$, Mallinckrodt Chemicals, 98%; Acetato de Sódio P.A $Na(C_2H_3O_2)$ Acros Organics 99%; Nitrato de Amônia e Cério P.A $((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$, Alfa Aesar, 99,5%; 1-2Propanodiol P.A $(C_3H_8O_2)$ Vetec 99%; Água destilada; Acetona P.A $(CH_3(CO)CH_3)$.

3.2 ESTEQUIOMETRIAS

A concentração molar total de íons metálicos, advindos dos sais metálicos precursores foi de $0,3 \text{ mols L}^{-1}$. Com o valor total de mols de íons metálicos, uma taxa de acetato (ta) igual a 3, a razão de hidrólise igual a 9 e assumindo que o volume da solução é de 0,125 L, foram realizados os cálculos para determinação das massas dos reagentes a serem utilizadas em cada uma das sínteses das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, com valores estequiométricos calculados de $0,0 \leq x \leq 2,5\%$. O apêndice A apresenta a sequência destes cálculos para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$ com $x=0,001$ (portanto $Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$) e que igualmente foram aplicados às demais amostras. Os valores da concentração molar total de íons metálicos, a taxa de acetato (ta) e a razão de hidrólise foram baseados no trabalho de Duong et al. (2006). A tabela 3.1 apresenta os valores das massas dos reagentes para todas as amostras

Tabela 3.1 - Massas dos reagentes usados para a síntese das amostras.

Porcentagem de dopante	Massa a ser pesada (g)		
	x(%)	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Zn(2H ₂ O)
0,0 (Puro)	0	8,2313	9,2284
0,1%	0,0205	8,2230	9,2284
0,5%	0,1028	8,1900	9,2284
2,0%	0,4112	8,0667	9,2284
2,5%	0,5139	8,0255	9,2284

3.3 METODOLOGIA

Nesta seção iremos descrever todo o procedimento operacional para obtenção dos pós de ZnO puro e dopado com Ce (Zn_{1-x}Ce_xO), a partir do método de hidrólise forçada.

O método de hidrólise forçada consiste na dissolução de um sal metálico em meio alcoólico (um poliol), sob refluxo em uma dada temperatura (POUL et al. 2003). Assim, como forma de se garantir o refluxo e o aquecimento necessários para o bom andamento reacional, um sistema de refluxo e aquecimento foi providenciado. Este sistema é composto por uma manta de aquecimento e agitação magnética, um condensador de bolas, um balão de 3 bocas com volume de 250 mL, um termômetro e rolhas. Com as vidrarias e equipamentos em mãos, seguiram-se as etapas do processo experimental:

- 1° Inicialmente as quantidades dos sais metálicos apresentadas na tabela 3.1 foram pesadas, e o volume do solvente medido em uma proveta.
- 2° Posteriormente, com o auxílio de um suporte universal, o balão de 3 bocas (contendo um agitador magnético) foi posicionado sobre uma manta de agitação magnética. Este sistema fora montado para se obter uma prévia homogeneização do meio reacional.

- 3° Montado o sistema da etapa anterior, a quantidade medida de solvente e a água foi então adicionada; a agitação magnética foi então acionada e os sais metálicos foram adicionados, cada um por vez, sob agitação.
- 4° O balão foi então retirado do sistema de agitação da 2° etapa, e transferido para a manta de agitação e aquecimento, quando então foi feita a montagem do sistema de refluxo apresentado pela figura 3.1.

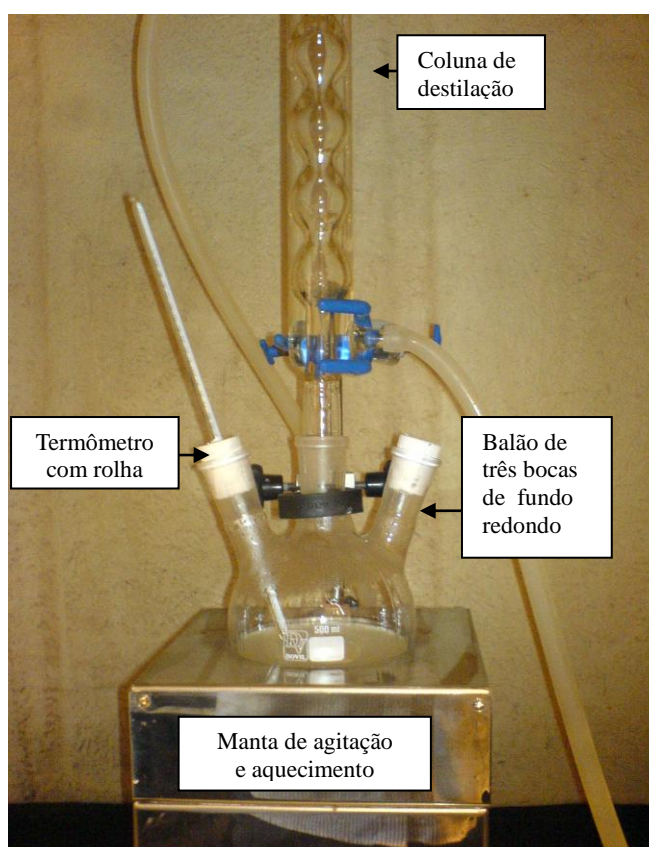


Figura 3.1 - Sistema de aquecimento e refluxo

- 5° Neste sistema de refluxo, a solução precursora foi submetida a aquecimento e o sistema monitorado até que a temperatura máxima de refluxo (oscilação entre 150°C e 155°C) fosse alcançada. Alcançada a temperatura, o sistema foi deixado em refluxo por 6 horas.

- 6° Após 6 horas a solução foi retirada do balão de 3 bocas e armazenada em um béquer de 200 mL. Este foi mantido por 12 h a 100°C em uma estufa de secagem. Esta etapa foi realizada como forma de garantir a máxima conversão do hidróxiacetato no óxido desejado (MATIJEVIC; SPIESZKO 2000).
- 7° Após doze horas, o béquer da 7° etapa foi retirado da estufa, onde foi verificada a formação de um precipitado em um sobrenadante. O sobrenadante fora descartado em um frasco, para posterior tratamento e o precipitado foi então lavado e centrifugado com água e posteriormente acetona. Este processo de lavagem e centrifugação foi realizado com intuito de purificar o precipitado visto que a síntese foi realizada em um meio orgânico.
- 8° Finalizando, o corpo de fundo obtido por meio da centrifugação e lavagem foi secado a 70° C em uma estufa de secagem por 3 h. Feita a secagem, obteve-se assim pós nanométricos de ZnO puro e dopado com Ce ($Zn_{1-x}Ce_xO$).

Todas as etapas deste processo experimental estão representadas pelo fluxogramada da figura 3.2.

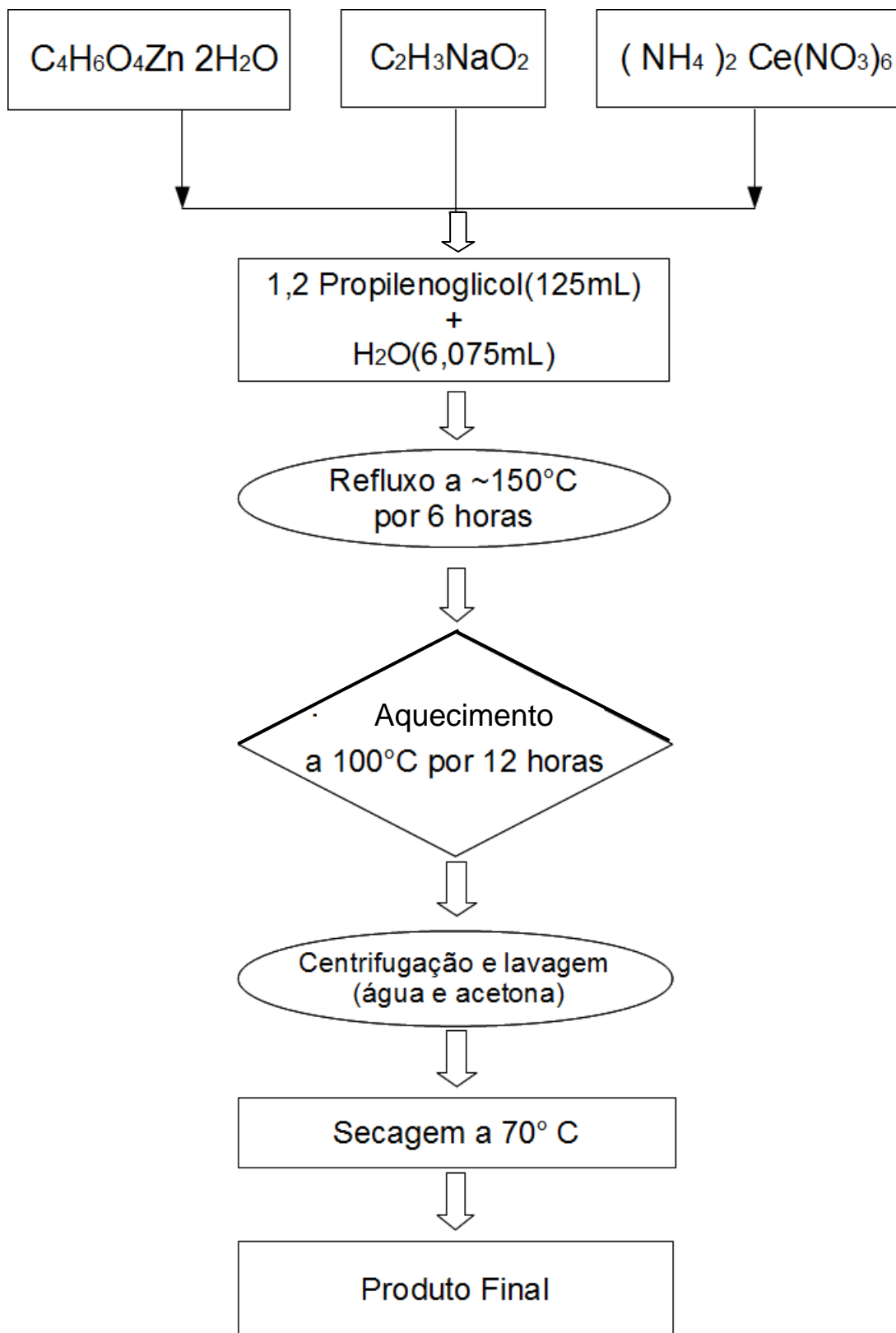


Figura 3.2 - Fluxograma representando as etapas seguidas durante o procedimento experimental para a síntese do $Zn_{1-x}Ce_xO$.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

Após a obtenção das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, as mesmas foram submetidas à confirmação estequiométrica por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS); a análise estrutural realizada por Difração de Raios X (XRD) método do pó; a confirmação química por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); a análise térmica obtida por Termogravimetria (TG) e a caracterização magnética realizada por Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).

3.4.1 CONFIRMAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA: ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A análise por EDS para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Universidade Federal de Goiás (UFG) em um equipamento da marca Joel JSM-6610.

3.4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a obtenção dos resultados referentes à estrutura cristalina das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, que se encontra na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. As análises foram realizadas pelo método do pó, em um porta amostra de vidro, em modo Fixed Time, com passos de $0,02^\circ$, tempo fixo de 3 segundos por medida e varredura entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$. As amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata e colocadas em porta amostra de vidro para aquisição dos difratogramas. O comprimento de onda foi de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (radiação $K\alpha$ do cobre) e amostra padrão foi o SiO_2 .

3.4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

3.4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A análise por XPS foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) em Araraquara. A amostra enviada para investigação foi a de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,1% de Ce ($Zn_{(0,999)}Ce_{(0,001)}O$).

3.4.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises de infravermelho apresentadas neste trabalho foram realizadas na central analítica, localizada no instituto de química da UFG, no espectrofotômetro com transformada de Fourier da marca Perkinelmer, modelo Spectrum 400, com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} (número de onda). As amostras foram diluídas a 1% em pastilhas de KBr, pastilhadas e posteriormente submetidas à análise a fim de verificar a frequência de vibração associada aos tipos de ligações presentes.

3.4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas pela central analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. O equipamento usado foi da marca Shimadzu, modelo DTG-60-H. A faixa de temperatura foi da temperatura ambiente a 1000°C e atmosfera de ar sintético. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4.5 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas magnéticas foram realizadas pelo Magnetometro de Amostra Vibrante (VSM) da marca ADE Magnetics, modelo EV-9, no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. As análises foram realizadas a temperatura ambiente (300K), utilizando porta amostra de material acrílico.

No porta amostra foram colocados aproximadamente 106mg de amostra. O porta amostra foi então centralizado entre bobinas que contem eletroímãs, sendo estes responsáveis por gerar o campo magnético e as bobinas de captar o sinal de magnetização emitido pela amostra. As amostras foram submetidas a campos magnéticos que variaram de -2 a 2kOe.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONFIRMAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A tabela 4.1 apresenta as estequiometrias encontradas para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, obtidas por EDS.

Tabela 4.1- Estequiometria calculada e determinada por EDS para as amostras de óxido de zinco dopado com cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$).

Calculado	Determinado
ZnO (puro) ou 0% de Ce	ZnO
0,1% de Ce ou $Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$	$Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$
0,5% de Ce ou $Zn_{0,995}Ce_{0,005}O$	$Zn_{0,9952}Ce_{0,0048}O$
2,0% de Ce ou $Zn_{0,98}Ce_{0,02}O$	$Zn_{0,9964}Ce_{0,0036}O$
2,5% de Ce ou $Zn_{0,975}Ce_{0,025}O$	$Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$

De acordo com a tabela 4.1, os valores quantificados por EDS não estão de acordo com os valores estequiométricos calculados. Uma vez que os raios do íon cérico ($r_{Ce^{4+}}=0,94 \text{ \AA}$) e do íon Ce ceroso ($r_{Ce^{3+}}=1,14 \text{ \AA}$) são maiores que o raio iônico do íon Zn ($r_{Zn^{2+}}= 0,74 \text{ \AA}$), a possibilidade dos íons dopantes, substituírem o íon de Zn^{2+} na matriz de ZnO e muito difícil (GONG et al. 2008) (JINGHAI et al. 2008) (LANG et al. 2010). Outro fator que pode ter influenciado nestes resultados é o fato do método de hidrólise forçada não utilizar de alta pressão em seu procedimento operacional. Este fato, (presente no método hidrotermal), segundo Iqbal et al. (2009), contribuiu para a inserção dos íons Ce^{4+} na estrutura do ZnO, bem como na

substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Ce^{4+} . Este fato foi evidenciado pela estequiometria obtida para a amostra a 2,5% de Ce, indicada pela análise de EDS realizada pelos autores. A análise de difração de raios-X para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, pode contribuir para uma melhor elucidação da incorporação dos íons dopantes na estrutura. Ressalta-se aqui que as estequiometrias em cada uma das seguintes análises serão apresentadas conforme os resultados indicados pelas análises de EDS e não pela estequiometria calculada.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas obtidos para as amostras de óxido de zinco dopado com cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$), estão apresentados na figura 4.1.

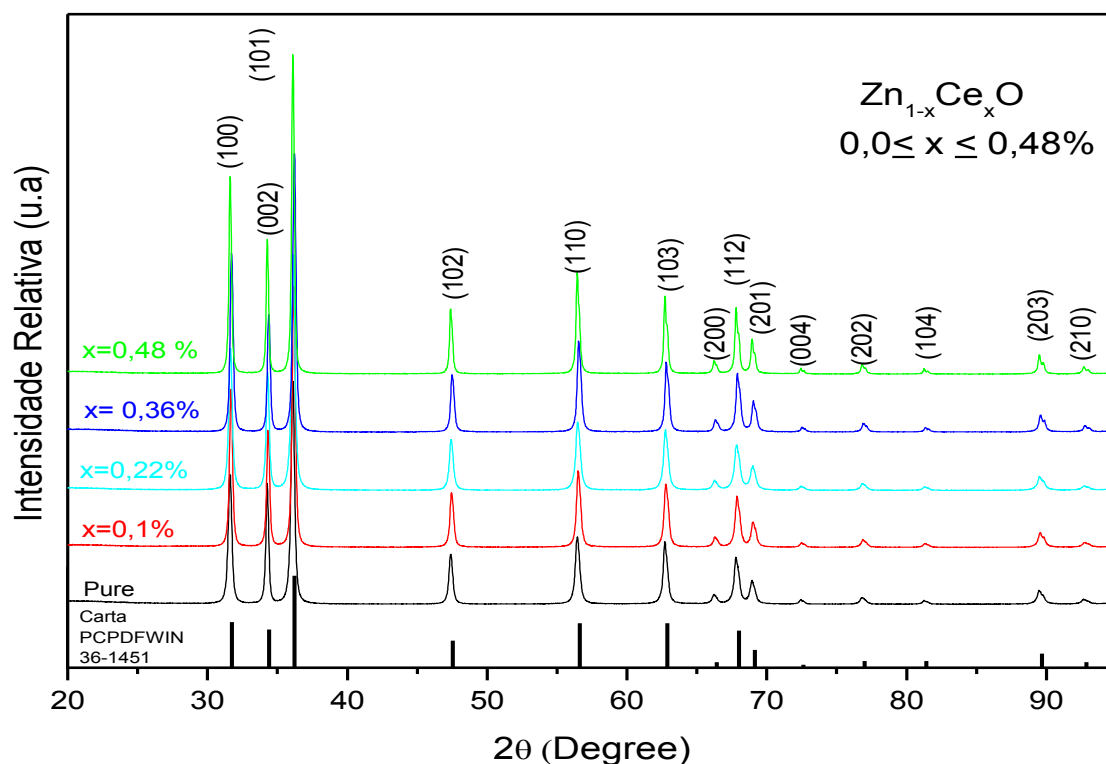


Figura 4.1 - Difratogramas das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, com os índices de Müller em cada pico, bem como os picos referentes ao padrão do ZnO, carta (PCPDFWIN 36-1451).

Comparando-se os difratogramas obtidos com a carta de referência do ZnO (PCPDFWIN 36-1451), observa-se que todas as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, sem tratamento térmico, apresentam índices de Müller

compatíveis a formação da fase wurtzita, com célula unitária no sistema hexagonal compacto e ausência de formação de fase secundária.

Os parâmetros de rede (a e c) foram obtidos utilizando-se os programas de refinamento powder X e unitcell, e o diâmetro dos cristalitos (D) foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 5):

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, k é o fator de forma, que usualmente assume valor de 0,89, θ é o ângulo da posição do pico mais intenso do difratograma e β é o valor da largura máxima do pico a meia altura, que é calculado da seguinte forma (Equação 6):

$$\beta = \sqrt{(\beta^2_{\text{amostra}} - \beta^2_{\text{padrão}})} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde β^2_{amostra} é a largura máxima a meia altura do pico de difração mais intenso da amostra, e $\beta^2_{\text{padrão}}$ é a largura máxima à meia altura do pico de difração mais intenso de um padrão (CULLITY 1956). Os resultados obtidos estão na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Porcentagem de dopante (x), parâmetros de rede (a e c), razão c/a, volume da célula unitária (Vol) e diâmetro dos cristalitos (D) para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$.

x (%)	a (Å)	c (Å)	c/a	Vol.(Å ³)	D (nm)
Puro	3,248±0,001	5,204±0,002	1,602±0,001	47,566±0,004	28±3
0,1	3,248±0,001	5,204±0,002	1,602±0,001	47,561±0,003	29±3
0,22	3,248±0,001	5,204±0,002	1,602±0,001	47,556±0,003	31±2
0,36	3,249±0,001	5,205±0,001	1,602±0,001	47,586±0,002	32±3
0,48	3,248±0,001	5,204±0,002	1,602±0,001	47,560±0,002	28±3

Examinando a tabela 4.2, os valores do diâmetro médio do cristalito para as amostras sem tratamento térmico são bem próximos, demonstrando que o diâmetro não depende da variação da quantidade de dopante. Quanto aos valores dos parâmetros de rede, estes se aproximam dos parâmetros

teóricos apresentados na seção 1.2. ($a=b=3,2495 \text{ \AA}$ e $c=5,2069 \text{ \AA}$), assim como a razão c/a . Desta forma, a princípio, baseado nos valores dos parâmetros de rede encontrados, pode-se supor não estar havendo a substituição do íon Zn^{2+} pelo íon Ce^{4+} . Segundo a literatura, (LI et al. (2008); IQBAL et al. (2009); FANGLI et al. (2010) e LANG et al. (2010)), quando ocorre esta substituição, há um aumento nos valores dos parâmetros de rede uma vez que, o íon Ce^{4+} possui um raio iônico ($0,94 \text{ \AA}$) maior que o raio iônico do Zn^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) e, portanto, sua incorporação na estrutura do ZnO causa um aumento nos parâmetros de rede das amostras dopadas. Ressalta-se também que além do aumento dos parâmetros de rede, possíveis deslocamentos no pico de maior intensidade (101) em função da presença ou do aumento da concentração do dopante na matriz semicondutora também podem ocorrer em função do estresse provocado pela presença do dopante na estrutura (CULLITY 1956). Entretanto, estes deslocamentos podem vir associados a possíveis erros intrínsecos do equipamento.

De modo a corrigir estes erros, as parcelas das amostras foram misturadas a aproximadamente 10% em massa do padrão de silício. O padrão de silício (que será chamado $\text{Si}_{\text{padrão}}$) possui boa cristalinidade, bem como um pico padrão característico de $2\Theta = 28,501^\circ$ (carta PCPDFWIN# 810792), que não é sobreposto às fases identificadas da amostra em estudo. Ao misturar este padrão às parcelas das amostras e realizar a análise de difração, o difratograma obtido irá exibir, conjuntamente aos picos característicos da amostra analisada, um pico referente ao silício na mistura. Este pico (que será chamado de $\text{Si}_{\text{mistura}}$) apresentará um deslocamento angular em relação ao pico experimental do $\text{Si}_{\text{padrão}}$. A diferença entre a posição 2Θ do pico $\text{Si}_{\text{padrão}}$ e do pico do $\text{Si}_{\text{mistura}}$ será o valor a ser somado (se o deslocamento ocorrer à esquerda do pico padrão) ou subtraído (se o deslocamento ocorrer à direita do pico padrão) ao valor 2Θ do pico de maior intensidade da amostra, corrigindo o mesmo. A figura 4.2 apresenta os difratogramas das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$, após a mistura com o padrão de silício na faixa entre 27 e 38° .

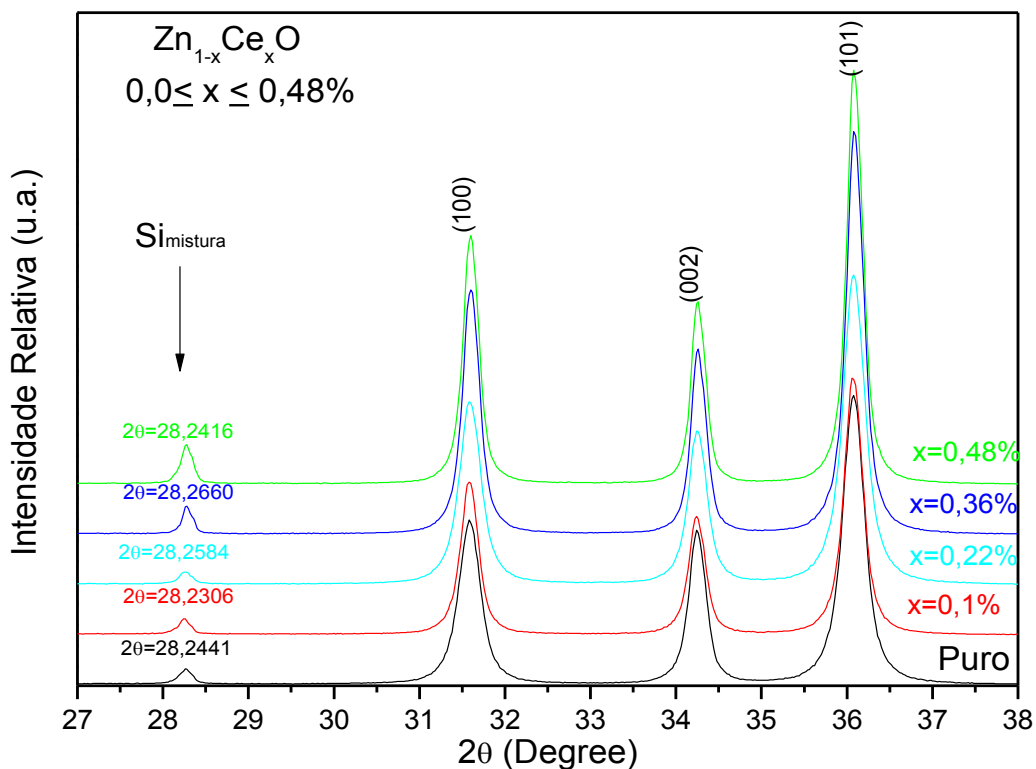


Figura 4.2 - Difractogramas das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$, após a mistura com o padrão de silício na faixa entre 27 e 38°.

Na figura 4.2, além dos 3 primeiros picos característicos do ZnO, estão expostos também os picos relacionados à presença de silício advindo da mistura ($Si_{mistura}$), bem como suas posições angulares. A figura 4.3 apresenta o zoom da faixa destes picos, bem como a posição do pico $Si_{padrão}$.

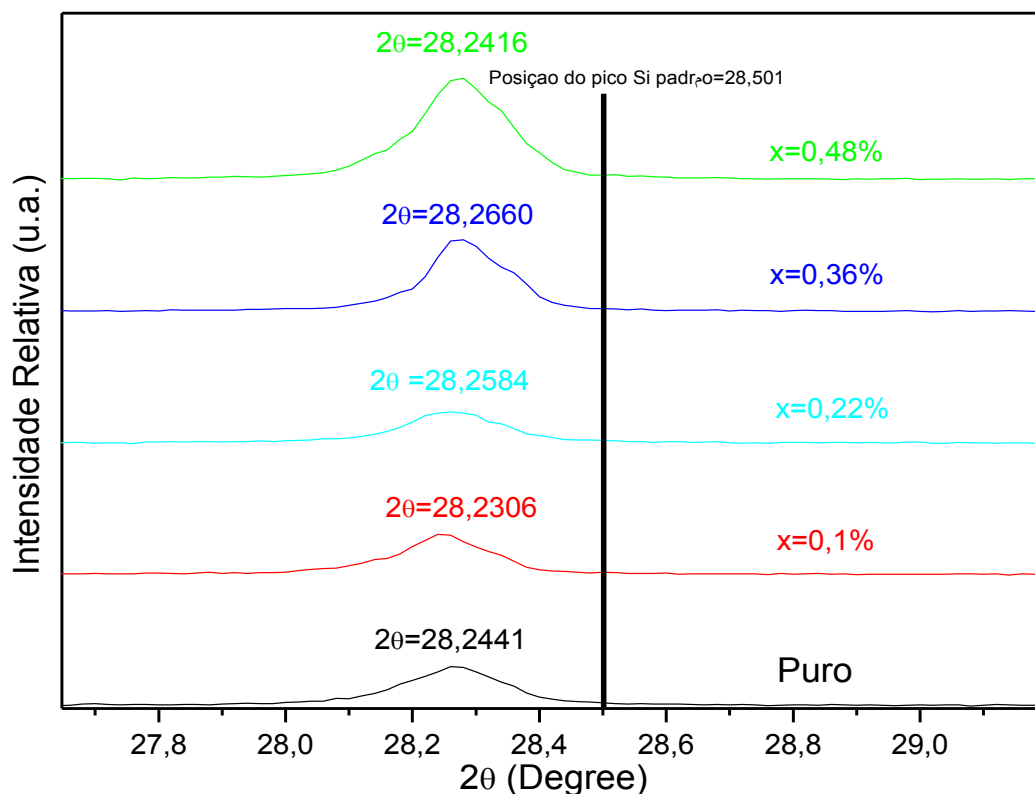


Figura 4.3 - Posição angular dos picos relacionados ao $Si_{mistura}$, e ao pico $Si_{padrão}$ (carta PCPDFWIN# 810792).

A partir da figura 4.3 pode-se observar que a posição $Si_{mistura}$ para cada uma das amostras, está à esquerda da posição do pico referente ao $Si_{padrão}$. Assim a diferença entre a posição 2θ do pico $Si_{padrão}$ e do pico relacionado à mistura do silício nas amostras ($Si_{mistura}$), terá de ser somada a posição do pico de maior intensidade (101) de cada amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, de modo a corrigir a mesma.

A tabela 4.3 expõe a porcentagem de dopante (x), a posição inicial do pico de maior intensidade (101), a posição do pico experimental do silício na mistura ($Si_{mistura}$), a diferença obtida em relação à posição do pico padrão (ΔSi) e a posição corrigida para o pico de maior intensidade das amostras.

Tabela 4.3 - Porcentagem de dopante (x), posição inicial do pico de maior intensidade das amostras, a posição do pico experimental do silício na mistura ($S_{i\text{mistura}}$), a diferença obtida em relação à posição do pico padrão (ΔSi) e a posição corrigida para o pico de maior intensidade das amostras.

x (%)	Posição Inicial	($S_{i\text{mistura}}$)	(ΔSi)	Posição Corrigida
0,0	6,049±0,006	28,244±0,006	0,257±0,007	36,306±0,004
0,1	36,047±0,008	28,230±0,020	0,270±0,020	36,318±0,008
0,22	36,059±0,004	28,258±0,008	0,243±0,007	36,302±0,008
0,36	36,070±0,0015	28,266±0,016	0,235±0,015	36,306±0,004
0,48	36,054±0,001	28,241±0,009	0,259±0,009	36,314±0,004

A partir dos dados da Tabela 4.3, os picos de maior intensidade (101) já corrigidos, foram normalizados, e o zoom da faixa destes picos está apresentada na figura 4.4.

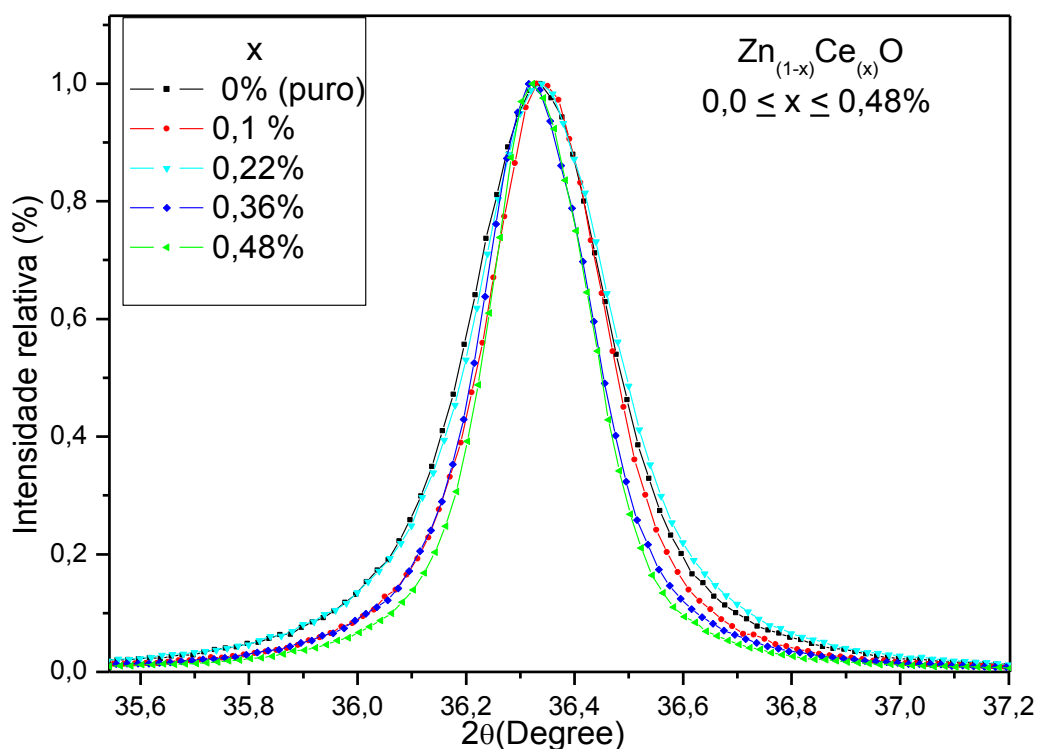


Figura 4.4 - Zoom da região dos picos de maior intensidade (101), normalizados, das amostras de $Zn_{1-x}CexO$.

No procedimento de normalização, os picos característicos das fases componentes da amostra, são relacionados com o pico de maior intensidade (no caso (101)). Estes picos são então sobrepostos e, a faixa com os picos de maior intensidade é individualizada, de modo a possibilitar a observação de possíveis deslocamentos angulares (posição dos picos em relação à amostra pura), em razão da distorção na rede causada pela entrada do íon Ce^{4+} (0,94 Å) no lugar do íon Zn^{2+} (0,72 Å) (YANG J. et. al. 2010), bem como o alargamento dos picos. Assim, a partir dos dados da tabela 4.3 e dos picos corrigidos e normalizados da figura 4.4, não há um deslocamento preferencial significativo do ângulo do pico de maior intensidade à medida que há um aumento da quantidade de dopante comparado à amostra pura. Estes resultados reforçam a suposição feita anteriormente, com base nos resultados dos parâmetros de rede apresentados na tabela 4.2, onde não foi verificado aumento nos parâmetros com a presença ou o aumento do dopante. Assim contribuindo com os resultados de EDS, os resultados de DRX indicam que a possibilidade dos íons Ce^{4+} estarem substituindo os íons Zn^{2+} na matriz de ZnO é remota, e que o mesmo pode sim estar penetrando em interstícios da mesma ou mesmo formando ligações com o oxigênio, favorecendo a formação de uma fase secundária, em específico a formação do CeO_2 , que por sua vez, em razão da pequena quantidade de dopante pode não ser detectável devido à sensibilidade do aparelho⁶.

Com o intuito de verificar a influência do tratamento térmico sobre os parâmetros de rede, o volume da célula unitária, o diâmetro das partículas e o aparecimento ou não de fases secundárias, a amostra a 0,22% de Ce ($\text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O}$), foi submetida a tratamentos térmicos de 650 e 850°C, por 30 minutos em um forno mufla e comparada com a amostra sem tratamento térmico. Esta amostra foi escolhida em razão de apresentar o melhor resultado ferromagnético (seção 4.5) entre as amostras. Os difratogramas obtidos estão apresentados na figura 4.5.

⁶ Segundo o sr. Kozo Hirato, responsável pela informação técnica da Shimadzu do Brasil, fabricante do equipamento XRD-6000, o limite de detecção do equipamento é de 5%.

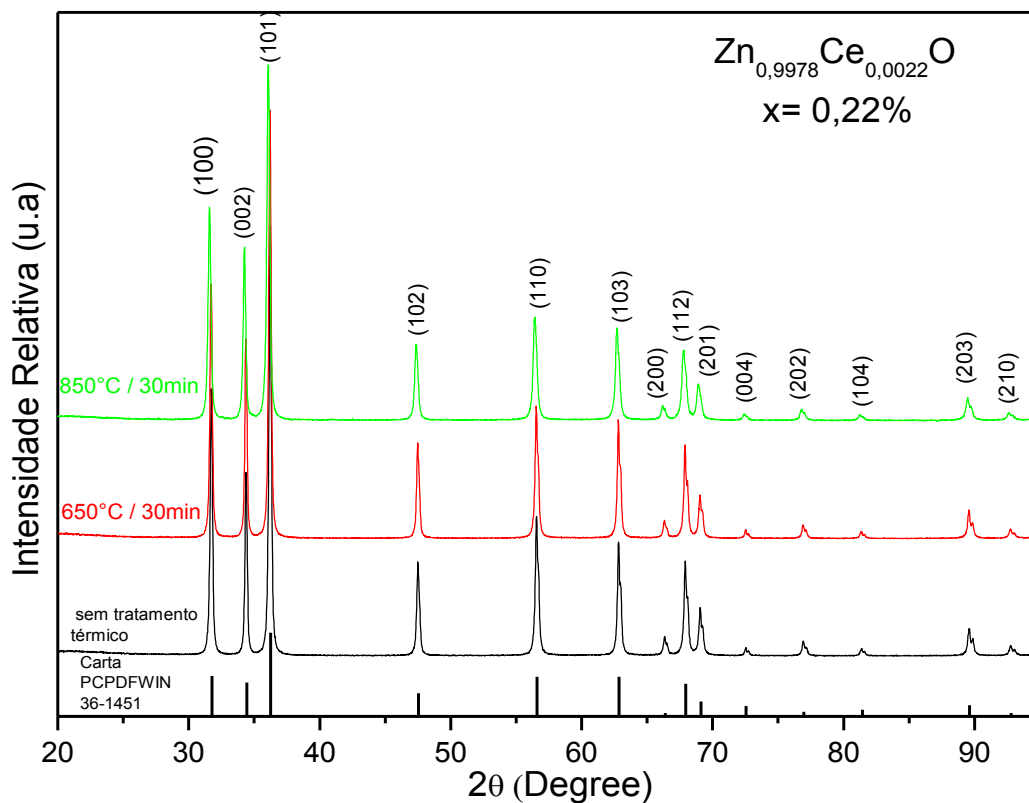


Figura 4.5 - Difratoformas das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$ a 0,22% de Ce, ($\text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O}$), sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 650 e 850°C por 30 minutos. Sobre cada pico estão indexados os índices de Müller, bem como na escala inferior, os picos referentes ao padrão do ZnO, carta (PCPDFWIN 36-1451).

Pela análise dos difratogramas da figura 4.5, pode-se constatar que as amostras submetidas ao tratamento térmico apresentam índices de Muller compatíveis à formação da fase wurtzita, com célula unitária no sistema hexagonal compacto, a exemplo da parcela sem tratamento térmico e da carta de referência do ZnO (PCPDFWIN 36-1451).

A tabela 4.4 seguinte expõe os parâmetros estruturais calculados, utilizando-se os programas de refinamento powder X e unitcell e o diâmetro (D) dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer (equação 4) para os difratogramas da figura 4.5.

Tabela 4.4 – Amostra a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), sem e com tratamento térmico de 650 e 850°C/30 min. bem como os parâmetros de rede (a e c), razão c/a, volume da célula unitária (Vol) e diâmetro dos cristalitos (D).

$Zn_{0,975}Ce_{0,025}O$	a (Å)	c (Å)	c/a	Vol.(Å ³)	D (nm)
Sem					
Tratamento térmico	3,248±0,001	5,204±0,003	1,602±0,001	47,556±0,002	31±3
650°C/ 30 min.	3,248±0,001	5,203±0,004	1,602±0,001	47,545±0,002	29±3
850°C/30 min.	3,249±0,001	5,204±0,003	1,602±0,001	47,571±0,006	28±3

Os valores dos parâmetros de rede (a, c, c/a e o volume da célula unitária) expostos na tabela 4.4 não indicam uma tendência de aumento ou de redução em seus valores. O diâmetro das partículas por sua vez, não variou com o aumento da temperatura.

Quanto ao aparecimento de fases secundárias, a figura 4.6 apresenta uma comparação entre os difratogramas da amostra a 0,22% de Ce, ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), após tratamento térmico de 850°C e da amostra pura (ZnO puro) com a carta de referência PCPDF# 780694 do CeO_2 (seção 1.3) no intuito de verificar a presença ou ausência da mesma.

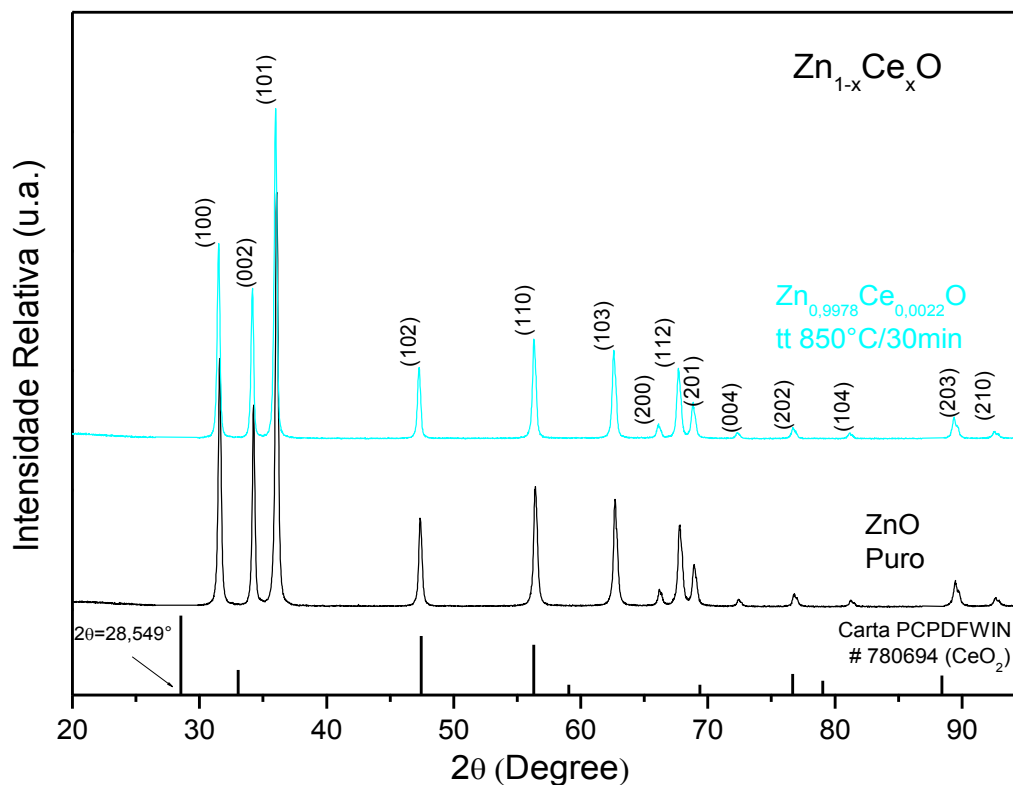


Figura 4.6 - Comparação entre os difratogramas da amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), após tratamento térmico de 850°C e da amostra pura (ZnO puro) com a carta de referência PCPDF# 780694 do CeO₂.

A comparação da figura 4.6 revela a similaridade dos picos de difração da amostra dopada com a amostra pura e a ausência de fases secundárias, em específico ao aparecimento do CeO₂ que segundo a carta PCPDFWIN # 78694, apresenta um pico de maior intensidade em 2θ igual a 28,549°. A origem desta fase pode ser favorecida pela quantidade de dopante ou pelo aquecimento em altas temperaturas, em atmosfera normal. A influência destes fatores foi constatado a partir de uma análise difração de uma amostra a 7% de Ce ($Zn_{0,93}Ce_{0,07}O$), após tratamento térmico de 850°C por 30 min., que está exposta na figura 4.7, juntamente a carta de referência do CeO₂:

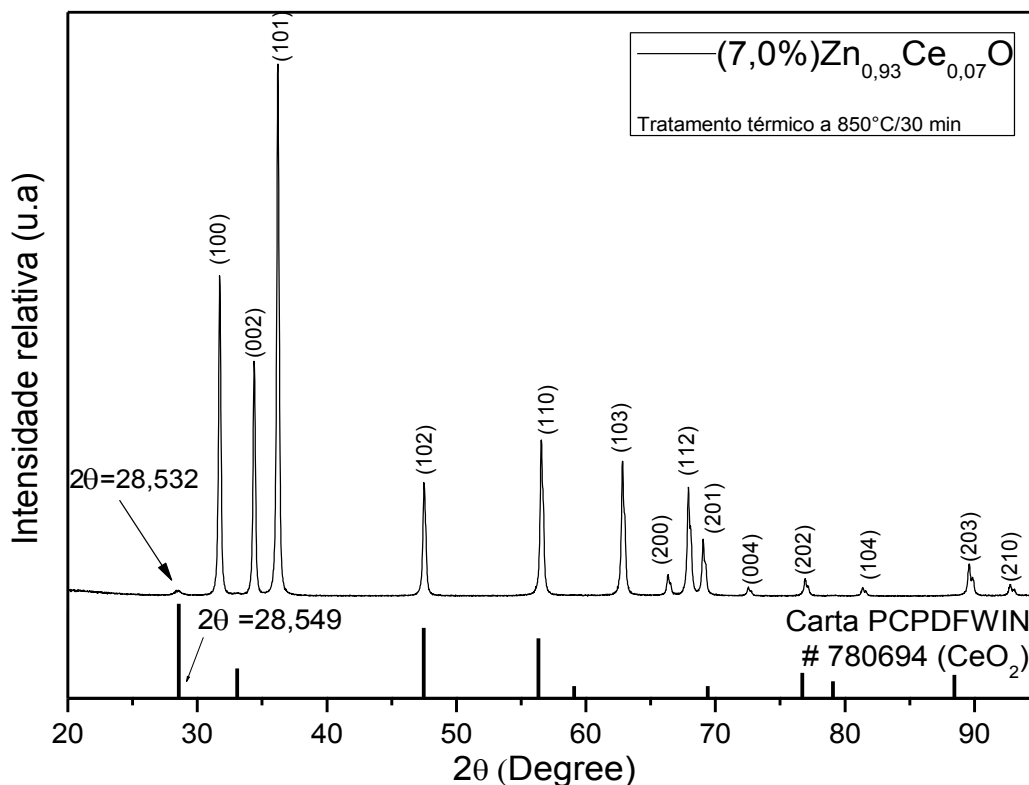


Figura 4.7 - Análise de difração de uma amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 7% de Ce ($Zn_{0,93}Ce_{0,07}O$), após tratamento térmico de $850^{\circ}C$ por 30 min., juntamente a carta de referência do CeO_2 .

A análise de difração da amostra a 7% de dopante, após o tratamento térmico revela a presença de um pico em $2\theta = 28,532^{\circ}$, que esta relacionada ao aparecimento da fase secundária ligada ao (CeO_2) , quando observada à carta deste composto, também presente na figura 4.7. Assim, esta constatação experimental reforça o argumento de que o íon dopante (Ce^{4+}) não esteja substituindo o íon Zn^{2+} na matriz semicondutora que, com o aquecimento da amostra, a saída do dopante dos interstícios esteja sendo favorecida, formando a fase secundária (CeO_2) a partir da ligação deste com o oxigênio presente na atmosfera do forno.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A figura 4.8 exibe o espectro de XPS para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,1% de Ce ($Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$).

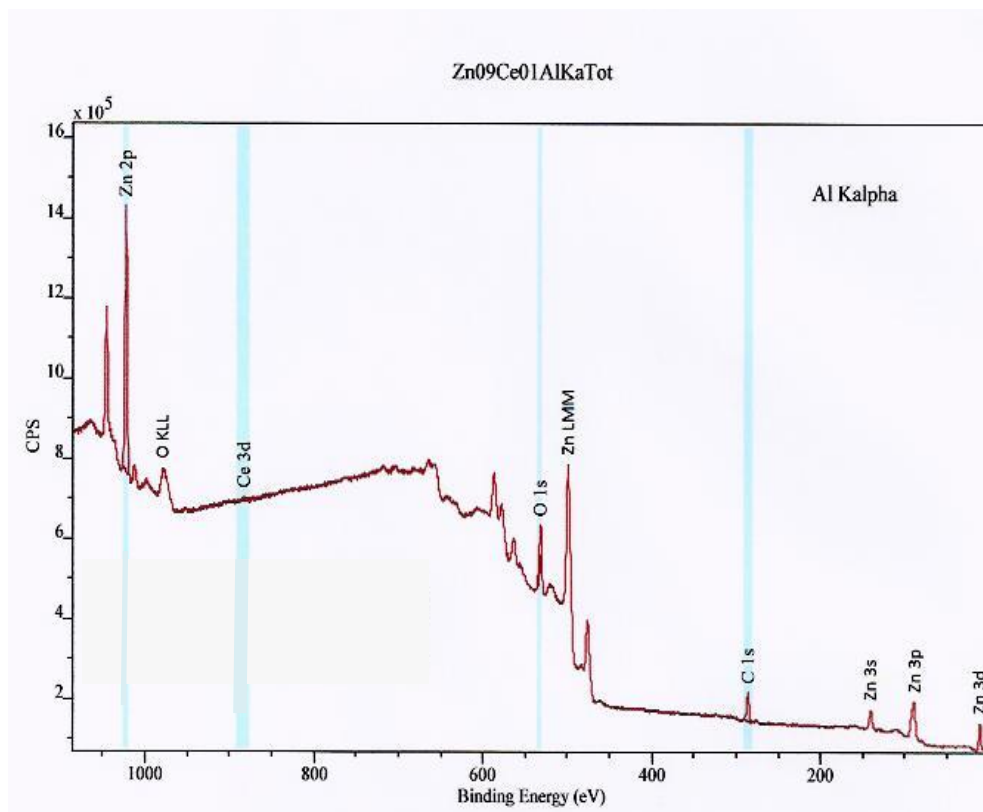


Figura 4.8 - Espectro de XPS para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,1% de Ce ($Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$).

Fundamentalmente, a técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico em que fótons, provenientes de um feixe de raios-X incidente penetram na superfície da amostra e são absorvidos por elétrons com energia de ligação dependente da natureza de cada átomo. Assim, se o fóton apresentar uma frequência superior a um determinado valor, característico do metal, será observado uma fotoemissão que por sua vez é detectada e analisada. Assim cada pico presente num espectro de XPS, está relacionado a uma energia de ligação, atribuída aos elétrons de um elemento presente na amostra. A figura 4.9 apresenta picos de característicos dos seguintes átomos: Zn, Ce e

O. O pico do C em 286,11 eV foi utilizado como referência para calibração das energias de ligação (LANG et al. 2010).

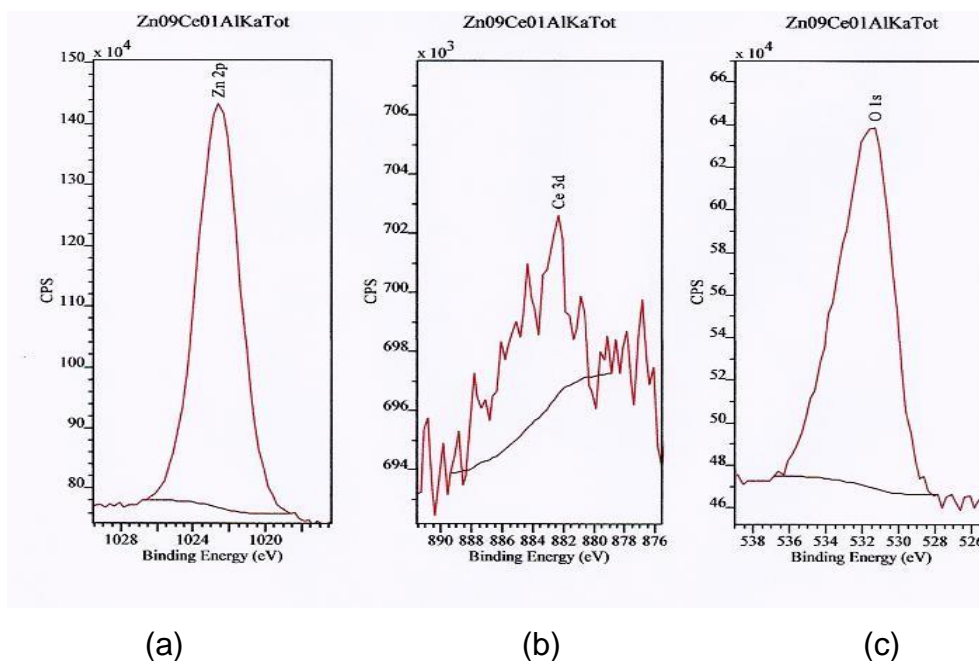


Figura 4.9 - Espectros de XPS referentes ao Zn (a), Ce (b) e O (c) presentes na amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, com 0,1% de Ce ($Zn_{0,999}Ce_{0,001}O$).

De acordo com os resultados apresentados na figura 4.9, o pico em 1022,41 eV (figura 4.9 a), está associado ao orbital 2p do Zn^{2+} quando ligado ao O^{2-} no ZnO (GONG et al. (2008); LI et al.(2008), IQBAL et al. (2009)). O pico em 532,11 eV (figura 4.9 b) caracteriza o O^{2-} , associado ao ZnO (GONG et al. (2008); LI et al.(2008), IQBAL et al. (2009)). Quanto ao Ce, o espectro de XPS indica que seu estado de oxidação é Ce^{4+} . Isto é confirmado pela presença de um pico de maior intensidade em 882,36 eV característico do Ce estado de oxidação tetravalente (GONG et al. (2008); LI et al.(2008) e IQBAL et al. (2009)).

4.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A figura 4.10 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$.

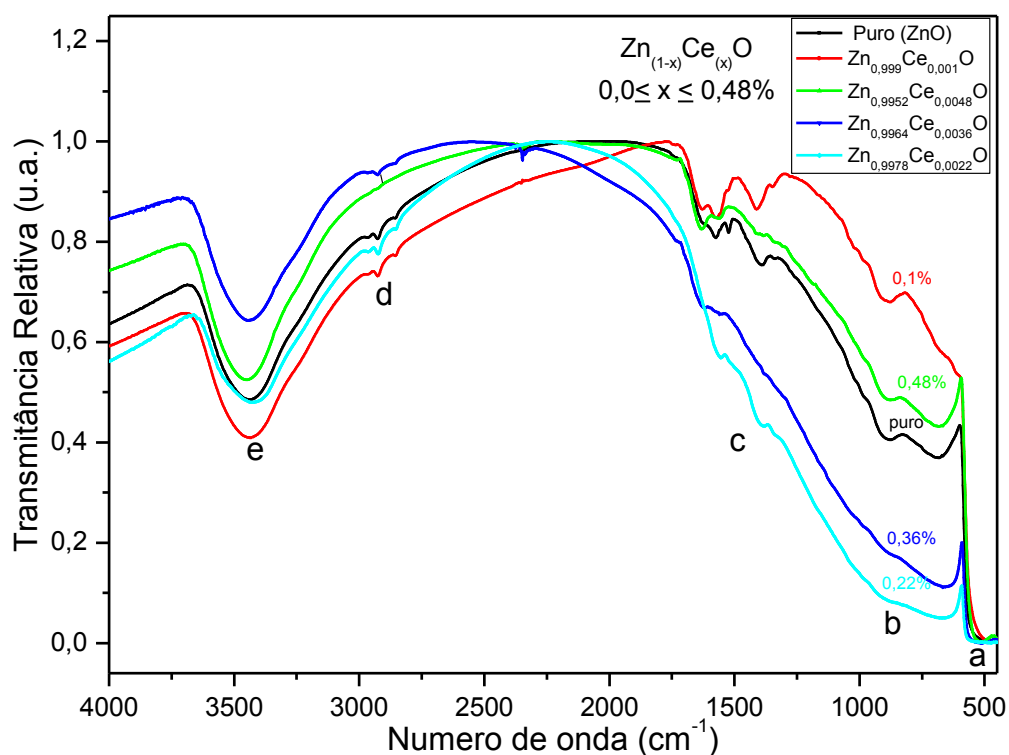


Figura 4.10 - Espectros de infravermelho das amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$.

As letras, na figura 4.10, indicam as bandas verificadas nas amostras. Estas letras estão relacionadas, na tabela 4.5, ao número de onda, bem como a atribuição associada à banda detectada. As atribuições das bandas dos espectros de FTIR deste trabalho foram feitas com base no livro de Skoog et al.(2006) e nos trabalhos de Dakhlaoui et al.(2009), Karunakaran et al.(2010) e Dar et al.(2012).

Tabela 4.5 - Número de onda e atribuições encontradas nos espectros de infravermelho das amostras de $(Zn_{1-x}Ce_xO)$.

Letras	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
a	600 – 400	M-O em ambiente tetraédrico (estiramento)
b	1200 – 800	C-C (estiramento); C-O (estiramento) NO_3^-
c	1750 – 1281	O-C=O (estiramento) OH (deformação angular)
d	2944-2850	C-H (estiramento)
e	3650-3100	OH (estiramento)

Assim a partir da observação dos espectros da figura 4.10 e dos dados da tabela 4.5 pode-se admitir que:

- As bandas em torno de 600 e 400 cm^{-1} estejam relacionadas às vibrações de estiramento de uma ligação M-O, associada à presença de Zn-O em ambiente tetraédrico.
- A presença de uma sobreposição de bandas entre 1200 e 800 cm^{-1} estejam vinculadas ao 1,2-propanodiol, em específico a vibração de estiramento da ligação C-O (1100 cm^{-1}) e a vibração de estiramento da ligação C-C (1200 cm^{-1}) e presença do íon NO_3^- em razão do uso do precursor do dopante.
- As bandas entre 1750 e 1281 cm^{-1} associadas respectivamente a vibração de estiramento do grupo carbonila (O-C=O), indicando presença de acetatos e a deformação angular do grupo hidroxila.
- As frequências entre 2944 e 2850 cm^{-1} , oriundas da vibração de estiramento do C-H, presente no 1,2-propanodiol e no acetato.

- Entre 3650 e 3100 cm^{-1} a banda larga esteja atribuída à vibração de estiramento associado ao grupo OH, em razão do uso 1,2-propanodiol.

Em resumo, com base nas bibliografias citadas, a análise revelou, além da formação do ZnO, a presença de compostos orgânicos e inorgânicos, provenientes dos reagentes utilizados que por sua vez não foram retirados durante a etapa de purificação (seção 3.4).

Com o intuito de investigar a eliminação destes compostos, a amostra a 0,22% de Ce ($\text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O}$), foi submetida a um tratamento térmico de 850°C por 30 minutos. O espectro obtido está apresentado na figura 4.11:

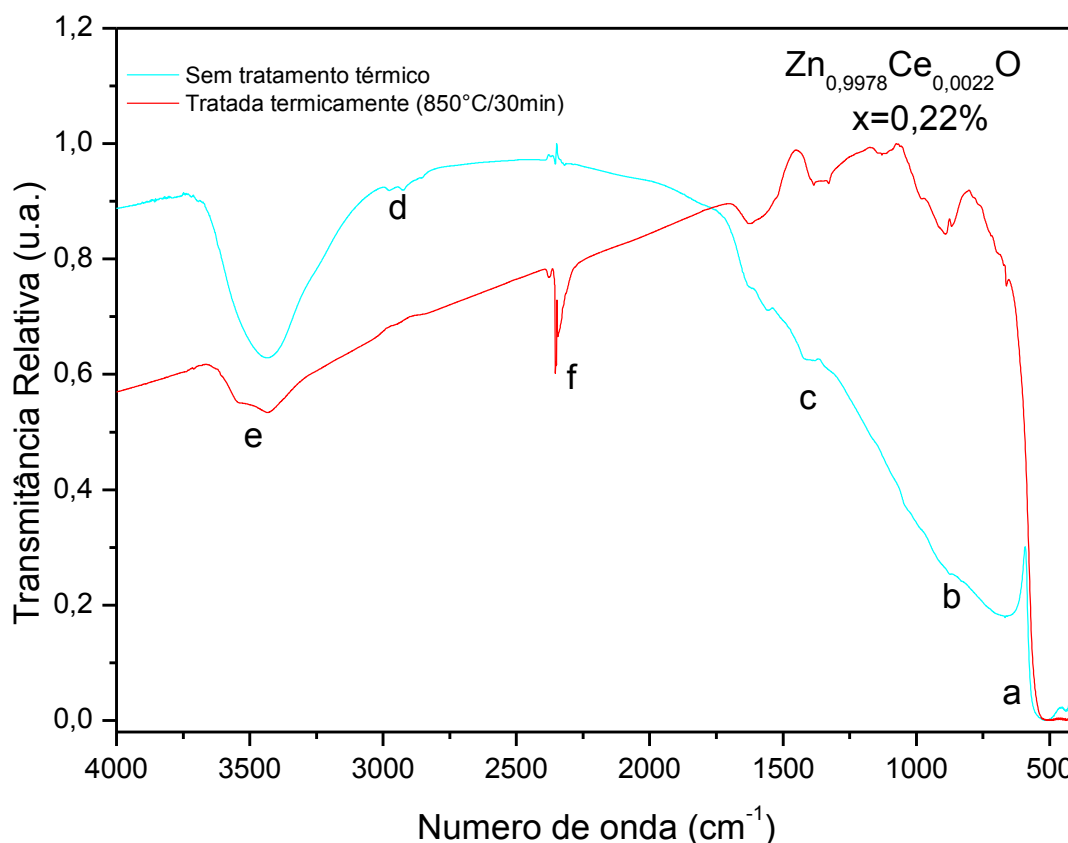


Figura 4.11 - Espectros de infravermelho para a amostra de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$, a 0,22% de Ce ($\text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O}$), sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 850°C por 30 min.

Considerando as bandas verificadas nas amostras, pode-se observar a eficiência do tratamento térmico em razão da considerável redução das

bandas atribuídas à presença de orgânicos (letras b, c e d) e da atenuação do sinal ligado à vibração de estiramento do grupo OH (letra e). A persistência deste grupo OH pode estar associado, à presença de água (estiramento em $\sim 3652\text{ cm}^{-1}$) (KARUNAKARAM et al. 2010), adsorvida na amostra durante a síntese ou mesmo durante os procedimentos de pastilhamento pelo contato com a umidade do ar. Há ainda o aparecimento de um pico em $\sim 2335\text{ cm}^{-1}$ (letra f), associado ao aparecimento de CO_2 , possivelmente formado durante o aquecimento da amostra ou presente no ambiente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A figura 4.12 apresenta o termograma da amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22 % de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$). A perda de massa ocorre em duas etapas. A primeira etapa inicia em 33°C e termina em 332°C. Nesta primeira etapa, há a sobreposição de dois eventos; um referente à vaporização da água residual proveniente da síntese ou mesmo da umidade absorvida, presente na atmosfera do forno e outro ligado a decomposição de resíduos orgânicos, provenientes dos reagentes utilizados na reação e adsorvidos na superfície das amostras sem tratamento térmico (DAKHLAUI et al. 2009).

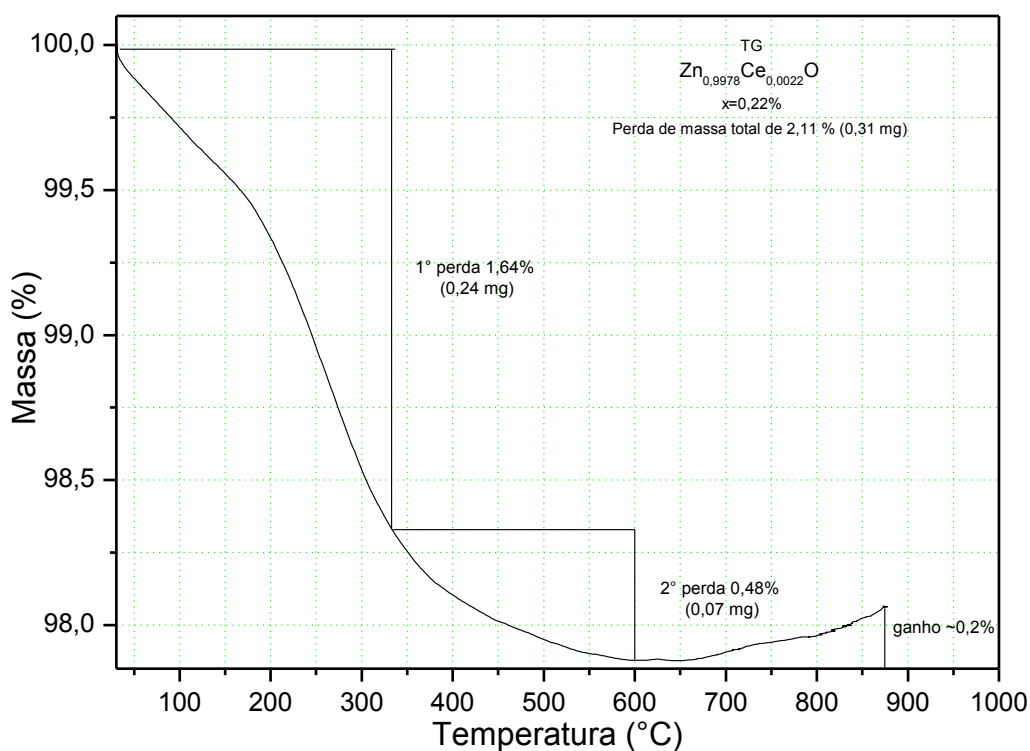


Figura 4.12 - Termograma da amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$). A perda de massa esta indicada ao longo da curva.

A presença destes compostos já foi abordada e verificada na seção 4.3.2, nas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A perda de massa nesta etapa foi de 1,64% ou 0,24mg. A segunda etapa inicia em 333°C e termina em 600°C. Esta etapa pode estar vinculada à decomposição de compostos orgânicos que ainda permanecem na amostra.

A partir de 660°C até 873°C é possível verificar que ocorre um pequeno aumento de massa de aproximadamente 0,2% em relação à massa inicial, que deve estar relacionado à oxidação do material dopado, proporcionando a segregação da fase do dióxido de cério (CeO_2) em virtude do aquecimento ter sido realizado em atmosfera de ar sintético contribuindo com a formação deste composto.

4.5. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A figura 4.13 mostra as curvas de magnetização, obtidas a temperatura ambiente, para todas as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$.

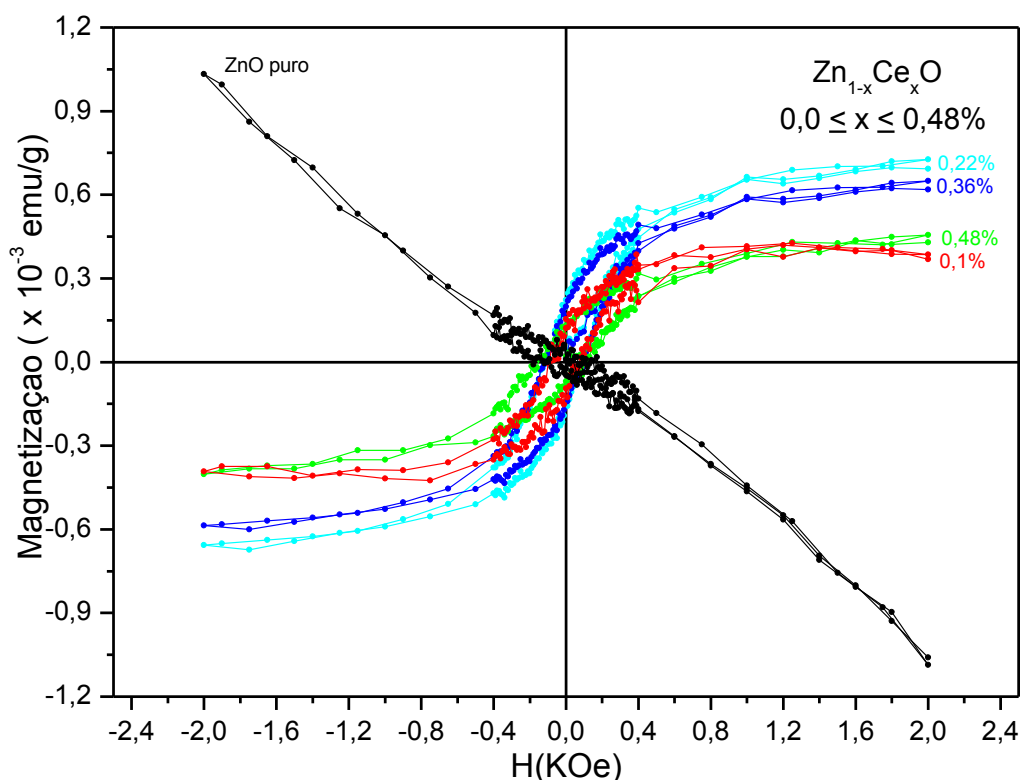


Figura 4.13 - Curvas de magnetização para todas as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$.

A amostra de ZnO pura é diamagnética como já relatado por Karmakar et al. (2007), e curvas ferromagnéticas para as demais amostras. Com o intuito de investigar o ferromagnetismo apresentado nas amostras dopadas, as mesmas foram normalizadas, ou seja, subtraídas da magnetização devida ao ZnO puro. Este processo de normalização foi executado inicialmente pela obtenção da equação da reta (fitting linear) sob a curva diamagnética e posteriormente, a magnetização de cada amostra

teve subtraída esta reta. Este procedimento foi realizado com o intuito de verificar a magnetização devida ao dopante na amostra. A figura 4.14 apresenta as curvas normalizadas:

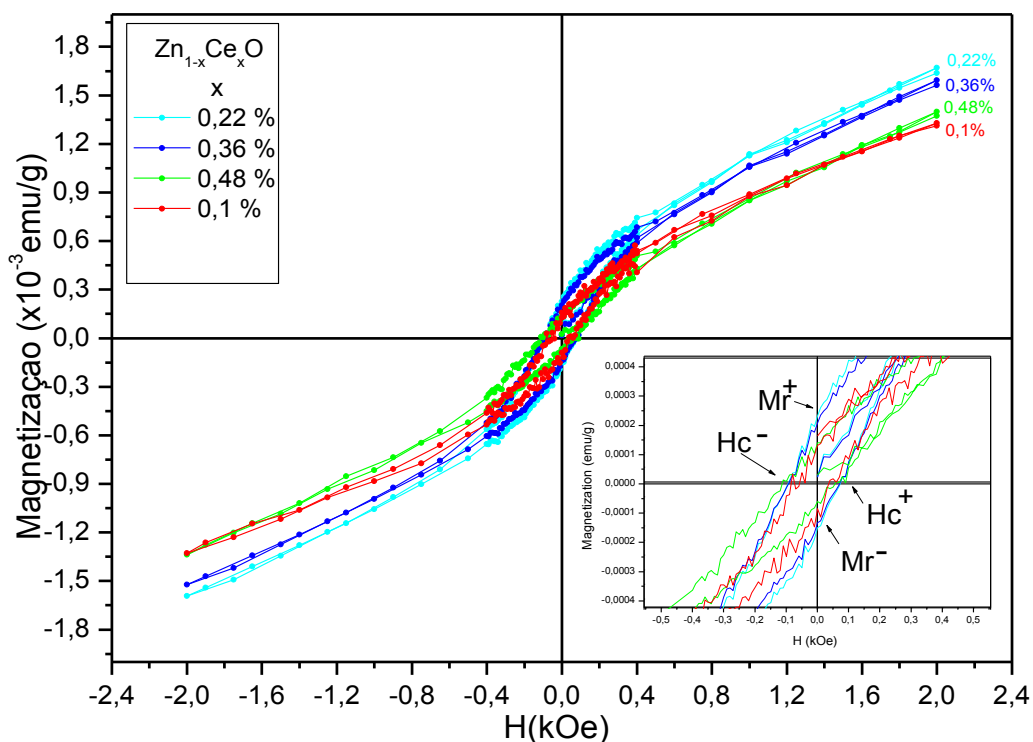


Figura 4.14 - Curvas de magnetização para as amostras de Zn_{1-x}Ce_xO, normalizadas bem como o zoom sobre a área em que se encontram a magnetização remanescente (Mr) e o campo coercivo Hc).

Na figura 4.14, observa-se que após a normalização as amostras apresentam curvas ferromagnéticas em que são observados o campo coercivo (Hc) e a magnetização remanescente (Mr). Como apresentado na seção 1.4, Mr é a magnetização que ainda permanece no material quando o campo é nulo (H=0) e o Hc é o campo de magnitude H, em uma direção oposta ao do campo original, para que se obtenha a desmagnetização do material (CULLITY; GRAHAM 2009).

Com base neste contexto e na observação do zoom sobre a área em que se encontram a magnetização remanescente e o campo coercivo na Figura 4.14, e nas equações 1 e 2 da seção 1.4, os valores obtidos para Hc, e Mr das amostras estão na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Porcentagem do dopante (x), campo coercivo (Hc) e magnetização remanescente (Mr) de ZnO dopado com Ce ($Zn_{1-x}Ce_xO$).

x (%)	Campo Coercivo (Hc) (Oe)	Magnetização
		Remanescente (Mr) ($\times 10^{-4}$ emu/g)
0,1	60 \pm 3	1,1 \pm 0,4
0,48	90 \pm 4	1.0 \pm 0,4
0,36	80 \pm 4	1,7 \pm 0,4
0,22	90 \pm 4	1,9 \pm 0,4

Estes valores revelam que o ferromagnetismo obtido na dopagem do $Zn_{1-x}Ce_xO$ é de baixa magnitude (na ordem de 10^{-4} emu/g), quando comparado aos valores encontrados em dopagens do ZnO com metais de transição como, por exemplo, o cobre ($Mr \sim 10^{-2}$ emu/g) (SALEH et al. 2012), ou terras raras como o gadolínio ($Mr \sim 10^{-3}$ emu/g) (DAKHEL et al. 2010).

Como mencionado na seção 1.4, o comportamento magnético obtido na dopagem da matriz semicondutora de ZnO por íons metais de transição ou íons terras raras está associado aos spins dos elétrons desemparelhados desses elementos (presentes nos orbitais d e f semi preenchidos), que interagem entre si, podendo gerar características magnéticas. No entanto esta interação não é totalmente compreendida. No caso deste trabalho, por exemplo, o íon Ce^{4+} apresenta natureza diamagnética em virtude da ausência de elétrons em seu orbital 4f, e seria de se esperar que todas as amostras fossem diamagnéticas. O que poderia então, tentar explicar o ferromagnetismo obtido nas amostras dopadas neste trabalho? Uma hipótese estaria associada à interação indireta mediada por portadores de carga; a possibilidade dos íons Ce^{4+} estarem ocupando interstícios na rede do ZnO levaria a polarização dos spins dos elétrons de condução. A polarização destes spins seria percebida por outros íons Ce^{4+} gerando um acoplamento indireto (MORKOÇ et al. 2005).

Outro aspecto que pode ser verificado é o aumento dos valores de campo coercivo (H_c) e magnetização remanescente (M_r) com a diminuição da quantidade de cério. Fenómeno semelhante têm sido observado em outros materiais DMS como por exemplo óxido de zinco dopado com manganês ($Zn_{1-x}Mn_xO$)(LOU et al. 2012), óxido de zinco dopado com gadolínio ($Zn_{1-x}Gd_xO$)(SUBRAMANIAN et al. 2010) e óxido de zinco dopado com érbio ($Zn_{1-x}Er_xO$)(QI et al. 2010). De acordo com estes trabalhos, o aumento da concentração dos dopantes favorece a diminuição da distancia média entre estes, levando a um acoplamento antiferromagnético enquanto que uma menor quantidade de dopante favorece o acoplamento ferromagnético.

Com o intuito de investigar a influência do tratamento térmico sobre a magnetização, a amostra a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), foi submetida a tratamentos térmicos de 650 e 850°C/30 min. As curvas de magnetização obtidas estão apresentadas na figura 4.15.

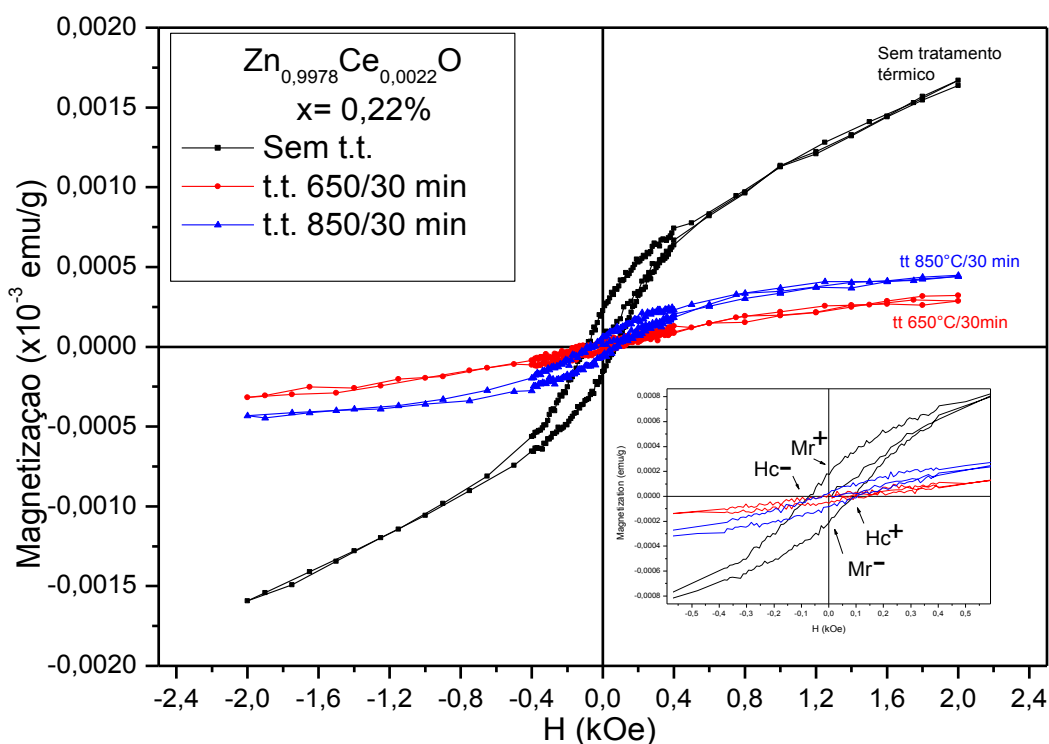


Figura 4.15 - Curvas de magnetização para a amostra de $Zn_{1-x}Ce_xO$, a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 650 e 850° C por 30 min.

A partir da figura 4.15 pode-se verificar uma diminuição na magnetização das amostras após o tratamento térmico, quando comparadas a amostra sem tratamento térmico. Esta redução pode ser melhor avaliada pelos valores do campo coercivo (H_c) e da magnetização remanescente (M_r), xpostos na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Campo coercivo (H_c) e magnetização remanescente (M_r) para as amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$ a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), nas parcelas sem tratamento térmico e após tratamento térmico de 650 e 850°C por 30 min.

($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$)	Campo Coercivo (Oe)	Magnetização Remanescente ($\times 10^{-4}$ emu/g)
Sem tratamento térmico	60 \pm 4	1,1 \pm 1,8
650°C/30min	70 \pm 4	2,3 \pm 1,8
850°C/30min	70 \pm 4	6,0 \pm 1,8

Baseado no fato de que a presença dos íons Ce^{4+} nos interstícios possa estar mediando às interações de troca de modo indireto, conforme hipótese levantada anteriormente, o aquecimento destas amostras pode estar favorecendo a formação do CeO_2 . Uma vez que o CeO_2 apresenta uma natureza paramagnética (seção 1.3), o comportamento ferromagnético nas amostras prejudicado. Estes resultados reforçam o fato de que o comportamento ferromagnético não esta associado a uma fase secundária, mas sim a interação do íon Ce^{4+} com os elétrons de condução da matriz semicondutora.

Com o intuito de avaliar os resultados de magnetização obtidos neste trabalho, a amostra a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), teve seus resultados comparados ao trabalho de Iqbal et al. (2009), o qual como mencionado na seção 1.2 é um dos poucos trabalhos que apresentou estudos referentes à magnetização do ZnO dopado com cério. A figura 4.16 apresenta a curva de magnetização para a amostra a 0,22% de Ce, com unidades em magneton de Bohr por átomo de Cério (μ_B/Ce). Os cálculos de conversão da unidade

em emu/g para $\mu\text{B}/\text{Ce}$ estão no apêndice B. Esta conversão foi necessária, uma vez que os resultados de magnetização de saturação apresentados por Iqbal et al. (2009) estão expressos em unidades de $\mu\text{B}/\text{Ce}$.

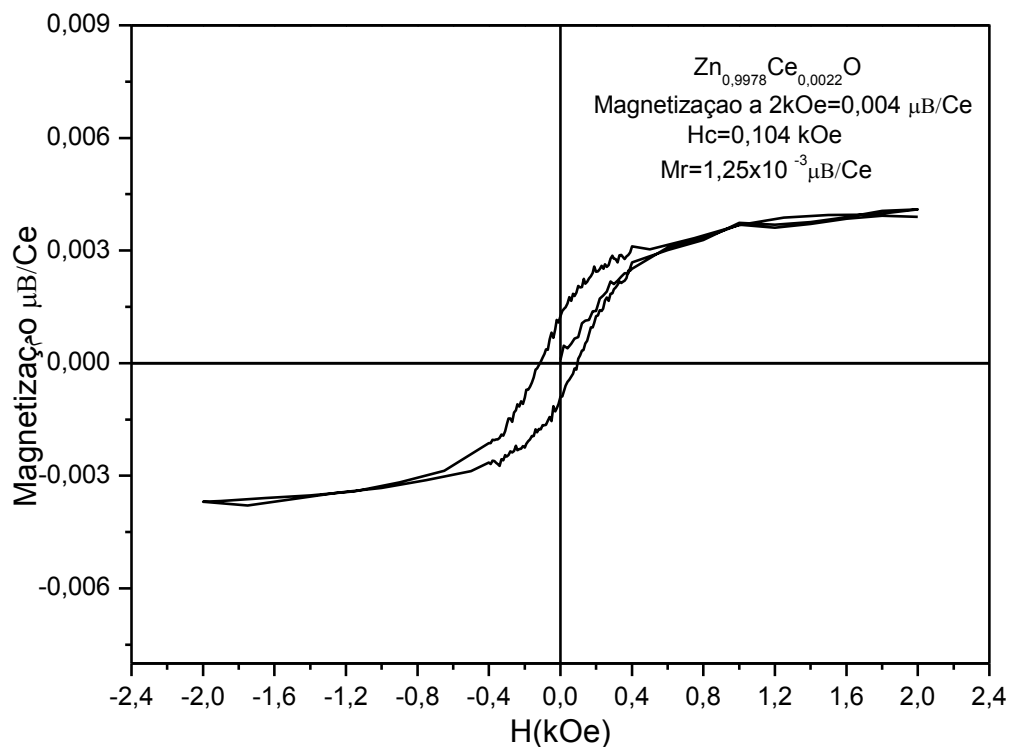


Figura 4.16 - Curva de magnetização para a amostra de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$, a 0,22% de Ce, com unidades em magneton de Bohr por átomo de Cério ($\mu\text{B}/\text{Ce}$).

Na figura 4.16, além da curva de magnetização, estão também os valores de M_s , H_c e M_r . Com estes valores é possível montar a tabela 4.8 para comparação com o trabalho de Iqbal et al. (2009).

Tabela 4.8 - Comparação do presente trabalho com o trabalho de Iqbal et al. (2009).

Autor(es)/ Composto	Técnica de Síntese	Comportamento Magnético
IQBAL et al. (2009) Nanofios 5 μ m x 60nm Zn _{1-x} Ce _x O x=2,5%	Hidrotermal	Amostras dopadas com 2,5% de Ce apresentaram ferromagnetismo a temperatura ambiente com Hc de 147Oe e Magnetização a 10kOe de 0,021 μ B/Ce. Comportamento ferromagnético associado a interações indiretas mediadas por portadores de carga.
Presente trabalho Nanoparticulas 29 nm Zn _{1-x} Ce _x O 0,0 \leq x \leq 0,48%	Hidrólise Forçada	Amostra a 0,22% de Ce apresentou melhor resultado ferromagnético com Hc de 0,104kOe e Magnetização a 2000 Oe (2kOe) de 0,004 μ B/Ce a temperatura ambiente. Comportamento ferromagnético associado a interações indiretas mediadas por portadores de carga.

Observando os dados da tabela 4.9, percebe-se claramente que os resultados de magnetização do trabalho de Iqbal et al. (2009) são maiores que os resultados do presente trabalho. Como foi exposto na seção 1.5, o método Hidrotermal utiliza altas pressões em seu procedimento experimental. Segundo Iqbal et al. (2009) este fator pode ter contribuído na inserção dos íons Ce⁴⁺ no ZnO favorecendo a substituição dos íons de Zn²⁺ pelos íons Ce⁴⁺. Esta substituição pode ter tornado as interações de troca indireta entre os íons dopantes, mediadas por portadores de carga, mais efetivas contribuindo no ferromagnetismo observado.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho pode-se concluir que os pós nanométricos obtidos pelo método de hidrólise forçada são formados de ZnO. Entretanto a partir dos resultados de difração de raio-X não é possível afirmar que houve substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Ce^{4+} na estrutura do ZnO dopado com Ce, uma vez que esta estrutura não apresentou alterações nas medidas dos parâmetros de rede com a presença ou aumento do dopante.

Contudo os resultados de XPS e FTIR apontam para a presença do íon Ce^{4+} nas amostras. O ganho de massa de aproximadamente 0,2%, para a amostra a 0,22% de Ce ($Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$), verificada pela análise termogravimétrica, também reforça a hipótese da presença destes íons. Desta forma há a possibilidade de que estes íons possam estar presentes nos interstícios. As medidas de magnetização contribuem para este pressuposto uma vez que, na análise da influência do tratamento térmico sobre a magnetização, a amostra a 2,5% de dopante apresentou redução na magnetização após o tratamento térmico.

Baseado na suposição da presença dos íons Ce^{4+} nos interstícios, e que estes possam estar agindo como mediadores das interações de troca indireta, resultando no baixo ferromagnetismo observado a temperatura ambiente, o aquecimento destas amostras pode estar favorecendo tanto a saída dos íons Ce^{4+} bem como na formação do CeO_2 , diminuindo a quantidade de íons dopantes na estrutura levando a uma redução no comportamento ferromagnético das amostras, fato verificado experimentalmente (seção 4.4) e mencionado no parágrafo anterior.

Comparado com os resultados do trabalho de Iqbal et al. (2009), que aborda o comportamento magnético do óxido de zinco dopado com cério ($Zn_{1-x}Ce_xO$), os resultados encontrados pelo presente trabalho são baixos. Entretanto é necessário considerar que as propriedades magnéticas são fortemente dependentes do método de síntese utilizado. Ao contrário do método hidrotermal, o método de hidrólise forçada não emprega etapas que fazem uso de alta pressão. Considerando que o uso de alta pressão foi o diferencial na substituição dos íons de Zn^{2+} pelos íons Ce^{4+} , o método de hidrólise forçada seria desfavorecido neste aspecto. Entretanto, deve-se ressaltar que foram obtidas amostras que apresentaram ferromagnetismo a temperatura ambiente e que foram sintetizadas por um método simples sem a utilização de equipamentos complexos ou a necessidade de um longo tempo de síntese. Desta forma estes resultados levantam possibilidades de que este trabalho necessita de mais estudos como forma de se obter um entendimento maior destas propriedades magnéticas contribuindo para uma conclusão final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, G.Y.; PARK, S.I.; KIM, S.J.; KIM, C.S.; Ferromagnetic properties of Fe-substituted ZnO-based magnetic semiconductor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* n°304, p498-500, 2006.

ALVES, T. E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de ZnO: Fe. Goiânia-GO, 2010. 100p. Dissertação (Mestrado). - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás.

AMMAR, S. R.; BEJI, Z.; ELKABOUS, K.; HERBST, F.; VIAU, G.; FIÉVET, F.; VON BARDELEBEN, H. J. AND MAUGER, A. Annealing effects on Zn(Co)O: from para-to ferromagnetic behavior. *Chemistry of Materials*, v.21, p843-855, 2009.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química; Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman. 3ªed. Porto Alegre, 965p, 2006.

BARRY, K. T. Cerium: a guide to its role in chemical technology. New York, Molycorp, 1992.

BECHE, E.; PATRICE, C.; DANIELLE, P.; ST ´EPHANE, A. AND GILLES, F. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($Ce_xTi_yO_z$). *Surf. Interface Anal.* n°40, p264–267, 2008.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston: Academic Press Inc., 1990. 907 p.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* n°53, p117-166, 2007.

CALLISTER, Jr., W. D. Fundamentals of materials science and engineering. New York: John Wiley & Sons Inc. 5 ed., 524p, 2001.

CHEN, X.Y; FANG, F.; DJURIŠIĆ, A.B.; CHAN, W.K.; LUI, H.F.; FONG P.W.K.; SURYA, C.; CHEAH, K.W. Effect of doping precursors on the optical properties of Ce-doped ZnO nanorods *Thin Solid Films* n°520, p1125–1130, 2011.

CULLITY, B. D.; Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley, 2 ed., 531p, 1956.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2ªed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 544 p, 2009.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V.; O'CONNOR L. Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles, *Chemical Review*, v. 104, p3893-3946, 2004.

DAKHLAOUI, A.; MOUNA, J. ; LEILA, S. S.; ANDREI, K. ; NOUREDDINE, J. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Crystal Growth* n°311, p3989–3996, 2009.

DAKHEL, A. A; EL-HILO, M. Ferromagnetic nanocrystalline Gd-doped ZnO powder synthesized by co precipitation. *Journal Of Applied Physics*, n° 107, p123905-1-123905-6, 2010.

DALPIAN, M. G; JUAREZ L. F. S. AND SU H. W. Ferrimagnetic Fe-doped GaN: an unusual magnetic phase in dilute magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, v.79, p24-28, 2009.

DAR, G.N; AHMAD U.; ZAIDI, S.A.; AHMED, A.; ABAKER, M.; BASKOUTAS, S.; AL-ASSIRI, M. Ce-doped ZnO nanorods for the detection of hazardous chemical. *Sensors and Actuators, G Model SNB-14222*; n°de paginas 7, 2012.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, v.287, p1019-1022, 2000.

DUONG, G.V.; SATO, T. R.; HANH, N.; LINH, D.V.; REISSNER, M.; MICHOR, H.; FIDLER J.; WIESINGER, G. Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by forced hydrolysis method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* v.307 p313–317, 2006.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, n°123, p450–455,2010.

FANGLI, D.; WANG, N.; ZHANG, D.; SHEN, Y. Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films. *Journal Of Rare Earths*, v. 28, n°3, p.391, 2010.

FERNANDES, VILMAR. Ferromagnetismo robusto em filmes fotoeletrodepositados de CeO_2 e CeO_2 dopados com Co sobre Si (001). Curitiba-PR, 2007. 78 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE) do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

FURDYNA, J . K. Diluted magnetic semiconductor thin films and multilayers. *Journal Applied Physics*, n°64, 1998.

GONG, C. H.; JIA-FU, Z.; ZHOU, S-M.; ZHANG, B.; HAN, L. Z.; ZU-L. Ce-induced single-crystalline hierarchical zinc oxide nanobrushes. *Superlattices and Microstructures*, n°44, p183–190, 2008.

GUOZHONG C. Nanostructures e Nanomaterials. Synthesis, properties e applications. London, Imperial College Press, 448p, 2004.

HOSONO, E.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T.; IMAI, H. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science and technology*, v. 29, p. 71-79, 2004.

IQBAL, J.; XIAOFANG, L.; HUICHAO, Z.; CHONGCHAO, P.; YONG, Z.; DAPENG, Y.; and RONGHAI, Y. Trapping of Ce electrons in band gap and room temperature ferromagnetism of Ce⁴⁺ doped ZnO nanowires. *Journal of Applied Physics* n°106, p083515-1 083515-6, 2009.

JINGHAI, Y.; MING, G.; LILI, Y.; YONGJUN, Z.; JIHUI, L.; DANDAN, W.; YAXIN, W.; HUILIAN, L.; HOUGANG, F. Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *Applied Surface Science*, n° 255, p2646–2650, 2008.

KARMAKAR, D.; MANDAL, S. K.; KADAM, R. M.; PAULOSE, P.; RAJARAJAN, A. K.; NATH, T.K.; DAS, A. K.; DASGUPTA, I. AND DAS, G. P.. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals. *Experiment and theory. Physical Review*.n°75, p1-14,2007

KARUNAKARAN, C.; PARAMASIVAN, G.; OVINDASAMY, M. Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide. *Materials Chemistry and Physics*, n° 123, p585–594,2010.

LANG J., JIHUI LANG, QIANG HAN, CHANGSHEN LI, XUE LI et al.Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *Journal Appl. Phys.* n°107, p074302-1/074302-4,2010.

LEE, S.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis, *Superlattices and Microstructures*, v. 43, p. 330-339, 2008.

LI, G. R.; XI-HONG, L.; WEN-XIA, Z.; CHENG-YONG, S.; AND YE-XIANG, T.Controllable Electrochemical Synthesis of Ce⁴⁺-Doped ZnO Nanostructures from Nanotubes to Nanorods and Nanocages. *Crystal Growth & Design*, v.8, n°p1276-1281,2008.

LIAN J. S.; H. ZHENG; J. L. SONG; Z. ZHAO; Q. JIANG AND J. S. LIAN. Optical and magnetic properties of Nd-doped ZnO nanoparticles. *Cryst. Res. Technol.* 47, n°.7, p713–718, 2012.

LIU, Y.; YANG J.; GUAN, Q.; YANG L.; LIU, H.; ZHANG, Y.; YAXIN, W.; DANDAN, W.; JIHUI, L.; YANTING, Y.; LIANHUA, F.; MAOBIN, W. Effect of annealing temperature on structure, magnetic properties and optical characteristics in Zn_{0.97}Cr_{0.03}O nanoparticles. *Applied Surface Science*, n°256, p3559–3562, 2010.

LOOK, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v.80, n°1-3, p.383-387, 2001.

LOU, SHI-YUN; YAO-MINGHAO; SHAO-MINZHOU; RUI-JIAN YUAN; GONG-YU ZHU; NING LI. Structural, Optical, and Magnetic Studies of Manganese-Doped Zinc Oxide Hierarchical Microspheres by Self-Assembly of Nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* 2012; 7(1): 100 Published online 2012 February 2.

MABBS F.E; MACHIN D.J. Magnetism and transition metal complexes. London, Chapman and Hall, 1973, 203p.

MANORANJAN, G.; DILAWAR N.; BANDYOPADHYAY, A. K. AND RAYCHAUDHUR A. K. Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation. *J. Appl. Phys.* v 106, 084306, (6 paginas) 2009.

MATJEVIC, E.; SPIESZKO, R. S. Forced Hydrolysis in Homogeneous Solutions. In: SUGIMOTO, T. *Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth.* New York: Marcel Dekker Inc., 2000. p. 2-34.

MERZHANOV, A. G. SHS. Research and development handbook. Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, 1999.

MORKOÇ, H. C. LIU, F. YUN. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, n°16, p555–597, 2005

NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application. 1 ed. London: Springer-Verlag Limited, 2009. 215 p.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v 281, p951–956, 1998.

OZGUR, U; YA. I. ALIVOV; C. LIU, A. TEKE; M. A. RESHCHIKOV; S. DOĞAN; V. AVRUTIN; S. J. CHAND H. MORKOÇ. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal Of Applied Physics* v.98, p041301-4, 2005.

POUL, L.; JOUINI, N.; FIÉVET, F. Layered hydroxide metal acetates (metal = zinc, cobalt, and nickel): Elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study, *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 3123-3132, 2001.

POUL, L.; AMMAR, S.; JOUINI, N.; FIÉVET, F. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 26, p.261-265, 2003.

QI JUNG; DAQIANG GAO; JINHONG LIU; WENGE YANG; QIWANG; JINYUAN ZHOU; YINGHU YANG; JIANLIN LIU. Magnetic Properties of Er-Doped ZnO Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Appl Phys A* (2010) 100: 79–82.

REIS, RICARDO DONIZETH. Efeito magnetocalórico anisotrópico em compostos a base de terras raras. Campinas, 2011.106p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas.

SALEH R.; MUKHTAR, M.; MUNISA, L. Co-precipitation synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide particles doped with Cu²⁺ ions. *Materials Sciences and Applications*, n°3, p543-551, 2012.

SAMBRANO, J. R.; MARANA, L.; ROBINSON, A. S. Propriedades Eletrônicas Estruturais e Constantes e Elásticas do ZnO. *Quim. Nova*, v. 33, n°. 4, p 810-815, 2010.

SILVA, FREDERICO COSTA. Síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas de ferritas mistas Co_{1-x}Mg_xFe₂O₄ (0≤x≤0,6). Goiânia-Go, 2011.111p Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás.

SILVA, RICARDO SOUSA. Síntese e estudo das propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de Pb_{1-x}Mn_xS crescidos em matrizes vítreas. Brasília-DF, 2008. 135p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. Bookman. 5. ed. Porto Alegre, 835p, 2006.

SOUZA, ANTÔNIO OLIVEIRA. Síntese e caracterização estrutural de semicondutores magnéticos diluídos do tipo (Zn,Mn)O. Maringá-PR, 2011. 103p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringa.

SUBRAMANIAN M;P. THAKUR; M. TANEMURA; T. HIHARA; V. GANESAN; T. SOGA;K. H. CHAE; R. JAYAVEL; AND T. JIMBO. Intrinsic Ferromagnetism and Magnetic Anisotropy in Gd-Doped ZnO Thin Films Synthesized by Pulsed Spray Pyrolysis Method. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 108, 053904 ,2010.

SUNARHADIJOSO, S.; CHANDRA, W.; RAFFIAH, E. Effect of heating treatment on synthetic ceric oxide as inorganic resin for immobilization of cadmium-(II). Center for development of radioisotopes and radiopharmaceuticals, Batan, Serpong.2 Faculty of Pharmacy, University of Pancasila, Jakarta 2012.

YANG, J.; DEIVARAJ, T. C.; HENG, P. AND JIM, Y. L. Acetate stabilization of metal nanoparticles and its role in the preparation of metal nanoparticles in ethylene glycol. *Langmuir*, v. 20, p. 4241-4245, 2004.

YANG, J; QIANG H.; JINGHAI, Y.; CHANGSHENG, L.; XUE, L. ET AL. Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *Journal Of Applied Physics* n°107, p 074302, 2010.

WILLARD M. A.; L. K. KURIHARA; E. E. CARPENTER; S. CALVIN AND V. G. HARRIS. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International Materials Reviews*, V.49, N° 3, 2004.

WOLF, S A.; AWSCHALOM, D D.;BUHRMAN, R A.; DAUGHTON, J M.; VON, M. S.; ROUKES, M.L.; CHTCHELKANOVA, A.Y.; TREGGER, D.M.Spintronics: A spin-based electronics vision for the future, *Science*, v. 294, p1488-1945, 2001.

ANEXO A

Cálculo das quantidades utilizadas

A concentração molar total de íons metálicos, advindos dos sais metálicos precursores foi de 0,3 mols. L⁻¹ (DUONG et.al. 2006). A partir deste valor, foram sintetizadas amostras de Zn_{1-x}Ce_xO com valores estequiométricos de 0,0 ≤ x ≤ 2,5%. Com o valor total de mols de íons metálicos e assumindo que o volume da solução é de 0,125 L, o cálculo das massas a serem pesadas para síntese da amostra de Zn_{1-x}Ce_xO com x=0,001 (portanto Zn_{0,999}Ce_{0,001}O) é demonstrado a seguir:

1° Para o Nitrato de Amônia e Cério ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) tem-se:

$$m_{((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)} = [Ce] \times (V) \times (m_{\text{molar}})$$

$$m_{((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)} = [0,3 \times 0,001] \times (0,125) \times (548,26)$$

$$m_{((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)} = [0,0003] \times (0,125) \times (548,26)$$

$$m_{((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)} = 0,0205 \text{ g} \longrightarrow \text{Quantidade a ser pesada de } ((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$$

2° Para o acetato de Zinco (C₂H₃O₂)₂ Zn (2H₂O):

$$m_{(C_2H_3O_2)_2 Zn (2H_2O)} = [Zn] \times V \times m_{\text{molar}}$$

$$m_{(C_2H_3O_2)_2 Zn (2H_2O)} = [0,3 \times 0,999] \times (0,125) \times (219,5)$$

$$m_{(C_2H_3O_2)_2 Zn (2H_2O)} = [0,2997] \times (0,125) \times (219,5)$$

$$m_{(C_2H_3O_2)_2 Zn (2H_2O)} = 8,2230 \text{ g} \longrightarrow \text{Quantidade a ser pesada de } (C_2H_3O_2)_2 Zn (2H_2O)$$

Em cada uma das equações acima, o termo entre colchetes significa a concentração molar da espécie, V o volume da solução e m_{molar} a massa molar do sal precursor da espécie.

A seção (1.4.1.3.2) apresentou a importância do uso do acetato de sódio ($\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$) em razão do anion proveniente deste sal para a síntese. A quantidade a ser utilizada em todas as reações é calculada pela taxa de acetato (t). A taxa de acetato utilizada em todas as sínteses deste trabalho foi de $t=3$ (DUONG et al. 2006). Para o cálculo da quantidade em massa de acetato de sódio a ser utilizada tem-se:

1° Cálculo do número total de mols de íons metálicos:

$$[M]=n_{\text{metais}} / V$$

$$n_{\text{metais}}=[M] \times V$$

$$n_{\text{metais}}= [0,3] \times 0,125$$

$$n_{\text{metais}}=0,0375 \text{ mol}$$

2°O Número de mols de Acetato de Sódio a partir da taxa de acetato:

$$t = (n_{\text{acetato}}/n_{\text{metais}})$$

$$(n_{\text{acetato}}/n_{\text{metais}}) = 3$$

$$n_{\text{acetato}}= n_{\text{metais}} \times 3$$

$$n_{\text{acetato}}= 0,0375 \times 3$$

$$n_{\text{acetato}}= 0,1125 \text{ mol}$$

3°A massa de Acetato de Sódio a partir do n° de mols encontrado:

$$m_{\text{acetato}}= n_{\text{acetato}} \times M_{\text{molar acetato}}$$

$$m_{\text{acetato}}=0,1125 \times 82,03$$

$$m_{\text{acetato}}=9,2284\text{g} \longrightarrow \text{Quantidade a ser pesada de } (\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2))$$

Utilizando a mesma seqüência de cálculos anteriormente apresentadas para a síntese do $Zn_{1-x}Ce_xO$ com $x=0,001$ (ou 0,1%) para as demais amostras ($0,0 \leq x \leq 2,5\%$) tem-se a seguinte tabela 2.1 com os valores das massas dos reagentes para todas as amostras:

Tabela A.1 - Massas dos reagentes usados para a síntese das amostras.

Porcentagem de dopante		Massa a ser pesada (g)		
x(%)	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	$(C_2H_3O_2)_2 Zn(2H_2O)$	$Na(C_2H_3O_2)$	
0,0 (Puro)	0	8,2313	9,2284	
0,1%	0,0205	8,2230	9,2284	
0,5%	0,1028	8,1900	9,2284	
2,0%	0,4112	8,0667	9,2284	
2,5%	0,5139	8,0255	9,2284	

As reações de hidrólise e condensação são fortemente influenciadas pela quantidade de água presente na síntese como mencionado na seção (1.4.1.3.1) Esta quantidade pode ser encontrada a partir da razão de hidrólise (h). Para este trabalho fora utilizada uma razão de hidrólise $h=9$ (DUONG et.al. 2006). Assim a quantidade de água a ser adicionada pode ser encontrada através da seguinte sequencia de cálculos:

1° Cálculo do número total de mols de íons metálicos:

$$[M] = n_{\text{metais}} / V$$

$$n_{\text{metais}} = [M] \times V$$

$$n_{\text{metais}} = [0,3] \times 0,125$$

$$n_{\text{metais}} = 0,0375 \text{ mol}$$

2° Cálculo do número de mols de água:

$$h = (n_{\text{água}} / n_{\text{metais}}) = 9$$

$$n_{\text{água}} = 9 \times 0,0375$$

$$n_{\text{água}} = 0,3375 \text{ mol}$$

3° Cálculo da massa de água:

$$m_{\text{água}} = n_{\text{água}} \cdot m_{\text{molar água}}$$

$$m_{\text{água}} = 0,3375 \times 18$$

$$m_{\text{água}} = 6,075\text{g}$$

4° Cálculo do volume de água:

$$d = m_{\text{água}} / V_{\text{água}}$$

$$V_{\text{água}} = m_{\text{água}} / d_{\text{água}}$$

$$V_{\text{água}} = 6,075 / 1,00$$

$$V_{\text{água}} = 6,075 \text{ mL} \longrightarrow \text{Volume de água a ser medida}$$

Assim em todas as sínteses deste trabalho foram adicionados 6,075 mL de água destilada

ANEXO B

Cálculos Utilizados Para Conversão da Unidade de Magnetização em emu/g para $\mu\text{B}/\text{átomo}$ de Ce para a amostra de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$ com $x= 0,22\%$ de Cério.

1° Convertendo emu/g para emu/ átomo de Ce

a) Calculando a massa molar do composto $\text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O}$:

$$\text{Zn}=65,4 \text{ g/mol} \times 0,9978\text{mol} =65.256\text{g}$$

$$\text{Ce}=140,12\text{g/mol} \times 0,0022\text{mol} =0,308\text{g}$$

$$\text{O}=15,999\text{g/mol} \times 1 \text{ mol} =15,999\text{g}$$

$$\text{Massa Molar } \text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O} = 83,563\text{g}$$

b) Calculando o número de mols (n) da amostra no porta-amostra do VSM:

$$\text{Massa de } \text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O} \text{ no porta amostra}= 0,106\text{g ou } 106\text{mg}$$

$$1 \text{ mol } \text{Zn}_{0,9978}\text{Ce}_{0,0022}\text{O} \longrightarrow 83,563\text{g}$$

$$1,268 \times 10^{-3}\text{mol} \longleftarrow 0,106\text{g}$$

c) Convertendo o número de mols (n) em número de átomos utilizando a equação:

$$N=n \times N_a$$

Onde N é o número de átomos na amostra, n é o número de mols e N_a é o número de avogrado ($6,022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$) (ATKINS; JONES 2007).

$$N=1,268 \times 10^{-3}\text{mol} \times 6,022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$$

$$N=7,63 \times 10^{20} \text{ átomos de Cério}$$

Assim, para uma amostra de 0,106g de $Zn_{0,9978}Ce_{0,0022}O$ tem-se $7,63 \times 10^{20}$ átomos de Cério. A unidade inicial em emu/g é convertida em emu/átomo de cério, ou seja:

$$\frac{emu}{0,106g} = \frac{emu}{7,63 \times 10^{20} \text{ átomos de Cério}}$$

4° A coluna com os valores de magnetização em emu, obtida no VSM, é dividida pelo produto entre o número de átomos de dopante presentes na amostra e o valor equivalente de um magneton de Bohr (μB) em unidades de erg/Oe. Assim as igualdades seguintes apresentam os valores para conversão, utilizados nos cálculos. Estes valores de conversão foram obtidos no livro de Cullity;Graham (2009).

Valores para conversão:

$$1 \text{ emu} = 1 \text{ erg Oe}^{-1}$$

$$1 \mu B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg Oe}^{-1}$$

Conversão:

$$\frac{(1 \text{ emu})}{(7,63 \times 10^{20} \text{ átomos de Cério})} \times \frac{\left(\frac{1 \text{ erg}}{\text{Oe}}\right)}{(1 \text{ emu})} \times \frac{(\mu B)}{(9,27 \times 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{Oe}})}$$

Cancelando as unidades tem-se:

$$\frac{\mu B}{(7,63 \times 10^{20} \text{ átomos de Cério}) \times (9,27 \times 10^{-21})}$$