



Universidade Federal de Goiás  
**Instituto de Física**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HERMÍNIA VERIDIANA DOS SANTOS PESSONI E SILVA

**Cerâmicas multifuncionais de óxido de zinco  
dopadas com cobalto: propriedades ópticas,  
dielétricas e magnéticas**

Goiânia  
2019

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS  
DE TESES E  
DISSERTAÇÕES 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), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, 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:**

Nome completo do autor: Herminia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva

Título do trabalho: Cerâmicas Multifuncionais de Óxido de Zinco Dopadas com Cobalto: Propriedades Ópticas, Dielétricas e Magnéticas

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM      NÃO<sup>1</sup>

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

Herminia V.S. Pessoni e Silva  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

Adolfo  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 17 / 10 / 2019

<sup>1</sup> 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.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS 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), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, 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

Nome completo do autor: Hermínia Veridiana dos Santos Personi e Silva

Título do trabalho: Cerâmicas multifuncionais de óxido de zinco dopadas com cobalto: propriedades ópticas, dielétricas e magnéticas

### 3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

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



Assinatura do (a) autor (a) <sup>2</sup>

Data: 29/ 11 /2022

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

HERMÍNIA VERIDIANA DOS SANTOS PESSONI E SILVA

**Cerâmicas multifuncionais de óxido de zinco  
dopadas com cobalto: propriedades ópticas,  
dielétricas e magnéticas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do  
Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás,  
como requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Física.

**Área de pesquisa:** Física de Materiais

**Orientador:** Prof. Dr. Adolfo Franco Jr.

Goiânia  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e  
Cerâmicas Multifuncionais de Óxido de Zinco Dopadas com Cobalto:  
Propriedades Ópticas, Dielétricas e Magnéticas [manuscrito] / Hermínia  
Veridiana dos Santos Pessoni e Silva. - 2019.  
CLII, 152 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de  
Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2019.  
Bibliografia. Anexos.  
Inclui siglas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de  
tabelas.

1. DMS. 2. Óxido de Zinco. 3. Reação no Estado Sólido. 4.  
Permissividade Dielétrica Colossal. I. Franco Júnior, Adolfo, orient. II.  
Título.

CDU 53



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

### INSTITUTO DE FÍSICA

### **ATA DE DEFESA DE TESE**

Ata Nº 51 da sessão de Defesa de Tese de Hermínia Veridiana dos Santos Personi e Silva que confere o título de Doutora em Física, na área de concentração em Física.

Aos 23 dias do mês de outubro de 2019, a partir das 09h00min, no Miniauditório do Instituto de Física da UFG, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “Cerâmicas multifuncionais de óxido de zinco dopadas com cobalto: propriedades ópticas, dielétricas e magnéticas”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Adolfo Franco Júnior (IF/UFG) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Fernando Luis de Araujo Machado (DF/UFPE), membro titular externo; Professor Doutor Sebastião William da Silva (IF/UnB), membro titular externo; Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG), membro titular interno; Professora Doutora Andreia Luisa da Rosa (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido a candidata aprovada pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Adolfo Franco Júnior, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 23 dias do mês de outubro de 2019.

#### TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Luis de Araujo Machado, Usuário Externo**, em 23/10/2019, às 13:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sebastiao William da**

**Silva, Usuário Externo**, em 23/10/2019, às 13:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa**

**Bufaçal, Professor do Magistério Superior**, em 23/10/2019, às 13:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Andréia Luisa Da Rosa**,

**Professor do Magistério Superior**, em 23/10/2019, às 13:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Adolfo Franco Junior**,

**Professor do Magistério Superior**, em 23/10/2019, às 13:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

<https://sei.ufg.br>

[/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&](#)

[id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](#), informando o código verificador **0957746**

e o código CRC **E74BE34E**.

---

**Referência:** Processo nº 23070.036790/2019-51

SEI nº 0957746

Dedico este trabalho à minha pequena Olga e à tudo que tem me ensinado neste primeiro ano de vida .

---

# AGRADECIMENTOS

---

Agradeço à minha mãe pelos esforços empreendidos na minha educação e formação e das minhas irmãs.

Agradeço ao meu esposo Marcos Antônio pela compreensão e companheirismo e também por todo o aprendizado que vivenciamos ao longo destes anos. Agradeço por compartilhar comigo os cuidados e alegrias com nossa Olga.

Agradeço às minhas irmãs Bárbara, Natália e Maria Júlia pelo companheirismo e auxílio constantes na minha vida e agora também na da Olga.

Agradeço a Associação Espírita Casa da Esperança e a todos os amigos e companheiros de ideal que partilham comigo momentos únicos de reflexão, aprendizado e alegria e que com certeza me auxiliam a me tornar uma pessoa melhor.

Agradeço a todos os meus amigos de grupo que compartilharam comigo os bons e os maus momentos da pós-graduação, em especial Thiago, Rosane, Raphael, Rodrigo e Stephany.

Agradeço ao meu professor orientador Adolfo Franco Júnior por todo conhecimento compartilhado e por todas as oportunidades que me foram dispensadas.

Agradeço ao Prof. Dr. Sebastião Willian da Silva e grupo de pesquisa pela realização das medidas de Espectroscopia Raman.

Agradeço à Escola de Engenharia de Lorena em nome do Prof. Dr. Antônio Jefferson da Silva Machado pela realização das medidas de magnetometria à baixas temperaturas.

Agradeço ao Professor Dr. Márcio Solino Pessoa pela realização das medidas de EPR.

Por fim, agradeço a todos meus amigos e familiares que me alegraram e apoiaram ao longo de todo o percurso de formação.

Muito obrigada!

*“Nos domínios da fé raciocinada e da intuição, no entanto, os espíritos despreconceituosos sempre encontrarão, e prosseguirão encontrando, pistas para sua própria elucidação e edificação.”*

– **Áureo** - "Universo e Vida"

---

# RESUMO

---

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas de óxido de zinco (ZnO) dopadas com cobalto (Co) ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ) nas concentrações molares de  $0,00 \leq x \leq 0,05$  com intuito de obter materiais multifuncionais. Foi utilizada a Reação no Estado Sólido com etapa de prensagem lenta e temperatura de sinterização máxima de  $T = 1150^\circ\text{C}$ . As caracterizações estruturais realizadas via medida de Densidade Aparente ( $\rho_{ap}$ ), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicaram formação da fase cristalina hexagonal wurti-zita (grupo espacial  $P6_3mc$  ( $C_{6v}$ )) típica do ZnO em todas as amostras, sem formação de fases espúrias e com boa coerência estequiométrica medida. Os resultados também indicaram boa densificação dos corpos cerâmicos ( $\rho_{rel} = 91 - 97\%$ ). As caracterizações ópticas realizadas via Infravermelho (FTIR), UV-Vis e Raman permitiram a observação dos modos vibracionais característicos do ZnO e a confirmação da introdução total dos íons Co nos sítios tetraédricos da estrutura, além de possibilitar o estudo da evolução da quantidade de defeitos pontuais e da redução sistemática do *bandgap* óptico  $E_g$  devido à dopagem. As caracterizações elétricas realizadas por Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (EPD) e Impedância revelaram comportamento de Permissividade Dielétrica Colossal (PDC) em todas as amostras ( $\epsilon' \sim 10^5$ ), sendo que a dopagem intensifica o efeito. O comportamento dielétrico geral das cerâmicas é condizente com o modelo de relaxação dielétrica de Maxwell-Wagner (MW), que também foi usado para explicar o fenômeno de PDC. As caracterizações magnéticas realizadas via medidas de Histereses Magnéticas, Zero Field/ Field Cooling (ZFC/FC) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) indicaram comportamento diamagnético (DM) na amostra pura e paramagnético (PM) predominante nas amostras dopadas, ocorrendo também ordenamento antiferromagnético (AFM) nas dopadas devido à aproximação dos íons Co na estrutura. Foi identificado acoplamento *spin*-órbita fraco do íon Co na presença do campo cristalino do ZnO. A não ocorrência de ferromagnetismo (FM) foi abordada em termos da localização dos defeitos.

**Palavras-Chave:** DMS, óxido de zinco, Reação no Estado Sólido, Permissividade Dielétrica Colossal.

---

# ABSTRACT

---

In this work, cobalt-doped zinc oxide (ZnO) ceramics ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ) were produced with  $0.00 \leq x \leq 0.05$  molar concentrations to obtain multifunctional materials. The Solid State Reaction with slow pressing step and maximum sintering temperature of  $T = 1150^\circ\text{C}$  was used. Structural characterization by Apparent Density ( $\rho_{ap}$ ), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated formation of typical ZnO hexagonal wurtzite phase for all samples, without formation of spurious phases and good stoichiometric measured coherence. The results also indicated good densification for the ceramics ( $\rho_{rel} = 91 - 97\%$ ). The optical characterizations performed by Infrared (FTIR), UV-Vis and Raman allowed the observation of the characteristic vibrational modes of ZnO and the confirmation of the total introduction of cobalt ions (Co) in the tetrahedral sites in the lattice, it also allows the study of evolution in point defects' amount and systematic reduction of optical bandgap  $E_g$  due to doping. Electrical characterizations performed by Dielectric Permittivity Spectroscopy (DPS) and Impedance revealed Colossal Dielectric Permittivity (CP) behavior in all samples ( $\epsilon' \sim 10^5$ ) and, doping intensifies the effect. The overall dielectric behavior of ceramics is consistent with the Maxwell-Wagner (MW) dielectric relaxation model, which was also used to explain the CP phenomenon. Magnetic characterizations performed using Magnetic Hysteresis, Zero Field / Field Cooling (ZFC / FC) and Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) measurements indicated diamagnetic behavior (DM) in the pure sample and predominant paramagnetic behavior (PM) in the doped samples, as well antiferromagnetic ordering (AFM) in doped samples due to the approximation of Co ions in the lattice. Weak spin-orbit coupling has been identified for Co in the presence of the ZnO crystalline field. Non-occurrence of ferromagnetism (FM) was discussed in terms of the defects' placement in ZnO samples.

**Key words:** DMS, zinc oxide, Solid State Reaction, Colossal Dielectric Permittivity.

---

# LISTA DE FIGURAS

---

1.1	Gráfico resumo quantidade de publicações por ano com temática Zinc Oxide/ ZnO de acordo com <i>Web of Science</i> (até 2018). . . . .	20
1.2	Valores previstos de $T_C$ para vários semicondutores do tipo $p$ (5% de Mn, com concentração de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Figura extraída do artigo de Dietl [9]. . . . .	20
2.1	Representação das estruturas cristalinas do ZnO. Figura retirada de [1]. . . . .	24
2.2	a) Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtizita característica do ZnO à pressão e temperatura ambientes. Figura adaptada de [54]. b) Componentes cristalográficos do ZnO wurtizita. Figura (b) retirada de [1]. . . . .	25
2.3	Cálculo da estrutura de bandas do ZnO usando o funcional híbrido de troca e correlação HSE com <i>bandgap</i> direto de valor 3,37 eV. Figura adaptada de [58].	26
2.4	Figura esquemática da modificação na estrutura de bandas do ZnO devido a existência dos defeitos nativos doadores $Zn_i$ , $V_O$ e receptores/ aceitadores $V_{Zn}$ e $O_i$ todos neutros. . . . .	27
2.5	Distribuição eletrônica do orbital $3d^7$ do átomo Co segundo as regras de Hund. Números quânticos magnéticos orbital $m_l$ e de spin $m_s$ indexados. . . . .	28
2.6	Valores de S, L e J para os metais de transição do grupo $3d$ segundo as regras de Hund. . . . .	29
2.7	Momentos magnéticos para os metais de transição do grupo $3d$ . Tabela retirada de [66]. . . . .	30
2.8	Desenho representativo do formato dos orbitais $d$ . Figura retirada de [68]. . . . .	30
2.9	Desenho esquemático da efeito do campo cristalino $T_d$ na quebra da degenerescência energética dos orbitais $d$ . . . . .	31
2.10	(a) Previsão dos estados de <i>spin</i> do semicondutor ZnO quando dopado com diferentes metais de transição. (b) Previsão dos estados de <i>spin</i> do DMS em função da concentração de portadores e de Co dopante. Figuras retiradas da referência [71]. . . . .	33
2.11	Relação de trabalhos publicados anualmente com temáticas de propriedades dielétricas e magnéticas. Fonte <i>Web of Science</i> . . . . .	35

3.1	Processo de formação do "pescoço" de sinterização entre os grãos, também chamado de coalescência dos grãos [94]. . . . .	39
3.2	Mecanismos de difusão ou transporte de matéria durante a sinterização de fase sólida. Figura retirada de [94]. . . . .	40
3.3	Processo de difusão para obter o novo composto AB à partir dos compostos originais A e B. Figura retirada da referência [95]. . . . .	41
3.4	Desordem cristalina promovida por defeitos de (a) Frenkel e (b) Schottky. Figura retirada da referência [95]. . . . .	42
3.5	Redução da área superficial das partículas e mudança no formato dos poros com o processo de coalescência. Figura retirada da referência [95]. . . . .	43
3.6	Imagem figurativa do processo de prensagem uniaxial. . . . .	45
3.7	Imagem figurativa do processo de prensagem isostática. . . . .	45
3.8	Etapas do tratamento térmico utilizado para sinterização das amostras. . . . .	46
3.9	Resumo esquemático das etapas de preparação e obtenção das amostras no formato de pastilhas cerâmicas. . . . .	46
3.10	Resumo esquemático das etapas de preparação e obtenção das amostras no formato de pastilhas cerâmicas de ZnO:Co. Processos de difusão e densificação. . . . .	47
3.11	Arranjo experimental utilizado para a síntese de Hidrólise Forçada do CoO. . . . .	49
3.12	Resumo esquemático das etapas de preparação e obtenção do pó precursor CoO via reação de Hidrólise Forçada. . . . .	49
3.13	Resumo esquemático do processo de preparação/ polimento das pastilhas cerâmicas para medidas de propriedades elétricas. . . . .	55
4.1	Visão geral das amostras de ZnO:Co no formato de pastilhas cerâmicas. . . . .	58
4.2	Esquerda - área selecionada para a medida de EDS da amostra $x = 0,00$ . Direita - Espectro resultante da medida de EDS. . . . .	60
4.3	Esquerda - área selecionada para a medida de EDS da amostra $x = 0,02$ . Direita - Espectro resultante da medida de EDS. . . . .	61
4.4	(a) Difractogramas de todas as amostras de ZnO:Co com cartas cristalográficas de ZnO (#075–0576), CoO (#071–1178) e Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (#073–1701) indexadas. (b) Difractograma das amostras $x = 0,00$ e $0,05$ em escala logarítmica. . . . .	62
4.5	Resultados do Refinamento Rietveld realizado sobre os difratogramas das amostras ZnO:Co. Dados experimentais: bolas abertas, perfis calculados: linhas vermelhas e diferença entre resultados: linhas azuis. . . . .	63
4.6	Gráfico de acompanhamento do ajuste via Refinamento Rietveld para a amostra $x = 0,00$ . Relação de coerência entre as curvas das funções perfil Gaussiana e Lorentziana e as experimentais. . . . .	64
4.7	a) Parâmetros de rede $a$ e $c$ e b) Volume da célula unitária e razão $c/a$ em função da concentração $x$ de Co. Dados obtidos do Refinamento Rietveld. . . . .	64

4.8	Estruturas reconstruídas no programa Vesta com base nos arquivos de saída do programa GSASII para as amostras $x = 0,00$ e $0,02$ . . . . .	66
4.9	Microscopias Eletrônicas de Varredura de fraturas das amostras de ZnO:Co . . .	67
4.10	Espectros de FTIR para todas as amostras ZnO:Co. . . . .	70
4.11	Modos vibracionais/ fônons do ZnO wurtzita. Figura retirada do livro [63]. . . .	71
4.12	Espectros FTIR das amostras de ZnO:Co na região de $720-400\text{ cm}^{-1}$ . Deslocamento das bandas vibracionais em destaque. . . . .	72
4.13	Primeiras derivadas dos Espectros de FTIR para as amostras $x = 0,00$ e $0,05$ . Gráficos das segundas derivadas em <i>in.set</i> . . . . .	73
4.14	Espectros de Espalhamento Raman de todas as amostras em estudo. Os picos marcados em cinza apresentam deslocamento para maiores valores de número de onda. . . . .	75
4.15	Ajustes teóricos dos picos referentes aos modos $E_2^{\text{low}}$ e $E_2^{\text{high}}$ com a Função de Breit-Wigner-Fano (BWF) (Equação 4.5). . . . .	76
4.16	Espectros de Reflectância Difusa de todas as amostras em estudo. Espectros das amostras CoO e $\text{Co}_3\text{O}_4$ adicionados a título de comparação. . . . .	78
4.17	Estados eletrônicos e transições eletrônicas na região do visível do ion $\text{Co}^{2+}$ coordenado tetraedricamente por $\text{O}^{2-}$ com pequena distorção trigonal. . . . .	79
4.18	Curvas de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ versus $h\nu$ de todas as amostras ZnO:Co com identificação dos valores de $E_g$ . . . . .	81
4.19	Curvas de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ versus $h\nu$ das amostras ZnO pó comercial e ZnO cerâmica. . . . .	82
4.20	Resumo esquemático da modificação do bandgap do ZnO com a ocorrência de doadores rasos do tipo $\text{Zn}_i$ e $\text{Co}^{2+}$ dopante, doadores profundos do tipo $\text{V}_\text{O}$ e interações do tipo $s - d$ e $p - d$ . . . . .	82
5.1	Processos de polarização. Imagem retirada da referência [124]. . . . .	85
5.2	Modificação nas propriedades de um capacitor de placas paralelas sob a ação de um material dieletro. Imagem adaptada da referência [124]. . . . .	86
5.3	Diagrama fasorial para a corrente elétrica em um capacitor. Imagem retirada da referência [124]. . . . .	87
5.4	Permissividade real e imaginária em uma faixa ampla de frequências aplicadas. Figura adaptada de [125]. . . . .	89
5.5	(a) Representação esquemáticas das permissividades real, imaginária, $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ , e (b) da curva de $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ de acordo com o modelo de Debye. Imagens retiradas da referência [128]. . . . .	90
5.6	Representação esquemática comparativa da (a) permissividade real, (b) imaginária e da curva de $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ de acordo com os modelos de Debye e Cole-Cole. Imagens retiradas da referência [128]. . . . .	91

5.7	Representação esquemática (a) permissividade real, (b) imaginária e da curva de $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ de acordo com o modelo de Cole-Davidson. Imagens retiradas da referência [128]. . . . .	92
5.8	Representação esquemática da curva de $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ de acordo com o modelo de Havriliak-Negami, com $\phi_L = \eta\beta$ . Imagem retiradas da referência [128]. . . . .	93
5.9	Desenho esquemático do sistema físico proposto por Wagner (1942) para descrever fenômenos elétricos em barreiras. . . . .	94
5.10	Dois circuitos do tipo RC com seus respectivos gráficos Nyquist representativos. . . . .	96
5.11	a) Permissividade Dielétrica Relativa parte real ( $\varepsilon'$ ), b) parte imaginária ( $\varepsilon''$ ) e c) perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) em função da frequência aplicada. d) $\varepsilon'$ na frequência de 1 kHz para todas as amostras. . . . .	97
5.12	Ajustes das curvas de $\varepsilon'$ das amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$ com os modelos teóricos de relaxação dielétrica de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson. . . . .	98
5.13	Ajustes das curvas de $\varepsilon''$ de todas as amostras com o modelo de MW (Equação 5.21). . . . .	100
5.14	Condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) em função da frequência aplicada para todas as amostras ZnO:Co. As linhas em vermelho são os ajustes teóricos com a lei de potência de Jonscher. . . . .	102
5.15	Espectros de Impedância parte real $Z'$ e imaginária $Z''$ para todas as amostras em estudo. . . . .	103
5.16	Gráfico de $Z''$ e $M''$ das amostras $x = 0,00$ e $0,05$ para comparação da posição central dos picos. Gráfico de $M''$ de todas as amostras em <i>inset</i> . . . . .	104
5.17	Gráficos Nyquist para as amostras em estudo. . . . .	105
5.18	Circuito elétrico associados ao modelo de Debye. Figura adaptada de [127]. . . . .	105
5.19	Circuito elétrico proposto para descrever as curvas de impedância do ZnO:Co. . . . .	106
5.20	Ajuste teórico sobre os resultados de $-Z'' \times Z'$ , $ Z $ e Theta das amostras representativas a) $x = 0,00$ e b) $0,05$ com a Equação 5.32. c) Curvas de Nyquist com ajuste para todas as amostras . . . . .	107
6.1	Tipos de magnetismo segundo o comportamento magnético. Adaptado da referência [143]. . . . .	113
6.2	Projeção do momento $\vec{\mu}_J$ na direção do campo $H\hat{z}$ . . . . .	113
6.3	Gráfico de $M \times H/T$ para amostras esféricas de alume de cromo e potássio (I), alume de amônio e ferro (II) e sulfato de gadolínio octahidratado. Figura adaptada de [144]. . . . .	115
6.4	Curva de Bethe-Slater que descreve a variação da constante de troca $J$ com o valor de $r_{ab}/r_d$ , onde $r_{ab}$ é a separação interatômica e $r_d$ e o raio médio do orbital $d$ com preenchimento parcial. Figura retirada da referência [145]. . . . .	118

6.5	Desenho representativo da dependência do ângulo de ligação e da ocupação dos orbitais para a interação de supertroca entre elétrons $d$ intermediada pelo orbital $p$ . Figura adaptada de [147]. . . . .	119
6.6	Esquema de interação de dupla troca entre os íons $Mn^{3+}$ e $Mn^{4+}$ . Figura adaptada da referência [69]. . . . .	120
6.7	Esquema da interação RKKY. Interação entre os $\mu_S(d, f)$ dos íons magnéticos mediada pelos $\mu_S(s)$ dos portadores de carga com polarização não uniforme. Adaptado de [10]. . . . .	120
6.8	Representação do modelo de BMP. Formação e sobreposição de três polarons. Adaptado de [148]. . . . .	121
6.9	Gráficos de $M \times H$ nas temperaturas (a) $T = 5$ , (b) 10, (c) 50, (d) 150 e (e) 300 K para todas as amostras ZnO:Co. . . . .	123
6.10	Gráficos de $M \times H$ das amostras dopadas, (a) $M$ em unidade de emu/g à $T = 5$ K, (b) $M$ em unidade de emu/g à $T = 300$ K, (c) $M$ em unidade de $\mu_B$ à $T = 5$ K e (d) $M$ em unidade de $\mu_B$ à $T = 300$ K para comparação. . . . .	124
6.11	Ajuste teórico com a Função de Brillouin (FB) modificada (Equação 6.21) sobre as curvas de $M \times H$ em $T = 5$ K de todas as amostras dopadas. Tabela com os resultados dos ajustes no canto inferior direito. . . . .	126
6.12	Resultados das medidas de ZFC/FC de todas as amostras. Os dados foram apresentados em $\chi \times T$ . . . . .	127
6.13	Ajuste das curvas de FC ( $\chi \times T$ e $1/(\chi - \chi_0) \times T$ ) com a Lei de Curie-Weiss. . . . .	129
6.14	Espectros de EPR (derivada da absorção) de todas as amostras obtidos a $T = 100$ K. . . . .	131
6.15	Valores de $g_{\perp\text{eff}}$ e $g_{\parallel}$ para a amostra $x = 0,005$ . Variação linear com a temperatura. . . . .	135
6.16	Resumo esquemático dos comportamentos magnéticos encontrados nas amostras de ZnO:Co. . . . .	135
6.17	Desenho esquemático da localização de defeitos pontuais de nanopartículas à materiais <i>bulk</i> . . . . .	136

---

## LISTA DE TABELAS

---

2.1	Propriedades físicas do ZnO wurtizita <i>bulk</i> reportadas na literatura [55, 57, 1].	26
2.2	Breve revisão de resultados experimentais de propriedades magnéticas do ZnO:Co encontrados na literatura. . . . .	34
2.3	Breve revisão dos resultados experimentais de propriedades dielétricas do ZnO puro e dopado encontrados na literatura. . . . .	37
3.1	Mecanismos de difusão que ocorrem em sinterização de fase sólida. Adaptado de [94]. . . . .	41
4.1	Densidades aparentes $\rho_{ap}$ e densidades relativas $\rho_{rel}$ para todas as amostras de ZnO:Co . . . . .	59
4.2	Concentrações de Zn e Co calculados e obtidos via EDS para as amostras ZnO:Co. Os números entre parênteses correspondem aos desvios experimentais nos valores medidos. . . . .	61
4.3	Parâmetros estruturais resultantes do Refinamento Rietveld dos difratogramas do conjunto ZnO:Co. Os números entre parênteses correspondem aos desvios nos valores calculados. . . . .	65
4.4	Tamanhos médios dos grãos das amostras cerâmicas de ZnO:Co estimados pelo tratamento das imagens de MEV com a técnica de interceptação linear [108]. . . . .	68
4.5	Valores das posições centrais das bandas referentes aos modos vibracionais $A_1/E_1(\text{LO})$ e $A_1/E_1(\text{TO})$ obtidos pelas derivadas das curvas de T.R. de todas as amostras. . . . .	73
4.6	Parâmetros obtidos do ajuste dos picos $E_2^{\text{low}}$ e $E_2^{\text{high}}$ com a Função de Breit-Wigner (BW) (Equação 4.5). . . . .	77
5.1	Parâmetros $\sigma_{dc}$ e $\tau_0$ resultantes do ajuste teórico dos espectros de $\epsilon''$ com o modelo de relaxação dielétrica MW. . . . .	99
5.2	Parâmetros $\sigma_{dc}$ , $A$ e $n$ resultantes do ajuste das curvas de condutividade $\sigma_{ac}$ com a Equação 5.30. . . . .	102
5.3	Parâmetros $R_g$ , $R_{gb}$ , $T$ e $p$ obtidos do ajuste dos resultados de impedância com a Equação 5.32. . . . .	108

6.1	Classificação dos comportamentos magnéticos dos materiais de acordo com os valores de $\chi$ e a sua variação com $T$ .	112
6.2	Parâmetros $\chi_0$ , $\theta$ e $C$ resultantes do ajuste teórico das curvas de $FC$ ( $\chi \times T$ e $1/\chi \times T$ ) com a Lei de Curie-Weiss modificada.	129
6.3	Valores de $\mu_{\text{eff}}$ e $J/k_B$ calculados com os dados do ajuste de $\chi \times T$ com a Lei de Curie-Weiss.	130
6.4	Valores de $g_{\perp\text{eff}}$ , $(g_{\perp})$ e $g_{\parallel}$ obtidos do tratamento de dados dos espectros de EPR.	134

---

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

---

ZnO - Óxido de zinco (*Zn*)

ZnO:Co - Óxido de zinco dopado com cobalto (Co)

DMS - Semicondutor Magnético Diluído (*Diluted Magnetic Semiconductor*)

$\rho_{ap}$  - densidade aparente

$\rho_{rel}$  - densidade relativa RTFM - Ferromagnetismo a temperatura ambiente (*Room temperature ferromagnetism*)

VSM - Magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*)

DRX - Difração de Raios-X

EDS - Espectroscopia de dispersão de energia (*Energy dispersion spectroscopy*)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR - Infravermelho com Transformada de Furier

T.R. - Transmitância Relativa

$E_g$  - *bandgap* óptico

PPMS - Sistema de medidas de propriedades físicas (*Physical property measurement system*)

ZFC/FC - Zero field cooling/ Field cooling

$\mu_B$  - Magneton de Bohr

$\mu_S$  - Momento magnético de *spin*

$\mu_L$  - Momento magnético orbital

$\mu_J$  - Momento magnético total - acoplamento *spin*-órbita

$\mu_{eff}$  - momento magnético efetivo

$g$  - Fator de Landé

$g_S$  - Fator de Landé caso *spin* puro (*spin-only*)

$g_J$  - Fator de Landé caso acoplamento *spin*-órbita

BMP - *Bound magnetic polaron*

$\omega$  - Frequência angular

$E$  - Campo Elétrico

$D$  - Vetor de deslocamento Elétrico

$P$  - Polarização elétrica

$\mu_e$  - momento de dipolo elétrico

$\chi_e$  - susceptibilidade elétrica  
PD - Permissividade dielétrica  
PDC - Permissividade dielétrica colossal  
 $C_0$  - Capacitância do vácuo  
 $\epsilon_0$  - Permissividade dielétrica do vácuo  
 $\epsilon^*$  - Permissividade dielétrica complexa  
 $\epsilon'$  - Permissividade dielétrica real  
 $\epsilon''$  - Permissividade dielétrica imaginária  
 $Z^*$  - Impedância complexa  
 $Z'$  - Impedância real  
 $Z''$  - Impedância imaginária  
 $\sigma_{ac}$  - Condutividade elétrica AC  
 $\sigma_{dc}$  - Condutividade elétrica DC  
 $R_g$  - Resistência devido aos grãos  
 $R_{gb}$  - Resistência devido aos contornos de grãos  
MW - Modelo de Maxwell-Wagner  
PM - Paramagnetismo  
FM - Ferromagnetismo  
AFM - Antiferromagnetismo  
DM - Diamagnetismo

---

# SUMÁRIO

---

<b>Capítulo 1: Introdução</b>	<b>19</b>
<b>Capítulo 2: Revisão Bibliográfica - ZnO e ZnO:Co</b>	<b>24</b>
2.1 Propriedades do óxido de zinco - ZnO	24
2.2 Metal de transição Co	28
2.2.1 Efeito do campo cristalino tetraédrico $T_d$	30
2.3 Dopagem ZnO:Co	32
2.4 ZnO propriedades dielétricas	35
<b>Capítulo 3: Materiais e Métodos</b>	<b>38</b>
3.1 Preparação das amostras cerâmicas	38
3.1.1 Reação no Estado Sólido/ Sinterização	38
3.1.2 Reação no Estado Sólido - ZnO:Co	44
3.1.3 Hidrólise Forçada - CoO	47
3.2 Técnicas Experimentais	50
3.2.1 Medida de Densidade Aparente	50
3.2.2 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)	50
3.2.3 Difração de Raios-X (DRX)	51
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
3.2.6 Espectroscopia Raman	53
3.2.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	54
3.2.8 Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (PD) e Espectroscopia de Impedância	54
3.2.9 Magnetometria à baixas temperaturas (PPMS)	55
3.2.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	56
<b>Capítulo 4: Caracterizações Estruturais e Ópticas</b>	<b>58</b>
4.1 Cerâmicas de ZnO:Co	58
4.2 Caracterização Física: Densidade Aparente	59
4.3 Caracterização Química: EDS	60

4.4	Caracterização Estrutural: DRX . . . . .	62
4.4.1	Refinamento Rietveld . . . . .	63
4.5	Caracterização Morfológica: MEV . . . . .	66
4.6	Caracterização Óptica: Espectroscopia FTIR . . . . .	70
4.7	Caracterização Óptica: Espectroscopia Raman . . . . .	74
4.8	Caracterização Óptica: Espectroscopia UV-Vis . . . . .	78
<b>Capítulo 5: Propriedades Elétricas . . . . .</b>		<b>84</b>
5.1	Propriedades Elétricas - Fundamentação Teórica . . . . .	84
5.1.1	Modelos de relaxação dielétrica . . . . .	88
5.1.2	Impedância Elétrica . . . . .	94
5.2	Propriedades Elétricas - Resultados . . . . .	96
5.2.1	Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (PD) . . . . .	96
5.2.2	Espectroscopia de Impedância . . . . .	103
5.3	Propriedades Elétricas - Conclusões . . . . .	108
<b>Capítulo 6: Propriedades Magnéticas . . . . .</b>		<b>110</b>
6.1	Propriedades Magnéticas - Fundamentação Teórica . . . . .	110
6.1.1	Paramagnetismo - desenvolvimento matemático . . . . .	113
6.1.2	Modelos de interação magnética . . . . .	117
6.2	Propriedades Magnéticas - Resultados . . . . .	122
6.2.1	Histereses Magnéticas . . . . .	122
6.2.2	Zero Field Cooling/ Field Cooling (ZFC/FC) . . . . .	126
6.2.3	Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR . . . . .	131
6.3	Conclusões - Propriedades Magnéticas . . . . .	134
<b>Capítulo 7: Conclusões . . . . .</b>		<b>138</b>
7.1	Perspectivas para trabalhos futuros . . . . .	139

---

# INTRODUÇÃO

---

Nas últimas décadas o semicondutor óxido de Zinco (ZnO) vem sendo amplamente utilizado em diversos setores da indústria e aplicações tecnológicas em decorrência de suas características físicas únicas tais como, *bandgap* óptico largo  $\sim 3,37$  eV e alta energia de ligação de éxciton 60 meV [1]. Essas propriedades tornam o ZnO um excelente material para a produção de dispositivos optoeletrônicos trabalhando na região do Ultravioleta (UV).

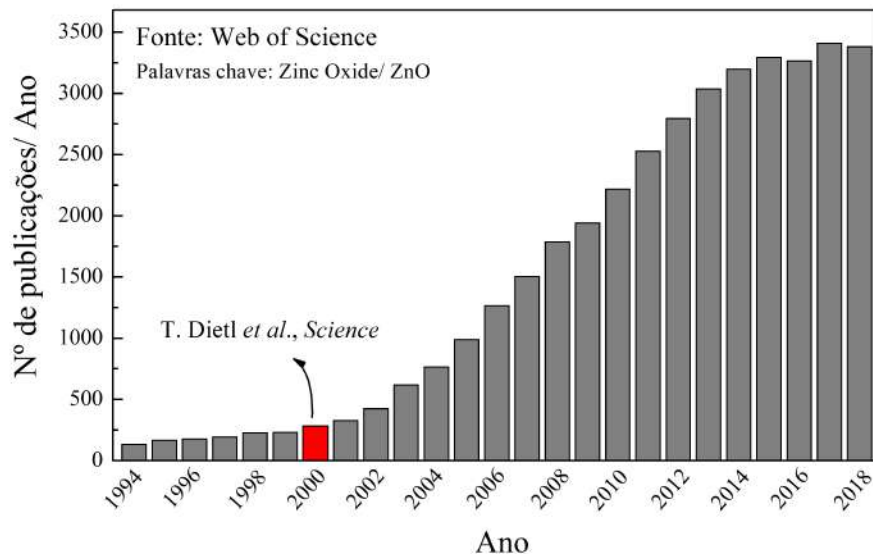
Na linha das aplicações tecnológicas, o material no formato nanoestruturado é aplicado na fabricação de filmes finos flexíveis para dispositivos optoeletrônicos [2] e sensores [3]. Na forma monocristalina e multicamadas tem aplicação como detectores *LEDs* [4], transdutores e nanogeradores piezoelétricos [5]. Na forma cerâmica é amplamente utilizado na fabricação e otimização de varistores [6], e o fato de apresentar alta resistência à radiação eletromagnética possibilita diversas aplicações no segmento aeroespacial [7].

Apesar do ZnO ser vastamente explorado quanto às suas propriedades elétricas/ópticas, nas últimas décadas um estudo extensivo tem sido feito por parte de muitos grupos de pesquisa na busca de obter ZnO com propriedade de ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM), para possíveis aplicações em Spintrônica <sup>1</sup>. Essa busca repercutiu na quantidade de trabalhos publicados ao longo das últimas décadas relacionados à temática ZnO, como pode ser visto na Figura 1.1

O marco para o aumento nessa quantidade de trabalhos, foi a publicação do artigo teórico de Dietl e seus colaboradores na revista *Science* no ano 2000 [9]. Baseado no modelo de interação de Zenner [10] e simulando a dopagem de 5% de Mn, com concentração de  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  de portadores de carga do tipo *p*, Dietl previu que os

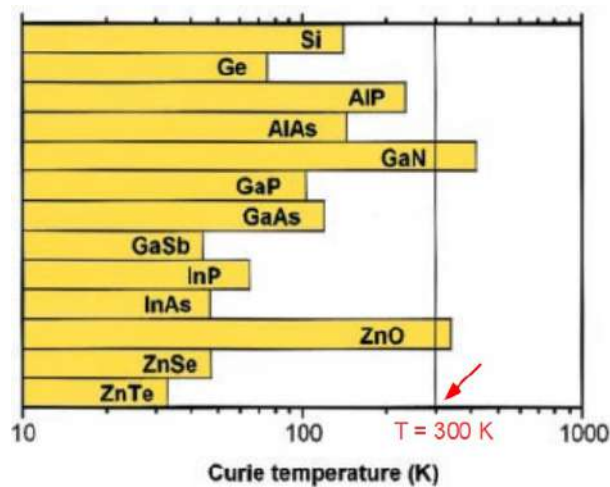
---

<sup>1</sup>Spintrônica: ciência que se baseia na possibilidade da manipulação e aplicação do momento angular intrínseco do elétron, o *spin*, para transporte e armazenamento de informação [8].



**Figura 1.1:** Gráfico resumo quantidade de publicações por ano com temática Zinc Oxide/ ZnO de acordo com *Web of Science* (até 2018).

Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) mais promissores para obtenção de RTFM seriam o Nitreto de Gálio (GaN) e o Óxido de Zinco (ZnO), ambos com Temperaturas de Curie  $T_C > 300$  K. A previsão teórica de Dietl pode ser vista na Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Valores previstos de  $T_C$  para vários semicondutores do tipo  $p$  (5% de Mn, com concentração de  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Figura extraída do artigo de Dietl [9].

Após a publicação do artigo de Dietl, o primeiro trabalho experimental publicado que identificou a ocorrência de RTFM fraco em ZnO foi o de Ueda e seus colaboradores na revista *Applied Physics Letters* no ano de 2001 [11]. Nesse estudo, filmes finos de ZnO dopados com Co foram sintetizados pelo método de deposição de laser pulsado e apesar de obter RTFM, o trabalho não faz o estudo da concentração de portadores do tipo  $p$ . Do artigo de Ueda até os dias atuais, ZnO com propriedades de RTFM já foi obtido em inúmeros trabalhos na forma de nanopartículas dopadas com metais de transição [12, 13]

e terras-raras [14, 15], filmes finos dopados com metais de transição [16, 17] e terras-raras [18, 19], filmes finos dopados com nitrogênio (N) [20], nanobastões dopados com metais de transição [21] e terras-raras [22], nanobastões com defeitos induzidos [23], monocristais dopados com metais de transição [24], etc.

Seguindo a mesma linha, na última década nosso grupo de pesquisa também tem se dedicado ao estudo do ZnO no intuito de obter RTFM. Este efeito foi identificado em nanopartículas dopadas com Fe [25, 26], Co [27, 28], Eu [29] e Gd [30] sintetizados pelo método de reação de combustão.

Existe o consenso entre os pesquisadores que trabalham com ZnO de que defeitos estruturais do tipo vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ) e oxigênio ( $V_O$ ) e zinco intersticiais ( $Zn_i$ ), muito comuns na estrutura do ZnO, exercem grande influência nos resultados obtidos de propriedades físicas. Estudos mais recentes tanto experimentais [31, 32, 33] quanto teóricos [34, 35, 36] vem indicando que impurezas do tipo hidrogênio e nitrogênio intersticiais ( $H_i$  e  $N_i$ ) também afetam estas propriedades principalmente as magnéticas. Pensando nisso, o método de síntese utilizado se torna decisivo para o controle das propriedades físicas observadas, pois a depender da rota escolhida e precursores estes defeitos são promovidos com maior abundância e são localizados em certas estruturas dos materiais.

Neste ponto, três fatos não podem ser ignorados quando se avalia comparativamente os trabalhos já publicados relacionados ao ZnO com propriedades de RTFM:

- 1º - alto grau de controvérsia quanto a origem do ferromagnetismo, já que não existem modelos físicos consolidados e abrangentes que descrevam o comportamento.
- 2º - dificuldade de aplicações tecnológicas reais dos materiais no formato de pós nanoestruturados (partículas, bastões, etc.), cuja quantidade de trabalhos publicados é mais abundante. Isto porque devido a contribuição majoritária de efeitos de superfície e a facilidade das nanoestruturas em sofrer processos de oxidação, as propriedades físicas podem ser facilmente e drasticamente afetadas.
- 3º - independentemente do método de síntese ou dopante (metais de transição ou terras raras), em todos os nossos trabalhos e quase a totalidade dos trabalhos de ZnO dopado com íons magnéticos apresentam RTFM com  $H_c < 200$  Oe [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46], o que parece sugerir que o ferromagnetismo é inerente ao íon dopante.

Estudos realizados por nosso grupo também identificaram que o ordenamento ferromagnético obtido em nanopartículas de ZnO dopadas com cobalto (Co), európio (Eu) e gadolínio (Gd) é reduzido quando do tratamento térmico das amostras com o intuito de conformar corpos cerâmicos, que apresentam maiores possibilidades de aplicação. Este fato reforça a suposição de que o RTFM tem origem nos defeitos intrínsecos da matriz

---

do ZnO e nos efeitos de superfície que ocorrem nas nanopartículas, e não apenas nos íons magnéticos dopantes.

O trabalho teórico experimental recentemente publicado por J.M.D. Coey na revista *Nature* [47] (mesmo autor da proposta original de BMP) destaca a incoerência dos resultados obtidos em amostra de ZnO dopadas com Co e apresenta resultados experimentais de RTFM em amostras de óxidos semicondutores puros (ZnO, CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou dopados com íons de orbital *d* vazio (*d*<sup>0</sup>). Propõe que o RTFM observado nestes materiais vem da interação entre os defeitos pontuais localizados na superfície de partículas com dimensões nanométricas, podendo acoplar entre si e com o campo magnético aplicado.

Além de toda a problemática abordada acima acerca das propriedades magnéticas de ZnO, de forma geral os trabalhos publicados não correlacionam as propriedades (estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas) dos materiais. É de conhecimento que pequenas concentrações de dopante ou mesmo de defeitos podem promover mudanças significativas também nas propriedades eletrônicas/elétricas e ópticas do ZnO como estudado nos trabalhos teóricos de A.L. Rosa *et al.* relacionados à simulações de dopagens com Mn [48] e Gd [49] via teoria de funcional densidade (DFT), e obtido nos trabalhos experimentais de Belkhaoui *et al.* [50] (Mn) e N.K. Divya *et al.* [51] (Gd) em amostras de dimensões nanométricas.

Em relação às propriedades dielétricas, alguns trabalhos recentes como o de Li *et al.* [52] e Huang *et al.* [53] vêm indicando grande possibilidade de obtenção de Permissividade Dielétrica Colossal (PDC) em ZnO tanto puro como dopado. A propriedade de PDC é visada para aplicações potenciais como capacitores cerâmicos para armazenamento de alta densidade de energia simples e/ou de multicamada (MLCC) [53]. Apesar disso, estes artigos também não abordam propriedades magnéticas ou ópticas. Sendo assim, por mais que o ZnO seja promovido e divulgado como um material multifuncional, em geral os trabalhos não visam essa complexidade de estudo e possibilidades. Neste sentido para a busca de aplicabilidade do material como um multifuncional se faz necessário o estudo conjunto destas propriedades.

Seguindo essa proposta, o trabalho desenvolvido nesta tese teve por objetivo central a produção de cerâmicas multifuncionais ZnO dopadas com metal de transição cobalto Co (ZnO:Co). Para tal se utilizou o método de síntese de Reação no Estado Sólido com etapa de sinterização para promoção de densificação e dopagem conjuntamente.

A dopagem de Co na matriz ZnO foi proposta com a substituição molar de Zn por Co (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O), nas concentrações molares  $x = 0,00, 0,005, 0,01, 0,02$  e  $0,05$ , somando um total de cinco amostras. As amostras serão abordadas ao longo do texto apenas pela concentração molar  $x$  de Co e o rótulo geral ZnO:Co.

Uma ampla caracterização das propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas foi realizada a fim de possibilitar a correlação destas propriedades.

O conteúdo da tese está organizado da seguinte forma:

- No **Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica**, são apresentadas as características gerais do semicondutor ZnO bem como uma revisão literária em termos dos trabalhos desenvolvidos com ZnO no formato de cerâmica e ZnO dopado com Co.
- O **Capítulo 3 - Materiais e métodos**, contém todo o processo de obtenção das amostras além de uma revisão teórica sobre a Reação no Estado Sólido para produção de cerâmicas densas. Apresenta também a descrição básica de todas as técnicas de caracterização aplicadas no trabalho e os detalhes experimentais no preparo das amostras para realização das medidas.
- No **Capítulo 4 - Caracterização Estruturais e Ópticas**, são apresentados os resultados obtidos das técnicas de caracterização estruturais como DRX e MEV, e das técnicas de caracterização óptica como Espectroscopia Raman e UV-Vis.
- No **Capítulo 5 - Propriedades Elétricas**, a princípio é feita uma revisão teórica geral necessária para a melhor compreensão dos resultados. São também apresentados os resultados das medidas de caracterização elétrica e todo o tratamento teórico desenvolvido à partir dos dados.
- No **Capítulo 5 - Propriedades Magnéticas**, é realizada inicialmente uma revisão teórica básica necessária para a melhor compreensão dos resultados. Posteriormente são apresentados os resultados das medidas de caracterização magnética, bem como o tratamento teórico dos dados.
- No **Capítulo 6 - Conclusões** - são apresentadas as conclusões do trabalho e as perspectivas futuras.
- Como **Apêndice** se encontram os trabalhos publicados durante o tempo de desenvolvimento do doutorado.

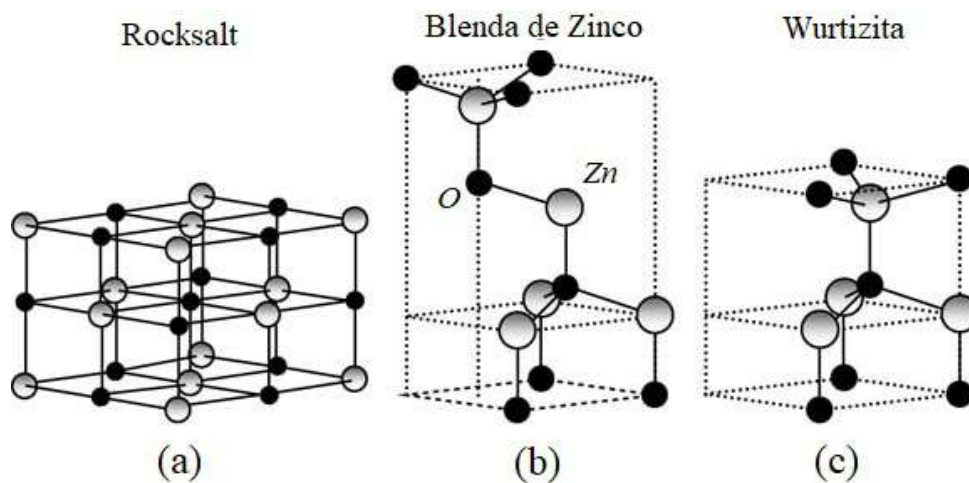
---

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - ZnO E ZnO:Co

---

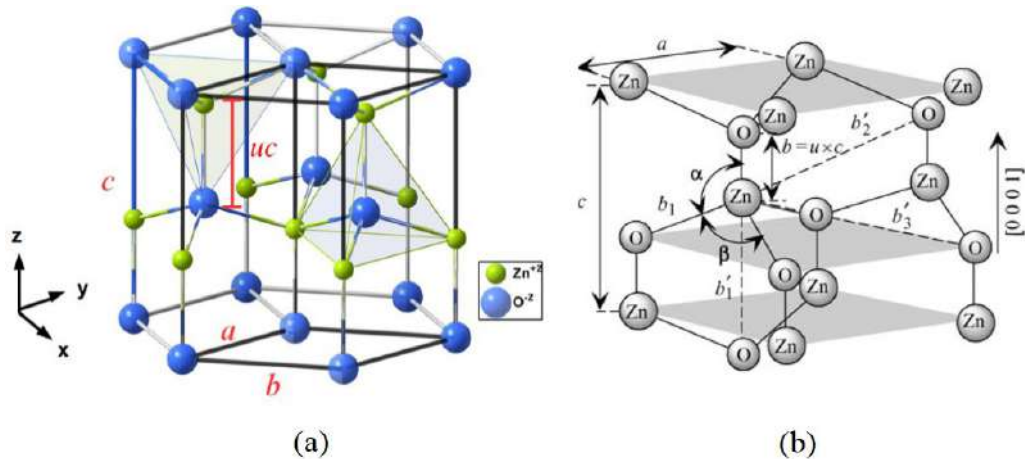
## 2.1 Propriedades do óxido de zinco - ZnO

O ZnO apresenta três diferentes estruturas cristalinas possíveis para cristalização: hexagonal tipo wurtizita, cúbica tipo “rocksalt” e cúbica tipo “zinc-blend” (blenda de zinco) como pode ser visto na Fig. 2.1. A primeira é a mais estável e é encontrada em condições normais de temperatura e pressão, as demais são metaestáveis e necessitam de condições especiais para cristalização e equilíbrio da fase cristalina [1].



**Figura 2.1:** Representação das estruturas cristalinas do ZnO. Figura retirada de [1].

A configuração wurtizita é caracterizada pela presença de duas subredes hexagonal-close-packed (hcp) de Zn e O interpenetradas e deslocadas sobre o eixo  $c$  que formam tetraédros de átomos O que complexam os Zn e vice versa (ver Fig. 2.2(a)). A célula unitária é caracterizada por  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$



**Figura 2.2:** a) Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita característica do ZnO à pressão e temperatura ambientes. Figura adaptada de [54]. b) Componentes cristalográficos do ZnO wurtzita. Figura (b) retirada de [1].

Os parâmetros de rede da célula unitária do ZnO wurtzita geralmente apresentam valores na faixa de  $a = 3,2475 - 3,2501 \text{ \AA}$  e  $c = 5,2042 - 5,2075 \text{ \AA}$  [55]. Outro parâmetro bastante recorrente em estudos estruturais do ZnO é o tamanho da ligação Zn-O paralela ao eixo  $c$  em termos de  $c$ , matematicamente definida por  $u = (1/3)(a/c)^2 + 1/4$  e que resulta valores de  $u = 0,380$  em amostras sem distorções cristalinas.

O ZnO é considerado um óxido anfótero por apresentar caráter intermediário entre iônico e covalente. A ligação Zn-O é largamente iônica como na maioria dos materiais do grupo II-VI mas a coexistência das subredes de Zn e O promovem o comportamento por vezes covalente. Esta característica aliada à falta de centro de simetria nas estruturas do ZnO wurtzita e blenda de zinco permite que esses exibam a propriedade de piezoelectricidade <sup>1</sup>. A Tabela 2.1 apresenta um resumo das principais propriedades físicas do ZnO wurtzita em dimensões de *bulk*.

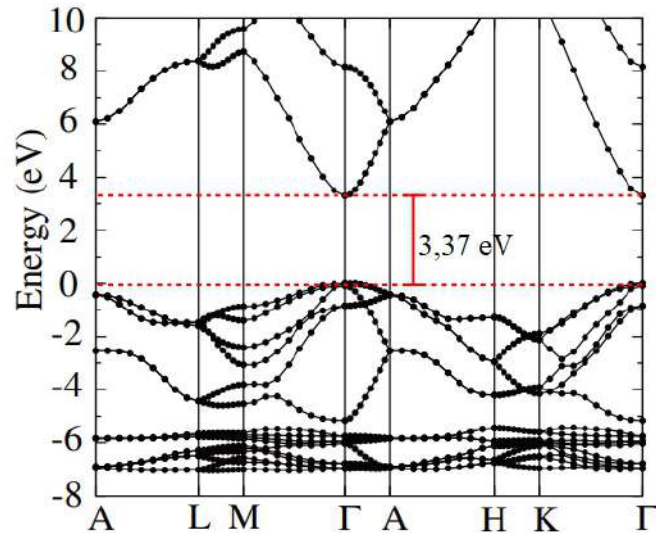
Na configuração wurtzita o ZnO é estudado e aplicado como semicondutor (II-VI) apesar de apresentar *bandgap* óptico ( $E_g$ ) direto de valor 3,37 eV à temperatura ambiente e 3,44 à baixas temperaturas [55, 58]. Por este motivo recebe o nome de semicondutor de banda larga (ver Fig. 2.3) com transição direta permitida. O valor de  $E_g$  é um indício do comportamento semicondutor mas não é fator predominante para a classificação dos materiais. O que caracteriza um material como um semicondutor é a forma como as suas propriedades elétricas gerais se modificam com variações de temperatura. Como exemplo, em semicondutores a condutividade elétrica aumenta com  $T$

<sup>1</sup>Piezoelectricidade – propriedade que alguns dielétricos têm de desenvolver polarização elétrica quando submetidos a uma tensão mecânica ou vice e versa [56].

**Tabela 2.1:** Propriedades físicas do ZnO wurtizita *bulk* reportadas na literatura [55, 57, 1].

Propriedade	Valor
Densidade	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Massa Molar	81,408 g/mol
Ponto de Fusão	1975°C
Ponto de Ebulição	2360°C
<i>Bandgap</i> óptico	3,37 eV
Energia de ligação excitônica	60 meV
Solubilidade em água	0,16 mg/100 ml de H <sub>2</sub> O (30°C)
Índice de Refração	2,008 – 2,029
Massa efetiva dos elétrons	0,20 $m_e$
Massa efetiva dos buracos	5,47 $m_e$
Capacidade térmica	9,6 cal/mol.K
Condutividade térmica	0,46 – 1,44 W/cm.K

( $\sigma(T) \simeq C e^{-E_g/2k_B T}$ ) diferentemente dos metais, isto decorre do aumento na mobilidade dos portadores de carga [59].

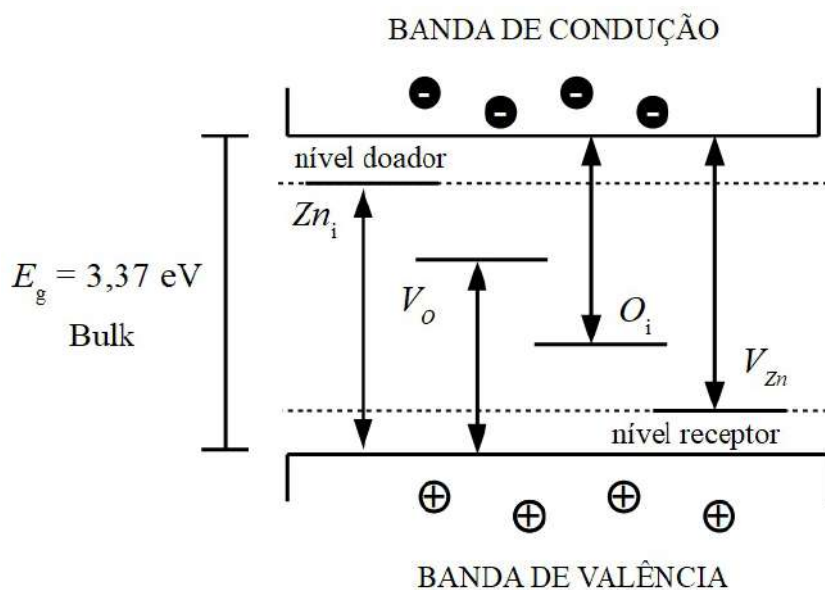
**Figura 2.3:** Cálculo da estrutura de bandas do ZnO usando o funcional híbrido de troca e correlação HSE com *bandgap* direto de valor 3,37 eV. Figura adaptada de [58].

O ZnO wurtizita com empacotamento hcp é naturalmente considerado um semiconductor do tipo *n*, isto porque devido a dificuldade de cristalização de longo alcance apresenta de forma espontânea defeitos pontuais nativos como vacâncias, íons intersticiais

e antisítios que promovem a existência de portadores de carga livres do tipo doadores em maior abundância [1].

Os defeitos pontuais nativos mais comuns em ZnO são, Zn intersticiais ( $Zn_i$ ) e vacâncias de Zn ( $V_{Zn}$ ) que se comportam como doadores e receptores rasos (*shallow e deep donor*), respectivamente, além de vacâncias de O ( $V_O$ ) e O intersticiais ( $O_i$ ) que contribuem como doadores e receptores profundos [58, 60, 61]<sup>2</sup>. Todos estes defeitos pontuais podem ocorrer no ZnO em diferentes estados de carga como a vacância de O de carga simples  $V_O^+$  e a vacância de O de carga dupla  $V_O^{2+}$ , sendo que os inicialmente citados ( $Zn_i$ ,  $V_{Zn}$ ,  $V_O$  e  $O_i$ ) são chamados de defeitos neutros. Neste trabalho os tipos de defeitos são tratados apenas no seu formato de carga neutra para facilitar a escrita e discussão.

A presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina promove naturalmente alteração na estrutura de bandas do ZnO. Como exemplo a Fig. 2.4 apresenta um desenho esquemático da modificação da estrutura de bandas do ZnO na presença dos defeitos pontuais neutros. A depender da concentração destes defeitos, mesmo o ZnO puro pode apresentar diferentes valores de  $E_g$ .



**Figura 2.4:** Figura esquemática da modificação na estrutura de bandas do ZnO devido a existência dos defeitos nativos doadores  $Zn_i$ ,  $V_O$  e receptores/ aceitadores  $V_{Zn}$  e  $O_i$  todos neutros.

Além de defeitos nativos, dopagens em geral modificam as propriedades do ZnO, e podem ser introduzidas mesmo de forma involuntária como no caso de dopagens com

<sup>2</sup>Doadores e receptores - partículas (elétrons ou buracos) com função de onda e estado de *spin* associados aos do hidrogênio atômico, mas com massa e tamanhos efetivos dependentes do material [62].

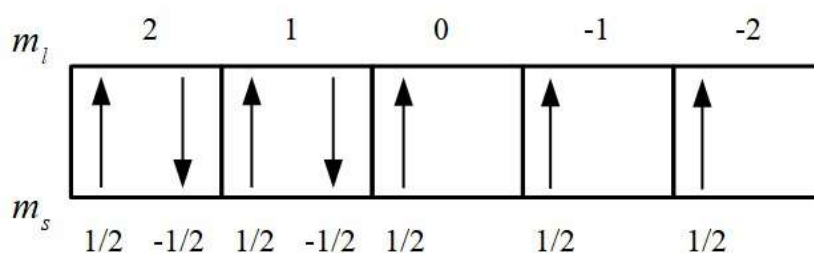
hidrogênio H [63] e nitrogênio N [64] advindos de remanescentes reacionais. Por este motivo entender detalhadamente o método de síntese é fator fundamental no estudo do controle das propriedades físicas do ZnO.

Estas propriedades apresentam grande dependência com o tipo e concentração de defeitos pontuais, apesar de que a forma da dependência ainda não é clara e consolidada e apresenta controvérsias recorrentes. Como exemplo, na grande maioria dos trabalhos que abordam comportamento de ferromagnetismo (FM) em amostras dopadas, ou mesmo em amostras puras, os autores atribuem de alguma forma este efeito aos defeitos citados anteriormente. Nos trabalhos teóricos, os modelos propostos também simulam defeitos presentes nas células unitárias.

## 2.2 Metal de transição Co

O elemento químico cobalto Co é caracterizado pelo número atômico 27, massa atômica 58,933 g/mol e raio iônico com valor na faixa de 0,4 – 0,9 Å dependendo do estado de oxidação e coordenação. Com configuração eletrônica [Ar]  $3d^7 4s^2$ , o íon Co ocorre nos estados de oxidação +1, +2, +3 e +4, sendo +2 e +3 os mais estáveis.

De acordo com as regras de Hund <sup>3</sup> [65], no estado fundamental e na ausência de coordenação os elétrons ficam distribuídos nos orbitais  $3d$  degenerados do  $Co^{2+}$  conforme apresentado na Fig. 2.5 onde  $m_l$  e  $m_s$  são os números quânticos magnéticos orbital e de *spin*, respectivamente.



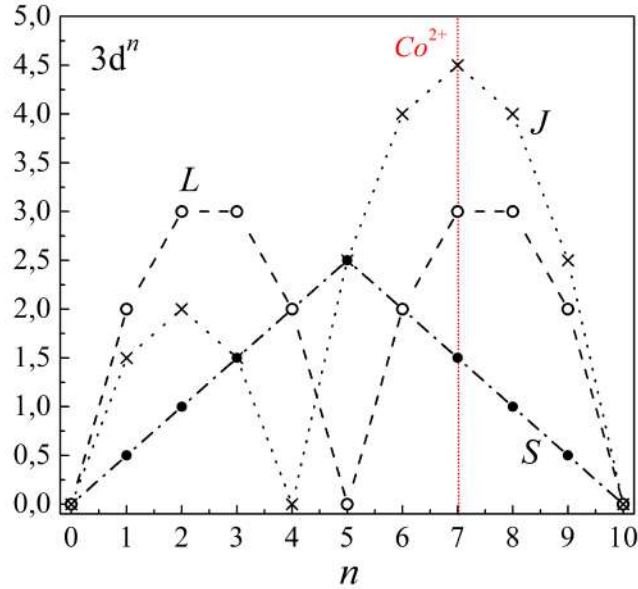
**Figura 2.5:** Distribuição eletrônica do orbital  $3d^7$  do átomo Co segundo as regras de Hund. Números quânticos magnéticos orbital  $m_l$  e de spin  $m_s$  indexados.

<sup>3</sup> **1ª Regra de Hund** – Os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar a componente  $z$  do *spin* total  $S = \sum m_s$ , sem violar o princípio de Pauli.

**2ª Regra de Hund** – Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de  $L = \sum m_l$ , consistente com a primeira regra.

**3ª Regra de Hund** – O valor do número quântico total é dado por  $J = |L - S|$  quando a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta, e  $J = L + S$  quando tem mais da metade do número de elétrons.

Desta forma os números quânticos orbital  $L$ , de spin  $S$  e total  $J$  apresentam valores de  $L = 3$ ,  $S = 3/2$  e  $J = 9/2$  para o  $Co^{2+}$  no estado fundamental caracterizado pelo termo espectroscópico  ${}^4F_{9/2}$ . A Fig. 2.6 apresenta os valores de  $L$ ,  $S$  e  $J$  para os metais de transição com subcamada  $3d$  segundo as regras de Hund.



**Figura 2.6:** Valores de  $S$ ,  $L$  e  $J$  para os metais de transição do grupo  $3d$  segundo as regras de Hund.

As contribuições orbital e de *spin* para o momento magnético do átomo são calculados por  $\mu_L = g_L \mu_B \sqrt{L(L+1)}$  e  $\mu_S = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ , onde  $g_L = 1$ ,  $g_S \simeq 2$  e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. O momento magnético efetivo  $\mu_{\text{eff}}$  é em geral calculado em termos de  $J$  com a expressão  $\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$  onde  $g_J$  é conhecido como fator de Landè e é matematicamente expresso pela Equação 2.1.

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.1)$$

Quando não existe contribuição angular ( $L = 0$  *spin-only*)  $g_J = g_S$ , portanto  $\mu_{\text{eff}} = \mu_S = 3,87 \mu_B$  para o Co. Da mesma forma quando não existe contribuição de *spin* ( $S = 0$ )  $g_J = g_L$  e  $\mu_{\text{eff}} = \mu_S = 3,46 \mu_B$ . No cálculo de  $\mu_{\text{eff}}$  usando  $\mu_J$  pressupõe-se que ocorre acoplamento *spin*-órbita (Russell-Sanders) total dos momentos magnéticos orbital e de *spin* no átomo. No caso do  $Co^{2+}$  quando existe acoplamento *spin*-órbita total  $g_J = 1,27$  e  $\mu_{\text{eff}} = 6,32 \mu_B$ . A Fig. 2.7 apresenta os valores de  $\mu_L$ ,  $\mu_S$ ,  $\mu_J$  e os valores de  $\mu_{\text{eff}} = M_{\text{eff}}$  observados experimentalmente para os metais de transição do grupo  $3d$ .

Apesar da maioria dos átomos do grupo  $3d$  apresentar boa coerência dos valores experimentais de  $\mu_{\text{eff}}$  com o caso *spin-only*, é possível observar que para o  $Co^{2+}$  os valores experimentais estão na faixa de  $\mu_{\text{eff}} = 5,20 - 4,43 \mu_B$  que não condizem com nenhum dos dois extremos: acoplamento *spin*-órbita total ou caso *spin-only* ( $L = 0$ ).

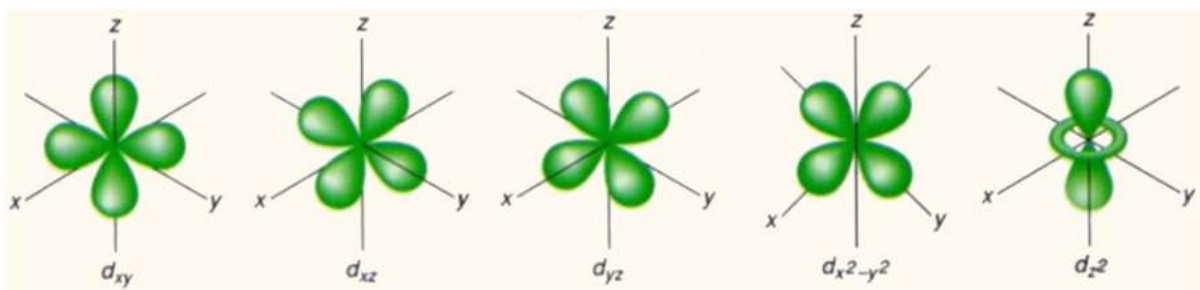
Z	Ion	Ground term	L	S	J	$M_{\text{eff,exp}}$	$g\sqrt{J(J+1)}$	$\frac{2\sqrt{S(S+1)}}{\sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}}$
18	K <sup>+</sup> , V <sup>5+</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0	0	diam.	0	0
19	Sc <sup>2+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	2	1/2	3/2	1.73	1.55	3.01
20	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	3	1	2	2.83	1.63	4.49
21	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	3	3/2	3/2	3.82	0.70	5.21
22	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	2	2	0	4.81	0	5.50
23	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	0	5/2	5/2	5.85	5.92	5.92
24	Fe <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	2	2	4	5.52 – 5.22	6.71	5.50
25	Co <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3	3/2	9/2	5.20 – 4.43	6.63	5.21
26	Ni <sup>2+</sup>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	3	1	4	3.23	5.59	4.49
27	Cu <sup>2+</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	2	1/2	5/2	2.02 – 1.81	3.55	3.01

**Figura 2.7:** Momentos magnéticos para os metais de transição do grupo 3d. Tabela retirada de [66].

Uma outra possibilidade é considerar acoplamento *spin*-órbita fraco de forma que se mantém os valores de  $L$  e  $S$ , mas o momento magnético efetivo passa a ser calculado por  $\mu_{LS} = \mu_B \sqrt{g_L L(L+1) + g_S S(S+1)}$  (5, 21  $\mu_B$  para o Co). Definindo uma grandeza  $g_{LS}$ , que seria o análogo de  $g_J$  para o tipo de comportamento, esta grandeza não poderia ser descrita pela Equação 2.1.

### 2.2.1 Efeito do campo cristalino tetraédrico $T_d$

A complexação de um átomo do tipo metal de transição em geral promove a quebra da degenerescência dos orbitais 3d ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) devido a ação do campo cristalino gerado pelos átomos ligantes. A geometria do campo cristalino e o tipo de ligante determinam como ocorre a quebra da degenerescência e como o átomo vai apresentar seu estado de *spin* [67]. A Fig. 2.8 exibe os formatos dos orbitais  $d$  de acordo com a região de maior probabilidade de encontrar os elétrons.

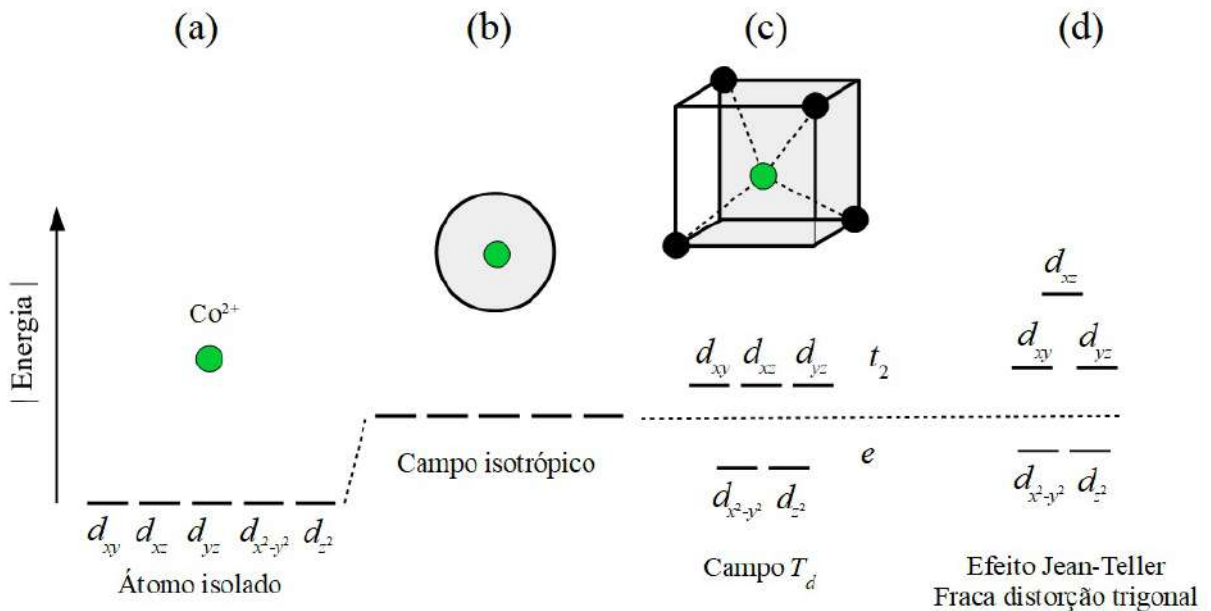


**Figura 2.8:** Desenho representativo do formato dos orbitais  $d$ . Figura retirada de [68].

Este tipo de quebra não costuma ocorrer nos metais de terras-raras porque o orbital 4f é energeticamente mais profundo que os orbitais 5s e 5p e não sente o efeito

do campo cristalino, este fenômeno é conhecido como "blindagem". Os metais terras-raras sempre apresentam acoplamento *spin*-órbita completo.

A complexação com campos cristalinos de simetria tetraédrica ( $T_d$ ) promove um acréscimo na energia dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  formando o tripleto  $t_2$ , e uma redução na energia dos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  formando um dubleto  $e$ . Nesta simetria, os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  apresentam maior sobreposição com os orbitais  $p$  dos ligantes do que os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ . No caso do ZnO:Co o ligante é o  $O^{2-}$ . Em geral, complexos com simetria tetraédrica são de campo fraco e promovem uma abertura pequena entre  $t_2$  e  $e$ , sendo assim, só permitem estados de *spin* alto. Portanto, o Co na estrutura do ZnO sempre exhibe este estado de *spin*. A Fig. 2.9 resume esquematicamente o efeito do campo cristalino  $T_d$  sobre os orbitais degenerados  $3d$ .



**Figura 2.9:** Desenho esquemático da efeito do campo cristalino  $T_d$  na quebra da degenerescência energética dos orbitais  $d$ .

A estrutura do ZnO apresenta uma leve distorção trigonal ao longo do eixo  $c$  que resulta em uma fraca contribuição do efeito Jahn-Teller (Fig. 2.9(d)). Mesmo fraca, esta contribuição afeta as propriedades físicas do material, principalmente ópticas e magnéticas, e é sempre muito importante levar esta contribuição em conta nas análises de resultados experimentais.

Para alguns autores o efeito de *spin*-puro *spin-only* verificado em metais de transição como  $Ti^{3+}$  e  $V^{3+}$  (ver Fig. 2.7) é tratado em termos de uma possível atenuação no valor do momento angular orbital  $L$  devido a interação coulombiana do íon e o campo cristalino. Esta atenuação ou mesmo extinção de  $L$  é conhecida como *quenching* do momento angular. O tratamento é baseado no fato de que para metais de transição o efeito

do campo cristalino é muito maior que o acoplamento *spin*-órbita. O desenvolvimento do estudo é feito apenas matematicamente através da análise de que autoestados do operador  $\hat{L}_z$  (imaginário por definição) com autovalores  $m_l$  apresentam uma componente azimutal com contribuição do tipo  $e^{im_l\phi}$ . Para que a autofunção gerada seja real a combinação linear dos autoestados  $\pm m_l$  deve ser de tal forma que resulte em  $\langle \hat{L}_z \rangle = 0$ , gerando a resultante  $L = 0$  [69].

## 2.3 Dopagem ZnO:Co

Alguns trabalhos teóricos fazem simulações com alto grau de solubilidade de metais de transição *3d* na estrutura do ZnO (10 – 25%) [70, 71, 72]. Sabe-se que experimentalmente este grau de solubilidade é dependente da rota de síntese utilizada. Como exemplo, para a mesma faixa de temperatura de tratamento térmico e tamanho de partículas que as do presente estudo, já foi obtido até 10% de solubilidade de Co na matriz ZnO. Já amostras sintetizadas por deposição de laser pulsado apresentaram máximo de 4% [73]. Mas a maioria dos métodos de síntese apresenta no mínimo 5% de solubilidade para esta dopagem [74].

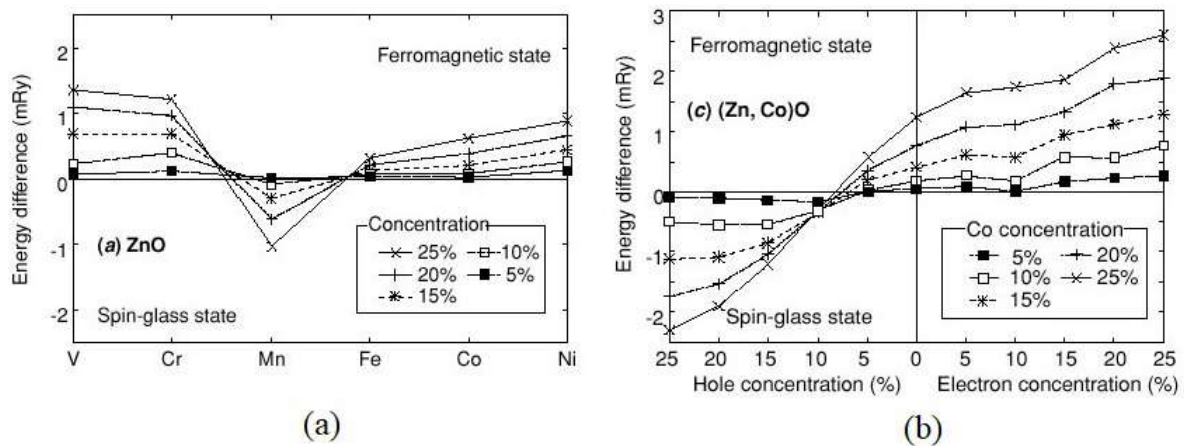
Em relação a dopagem com Co, a boa solubilidade está relacionada a semelhança química do  $Zn^{+2}$  com o  $Co^{2+}$ , como massa atômica e raio iônico (Zn 65,409 g/mol e 0,60 Å - Co 58,933 g/mol e 0,58 Å *spin* alto). A princípio o Co dopante contribui como um doador raso (*shallow donor*) intensificando a característica de semicondutor do tipo *n*, apesar de que o estudo teórico feito por Yim *et al.* em 2017 [75] com base em cálculo de primeiros princípios prevê uma neutralidade na geração de portadores de carga *n* e *p* devido essa dopagem.

Quanto à propriedade de ferromagnetismo (FM) em ZnO originalmente diamagnético (DM), o trabalho de referência de Dietl *et al.* [9] descartou a possibilidade de interações dos tipos supertroca ou dupla-troca<sup>4</sup> serem as responsáveis pelo ordenamento FM, propondo interações com base no modelo de Zenner [10]<sup>5</sup>, e fez a previsão do ZnO como um dos mais promissores DMSs. A dificuldade de uma abordagem prática do modelo proposto por Dietl *et al.* é a necessidade de uma alta densidade de portadores do tipo *p* ( $3,5 \times 10^{20}$ ) no ZnO, que apresenta naturalmente condutividade do tipo *n*.

<sup>4</sup>Todos os modelos de interação magnética citadas neste capítulo serão melhor descritos na Seção 6.1.

<sup>5</sup>Modelo de Zenner (*Zenner carrier-mediate exchange*) - os momentos magnéticos de *spin*  $\mu_s(d, f)$  dos elétrons das camadas incompletas *d* ou *f* (metais de transição ou terras-raras) se acoplam fortemente com os  $\mu_s(s)$  dos elétrons da camada *s* na banda de condução, e estes carregam a informação de longo alcance promovendo o alinhamento de outros  $\mu_s(d, f)$ .

Outra abordagem teórica foi proposta por Sato e Katayama-Yoshida em 2001 [71] com base em simulações via método computacional "*ab initio*" de dopagens de metais de transição em diferentes DMS. O FM neste caso seria resultado de uma sutil competição entre a interação de dupla troca FM e a interação de super-troca AFM. Para o ZnO, exceto na configuração  $d^5$  (Mn), quanto maior a concentração de dopante maior a estabilidade da fase FM em detrimento da fase de vidro de *spin*, como pode ser visto na Fig. 2.10. No caso deste estudo a dificuldade da abordagem prática é a obtenção de amostras com dopagens da ordem de 25% sem formação de fases cristalinas secundárias, seja por qualquer método de síntese.



**Figura 2.10:** (a) Previsão dos estados de *spin* do semiconductor ZnO quando dopado com diferentes metais de transição. (b) Previsão dos estados de *spin* do DMS em função da concentração de portadores e de Co dopante. Figuras retiradas da referência [71].

Diversos trabalhos experimentais indicam FM à temperatura ambiente mesmo em ZnO do tipo *n*, contrariando a previsão de Dietl *et al.*. Além disso, a maior parte dos trabalhos que apresentam FM em ZnO são de dopagens com Mn, sendo o oposto da previsão de Sato e Katayama-Yoshida para o Mn ( $d^5$ ). Neste sentido o trabalho de Coey *et al.* em 2005 apresentou uma proposta para explicar FM em ZnO tanto do tipo *n* quanto *p* dopado com íons magnéticos sem necessidade de altas concentrações de portadores. No modelo de Coey os íons magnéticos localizados em uma região interagem via interação de supertroca ou mesmo RKKY (modelo de Zener modificado) mediadas pelos doadores rasos do tipo *p* ou *n* existentes na rede formando assim o que foi chamado de *polarons*. Estes polarons se sobrepõem numa espécie de interação de troca direta formando os polarons magnéticos ligados (*Bound Magnetic Polarons* - BMP). O limite de validade do modelo está relacionado com o valor de densidade de polarons, já que eles devem estar próximos o suficiente para a promoção da interação de troca direta.

Os trabalhos teóricos atuais avançaram muito no intuito de corrigir algumas falhas dos artigos de referência citados acima, possibilitando descrever melhor os efeitos

observados experimentalmente. Como no trabalho de Hu *et al.* [76] publicado na revista *Scientific Reports* que consegue prever o ordenamento antiferromagnético AFM com o aumento da dopagem (Fe, Co e Ni), fato este bastante comum em resultados experimentais.

A Tabela 2.2 traz alguns resultados experimentais representativos do ZnO dopado com Co e as abordagens dadas pelos autores para explicar a ocorrência de FM nas amostras.

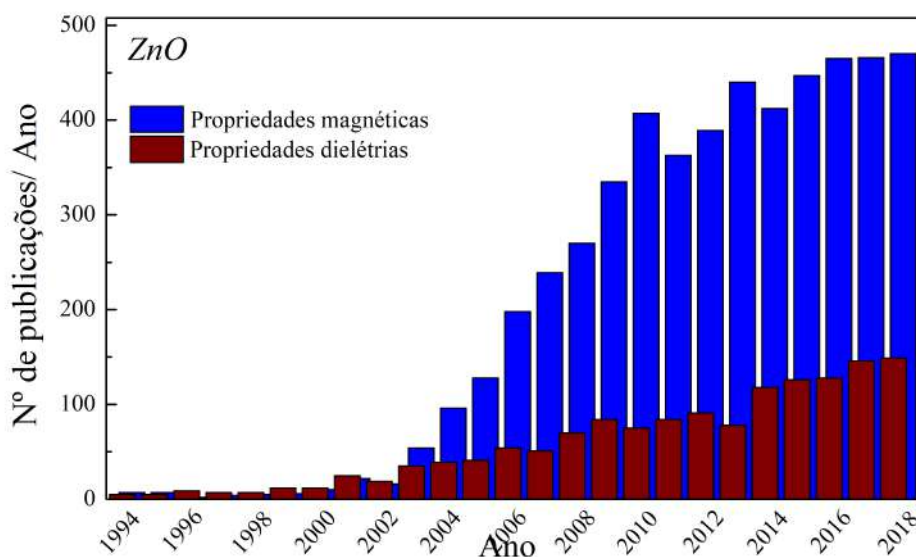
**Tabela 2.2:** Breve revisão de resultados experimentais de propriedades magnéticas do ZnO:Co encontrados na literatura.

Metodologia de síntese	Morfologia obtida	Comportamento Magnético	Observações
Síntese solvotermal	Nanocristais ~ 50 nm Core-shell	FM à temperatura ambiente	Partículas com núcleo ferromagnético recobertas por uma camada paramagnética. Modelo de BMP [77].
Método sol-gel	Nanopartículas 140 nm	FM à baixas temperaturas (150 K). Coexistência de PM.	FM atribuído ao modelo de campo médio de Zener [78].
Método sol-gel	Nanopartículas	Fraco FM à temperatura ambiente	FM justificado pelo modelo de BMP. [43].
Ball milling com precursores metálicos	Nanopartículas de 40 – 80 nm	FM à temperatura ambiente	FM justificado pelo modelo RKKY facilitado pela existência de <i>strain</i> na matriz devido o método de preparação [41].
Deposição de laser pulsado sob alta pressão de oxigênio	Filmes finos	FM com alta coercividade. Coexistência de PM.	FM justificado com a interação entre os <i>Co</i> os defeitos da rede [79].
Método sol-gel	Nanobastões	Coexistência entre FM e PM à temperatura ambiente	O FM foi atribuído a ocorrência de defeitos do tipo $V_O$ e $Zn_i$ que promove a interação entre os <i>Co</i> . [80]
Co-precipitação promovida por NaOH	Pó nanométrico com formato irregular das partículas	Coexistência entre FM e PM à temperatura ambiente	O FM foi atribuído a ocorrência de defeitos do tipo $V_O$ e $Zn_i$ que promove a interação entre os <i>Co</i> .
Hidrotermal assistida por microondas	Pó nanométrico	Coexistência de comportamentos FM, PM e AFM dependentes da concentração de <i>Co</i>	FM nas amostras pura e dopadas foi atribuído aos efeitos de superfície das partículas. A fase AFM foi atribuída à aproximação dos íons <i>Co</i> com o aumento de dopagem e a interação de supertroca [81].
Reação de combustão	Nanopartículas	Coexistência de FM e PM	FM atribuído a existência de <i>clusters</i> de <i>Co</i> em baixa concentração.

Uma quantidade considerável de trabalhos apresentam ordenamento FM em amostras de ZnO puro [82] ou dopado com íons não magnéticos como európio Eu ou alumínio Al [29, 83] e despertam bastante interesse por sugerirem que o FM mesmo nas amostras dopadas pode não ser devido ao magnetismo dos íons dopantes e sim aos defeitos intrínsecos da rede ou gerados pelo método de síntese, já que estes defeitos apresentam  $S \neq 0$ . Como exemplo, no trabalho de D. Gao *et al.* [82] foi obtido FM em nanopartículas de ZnO puro sintetizadas pelo método de coprecipitação e o ordenamento foi atribuído à ocorrência de defeitos do tipo  $V_O$ . No mesmo trabalho Gao observou que o comportamento é reduzido com tratamento térmico e a proposta é que o tratamento reduz a concentração de defeitos, reduzindo o FM.

## 2.4 ZnO propriedades dielétricas

A quantidade de trabalhos publicados relacionados às propriedades elétricas e dielétricas do ZnO puro ou dopado é consideravelmente inferior à encontrada quando o assunto são propriedades magnéticas, como pode ser visto na Fig. 2.11. Esta diferença pode estar relacionada ao fato de que o ZnO é um material que já há algumas décadas apresenta aplicações tecnológicas relacionadas às propriedades de varistor e gerador piezoelétrico, o que pode não ter acarretado grande interesse em pesquisas e inovação, ao contrário do que aconteceu em relação às propriedades magnéticas e a busca por RTFM.



**Figura 2.11:** Relação de trabalhos publicados anualmente com temáticas de propriedades dielétricas e magnéticas. Fonte *Web of Science*.

Um material dielétrico ideal deve apresentar várias características, incluindo estabilidade de permissividade em alta frequência, estabilidade em alta temperatura,

permissividade dielétrica colossal (PDC) com  $\epsilon' \geq 10^3$  (permissividade relativa) e perda dielétrica consideravelmente baixa ( $\text{tg} < 1$ ) [84]. O efeito de PDC vem sendo estudado e reportado em alguns materiais puros e dopados como BaTiO<sub>3</sub> [85], NiO [86], CuO [87] e TiO<sub>2</sub> [88].

Embora os materiais ferroelétricos citados anteriormente exibam comportamento de PDC com perda dielétrica relativamente baixa, o efeito ainda está restrito a uma faixa de temperatura estreita. Como exemplo, o BaTiO<sub>3</sub> apresenta PDC apenas em uma faixa de temperatura próxima à temperatura da transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica [88]. Neste sentido o ZnO além de apresentar a propriedade de piezoeletricidade como os demais ferroelétricos, vem se destacando como provável material para obtenção de PDC por permitir alto controle na geração de defeitos com dopagens ou variações nos processos de síntese, além de ser um óxido de fase cristalina estável e de baixo valor de custo.

O efeito de Permissividade Dielétrica Colossal (PCD) em ZnO foi reportado a primeira vez por Tripathi *et al.* [89] em 2009 que apresentou  $\epsilon' \sim 10^4$  em baixas frequências mas com queda considerável com aumento de  $\omega$ . Como o material era composto de nanopartículas compactadas no formato de pastilha sem processo de sinterização, a dispersão elétrica é muito maior, promovendo esta instabilidade em relação à frequência aplicada.

A maioria dos trabalhos recentes apresentam estudo de co-dopagem com o objetivo de controlar a quantidade de defeitos nas amostras. Normalmente um dos dopantes cria defeitos doadores e o outro receptores, e a proposta é que esta competição permita aumentar a permissividade dielétrica e diminuir a perda. No trabalho de D. Huang *et al.* de 2017 por exemplo, foi realizada a codopagem do ZnO com o receptor Li<sup>+</sup> e o doador In<sup>3+</sup> através da Reação no Estado Sólido com etapa de tratamento do pó composto a 1050°C e etapa posterior de tratamento do pó compactado a 1300°C para sinterização. Para estas condições foi obtida PDC com  $\epsilon' \sim 10^3$  e baixos valores de  $\text{tg}\delta$ .

A Tabela 2.3 apresenta um breve resumo dos principais resultados de propriedades dielétricas observadas em amostras de ZnO puro, dopado e co-dopado.

A maioria dos trabalhos não fazem o tratamento teórico para confirmação do modelo de relaxação proposto para a explicação do comportamento de PDC, o que dificulta a compreensão da contribuição dos dopantes no processo de otimização de PDC e  $\text{tg}\delta$

**Tabela 2.3:** Breve revisão dos resultados experimentais de propriedades dielétricas do ZnO puro e dopado encontrados na literatura.

Metodologia de síntese	Morfologia obtida	Propriedade Dielétrica	Observações
1 - Co-precipitação com etapa envolvendo metanol	Pó nanométrico compactado no formato de pastilha	PDC com $\epsilon' \sim 10^4$	Material não sinterizado. $\epsilon'$ decai rapidamente com o aumento de $\omega$ [89].
2 - Pó comercial de ZnO prensado com 4.4 GPa e sinterização a 950 – 1250°C	Pastilhas cerâmicas com densidade média relativa de 85%.	PDC com $\epsilon' \sim 10^4$ e $\text{tg}\delta = 1 - 4$	O efeito de PDC foi atribuído ao modelo de Maxwell-Wagner [52].
3 - Reação no Estado Sólido (1050°C) e sinterização a 1300°C	Pastilhas cerâmicas com alta densidade e tamanho médio de grãos de 8 – 14 $\mu\text{m}$	PDC com $\epsilon' \sim 10^3$ e baixa $\text{tg}\delta$	O efeito de PDC foi atribuído à concentração de $V_{\text{O}}$ gerada pela codopagem do ZnO com $\text{Li}^+$ e $\text{In}^{3+}$ [53].
4 - Reação no Estado Sólido (1000°C) e sinterização a 1300°C	Pastilhas cerâmicas com tamanho dos grãos de 10 – 40 $\mu\text{m}$	PDC com $\epsilon' \sim 10^4$ e altamente afetado pela variação de temperatura	Apesar do estudo ser de co-dopagem com $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Li}^+$ o maior efeito de PDC foi obtido na amostra dopada apenas com $\text{Fe}^{3+}$ mas com baixa estabilidade em alta frequência [90].
5 - Reação no Estado sólido e sinterização conjunta (1150°C)	Pastilhas cerâmicas	PDC com $\epsilon' \sim 10^4$	A co-dopagem com $\text{Gd}^{3+}$ e $\text{Cu}^{1+}$ promove a redução de $\text{tg}\delta$ . A relaxação dielétrica foi atribuída ao modelo de Maxwell-Wagner [91].

---

## MATERIAIS E MÉTODOS

---

Este capítulo foi dividido em quatro seções. A Seção 3.1.1 traz os princípios teóricos da Reação no Estado sólido voltados para o processo de sinterização e densificação de cerâmicas. A Seção 3.1.2 trata de todos os procedimentos para obtenção do conjunto de amostras de ZnO:Co no formato cerâmico, desde a homogeneização dos pós óxidos precursores, até o tratamento térmico para densificação das amostras. A Seção 3.1.3 apresenta as etapas para obtenção do pó precursor CoO via Reação de Hidrólise Forçada. A Seção 3.2 traz de forma resumida todas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos materiais.

### 3.1 Preparação das amostras cerâmicas

#### 3.1.1 Reação no Estado Sólido/ Sinterização

Os princípios da Reação no Estado Sólido foram utilizados para a produção do conjunto de amostras de ZnO:Co no formato de pastilhas cerâmicas [92, 93]. Esta reação é conhecida pela simplicidade tanto dos cálculos estequiométricos quanto no processo de síntese em si. Consiste basicamente da mistura estequiométrica dos pós precursores, em geral óxidos ou carbonatos e uma etapa de tratamento térmico em atmosfera específica a depender da fase cristalina que se deseja obter.

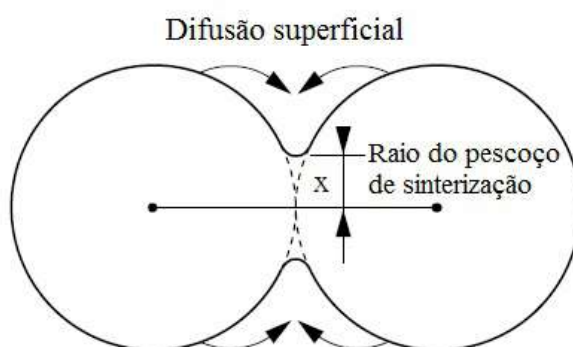
A Reação no Estado Sólido normalmente é usada para obtenção de uma fase cristalina diferente das dos pós precursores, mas que contenha elementos químicos destes pós. A amostra final pode estar no formato de pó, filmes finos ou corpo cerâmico a depender da preparação do material para o tratamento térmico. Se os pós forem previamente prensados de forma satisfatória, o tratamento térmico vai promover também o processo de sinterização e a produção de corpos cerâmicos com densidade elevada.

O processo de sinterização consiste na produção de materiais com maior densidade e resistência mecânica por meio de tratamento térmico adequado em um conjunto de

partículas em contato mútuo. Em geral o termo sinterização inclui quatro fenômenos que ocorrem simultaneamente e geralmente competem entre si [94]:

- crescimento dos grãos,
- coalescência dos grãos, ou seja formação dos "pescoços" de sinterização,
- reações físico-químicas tanto no pó quanto no material já consolidado, durante toda a etapa de aquecimento e
- redução da porosidade com contração geral da peça cerâmica.

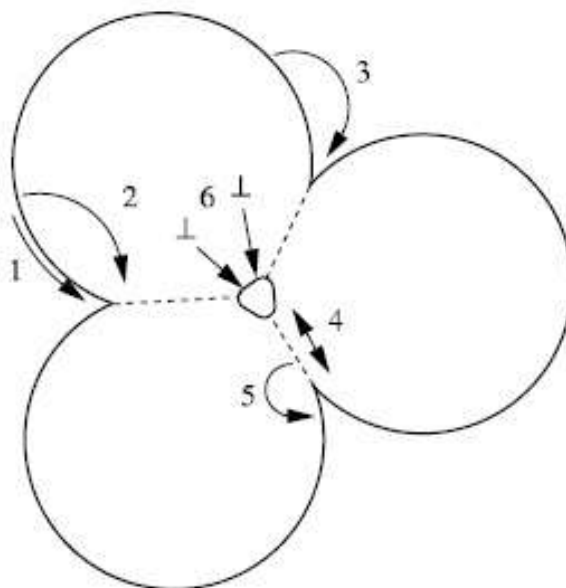
O início do processo de sinterização é marcado pelo crescimento dos grãos do pó precursor por evaporação das superfícies e condensação do material até a formação de um área de contato inicial entre eles chamada de "pescoço" de sinterização, esse processo também é conhecido como coalescência dos grãos. O pescoço é uma área inicialmente muito curva e os transportes de matéria ao longo do processo de sinterização resultam no engrossamento progressivo do pescoço sinterizado e na consolidação do material [94].



**Figura 3.1:** Processo de formação do "pescoço" de sinterização entre os grãos, também chamado de coalescência dos grãos [94].

No processo de sinterização de fase sólida ocorrem basicamente quatro mecanismos gerais de transporte de matéria, sendo eles, difusão na superfície dos grãos, difusão no volume dos grãos ou também conhecido como difusão na rede, transporte de fase de vapor e difusão no contornos dos grãos. A depender do material sinterizado alguns são mais promovidos que outros. Estes mecanismos e algumas especificações podem ser vistos na Fig. 3.2

O mecanismo 1 consiste da difusão de átomos na superfície dos grãos, o 2 é a difusão de átomos que se encontram na superfície dos grãos em direção ao volume dos mesmos, já o mecanismo 3 ocorre apenas superficialmente mas envolve a evaporação de parte da matéria e condensação desta matéria em outra região superficial do grão ou de outros grãos. Os três primeiros mecanismos são responsáveis pela promoção do



**Figura 3.2:** Mecanismos de difusão ou transporte de matéria durante a sinterização de fase sólida. Figura retirada de [94].

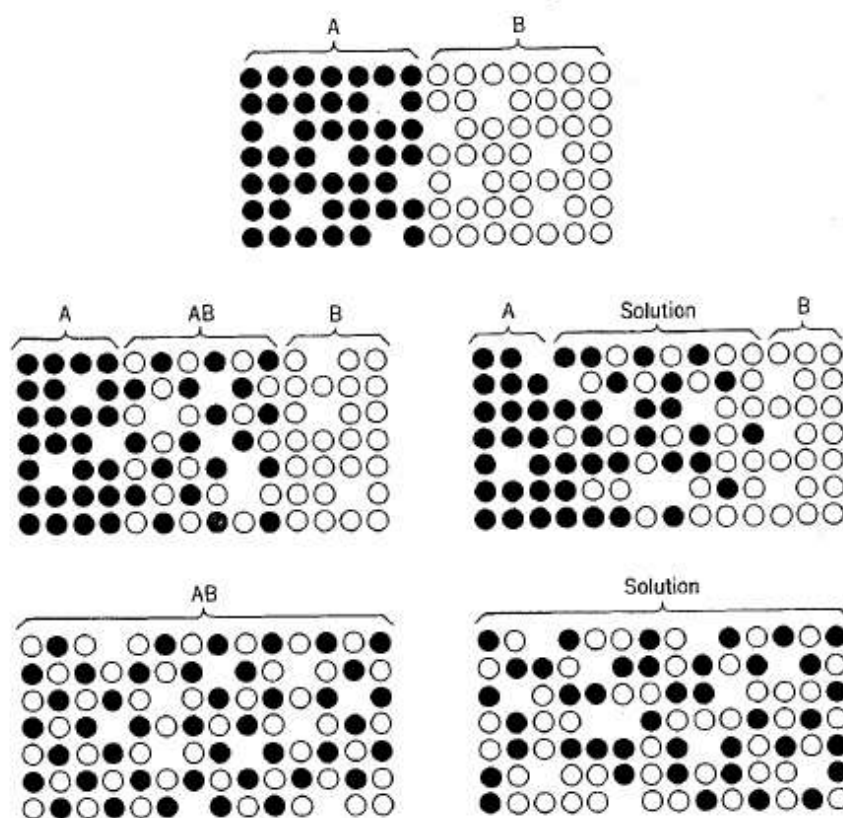
crescimento dos grãos, sendo que não existe a necessidade de contato entre os grãos para que os mecanismos ocorram. O mecanismo 4 diz respeito a difusão de matéria no contorno dos grãos, e esse mecanismo ocorre necessariamente quando existe coalescência. Da mesma forma o mecanismo 5 é a difusão de material existente no contorno de grão em direção ao volume e exatamente contrário é o mecanismo 6, onde ocorre deslocamento de matéria do volume em direção ao contorno de grãos. Os três últimos mecanismos são responsáveis pela densificação da amostra. A Tabela 3.1 traz em resumo os mecanismos de difusão que podem ocorrer em sinterização de fase sólida.

É importante destacar que em materiais cerâmicos os termos grãos e partículas são atribuídos à mesma grandeza que são basicamente os policristais que compõe o corpo cerâmico. Cada grão é tratado como um monocristal pois a forma como se processa o seu crescimento não origina diferentes cristalitos inclusos.

Os sistemas monofásicos, com apenas um precursor constituinte, apresentam mecanismos de sinterização mais simplificados, uma vez que reações químicas estão descartadas e este é o principal elemento complicador. Para o caso de sinterização envolvendo mais de um tipo de material precursor, onde a Reação no Estado Sólido é aplicada, os mecanismos 5 e 6 são de fundamental importância para que exista homogeneidade na fase cristalina final desejada. Deve ocorrer transporte de matéria dos contornos de grãos heterogêneos para o volume dos grãos e vice versa e a eficiência deste processo é dependente da mobilidade atômica das fases cristalinas precursoras. A Fig. 3.3 apresenta esquematicamente o processo de difusão para obter um novo composto AB à partir dos compostos originais A e B.

**Tabela 3.1:** Mecanismos de difusão que ocorrem em sinterização de fase sólida. Adaptado de [94].

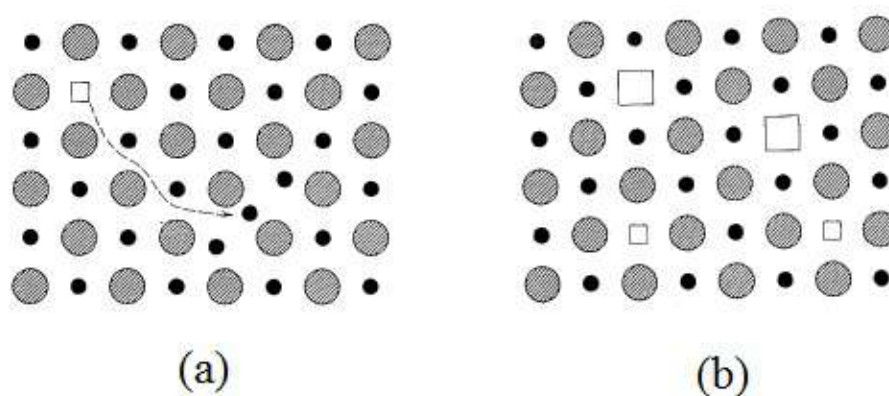
Nº Fig. 3.2	Mecânismo de difusão	Localização na amostra	Resultado obtido
1	Difusão na superfície	Superfície dos grãos	Aumento do tamanho dos grãos
2	Difusão em rede	Superfícies dos grãos	Aumento do tamanho dos grãos
3	Evaporação e condensação	Superfície dos grãos	Aumento do tamanho dos grãos
4	Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Densificação
5	Difusão em rede	Contorno de grão	Densificação
6	Difusão em rede	Deslocamentos	Densificação



**Figura 3.3:** Processo de difusão para obter o novo composto AB à partir dos compostos originais A e B. Figura retirada da referência [95].

Devido aos diversos processos de difusão necessários para promover a sinterização, a produção de cerâmicas envolve naturalmente a ocorrência de defeitos estruturais também

chamados de defeitos pontuais. A Figura 3.4 mostra o desenho esquemático dos dois principais tipos de defeitos gerados em materiais de fase pura.



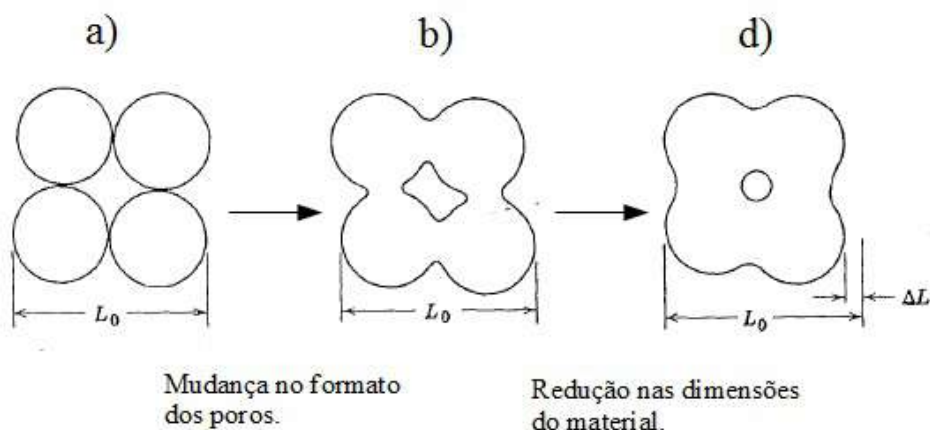
**Figura 3.4:** Desordem cristalina promovida por defeitos de (a) Frenkel e (b) Schottky. Figura retirada da referência [95].

O primeiro tipo conhecido como desordem de Frenkel diz respeito a uma concentração igual da formação de vacâncias e átomos intersticiais pois o mesmo átomo é o promotor dos dois defeitos. O segundo tipo, conhecido como desordem de Schottky envolve a ocorrência conjunta de vacâncias de cátions e ânions na estrutura [95, 94].

Como o processo de sinterização é altamente complexo envolvendo muitos mecanismos de transporte de matéria, interação de fases sólida/gasosa e reações químicas, alguns parâmetros de preparo da amostra e cinética de sinterização precisam ser levados em conta para uma boa densificação do material cerâmico. Os parâmetros de sinterização devem ser tais que minimizem a energia livre do sistema (força motriz de sinterização). De forma geral esta redução é obtida através da redução da área superficial das partículas com o aumento do contato entre as mesmas, como pode ser visto na Fig. 3.5.

Os principais fatores externos que afetam a minimização da energia livre do sistema são a compactação inicial do(s) pó(s) precursor(es), o tamanho ou distribuição de tamanhos das partículas do(s) pó(s) precursor(es) e a taxa de aquecimento escolhida.

A prensagem adequada do(s) pó(s) precursores permite que os grãos se aproximem mais e melhore as regiões de contato entre eles. Quanto maior o contato menor será a energia despendida para formação dos pescoços de sinterização, sem necessidade de grande crescimento de grãos e processos de difusão que envolvem fase de vapor [95, 94]. Já a lei de escala de Herring [94] afirma que quando os pós precursores apresentam mesmo formato das partículas e distribuição de tamanhos variados, o tempo médio de sinterização para obtenção da mesma densidade é menor se comparado ao caso de uma distribuição



**Figura 3.5:** Redução da área superficial das partículas e mudança no formato dos poros com o processo de coalescência. Figura retirada da referência [95].

homogênea de tamanhos. No caso da distribuição variada de tamanho a densificação é melhor e o material final sinterizado apresenta diâmetro médio dos grãos menor.

Outro fator que afeta o crescimento dos grãos, formação de pescoço de sinterização e densificação dos materiais é a ocorrência em menor ou maior quantidade de defeitos pontuais do tipo vacâncias e íons intersticiais. Sabe-se que a existência de defeitos pontuais dificultam o crescimento dos grãos pois estes defeitos devem ser propagados ao longo da rede. No sentido de minimizar a energia é preferível interromper o crescimento de um grão do que carregar o defeito em longo alcance, ou seja, ao longo do crescimento do grão. Desta forma a ocorrência de defeitos pontuais em geral promove redução forçada no tamanho dos grãos, o que naturalmente acarreta maior formação de poros não preenchidos com material [95, 94].

Todos os fatores devem ser analisados de forma coletiva já que alguns podem anular o efeitos de outros. Por exemplo, se o processo de sinterização ainda envolver uma Reação no Estado Sólido conjunta ou seja utilização de pós precursores diferentes, existe a vantagem da provável distribuição de tamanhos de partículas variada mas a desvantagem da geração maior de defeitos pontuais. Esta maior ocorrência de defeitos se dá pela introdução de um íon diferente na matriz que promove variação nas cargas distribuídas na rede e a formação de defeitos do tipo vacâncias ou íons intersticiais necessária para manter a neutralidade elétrica da amostra. Quanto mais quimicamente diferentes forem os precursores maior a promoção dos defeitos.

Neste sentido as escolhas dos precursores, prensagem inicial e a melhor rota de sinterização (temperatura, taxa de aquecimento e patamar de calcinação) são fundamentais para a otimização do processo de sinterização.

### 3.1.2 Reação no Estado Sólido - ZnO:Co

Para a produção do conjunto de amostras deste trabalho foi utilizado pó comercial ZnO (81,00 mol/g) da marca Sigma-Adrich com tamanho médio de partículas da ordem de 100 – 300 nm, e pó CoO (74,93 mol/g) obtido via reação de Hidrólise Forçada descrita no Apêndice 3.1.3 com tamanho médio das partículas da ordem de 5 – 10 nm. A Equação 3.1 apresenta de forma resumida e não balanceada a reação final para obtenção das amostras dopadas.



As quantidades em massa dos pós precursores a serem pesadas foram calculadas com base nas estequiometrias de interesse das amostras, e na quantidade total esperada de pastilhas cerâmicas para cada composição. A Equação 3.2 apresenta o cálculo básico utilizado, onde  $M_T$  é a massa total em gramas de pó composto para confecção da quantidade de pastilhas desejável,  $MM_{\text{ZnO}}$  e  $MM_{\text{CoO}}$  são as massas molares do ZnO e CoO respectivamente e  $n$  o fator de redução para que a soma das massas dos reagentes não ultrapasse  $M_T$ .

$$\frac{(1 - x)MM_{\text{ZnO}} + xMM_{\text{CoO}}}{n} = M_T \quad (3.2)$$

Informando  $x$  e a quantidade  $M_T$  necessária, o valor de  $n$  pode ser obtido facilmente da Equação 3.2. Para o cálculo isolado das quantidades em gramas de ZnO ( $m_{\text{ZnO}}$ ) e CoO ( $m_{\text{CoO}}$ ) de cada amostra para pesagem, basta fazer  $m_{\text{ZnO}} = (1 - x)MM_{\text{ZnO}}/n$  e  $m_{\text{CoO}} = xMM_{\text{CoO}}/n$ .

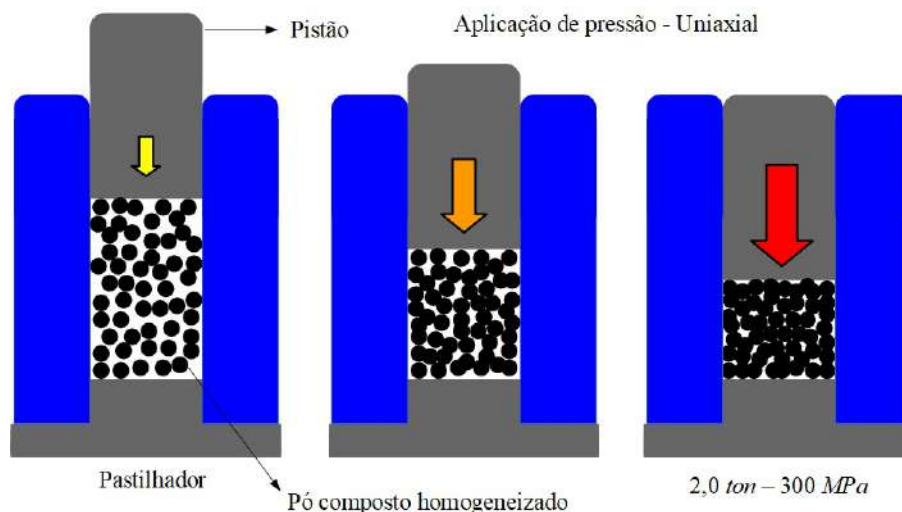
Após a pesagem dos pós precursores, estes foram homogeneizados em meio etílico em processo de moagem branda (60 rpm) por 12 h, utilizando um moinho de bolas (*ball-milling*) com esferas de zircônia de diâmetro 10 mm. A moagem branda evita a quebra das partículas promovendo apenas a homogeneização dos pós. O pó composto já homogeneizado foi seco a 70°C por 6 h.

Após homogeneização e secagem, antes de realizar o tratamento térmico para promoção da Reação no Estado Sólido, o pó composto foi submetido a duas etapas de prensagem de conformação e densificação. O processo de prensagem foi testado e otimizado para as amostras de ZnO:Co e é fundamental para a obtenção dos corpos cerâmicos (pastilhas) com alta densidade.

No preparo das amostras para prensagem foram adicionados a cada 0,5 g de pó, 20  $\mu\text{l}$  de ácido oléico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) para deflocular as partículas e evitar formação de placas, e 20  $\mu\text{l}$  de PVA ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ) para facilitar a conformação do pó durante a prensagem. Ambos os aditivos são orgânicos que degradam à temperaturas baixas ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ) comparadas com

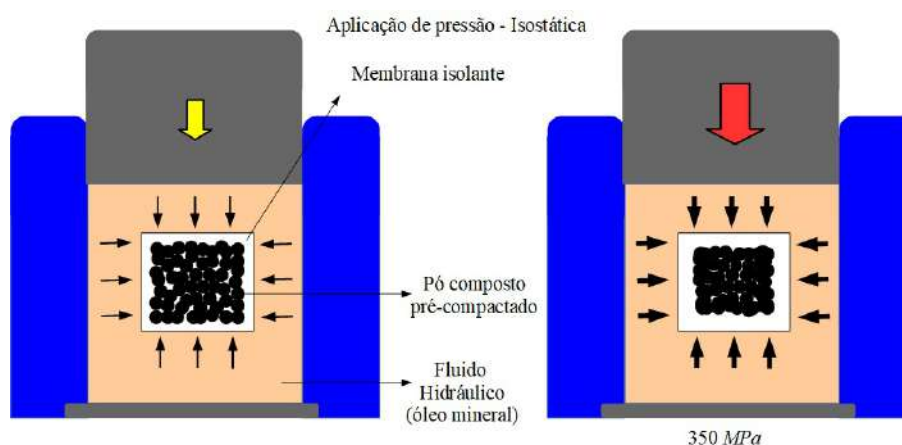
a temperatura de sinterização, sendo assim, não promovem contaminação nas pastilhas finais.

A primeira etapa de prensagem foi realizada em uma prensa hidráulica uniaxial com pastilhador de 9 mm de diâmetro (Figura 3.6), aplicando pressão a uma taxa de 0,5 ton/min até 2,0 ton ( $\sim 30$  MPa) permanecendo sob essa pressão por 10 min. Todas as pastilhas foram conformadas usando o mesmo padrão de 0,5 g de pó por pastilha para promover uniformidade na espessura final das amostras, cerca de 1,5 mm.



**Figura 3.6:** Imagem figurativa do processo de prensagem uniaxial.

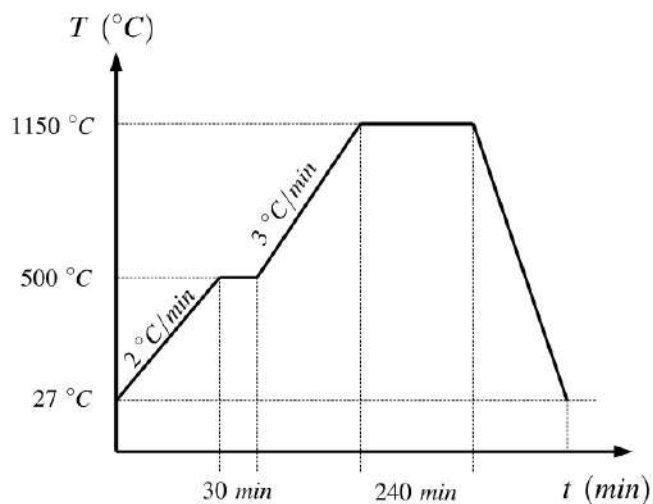
Após primeira conformação, as amostras já no formato de pastilhas foram levadas a prensagem isostática à temperatura ambiente aplicando a pressão final de 350 MPa durante 5 min (Figura 3.7).



**Figura 3.7:** Imagem figurativa do processo de prensagem isostática.

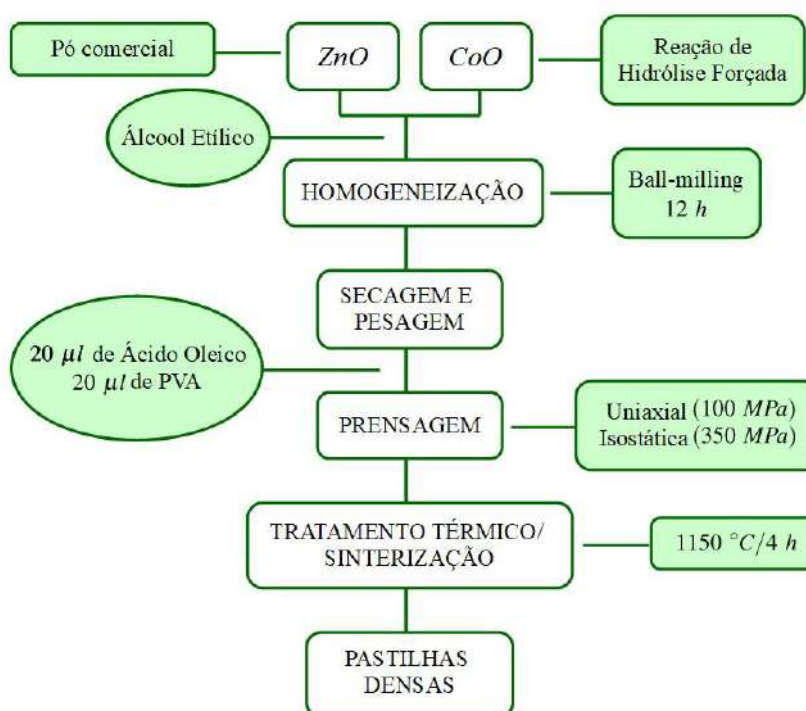
O tratamento térmico para formação da fase cristalina de interesse e sinterização foi realizado em 2 etapas: a primeira com uma rampa de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $500^{\circ}\text{C}$  com patamar de 30 min e a segunda com rampa de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1150^{\circ}\text{C}$  com patamar de 4 h. As

amostras foram levadas ao forno em recipientes de alumina de alta pureza em atmosfera ambiente. A Figura 3.8 apresenta de forma esquemática as etapas de tratamento térmico escolhidas para sinterizar as amostras em estudo.



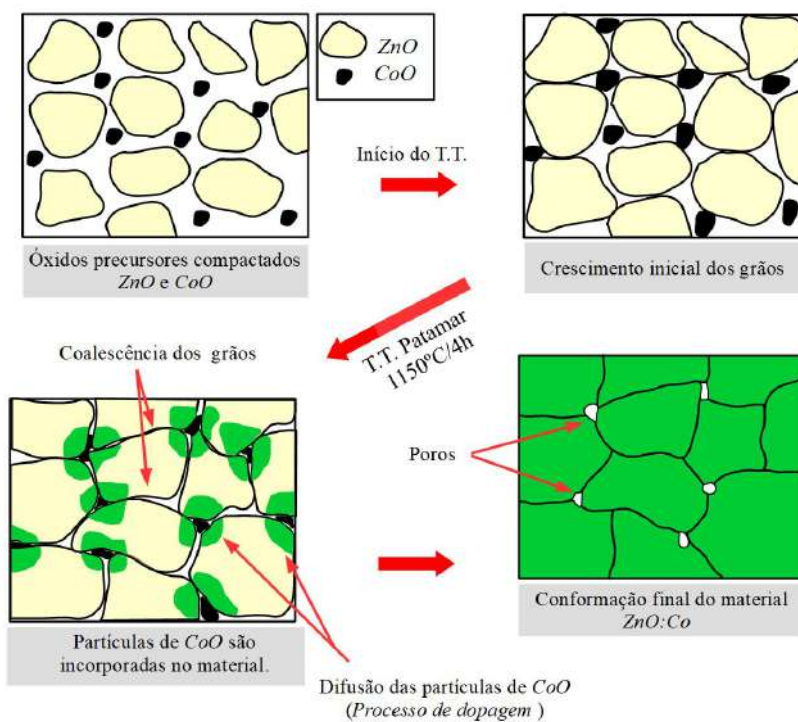
**Figura 3.8:** Etapas do tratamento térmico utilizado para sinterização das amostras.

Esta etapa intermediária em 500 $^{\circ}\text{C}$  é usada para garantir a degradação completa dos compostos orgânicos adicionados ao pó. A Fig 3.9 traz o resumo das etapas seguidas para obtenção de todas as amostras no formato de pastilhas cerâmicas.



**Figura 3.9:** Resumo esquemático das etapas de preparação e obtenção das amostras no formato de pastilhas cerâmicas.

A Fig. 3.10 apresenta um modelo resumido dos processos de crescimento dos grãos, coalescência e difusão de partículas que ocorreram na produção das amostras de ZnO:Co. A figura indica também a formação de defeitos do tipo poros.



**Figura 3.10:** Resumo esquemático das etapas de preparação e obtenção das amostras no formato de pastilhas cerâmicas de ZnO:Co. Processos de difusão e densificação.

Após a etapa de tratamento térmico as amostras já no formato de pastilhas cerâmicas densas estão prontas para a realização das caracterização. Para cada concentração de dopante Co foram produzidas 5 pastilhas com dimensões médias finais de 8,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

### 3.1.3 Hidrólise Forçada - CoO

O pó precursor CoO foi obtido por meio da reação de Hidrólise Forçada, também conhecida como reação em meio Poliol modificada. O método de Hidrólise Forçada possibilita o controle de tamanho e formato das partículas além de ser uma síntese de baixo custo uma vez que os reagentes utilizados são em geral sais metálicos, água deionizada e um solvente Poliol.

A reação de Hidrólise Forçada consiste, em linhas gerais, da hidrólise de um sal metálico (nitrato, cloreto, acetato, etc) em um meio orgânico Poliol facilitada pelo aquecimento da solução, por este motivo é chamada de "forçada". Difere da reação em meio Poliol convencional devido a adição de água na solução. O meio Poliol facilita o crescimento das partículas e a adição de água promove a etapa de hidrólise dos radicais

acetatos e a obtenção de produtos finais óxidos ou hidroxacetatos. Já no método Poliol convencional, ocorre preferencialmente formação de partículas metálicas devido às reações de redução [96, 97].

Nesse processo alguns parâmetros de síntese devem ser observados e são fundamentais para o controle do tamanho e formato das partículas. São eles:

- escolha do meio poliol - afeta principalmente a temperatura de síntese, que pode ocasionar variações no formato das partículas. A temperatura é ditada pelo ponto de ebulição do solvente. Como exemplo os solventes propilenoglicol ( $C_3H_8O_2$ ), etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ) e dietilenoglicol ( $C_4H_{10}O_3$ ) apresentam pontos de ebulição com valores  $180^\circ C$ ,  $200^\circ C$  e  $240^\circ C$  respectivamente. Para a síntese do CoO foi escolhido o solvente dietilenoglicol (Sigma Aldrich 99%).
- razão metálica ( $\rho_{metal}$ ) - é a concentração molar dos metais ( $n_{metal}$ ) no volume ( $V$ ) de solvente da síntese. Essa concentração é determinante para o rendimento da síntese mas o excesso pode ocasionar saturação de contra-íons (ânions) advindos da dissolução do sal metálico no solvente. Estes contra-íons competem com os ligantes na complexação dos íons metálicos. Para a síntese do CoO foram escolhidos  $\rho_{metal} = 0,3$  mol/L e o sal metálico acetato de Co tetra hidratado ( $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  - Sigma Aldrich 98%).
- razão de hidrólise ( $h$ ) - é a razão do número de mols de água ( $n_{H_2O}$ ) pelo número de mols de íons metálicos ( $n_{metal}$ ) na solução, onde  $n_{metal} = \rho_{metal} \times V$ . Essa proporção é determinante para o crescimento das partículas. Nos trabalho de H. Wang ref e L. Paul [96] observou-se que quanto maior  $h$  maiores as partículas produzidas na síntese. Para a síntese do CoO foi escolhido o valor  $h = 9$ .

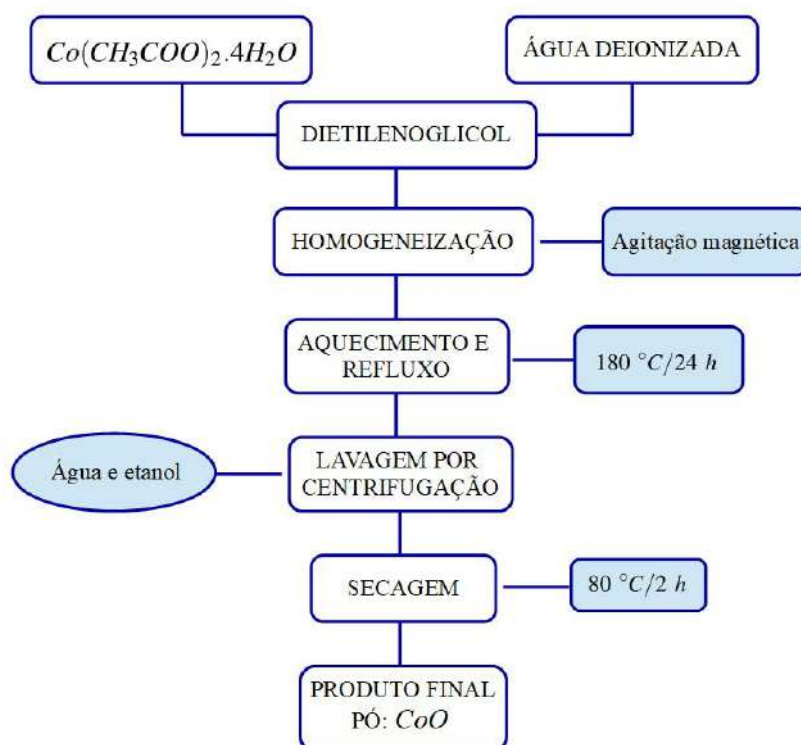
O arranjo experimental para a síntese de Hidrólise Forçada pode ser visto na Figura 3.11 e consiste de um sistema de refluxo composto por manta aquecedora com agitação magnética, balão de fundo redondo (500 ml) de três bocas, condensador de bola, termômetro e rolhas.

Para essa síntese foi utilizado  $V = 125$  ml de dietilenoglicol e os cálculos do volume de água deionizada e massa de acetato de Co foram realizados seguindo as proporções de  $\rho_{metal}$  e  $h$  informadas anteriormente. Inicialmente o acetato de Co foi dissolvido e homogeneizado no volume de dietilenoglicol utilizando agitação magnética. Posteriormente foi adicionado o volume de água deionizada e montado o sistema de refluxo. O sistema foi submetido a aquecimento com taxa de  $10^\circ C/min$ . A temperatura de refluxo estabilizou em  $180^\circ C$  e foi mantida por 24 h. Depois de resfriada, a solução passou por processo de lavagem por centrifugação em água e álcool para a retirada de todos os orgânicos remanescentes da solução, e separação do pó formado. Por fim o pó foi levado



**Figura 3.11:** Arranjo experimental utilizado para a síntese de Hidrólise Forçada do CoO.

a uma etapa de secagem simples em  $80^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ . Um resumo esquemático de todas estas etapas é apresentado na Figura 3.12.



**Figura 3.12:** Resumo esquemático das etapas de preparação e obtenção do pó precursor  $\text{CoO}$  via reação de Hidrólise Forçada.

É importante esclarecer que o  $\text{CoO}$  foi escolhido como óxido precursor em detrimento do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que em geral é de mais fácil síntese, porque o  $\text{CoO}$  facilita a

promoção da dopagem evitando a formação de fases cristalinas não correspondentes ao ZnO:Co proposto. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é a fase cristalina de óxido de cobalto mais estável e por este motivo a migração do Co para a rede cristalina do ZnO é dificultada.

## 3.2 Técnicas Experimentais

### 3.2.1 Medida de Densidade Aparente

A determinação da densidade relativa das amostras foi feita por meio do conhecido método de Arquimedes levando em conta a densidade aparente do material.

O termo densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) se refere a densidade em porcentagem comparada a densidade de referência da literatura, que para o ZnO é  $\rho_{\text{ZnO}} = 5,61 \text{ g/cm}^3$  [98]. O termo densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) está relacionado à densidade de materiais que apresentam poros, de forma que o método para obtenção do valor dessa densidade deve levar em conta a existência desses poros.

O procedimento de medida consiste em três etapas de pesagem da mesma pastilha. Inicialmente a pastilha seca é pesada ( $m_s$ ), posteriormente é imersa em água destilada e fervida por 30 min a fim de que os poros absorvam água de forma completa. Assim a amostra úmida ( $m_u$ ) é pesada tomando o cuidado de secá-la de leve para retirar o excesso de água na superfície. Por fim, a pastilha é pesada submersa em água ( $m_{sub}$ ), utilizando o arranjo específico na balança.

A expressão para o cálculo de  $\rho_{ap}$  dos materiais cerâmicos pode ser vista na Eq. 3.3. Nesta expressão  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  é a densidade da água destilada ( $0,998 \text{ g/cm}^3$  à  $21^\circ \text{ C}$ ).

$$\rho_{ap} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_s}{m_u - m_{sub}} \quad (3.3)$$

Para calcular  $\rho_{rel}$  das pastilhas basta fazer  $\rho_{rel} = (\rho_{ap}/\rho_{\text{ZnO}}) \times 100$  e este valor é dado em porcentagem (%).

É importante ressaltar que a correção da densidade quanto aos poros existentes no material leva em conta apenas os poros abertos, ou seja os poros que se encontram na superfície da amostra. Os poros fechados no interior do material em geral são responsáveis pela redução no valor da densidade.

### 3.2.2 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

As medidas de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas em todas as amostras com o objetivo de identificar as composições químicas das mesmas, podendo assim, comparar as estequiometrias calculadas com as estequiometrias experimentais.

O equipamento utilizado para as medidas foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, modelo JSM-6610: Tóquio - Japão operando no modo EDS que se encontra no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (Labmic-UFG). As amostras no formato de pastilhas cerâmicas foram inicialmente metalizadas com uma fina camada de ouro a fim de facilitar a condução dos elétrons na superfície de interesse.

Essa técnica consiste basicamente da incidência de um feixe de elétrons acelerados sobre a região selecionada que se deseja identificar a composição química. O feixe de elétrons interage com a superfície da amostra gerando elétrons espalhados e ondas eletromagnéticas decorrentes da interação. Para análise da composição química por EDS, são estudados os Raios-X característicos emitidos pela amostra e detectados por um detector de Raios-X que compõe o aparato EDS do equipamento MEV utilizado. Como cada elemento ou átomo possui um arranjo interno de níveis de energia, os Raios-X emitidos por eles após a interação com o feixe de elétrons apresentam energias características, tornando assim possível identificar cada elemento e a porcentagem relativa dele em relação aos outros.

### 3.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para o estudo da estrutura cristalina dos materiais foram feitas medidas de Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó em um difratômetro com geometria Bragg-Bretano da marca Panalytical modelo Empyrean instalado na Escola de Engenharia de Lorena - USP. A radiação incidente utilizada é  $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$  do Cu (cobre) com filtro de níquel. Todas as medidas foram feitas com tempo de aquisição de 3 s, na faixa angular de  $10^{\circ} \leq \theta \leq 90^{\circ}$  e passo  $0,02^{\circ}$ .

A técnica consiste basicamente da incidência de um feixe de elétrons acelerados sobre uma placa de cobre. Os elétrons interagem com os átomos de cobre resultando em ondas eletromagnéticas em comprimentos de onda específicos de Raios-X. Esses Raios-X são então projetados sobre a amostra policristalina variando o ângulo de incidência. São difratados na amostra e coletados por um detector. O sinal é convertido nos softwares para contagens de fótons por ângulo difratado e assim é gerado o espectro de difração.

As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio do programa XPert HighScore Plus (Panalytical) com varredura do banco de dados ICSD PDF2.

Os refinamentos de estrutura, conhecidos como Refinamento Rietveld, foram realizados no programa GSASII [99] utilizando a função Chebyshev com 9 termos de polinômio para ajuste do *background*, e a função PseudoVoigt para ajuste do perfil. O programa Vesta [100] foi utilizado para reconstruir as estruturas cristalinas com base nos arquivos de saída do GSASII.

O Refinamento Rietveld é o método mais utilizado para tratamento e análise de dados de DRX de policristal. Possibilita a obtenção de informações relevantes da estrutura como parâmetros de rede, posições atômicas e volume da célula unitária.

Basicamente o método consiste do ajuste teórico das curvas de DRX experimentais utilizando o método de mínimos quadrados. Nesse tipo de tratamento o melhor ajuste para um conjunto de dados é encontrado minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de intensidade estimados/calculados ( $I_{\text{calc}}$ ) e os valores de intensidade experimentais ( $I_{\text{real}}$ ).

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura MEV foram obtidas para análise da densificação do material, formato das partículas e eventuais defeitos.

O equipamento utilizado para as medidas foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, modelo JSM-6610: Tóquio - Japão que se encontra no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (Labmic-UFG). As amostras no formato de pastilhas cerâmicas foram inicialmente metalizadas com uma fina camada de ouro a fim de facilitar a condução dos elétrons na superfície de interesse.

Esta técnica consiste basicamente da incidência de um feixe de elétrons acelerados sobre a região selecionada que se deseja visualizar a superfície. O feixe de elétrons interage com a superfície da amostra gerando elétrons espalhados e ondas eletromagnéticas decorrentes da interação. Para análise via imagens da superfície das amostras, são estudados os elétrons retroespalhados detectados por uma câmera CCD que compõe o equipamento MEV utilizado.

### 3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Furier (FTIR)

As medidas de espectroscopia na região do Infravermelho foram realizadas com o objetivo de analisar as bandas vibracionais do ZnO e suas possíveis alterações com a dopagem.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400: Beaconsfield - Inglaterra que se encontra na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (CA - IQ/UFG).

A faixa do espectro de Infravermelho utilizada para o estudo das amostras abrange de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Para as medidas, as amostras foram diluídas em pastilhas de KBr na proporção de 1% em massa. O KBr apresenta janela espectral em ampla faixa desde próximo ao UV até Infravermelho médio (MIR), por este motivo é comumente usado em espectroscopia de Infravermelho.

Neste tipo de análise a luz policromática, com todos os números de onda em estudo, é incidida sobre a pastilha de KBr + amostra sendo transmitida através da pastilha e coletada por um detector no fim do caminho óptico. Inicialmente a medida da pastilha de KBr pura é feita nas mesmas configurações a fim de se descontar contribuições de impurezas do KBr e as bandas vibracionais dos átomos contidos na atmosfera de medida, criando assim um padrão para a medida que é descontado dos espectros das amostras.

A radiação na região do Infravermelho interage particularmente sobre os momentos de dipolo elétrico das moléculas ou átomos. Quando a frequência de vibração da onda incidente é compatível com alguma das frequências correspondentes aos níveis vibracionais moleculares, a molécula absorve o fóton que modifica o momento de dipolo elétrico da ligação momentaneamente promovendo o efeito de ressonância [101].

A relação entre as intensidades das ondas transmitidas pela pastilha de *KBr* pura e pela pastilha de KBr + amostra é chamada de Transmitância Relativa (T.R.). A Transformada de Fourier é feita sobre o sinal detectado a fim de separar a intensidade total transmitida pela amostra com respeito a cada número de onda que compõe o feixe de incidência policromático e assim compôr o espectro de T.R. (%) versus Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.2.6 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman, assim como de FTIR, foram realizadas com o objetivo de identificar modos vibracionais das ligações Zn – O e observar as possíveis alterações nestas bandas com a dopagem.

Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro triplo Jobin Yvon, modelo T64000 equipado com detector CCD pertencente a Universidade de Brasília UnB sob responsabilidade do Prof. Dr. Sebastião Willian da Silva.

A linha 532 nm de um laser Verdi – V5 foi utilizada no processo de excitação de todas as amostras em estudo. Todas as medidas foram feitas com potência de operação de 0,2 mW e densidade de potência de 1 kW/cm<sup>2</sup>.

A técnica consiste basicamente na incidência de luz monocromática sob o material que espalha os fótons elasticamente (espalhamento Rayleigh) em maior quantidade e inelasticamente (Espalhamento Stokes/ Anti-Stokes) em menor quantidade. No espalhamento inelástico a energia do fóton espalhado é diferente da energia do fóton incidente já que, ao interagir com a matéria o fóton incidente transfere energia para o núcleo dos átomos e vice-versa induzindo momento de dipolo nas moléculas devido ao campo elétrico e modificando momentaneamente a polarizabilidade. A diferença de energia entre os fótons incidentes e os espalhados correspondem às energias dos modos vibracionais ativos do material. Nesta técnica diferentemente da FTIR, as moléculas ou ligações não precisam apresentar momento de dipolo intrínseco pois este é induzido no processo, sendo

possível caracterizar uma gama maior de materiais, e no caso do ZnO torna possível a caracterização dos modos vibracionais não polares.

### 3.2.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia na região UV-Vis foram realizadas com o objetivo de identificar as possíveis transições eletrônicas das amostras quando excitadas com fótons nesta região de energia, bem como obter os valores de *bandgap* óptico das mesmas.

Os espectros foram obtidos em um Espectrômetro UV/Vis/NIR da marca Perkin Elmer, modelo 1050: Beaconsfield - Inglaterra que se encontra no Grupo de Física de Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (GFM - IF/UFG).

A faixa de varredura aplicada foi de 800-250 nm, e como as amostras são sólidas foi utilizado o acessório *Praying Mantis* para medidas de Reflectância Difusa. O BaSO<sub>4</sub> (sulfato de bário) foi usado como referência de máxima Reflectância (100%).

Esta técnica consiste basicamente de incidência de luz monocromática na amostra, fazendo varredura sob todos os comprimentos de onda da faixa em estudo. A luz interage com o material e reflete difusamente como consequência dos processos de absorção e dispersão. Os feixes de luz refletidos em todas as direções são direcionados ao detector por um conjunto de espelhos contidos no aparato *Praying Mantins*. A depender das características físicas e químicas do material, o espectro na região UV-Vis apresentará bandas de menor reflectância em certas regiões de comprimento de onda aplicado, que estão relacionadas com os processos de absorção devido a transições eletrônicas do material.

### 3.2.8 Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (PD) e Espectroscopia de Impedância

Para a caracterização das propriedades dielétricas das amostras cerâmicas, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (PD) e Espectroscopia de Impedância à temperatura ambiente.

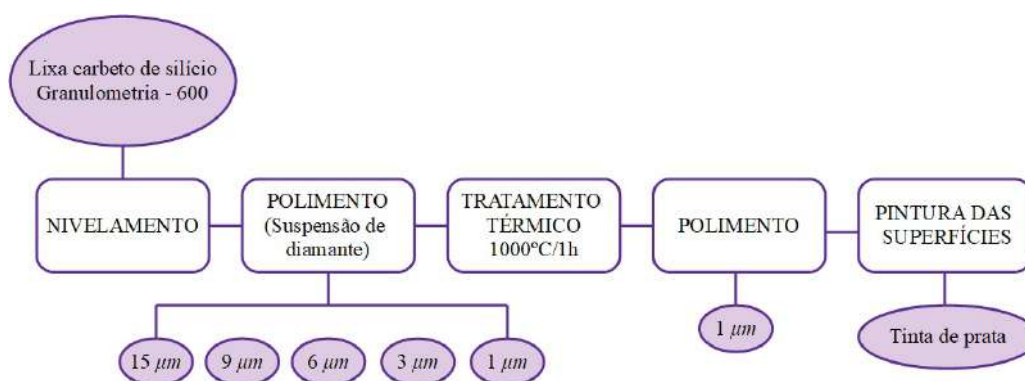
Os espectros tanto de PD quanto de Impedância foram obtidos em uma Ponte LCR de precisão da marca Agilent Technologies, modelo 4980A LCR meter controlada via computador que se encontra no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (IF/UFG). A diferença das técnicas é feita com base na seleção do modo de medida na Ponte.

Foi acoplado à Ponte um arranjo com capacitor de placas paralelas de platina. As amostras foram submetidas a um campo elétrico alternado com varredura de amplo intervalo de frequências (20 Hz - 2 MHz) e diferença de potencial fixa (1 V).

As técnicas se baseiam na aplicação de corrente elétrica alternada sobre as amostras, o campo elétrico interage com os momentos de dipolo elétrico das partículas da amostra promovendo o fenômeno de polarização também alternada. Esta polarização induzida no material faz com que a capacidade elétrica  $C$  do capacitor se modifique. Sabendo a relação da variação de  $C$  do capacitor na presença de um material dielétrico no seu interior, se obtém os valores das grandezas macroscópicas permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) e/ou impedância ( $Z$ ) do material versus a frequência aplicada.

O processo de preparação das amostras para medidas de propriedades elétricas consistiu das seguintes etapas: nivelamento das faces com lixas de carbetto de silício de granulometria 600, polimento com suspensões aquosas de diamante de granulometria 15, 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  permanecendo 3 h sob polimento com cada uma das suspensões, tratamento térmico de 1000°C/1h e por fim polimento rápido com suspensão de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . O processo de preparação visa eliminar defeitos superficiais da sinterização e homogeneizar as superfícies a fim de evitar fenômenos elétricos não desejáveis.

Após o polimento as faces das pastilhas foram pintadas com tinta de prata a fim de otimizar o contato elétrico com as placas do capacitor. A Figura 3.13 traz um resumo do processo de preparação das amostras para as medidas de propriedades elétricas.



**Figura 3.13:** Resumo esquemático do processo de preparação/ polimento das pastilhas cerâmicas para medidas de propriedades elétricas.

### 3.2.9 Magnetometria à baixas temperaturas (PPMS)

Parte da caracterização magnética das amostras foi feita por meio de medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC).

As medidas foram realizada em um PPMS Quantum Design, modelo MultiVu 6000: San Diego EUA, que se encontra na Escola de Engenharia de Lorena - USP, sob a responsabilidade do Prof. Renato Jardim.

As medidas de ZFC e FC foram feitas na faixa de varredura de temperaturas de 5-300 K, com campo aplicado de  $H = 1000$  Oe. Já as medidas de  $M \times H$  foram feitas à temperaturas específicas 5, 15, 50, 150 e 300 K e na faixa de campo magnético aplicado de  $-90 \leq H \leq 90$  kOe.

A medida de ZFC ocorre com o resfriamento inicial da amostra até  $T = 5$  K. Após o resfriamento é aplicado o fraco  $H$  fixo e a amostra passa a ser aquecida. A magnitude da magnetização  $M$  é medida em intervalos de  $T$  escolhidos até atingir, no caso deste trabalho,  $T = 300$  K. Posteriormente o campo  $H$  aplicado é mantido e  $M$  é medida em intervalos de  $T$  escolhidos no processo de resfriamento até atingir  $T = 5$  K novamente, esta é a medida de FC. Fenômenos que aparecem nas medidas de ZFC e FC são usados para concluir quais ordenamentos magnéticos estão presentes nas amostras à baixas temperaturas.

Já nas medidas de  $M \times H$  a amostra é submetida a uma temperatura fixa enquanto o campo aplicado  $H$  varre a faixa de campos em intervalos de valores definidos e os valores de  $M$  são medidos para cada  $H$ . Desta forma são obtidas as curvas conhecidas como curvas de Histerese Magnética das amostras.

### 3.2.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A caracterização magnética via EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) foi realizada com o intuito de obter os valores do fator  $g$  de Landè anisotrópico devidos ao Co na estrutura do ZnO, bem como analisar os tipos de defeitos estruturais presentes nas amostras.

Os espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro Bruker EMX Plus (Bruker, Germany) operando na banda-X (9,52 GHz) com ressonador de alta sensibilidade (Bruker ER 4119HS, Alemanha) e cavidade retangular. O equipamento se encontra no Núcleo de Física Aplicada da Universidade de Brasília - UnB.

As configurações instrumentais para as medições foram de 0,1 mW de potência da microonda, modulação de amplitude de 5 G, frequência de modulação de 100 KHz, largura de varredura de 14000 G, campo central de 7000 G e tempo de varredura de 500 s. Os espectros foram obtidos na faixa de temperatura de 100-300 K.

A técnica de EPR consiste de forma geral na aplicação de campo magnético uniforme  $H$  sobre as amostras, e ao mesmo tempo aplicação de radiação eletromagnética na região de microondas ( $\nu = 0,3 - 300$  GHz). O campo  $H$  promove a abertura da degenerescência nos estados de *spin* via efeito Zeeman, e a energia da microonda aplicada ( $E = h\nu$ ) coincidindo com a da transição ( $\Delta E = g\mu_B H$ ) entre os estados de *spin*, promove a ressonância eletrônica.

Tecnicamente uma frequência  $\nu$  fixa é aplicada, no caso deste trabalho  $\nu = 9,52$  GHz (banda-X), e é feita uma varredura nos valores de campo  $H$  de forma que quando

uma condição de ressonância ( $h\nu = g\mu_B H$ ) é atingida ocorre um evento de absorção. Em geral o espectrômetro modula a potência da microonda aplicada e qualquer processo de absorção que ocorra na amostra é verificado na variação da intensidade desta onda incidente, resultando em um espectro de absorção. Os resultados de medidas de EPR são em geral apresentados como a derivada do espectro de absorção, o que permite maior resolução dos eventos ocorridos.

---

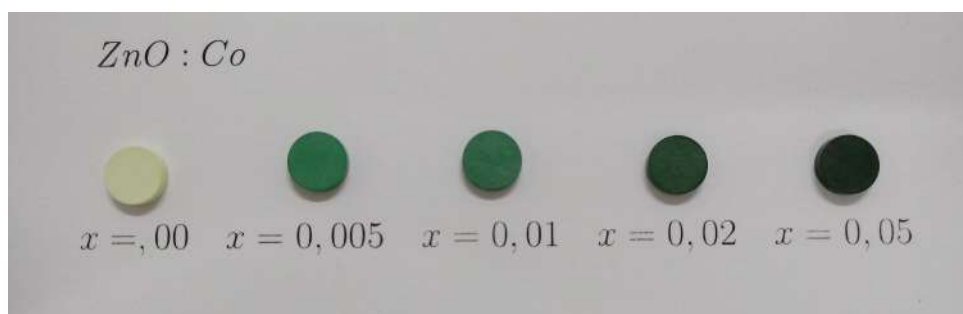
## CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS

---

Este capítulo foi dividido em oito seções. Cada seção apresentará os resultados obtidos das caracterizações morfológicas, químicas, estruturais e ópticas realizadas nas amostras já no formato de cerâmicas.

### 4.1 Cerâmicas de ZnO:Co

A Fig. 4.1 apresenta as amostras no formato de pastilhas cerâmicas obtidas após o último processo de tratamento térmico para sinterização. Para cada valor  $x$  de Co dopante foram produzidas 5 pastilhas cerâmicas com dimensões finais médias de 8,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, quantidade suficiente para a realização de todas as análises propostas.



**Figura 4.1:** Visão geral das amostras de ZnO:Co no formato de pastilhas cerâmicas.

Na Fig. 4.1 é possível observar que as amostras finais apresentaram coloração branca/amarelada para amostra pura ( $x = 0,00$ ) e verde para as dopadas com Co. Além disso, a quantidade  $x$  de Co dopante influencia drasticamente no tom da coloração verde.

Antes do processo de tratamento térmico os pós pastilhados das amostras apresentam coloração branca para a amostra pura e cinza para as demais amostras

dopadas. Esta tonalidade cinza resulta da mistura dos pós dos óxidos ZnO e CoO, onde o último apresenta coloração preta.

Nas amostras dopadas o fato de ocorrer a mudança de coloração cinza para verde após o tratamento térmico, e a evolução da coloração verde nas amostras dopadas, são os primeiros indícios de que o Co dopante está realmente substituindo o Zn no sítio tetraédrico na matriz de ZnO como esperado. É de conhecimento da literatura que Co coordenado tetraedricamente (estado de *spin* alto) exibe coloração verde devido à maior absorção da faixa de vermelho e laranja do espectro [102].

## 4.2 Caracterização Física: Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente de todas as pastilhas cerâmicas foram feitas por meio do Método de Arquimedes conforme descrito na Seção 3.2.1. A Tabela 4.1 apresenta os resultados de densidades aparentes  $\rho_{ap}$  e densidades relativas  $\rho_{rel}$  para todas as amostras.

**Tabela 4.1:** Densidades aparentes  $\rho_{ap}$  e densidades relativas  $\rho_{rel}$  para todas as amostras de ZnO:Co

Amostra	ZnO:Co	
	$\rho_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )*	$\rho_{rel}$ (%)
0,00	5,41	97
0,005	5,27	94
0,01	5,22	93
0,02	5,21	93
0,05	5,10	91

\*Densidade do bulk 5,60 g/cm<sup>3</sup> [57].

É de conhecimento que o ZnO é um óxido de difícil sinterização. Em geral a densidade desse material é afetada fortemente por pequenas variações na rota de obtenção da cerâmica [103]. O resultado de densidade relativa de 97% para amostra  $x = 0,00$  mostrou-se bastante satisfatório e confirma a boa escolha da rota de prensagem/sinterização/densificação. Em diversos trabalhos que apresentam aproximadamente o mesmo valor de densidade, os autores lançaram mão de recursos como, prensagem a quente [104, 52], adição de aditivos de sinterização não orgânicos como os óxidos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO [105, 106] e/ou aumento no tempo e temperatura de sinterização [107].

Esse bom resultado foi atribuído principalmente à otimização do processo de prensagem. No trabalho, a aplicação de pressão nas duas etapas de prensagem foi realizada

de forma mais lenta (0,5 ton/min) em comparação ao comumente empregado em processos de prensagem nos demais trabalhos.

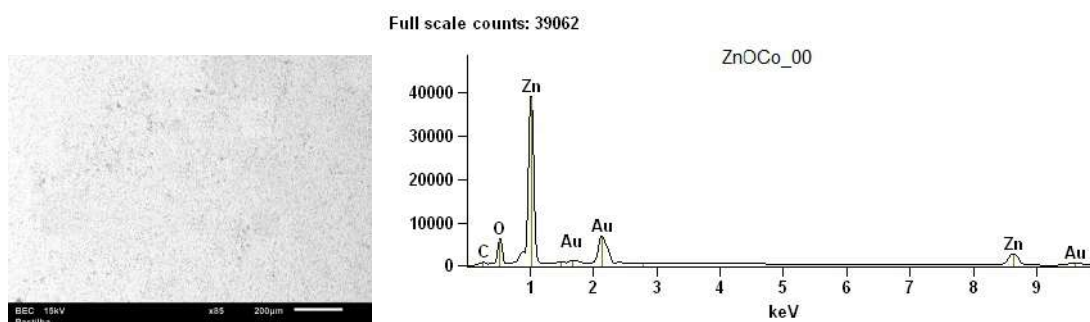
Os resultados apresentados na Tab. 4.1 também levam à conclusão de que a adição de Co reduz de forma sistemática a densidade das amostras. Esse resultado pode estar relacionado à dois motivos:

- a substituição de Zn por Co na matriz pode ocasionar variação na densidade da amostra devido à diferença nas massas molares dos dois átomos. Como o Co (58,933 g/mol) apresenta uma massa molar menor que Zn (65,409 g/mol), a dopagem poderia reduzir a densidade relativa comparada à do ZnO puro;
- a mistura de dois óxidos para processo de dopagem e densificação pode promover a ocorrência de mais poros no material cerâmico quando comparada à densificação de um óxido apenas. Os poros ocasionam a redução na densidade.

### 4.3 Caracterização Química: EDS

As medidas das composições químicas ou estequiometrias experimentais das amostras foram feitas usando o método de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) conforme descrito na Seção 3.2.2, com 15 kV de voltagem de aceleração do feixe eletrônico.

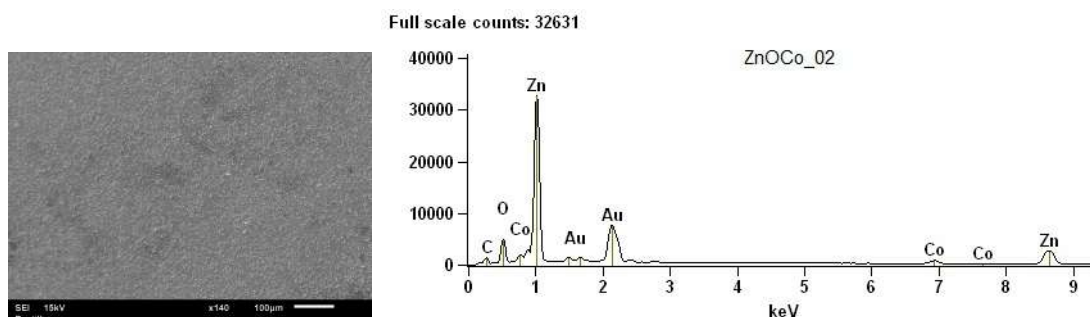
Para a identificação da composição química média das amostras foram selecionadas várias regiões de aproximadamente 0,5 mm<sup>2</sup> de área na superfície de cada pastilha, como pode ser visto na Figura 4.2 (esquerda). Os espectros gerados pelo software do equipamento apresentam picos em regiões específicas de energia que dizem respeito às transições eletrônicas de cada átomo. Quanto mais intenso o pico, maior a concentração do elemento na região selecionada da amostra. A Fig. 4.2 (direita) apresenta um espectro gerado pelo software para uma região selecionada da amostra  $x = 0,00$ .



**Figura 4.2:** Esquerda - área selecionada para a medida de EDS da amostra  $x = 0,00$ . Direita - Espectro resultante da medida de EDS.

Nos espectros das amostras dopadas com Co é possível observar a ocorrência de picos adicionais referentes ao dopante, como pode ser observado na Fig. 4.3 (direita) que

diz respeito a uma região selecionada da amostra  $x = 0,02$ . Os picos de Au (ouro) que aparecem em todos os espectros são devidos à fina camada depositada sobre a amostra para torná-la condutora.



**Figura 4.3:** Esquerda - área selecionada para a medida de EDS da amostra  $x = 0,02$ . Direita - Espectro resultante da medida de EDS.

A composição de cada amostra foi calculada fazendo a média sob os resultados de todas as regiões selecionadas. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das concentrações relativas de Zn e Co calculados e obtidos via EDS para todas as amostras. Para melhor análise dos resultados os valores das concentrações e os desvios experimentais foram convertidos de % atômica para mols.

**Tabela 4.2:** Concentrações de Zn e Co calculados e obtidos via EDS para as amostras ZnO:Co. Os números entre parênteses correspondem aos desvios experimentais nos valores medidos.

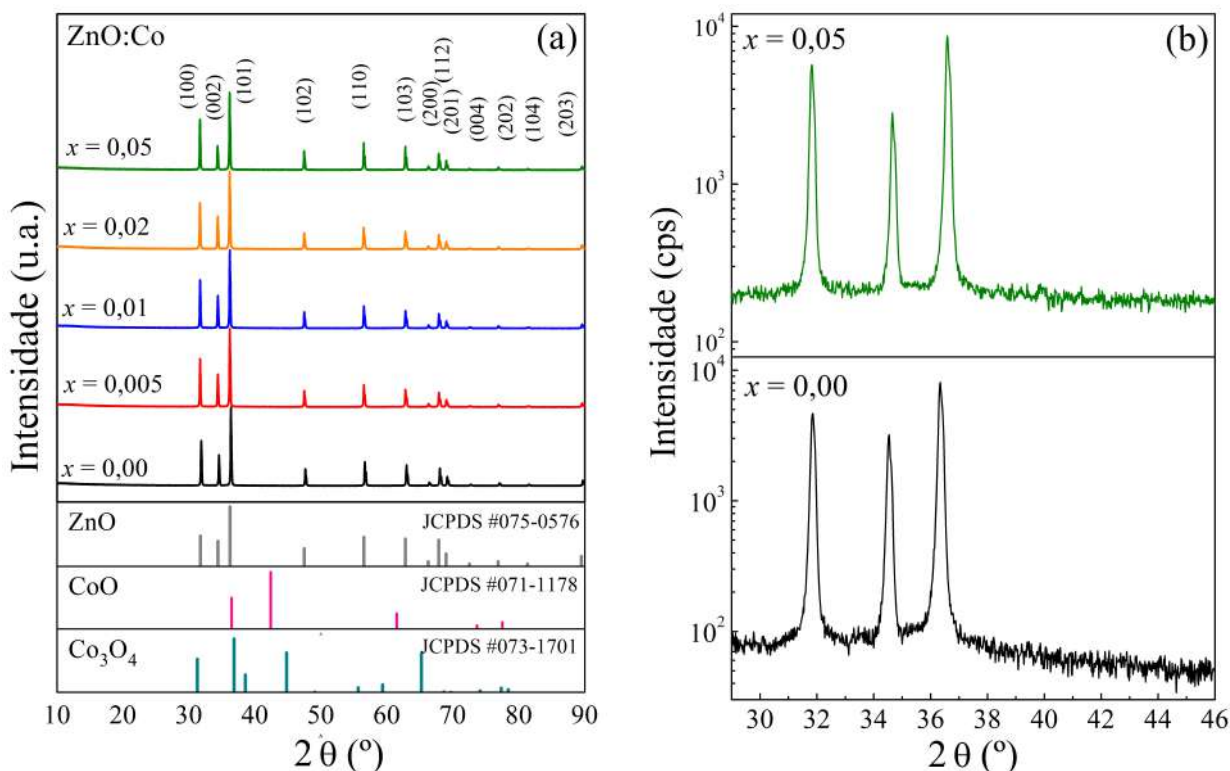
Estequiometria proposta		Estequiometria medida (EDS)		
$x$	Zn (mol)	Co (mol)	Zn (mol)	Co (mol)
0,00	1,000	0,000	1,000(4)	0,000(4)
0,005	0,995	0,005	0,996(3)	0,004(3)
0,01	0,990	0,010	0,988(3)	0,012(3)
0,02	0,980	0,020	0,977(5)	0,023(5)
0,05	0,950	0,050	0,951(5)	0,049(5)

Com esses resultados é possível concluir que a rota de obtenção dos materiais é eficiente para o processo de controle de dopagem. Os pequenos desvios dos valores em relação aos calculados podem ser decorrentes de falhas sutis no processo de pesagem ou à própria incerteza na medição (EDS). Ainda assim, esses desvios são mínimos quando comparados a outros processos de síntese, principalmente as sínteses químicas em meio líquido como sol-gel ou coprecipitação.

## 4.4 Caracterização Estrutural: DRX

A caracterização estrutural das amostras foi feita por meio de medidas de Difração de Raios-X (DRX), conforme descrito na Seção 3.2.3. Para realização das medidas, uma fração de cada amostra cerâmica foi inicialmente macerada e processada no formato de pó, e posteriormente depositada no porta amostra do equipamento.

A Fig. 4.4(a) apresenta os difratogramas de todas as amostras de ZnO:Co. A carta JCPDS #075 – 0576 do banco de dados ICSD referente ao ZnO hexagonal wurtizita encontra-se na parte de baixo do gráfico. Também foram disponibilizadas as cartas do CoO (#071 – 1178) e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (#073 – 1701) para comparação da ocorrência dos picos de difração. A Fig. 4.4(b) traz os difratogramas das amostras  $x = 0,00$  e  $0,05$  com intensidade de contagem por segundo (cps) em escala logarítmica para análise mais detalhada da região de maior intensidade dos picos das possíveis fases cristalinas ( $\sim 30 - 45^\circ$ ).



**Figura 4.4:** (a) Difratogramas de todas as amostras de ZnO:Co com cartas cristalográficas de ZnO (#075 – 0576), CoO (#071 – 1178) e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (#073 – 1701) indexadas. (b) Digratograma das amostras  $x = 0,00$  e  $0,05$  em escala logarítmica.

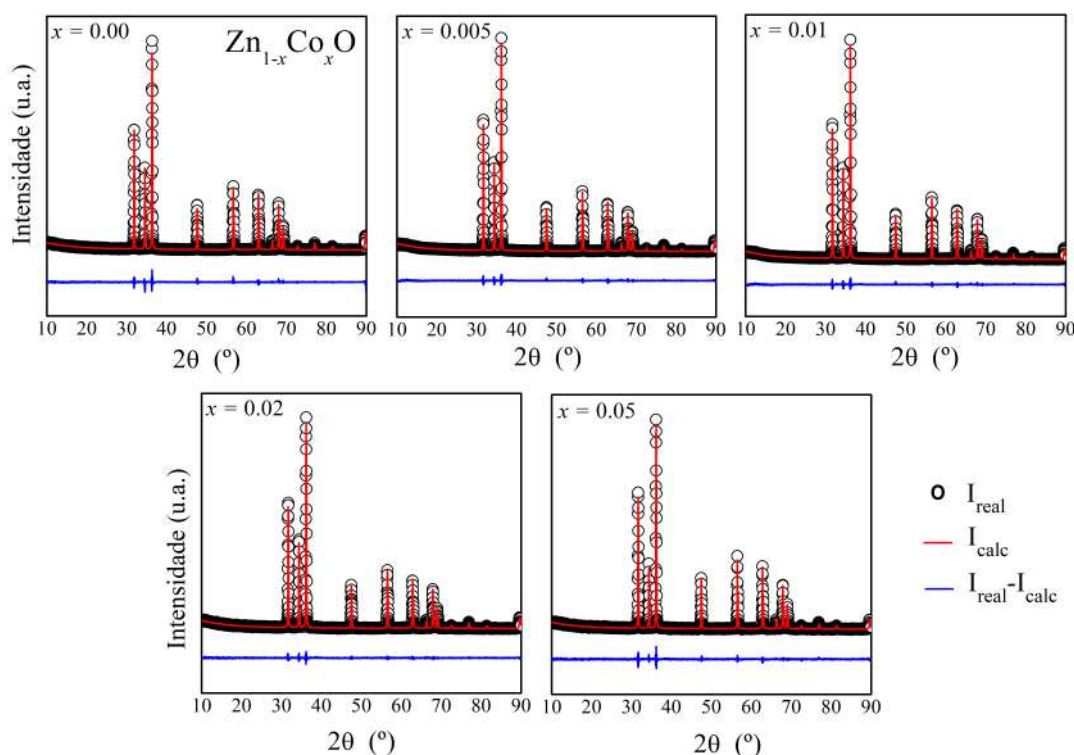
Os picos existentes em todos os difratogramas são compatíveis apenas com os apresentados pela carta JCPDS #075 – 0576, sem ocorrência de picos extras que caracterizariam formação de fases espúrias. Dessa forma pode-se concluir a princípio que, todas as amostras foram obtidas com fase cristalina hexagonal wurtizita característica do ZnO sem segregação de fase.

A técnica de DRX tem um limite de confiabilidade de cerca de 3% de dopante, ou seja, possíveis fases cristalinas diferentes da fase predominante podem não ocorrer no difratograma se suas concentrações forem muito baixas.

Também foi identificada a ocorrência de picos muito estreitos, com intensidade alta ( $> 10^3$  cps) e larguras a meia altura (FWHM) pequenas indicando que as partículas ou grãos que constituem o material são em geral muito grandes, o que era esperado em amostras cerâmicas.

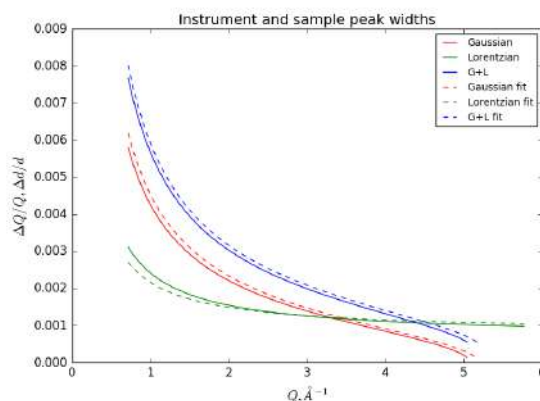
#### 4.4.1 Refinamento Rietveld

O Refinamento Rietveld foi realizado sobre todos os difratogramas das amostras ZnO:Co conforme descrito na Seção 3.2.3. A Fig. 4.5 apresenta os gráficos resultantes do Refinamento Rietveld, onde as bolas abertas são os dados experimentais  $I_{\text{real}}$ , as linhas vermelhas os perfis calculados  $I_{\text{calc}}$  e as linhas azuis a diferença entre os resultados experimentais e calculados  $I_{\text{real}} - I_{\text{calc}}$ .



**Figura 4.5:** Resultados do Refinamento Rietveld realizado sobre os difratogramas das amostras ZnO:Co. Dados experimentais: bolas abertas, perfis calculados: linhas vermelhas e diferença entre resultados: linhas azuis.

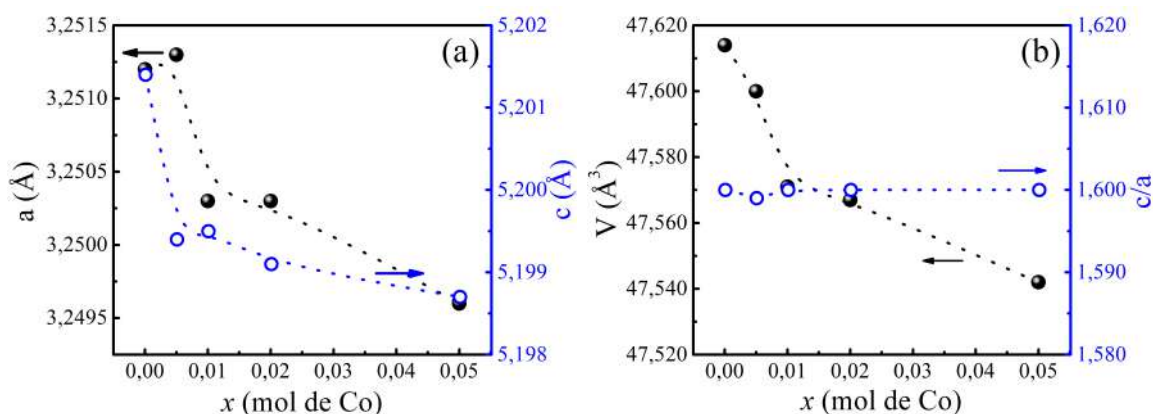
Os refinamentos foram obtidos com bons ajustes entre as curvas experimentais e calculadas (ver Figura 4.6). Os parâmetros de qualidade  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  apresentaram valores satisfatórios como pode ser visto na Tab. 4.3, resultando em parâmetros de confiabilidade GOF todos próximos de 1 como esperado para um bom refinamento.



**Figura 4.6:** Gráfico de acompanhamento do ajuste via Refinamento Rietveld para a amostra  $x = 0,00$ . Relação de coerência entre as curvas das funções perfil Gaussiana e Lorentziana e as experimentais.

A Tabela 4.3 apresenta em resumo os dados retirados dos refinamentos onde  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede,  $V$  o volume da célula unitária,  $\rho$  a densidade e  $u$  o tamanho da ligação Zn-O paralela ao eixo  $c$  em termos de  $c$  dado por  $u = (1/3)a^2/c^2 + 1/4$ . Também foram apresentadas as coordenadas atômicas para os átomos envolvidos.

A Fig. 4.7 traz graficamente a evolução de alguns parâmetros estruturais da série de amostras. Ocorre redução sistemática nos valores de  $a$ ,  $c$  e  $V$ . A inclusão de Co na estrutura fez com que ocorresse redução nas dimensões da célula unitária e na densidade do material. Este resultado está relacionado ao fato do Co apresentar valores de raio iônico ( $0,58 \text{ \AA}$  - spin alto) e massa molar ( $58,993 \text{ g/mol}$ ) menores que do Zn ( $0,60 \text{ \AA}$  e  $65,409 \text{ g/mol}$ ).



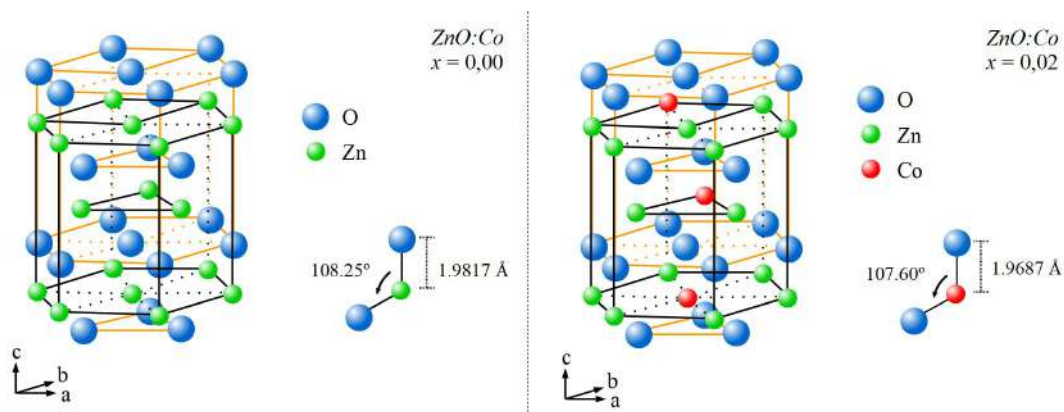
**Figura 4.7:** a) Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e b) Volume da célula unitária e razão  $c/a$  em função da concentração  $x$  de Co. Dados obtidos do Refinamento Rietveld.

Como os valores de  $c/a$  e  $u$  foram constantes para todas as amostras, e esses estão relacionados a possíveis distorções cristalinas, conclui-se que a dopagem promove apenas redução e não distorção estrutural na célula unitária.

**Tabela 4.3:** Parâmetros estruturais resultantes do Refinamento Rietveld dos difratogramas do conjunto ZnO:Co. Os números entre parênteses correspondem aos desvios nos valores calculados.

Refinamento Rietveld - ZnO:Co					
Parâmetros	$x = 0,00$	$x = 0,005$	$x = 0,01$	$x = 0,02$	$x = 0,05$
$a$ (Å)	3,2512(1)	3,2513(1)	3,2503(1)	3,2503(1)	3,2496(1)
$c$ (Å)	5,2014(1)	5,1994(1)	5,1995(1)	5,1990(1)	5,1987(1)
$c/a$	1,600	1,599	1,600	1,600	1,600
$V$ (Å <sup>3</sup> )	47,614(1)	47,600(1)	47,571(1)	47,567(1)	47,542(1)
$u$	0,380	0,380	0,380	0,380	0,380
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,679(1)	5,676(1)	5,673(1)	5,662(1)	5,655(1)
Coord. (Zn/Co)					
$x$	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333
$y$	0,6667	0,6667	0,6667	0,6667	0,6667
$z$	0,0008(1)	0,0012(1)	0,0022(1)	0,0024(1)	0,0031(1)
Coord. (O)					
$x$	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333
$y$	0,6667	0,6667	0,6667	0,6667	0,6667
$z$	0,3818(1)	0,3868(1)	0,3865(1)	0,3879(1)	0,3882(1)
$Zn(Co) - O$ (Å)	1,9817	1,9760	1,9707	1,9687	1,9694
Ângulo $O - Zn(Co) - O$	108,25°	107,77°	107,66°	107,59°	107,60°
$R_{wp}$ (%)	7,97	5,89	7,52	6,40	6,26
$R_{exp}$ (%)	6,53	4,21	5,49	5,57	4,82
GOF	1,22	1,40	1,37	1,15	1,30

As estruturas apresentadas na Figura 4.8 foram reconstruídas no programa Vesta com base nos arquivos de saída do GSASII e destacam a redução no tamanho das ligações ZnO e do ângulo O – Zn – O com a dopagem.



**Figura 4.8:** Estruturas reconstruídas no programa Vesta com base nos arquivos de saída do programa GSASII para as amostras  $x = 0,00$  e  $0,02$ .

De forma geral a técnica de DRX e os resultados obtidos pelo Refinamento Rietveld confirmam a fase cristalina do ZnO em todas as amostras, indicando pequena contração na célula unitária com a dopagem, sem distorções.

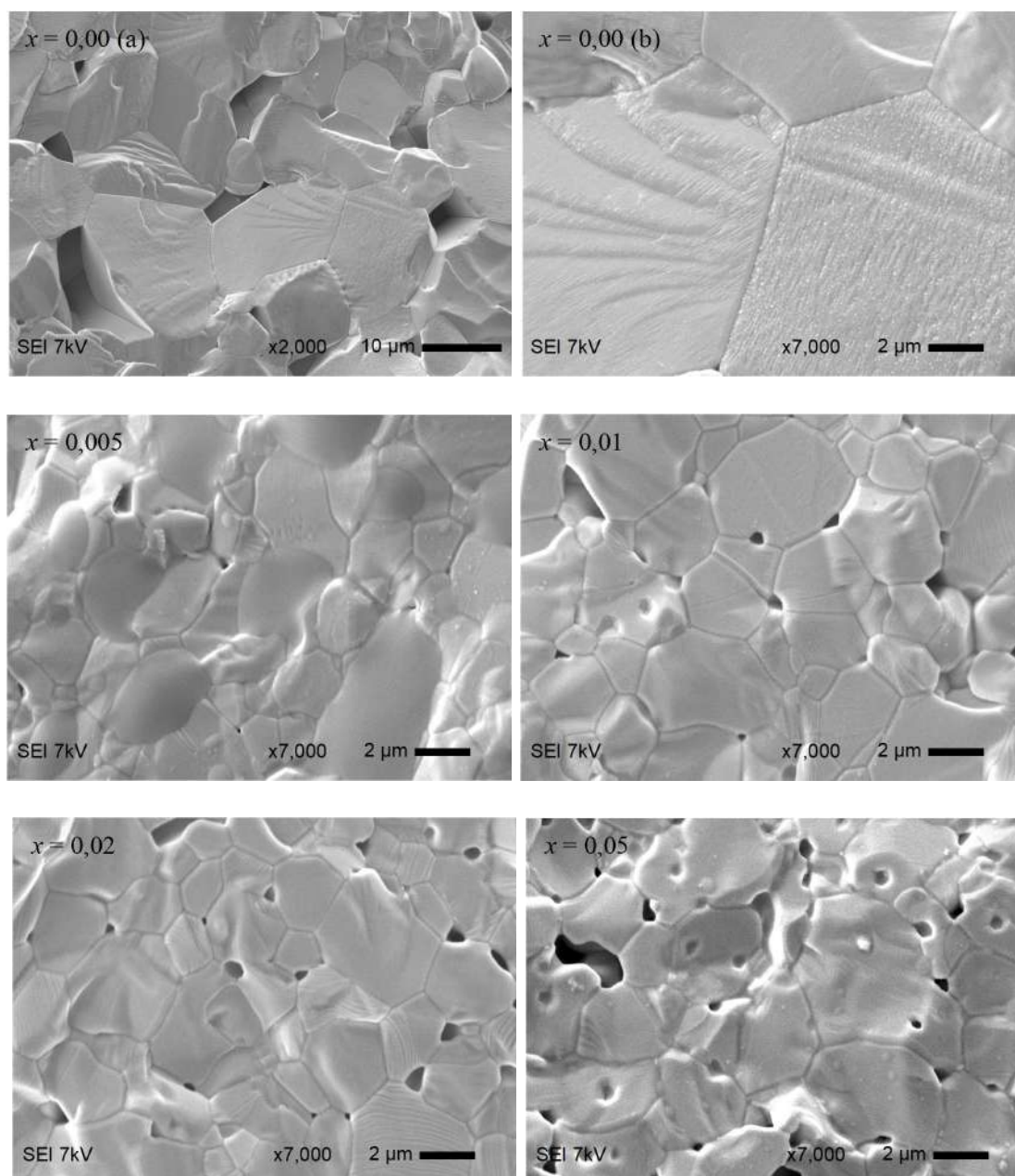
## 4.5 Caracterização Morfológica: MEV

Para observação do formato, tamanho das partículas e eficiência no processo de sinterização foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura MEV conforme descrito na Seção 3.2.4.

As imagens foram feitas das superfícies de fraturas das pastilhas a fim de observar os detalhes no interior dos corpos cerâmicos. A Figura 4.9 apresenta as imagens de MEV para todas as amostras.

As micrografias evidenciam a formação do corpo cerâmico denso com contornos de grãos bem definidos para todas as amostras. A amostra  $x = 0,00$  representada pelas Fig. 4.9(a) e (b), exibe tamanhos de grãos em geral maiores que as amostras dopadas e por este motivo a primeira figura foi apresentada com magnificação menor ( $2000\times$ ) que as demais imagens ( $7000\times$ ), para observação de detalhes dos grãos.

O procedimento usual para estimar o tamanho médio de grão  $D$  através de imagens de MEV é conhecido como técnica de interceptação linear [108]. Nesta técnica o tamanho  $D$  é calculado pela Equação 4.1, onde  $L$  é o comprimento de uma linha sobre a imagem em termos da escala da imagem,  $N$  é o número de contornos de grãos que esta linha escolhida intercepta e  $M$  é a magnificação da imagem. A constante 1,56 é um fator de correção derivado por Mendelson para o caso onde o sólido apresenta grãos



**Figura 4.9:** Microscopias Eletrônicas de Varredura de fraturas das amostras de ZnO:Co

no formato de tetradecaedros (hexágonos e losangos) e com distribuição log-normal de tamanhos [109].

$$D = \frac{1,56L}{NM} \quad (4.1)$$

Os valores de  $D$  foram obtidos selecionando várias linhas (verticais, horizontais e diagonais) sobre cinco imagens de cada amostra e fazendo uma média sobre os  $D$  calculados em cada direção. Estes valores se encontram na Tabela 4.4. Como este valor é estimado por cálculo e não medido diretamente não existe dispersão de tamanhos.

Apesar da redução em relação ao ZnO puro, entre as amostras dopadas não

**Tabela 4.4:** Tamanhos médios dos grãos das amostras cerâmicas de ZnO:Co estimados pelo tratamento das imagens de MEV com a técnica de interceptação linear [108].

Tamanho médio dos grãos	
$x$	$D$ ( $\mu m$ )
0,00	7,25
0,005	0,59
0,01	0,60
0,02	0,57
0,05	0,57

ocorreram grandes alterações nos tamanhos das partículas, mas é notório o aumento da quantidade de poros intergranulares com o acréscimo de Co dopante. Além disso, na amostra que apresenta a maior quantidade de dopagem  $x = 0,05$  também ocorre o surgimento de poros intragranulares.

Analisando os resultados com base na teoria de sinterização apresentada na Seção 3.1.1, a princípio, é possível concluir que a mistura dos óxidos precursores no processo de sinterização/densificação tenha inibido o crescimento dos grãos. Esta conclusão vem do fato de que a adição de dopantes interfere na cinética de sinterização. Diferente do que ocorre na amostra pura  $x = 0,00$ , nas amostras dopadas a energia térmica fornecida ao sistema deve ser gasta tanto para desencadear os processos de difusão de matéria para crescimento dos grãos e densificação, quanto para promover a dopagem.

Além disso, no caso específico deste trabalho, como a partícula do óxido precursor CoO tem dimensão de  $\sim 5$  nm, durante o processo de sinterização/ dopagem a partícula é totalmente integrada/ difundida nos grãos do óxido precursor ZnO que apresenta dimensão na faixa de 100 – 300 nm (ver Fig. 3.10 na Seção 3.1.2), logo, nas amostras dopadas a energia térmica também é gasta neste processo.

Como a rota de sinterização/dopagem utilizada foi a mesma para toda a série de amostras, a quantidade de energia térmica fornecida aos processos foi equivalente, ocasionando assim essa diferença no crescimento dos grãos da amostra pura para as dopadas. Concomitante a isso, a evolução no surgimento dos poros tanto inter como intragranulares com o acréscimo de dopante, além do aumento da quantidade de defeitos pontuais do tipo  $V_O$  e  $Zn_i$  que serão melhor discutidos posteriormente, também podem ser entendidos em termos das variações da cinética da sinterização e da competição no gasto da energia térmica disponível.

Outra forma de entender a redução no tamanho das partículas e geração de poros é analisar o problema quanto à minimização na energia livre de sinterização

discutida na Seção 3.1.1. A mistura dos dois óxidos otimiza o processo de sinterização devido as diferentes distribuições nos tamanhos dos grãos. Apesar disto, as reações químicas e difusão de matéria que ocorrem para o processo de dopagem, com grande probabilidade acarretaram maior promoção de defeitos pontuais. Os defeitos pontuais inibem forçadamente o crescimento dos grãos devido à necessidade de propagação de defeitos de longo alcance. Esta interrupção no crescimento dos grãos naturalmente resulta em maior ocorrência de poros não preenchidos com material. O estudo da geração de defeitos pontuais nas amostras será melhor apresentado com os resultados de Espectroscopia Raman.

Como observado nas Seções 4.2 e 4.4.1 as densidades macroscópicas e da célula unitária reduzem sistematicamente com a dopagem. Na Seção 4.2 foram propostos dois motivos que levariam à redução da densidade dos corpos cerâmicos: o primeiro relacionado ao fato da massa molar do Co ser menor que do Zn e o segundo relacionado à possível ocorrência de poros promovidos pelo processo de sinterização da mistura de dois óxidos.

Para uma análise mais apurada, o valor da razão das densidades teóricas das amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  ( $\rho_{(x=0,05)}/\rho_{(x=0,00)}$ ) foi calculado (ver Equações 4.2). Neste cálculo foi feita a razão entre as massas molares de  $2 \times$  as estruturas  $ZnO$  e  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ <sup>1</sup> e os volumes das células unitárias encontrados via Refinamento Rietveld ( $V_{RR}^{x=0,00}$  e  $V_{RR}^{x=0,05}$ ).

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{(x=0,05)}}{\rho_{(x=0,00)}} &= \frac{2 \times MM_{Zn_{0,95}Co_{0,05}O}}{V_{RR}^{x=0,05}} / \frac{2 \times MM_{ZnO}}{V_{RR}^{x=0,00}} \\ \frac{\rho_{(x=0,05)}}{\rho_{(x=0,00)}} &= \frac{2 \times (0,95 \times MM_{Zn} + 0,05 \times MM_{Co} + MM_{O})}{V_{RR}(x = 0,05)} / \frac{2 \times (MM_{Zn} + MM_{O})}{V_{RR}(x = 0,00)} \\ \frac{\rho_{(x=0,05)}}{\rho_{(x=0,00)}} &= \frac{2 \times (0,95 \times 65,409 + 0,05 \times 58,933 + 15,999)}{47,542 \times 10^{-30}} / \frac{2 \times (65,409 + 15,999)}{47,614 \times 10^{-30}} \\ \frac{\rho_{(x=0,05)}}{\rho_{(x=0,00)}} &\simeq 0,98 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Com esse resultado ( $\rho_{(x=0,05)} = 0,98\rho_{(x=0,00)}$ ) conclui-se que a redução da densidade seria de no máximo 2% para uma dopagem total máxima de  $x = 0,05$ , o que não justificaria a redução percentual de 97%  $\rightarrow$  91% observada na Tabela 4.1 que apresenta as densidades macroscópicas dos corpos cerâmicos obtidas via Método de Arquimedes.

Apesar disso a dopagem com Co justificaria a redução de  $\sim 0,5\%$  nas densidades das células unitárias calculadas por Refinamento Rietveld para as amostras  $x = 0,00$  e

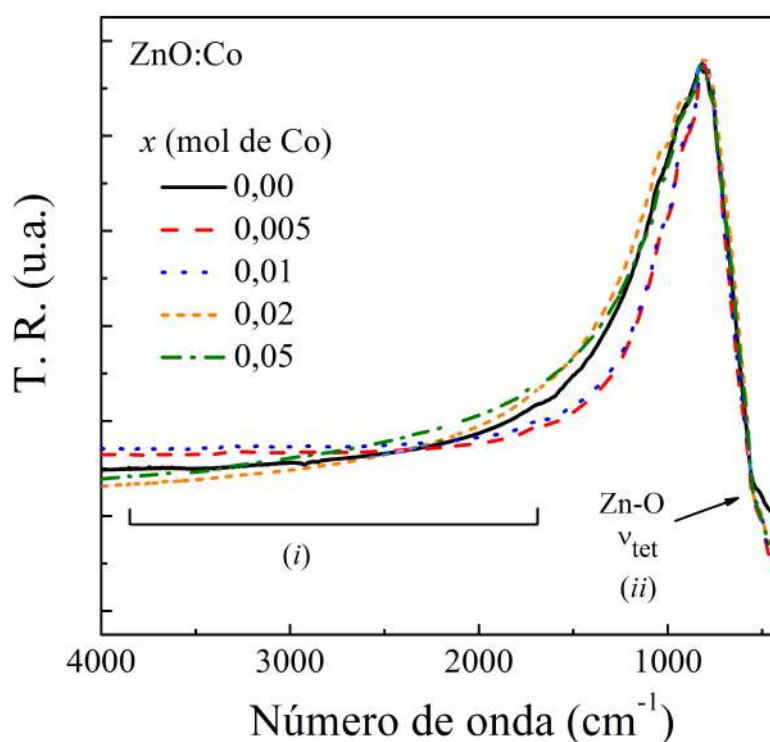
<sup>1</sup>A célula unitária da estrutura wurtzita hexagonal do ZnO comporta duas fórmulas unitárias de ZnO.

$x = 0,05$  ( $5,679 \text{ g/cm}^3 \rightarrow 5,655 \text{ g/cm}^3$ ), lembrando que o GSAS II leva em conta outros parâmetros no cálculo de densidades. É importante destacar que as densidades obtidas por refinamento não refletem as densidades macroscópicas dos corpos cerâmicos, pois os dados obtidos via DRX e os cálculos realizados por refinamento são em nível de célula unitária e não abrangem defeitos do tipo poros que apresentam dimensões muito maiores.

Neste ponto é possível concluir que a redução nas densidades dos corpos cerâmicos com a dopagem está mais intimamente relacionada com o surgimento de maior quantidade de poros durante o processo de sinterização do que com a dopagem em si.

## 4.6 Caracterização Óptica: Espectroscopia FTIR

As espectroscopias na região do Infravermelho foram realizadas conforme descrito na Seção 3.2.5. As amostras cerâmicas foram inicialmente quebradas e maceradas para a obtenção dos pós que foram diluídos nas pastilhas de KBr. A Figura 4.10 traz os espectros de Transmitância Relativa (T.R.) de todas as amostras de ZnO:Co.



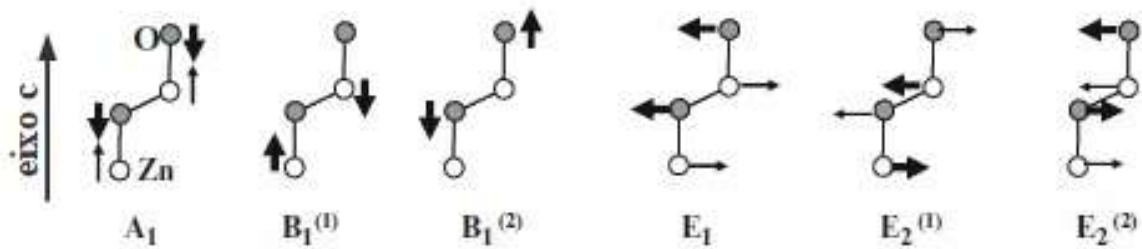
**Figura 4.10:** Espectros de FTIR para todas as amostras ZnO:Co.

Não foram identificadas bandas referentes a vibrações moleculares diferentes do ZnO, que caracterizariam moléculas absorvidas ou remanescentes da síntese. A Reação de Estado Sólido apresenta a vantagem de produzir materiais sem etapas químicas complexas, de forma que as amostras finais são livres de compostos residuais de síntese.

A baixa intensidade dos espectros na região de mais altos números de onda (*i*) é obtida comumente em materiais que apresentam tamanhos de grãos muito elevados [101]. No caso das amostras estudadas, os processos de quebra e maceração não são suficientes para reduzir consideravelmente a dimensão do material até valores menores que o tamanho dos grãos sinterizados. Apesar disso, o efeito não interfere na análise dos modos vibracionais referentes às ligações Zn-O que só ocorrem em números de onda menores que  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (*ii*).

Para o ZnO hexagonal na forma wurtzita pertencente ao grupo espacial  $C_{6v}$  ( $P6_3mc$ ), a teoria de grupos prevê oito modos vibracionais (modos normais de fônons) no ponto  $\Gamma$  da Primeira Zona de Brillouin ( $\vec{q} = \vec{0}$ )<sup>2</sup>, sendo eles:  $\Gamma = 2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$  [63].

Um conjunto de modos  $A_1$  e  $E_1$  são pertencentes ao ramo acústico ( $\Gamma_{act} = A_1 + E_1$ ) e o restante ao ramo óptico ( $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ ). A Figura 4.11 traz em resumo o desenho esquemático das vibrações iônicas de cada um dos modos vibracionais do ramo óptico.



**Figura 4.11:** Modos vibracionais/ fônons do ZnO wurtzita. Figura retirada do livro [63].

A forma dos deslocamentos das subredes nos modos  $A_1$  e  $E_1$  resulta em polarização oscilante já que também existe polarização bem definida entre os íons na ligação Zn – O. Por este motivo os modos  $A_1$  e  $E_1$  são considerados polares. Já os demais modos do ramo óptico são modos não-polares.

Esta polarização provoca o desdobramento dos modos  $A_1$  e  $E_1$  em mais dois modos que dependem da geometria de propagação do fônem na rede: LO - Longitudinal ou TO - Transversal<sup>3</sup>.

Em resumo têm-se os seguintes modos vibracionais do ramo óptico para o ZnO wurtzita:  $A_1(\text{LO})$ ,  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{LO})$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $B_1^{(1)}$ ,  $B_1^{(2)}$ ,  $E_2^{(\text{low})}$  e  $E_2^{(\text{high})}$ . Os modos  $A_1$  e

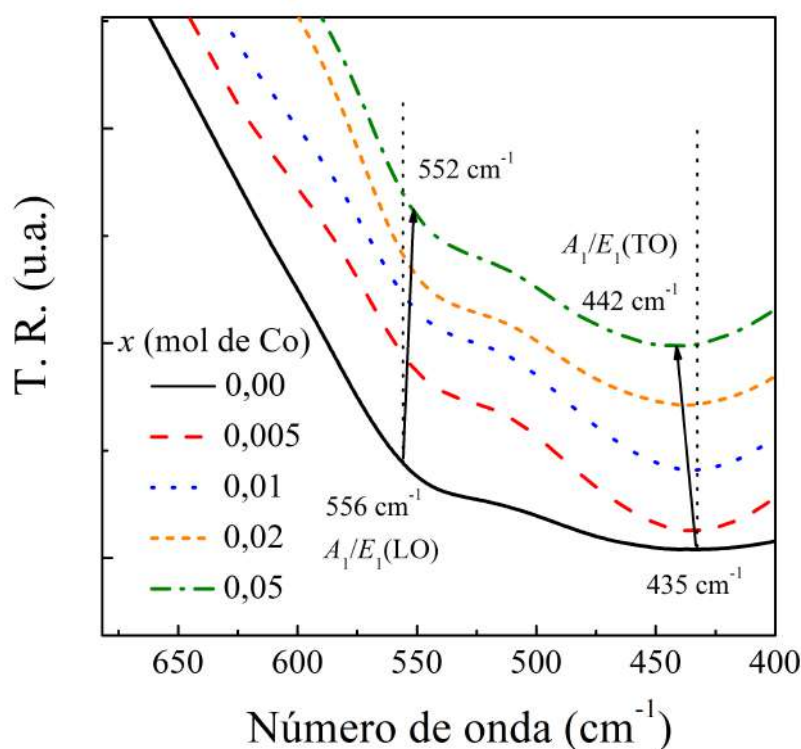
<sup>2</sup>Primeira Zona de Brillouin - célula primitiva de Wigner-Sitz na rede recíproca.

<sup>3</sup>LO - onde as vibrações iônicas são paralelas ao vetor propagante  $\vec{q}$ ; TO - onde vibrações são perpendiculares a  $\vec{q}$ .

$E_1$  tanto  $LO$  como  $TO$  são Infravermelho ativos. Já os modos  $E_2$  são apenas Raman ativos e os modos  $B_1$ , de forma geral, são inativos (modos silenciosos) porque o deslocamento líquido dos dois modos ( $B_1^{(1)}$  e  $B_1^{(2)}$ ) dentro de cada subrede é nulo como pode ser visto na Figura 4.11 [1].

A técnica de FTIR não permite obter boa resolução/separação entre bandas referentes aos modos  $A_1(LO)$  e  $E_1(LO)$ , e entre os modos  $A_1(TO)$  e  $E_1(TO)$ , que apresentam valor em números de onda para o fundo das bandas muito próximos [63].

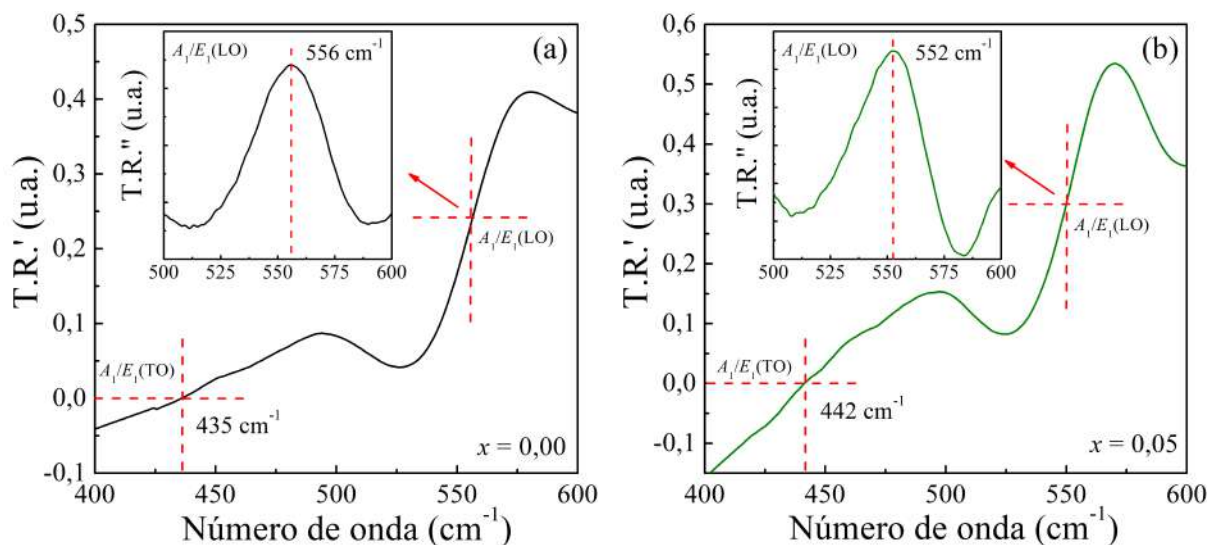
A Fig. 4.12 mostra os espectros FTIR com *zoom* na faixa de  $720-400\text{ cm}^{-1}$  para melhor observação das duas bandas vibracionais identificadas resultantes da mistura dos modos vibracionais  $A_1/E_1(LO)$  e  $A_1/E_1(TO)$ . Os espectros foram colocados em ordem crescente de intensidade com a dopagem para melhor comparação dos resultados.



**Figura 4.12:** Espectros FTIR das amostras de ZnO:Co na região de  $720-400\text{ cm}^{-1}$ . Deslocamento das bandas vibracionais em destaque.

Todos os espectros foram derivados em primeira ordem para a identificação da posição do fundo das bandas de forma mais correta. A Figura 4.13 mostra o resultado das derivações para as amostras representativas  $x = 0,00$  e  $0,05$ . É importante notar que para identificar a posição correta da banda  $A_1/E_1(LO)$  se fez necessário a realização da segunda derivada cujos gráficos se encontram em *inset* nas figuras.

A Tabela 4.5 traz em resumo a posição das bandas referentes aos modos  $A_1/E_1(LO)$  e  $A_1/E_1(TO)$  para observação do efeito da dopagem no deslocamento das mesmas.



**Figura 4.13:** Primeiras derivadas dos Espectros de FTIR para as amostras  $x = 0,00$  e  $0,05$ . Gráficos das segundas derivadas em *inset*.

**Tabela 4.5:** Valores das posições centrais das bandas referentes aos modos vibracionais  $A_1/E_1(LO)$  e  $A_1/E_1(TO)$  obtidos pelas derivadas das curvas de T.R. de todas as amostras.

$x$	Modos vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$A_1/E_1(TO)$	$A_1/E_1(LO)$
0,00	435	556
0,005	436	554
0,01	436	554
0,02	438	553
0,05	442	552

A banda  $A_1/E_1(TO)$  apresenta deslocamento sistemático para maiores números de onda com o incremento de  $x$ , enquanto que a banda  $A_1/E_1(LO)$  apresenta fraco deslocamento para menores números de onda. Estes deslocamentos foram inicialmente atribuídos à substituição de  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura.

Em um modelo de oscilador harmônico o valor numérico da frequência  $\nu$  de oscilação de uma ligação entre dois átomos  $a$  e  $b$  pode ser estimada matematicamente através da Equação 4.3 derivada da lei de Hooke. Nesta equação  $c$  é a velocidade da luz,  $m_a$  e  $m_b$  são as massas atômicas dos átomos envolvidos na ligação e  $k$  a constante de força que rege a ligação e depende do tamanho e do tipo de ligação (simples, dupla, etc) [101].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_a + m_b)}{m_a \times m_b}} \quad (4.3)$$

Admitindo que  $k$  seja a mesma para as ligações  $\text{Zn} - \text{O}$  e  $\text{Co} - \text{O}$  considerando

que os raios iônicos do Zn e Co são muito próximos (0,60 e 0,58 nm respectivamente), a relação  $\nu_r$  entre as frequências de oscilação destas ligações é dada por:

$$\nu_r = \frac{\nu_{\text{Zn-O}}}{\nu_{\text{Co-O}}} = \frac{(2\pi c)\sqrt{k(m_{\text{Zn}} + m_{\text{O}})/m_{\text{Zn}} \times m_{\text{O}}}}{(2\pi c)\sqrt{k(m_{\text{Co}} + m_{\text{O}})/m_{\text{Co}} \times m_{\text{O}}}}$$

$$\nu_r = \frac{(2\pi c)\sqrt{k(65,409 + 15,999)10^{-23}/[65,409 \times 15,999 \times 10^{-46}]}}{(2\pi c)\sqrt{k(58,933 + 15,999)10^{-23}/[58,933 \times 15,999 \times 10^{-46}]}}$$

$$\nu_r = 0,98$$

$$\nu_{\text{Zn-O}} = 0,98\nu_{\text{Co-O}} \quad (4.4)$$

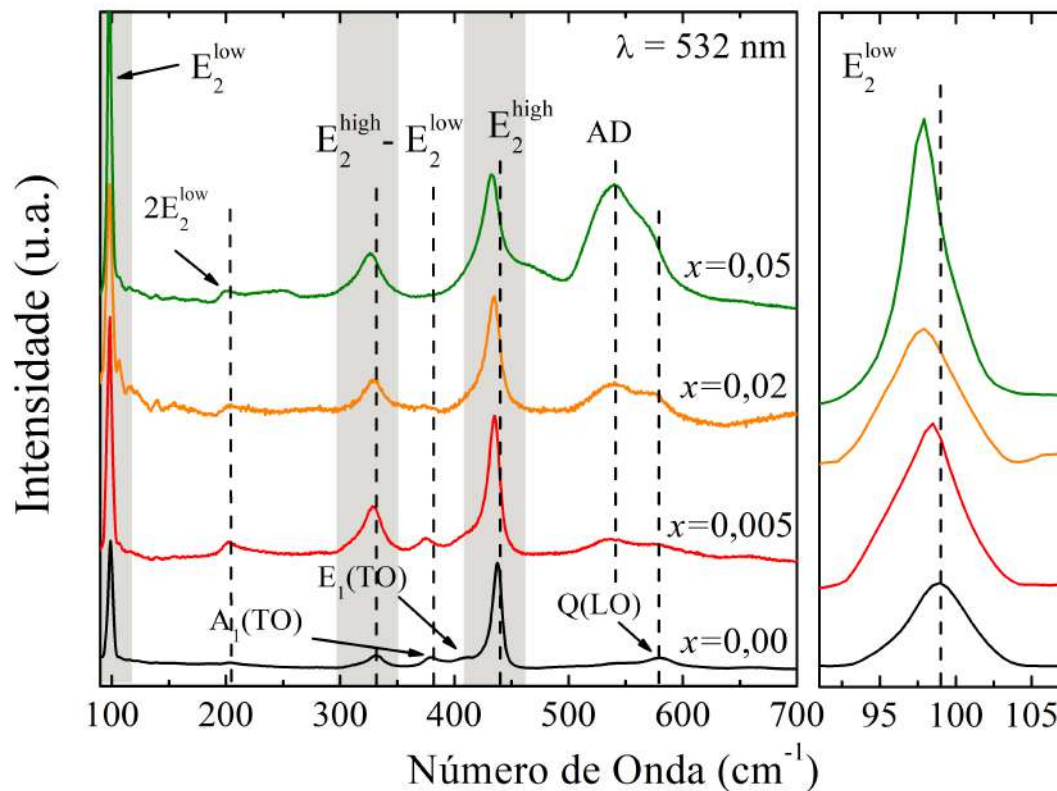
Desta forma, a frequência de vibração da ligação Zn – O deve ser menor que a da ligação Co – O quando essas estão igualmente localizadas na estrutura cristalina. Portanto, o efeito da adição de Co substituinte na matriz de ZnO é deslocar as bandas vibracionais para regiões de número de onda maiores e este fato ocorre nos resultados experimentais para a banda  $A_1/E_1(\text{TO})$  (ver Tabela 4.5). Esta é uma das comprovações da eficiência do processo de dopagem sem formação de fases espúrias nas amostras já que, as únicas bandas que ocorrem nos espectros são referentes ao ZnO.

Entretanto, a banda  $A_1/E_1(\text{LO})$  apresenta deslocamento suave para números de onda menores. Além da dopagem, outras fontes podem induzir deslocamentos nas bandas vibracionais das ligações, como os defeitos pontuais. No caso do modo LO a vibração é paralela à propagação do fônon, então este modo se torna mais sensível aos defeitos existentes na rede e seu deslocamento para menores números de onda pode estar relacionado aos defeitos e não à dopagem. A evolução do surgimento destes defeitos será melhor discutido na próxima seção.

## 4.7 Caracterização Óptica: Espectroscopia Raman

As espectroscopias Raman foram realizadas conforme descrito na Seção 3.2.6. As amostras foram maceradas e as medidas foram feitas diretamente dos pós. A Figura 4.14 traz os espectros resultantes do espalhamento Raman (Stokes) para as amostras  $x = 0,00, 0,005, 0,02$  e  $0,05$ , com os picos referentes aos modos vibracionais Raman ativos já catalogadas. O gráfico apresentado à direita é o *zoom* da região do modo  $E_2^{\text{low}}$  para a melhor observação do seu comportamento com a dopagem.

Os modos vibracionais  $E_2^{\text{low}}$  e  $E_2^{\text{high}}$  foram facilmente identificados nos espectros em torno de  $100$  e  $438 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente para todas as amostras. Este resultado está relacionado com a alta cristalinidade das amostras, e também foi verificado nas medidas



**Figura 4.14:** Espectros de Espalhamento Raman de todas as amostras em estudo. Os picos marcados em cinza apresentam deslocamento para maiores valores de número de onda.

de DRX. Traços dos modos  $A_1(TO)$  e  $E_1(TO)$  podem ser observados em torno de  $380$  e  $408\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, principalmente nas amostras menos dopadas.

Os espectros também apresentam dois picos referentes aos modos vibracionais de segunda ordem atribuídos a  $E_2^{high} - E_2^{low}$  ( $330\text{ cm}^{-1}$ ) e  $2E_2^{low}$  ( $201\text{ cm}^{-1}$ ). Em relação ao modo observado em  $580\text{ cm}^{-1}$ , sabe-se que quando a direção de propagação do fônon  $LO$  não é nem paralela nem perpendicular ao eixo- $c$ , os modos  $A_1(LO)$  e  $E_1(LO)$  são misturados. Este modo resultante é chamado de quasi- $LO$  ( $Q(LO)$ ) e tem frequência dependente da direção de propagação.

O pico que ocorre em torno de  $540\text{ cm}^{-1}$  ( $AD$ ) apresenta intensidade aumentada com o incremento de  $Co$ . Não é referente a nenhum modo vibracional do  $ZnO$  ou de fases cristalinas do tipo  $CoO$  e  $Co_3O_4$  [110]. Tem sido associado à presença ou aumento de defeitos pontuais na matriz do  $ZnO$  [41, 111]. Como suposição, o aumento do teor de  $Co$  no processo de densificação induz a ocorrência desses defeitos na rede, o que faz com que a banda larga em  $540\text{ cm}^{-1}$  apareça e se intensifique nos espectros Raman.

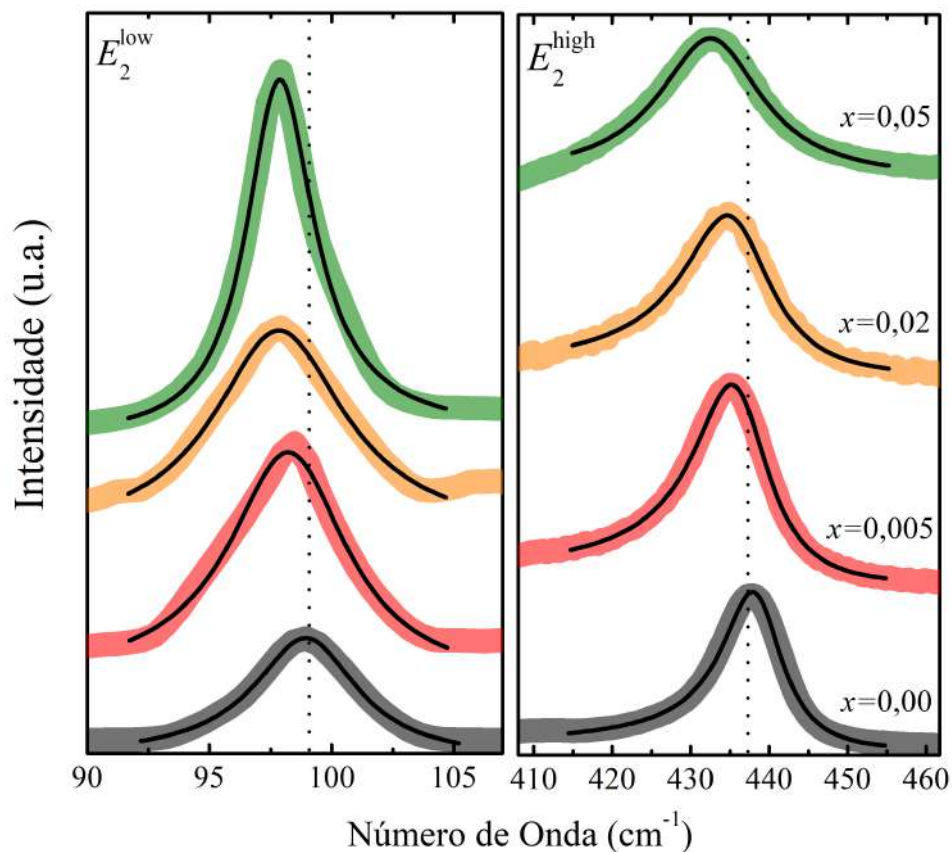
Os picos identificados com tarja cinza no gráfico da Figura 4.14 apresentam leve deslocamento para menores números de onda com a dopagem, assim como para o caso da banda  $A_1/E_1(LO)$  nos espectros de FTIR. O surgimento e aumento dos defeitos com a dopagem citados anteriormente justificariam esses deslocamentos pois, fisicamente,

os defeitos interferem na vibração padrão dos modos normais reduzindo a energia de vibração.

Trabalhos relatam que variações nas intensidades e larguras a meia altura dos picos referentes aos modos normais  $E_2^{\text{low}}$  e  $E_2^{\text{high}}$  no ZnO estão relacionados à ocorrência de defeitos pontuais nas subredes de Zn e O [112] já que estes modos estão fortemente relacionados às vibrações nestas subredes. Por este motivo estes dois picos foram ajustados com a função de Breit-Wigner-Fano (BWF) que descreve a envoltória de picos de Raman incluindo efeitos de assimetria [113]. Matematicamente a função BWF é expressa pela Equação 4.5, onde  $I_0$  é a intensidade máxima do pico,  $\omega_0$  a frequência central do pico,  $\Gamma$  a largura a meia altura do pico,  $\beta$  o parâmetro de assimetria ( $\beta = 0$  pico totalmente simétrico) e  $C_{BG}$  a correção de assimetria de *background* proposta por Fano.

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + 2\beta(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} + C_{BG} \quad (4.5)$$

A Fig. 4.15 apresenta os ajustes dos picos  $E_2^{\text{low}}$  e  $E_2^{\text{high}}$  com a função BWF. Os parâmetros  $\beta$ ,  $\omega_0$  e  $\Gamma$  obtidos do ajuste se encontram na Tabela 4.6.



**Figura 4.15:** Ajustes teóricos dos picos referentes aos modos  $E_2^{\text{low}}$  e  $E_2^{\text{high}}$  com a Função de Breit-Wigner-Fano (BWF) (Equação 4.5).

**Tabela 4.6:** Parâmetros obtidos do ajuste dos picos  $E_2^{\text{low}}$  e  $E_2^{\text{high}}$  com a Função de Breit-Wigner (BW) (Equação 4.5).

$x$	$E_2^{\text{low}}$			$E_2^{\text{high}}$		
	$\beta$	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (cm <sup>-1</sup> )
0,00	-0,130(6)	99,02(3)	5,2(1)	-0,029(3)	438,48(4)	9,4(1)
0,005	-0,152(9)	98,28(9)	5,9(3)	-0,024(2)	436,08(3)	11,7(1)
0,02	-0,128(9)	97,80(6)	6,6(2)	0,013(4)	435,53(6)	13,7(1)
0,05	-0,124(9)	97,80(4)	6,4(1)	0,042(5)	432,70(8)	16,1(2)

Os dois modos normais apresentam valores de  $\omega_0$  deslocados para menores números de onda como observado anteriormente, além de apresentarem também aumento na largura a meia altura  $\Gamma$  dos picos. Como o modo  $E_2^{\text{high}}$  corresponde a 85% de vibrações dos átomos de oxigênio [112], esse está relacionado às variações de massa e desordem no sítio do cátion. Dessa forma, as variações observadas nos valores de  $\omega$  e  $\Gamma$ , principalmente o aumento de  $\Gamma$ , são associadas à ocorrência e aumento de defeitos nesses sítios como  $V_O$  ou  $O_i$  [114, 115].

Similarmente o modo  $E_2^{\text{low}}$  está fortemente atrelado às vibrações da subrede do Zn não sendo significativamente afetado por variações na subrede do ânion, logo, as alterações observadas em  $\omega$  e  $\Gamma$  para este modo estão relacionadas apenas à variações na subrede do Zn, definidas pela ocorrência e aumento de defeitos do tipo  $Zn_i$  e  $V_{Zn}$ . Por conveniência os defeitos serão tratados ao longo do texto apenas como  $Zn_i$  e  $V_O$ , que são os mais facilmente obtidos pelo processo de síntese aplicado no trabalho.

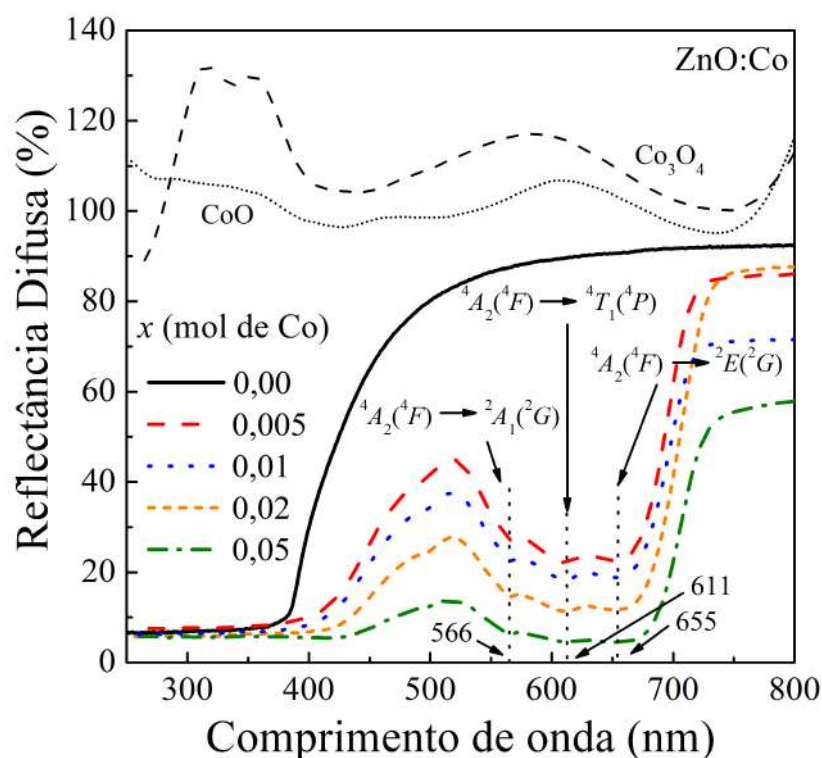
Com esses resultados ainda não é possível propôr a localização da maior concentração dos defeitos do tipo  $V_O$  e  $Zn_i$  nos elementos físicos (grãos e contorno de grãos) da amostra, pode-se apenas inferir que eles existem e aumentam com a dopagem. Com as medidas de caracterização elétrica apresentadas no Capítulo 5.3 será possível supôr a localização destes defeitos nos contornos dos grãos.

Neste ponto conclui-se que as técnicas de Espectroscopia FTIR e Raman são técnicas complementares para a caracterização óptica do ZnO. Os espectros resultantes das duas técnicas apresentaram bandas vibracionais em comum, como esperado para ZnO por sua natureza cristalina não centro-simétrica, mas apenas com a análise dos resultados das duas técnicas foi possível descrever bem o efeito da dopagem e a ocorrência de defeitos nos modos vibracionais não silenciosos do ramo óptico.

## 4.8 Caracterização Óptica: Espectroscopia UV-Vis

As espectroscopias na região UV-Vis foram realizadas conforme descrito na Seção 3.2.7 na condição de temperatura ambiente.

Assim como para as medidas de DRX e FTIR, as amostras cerâmicas foram inicialmente quebradas e maceradas para serem depositadas no porta amostras do aparato. O gráfico apresentado na Figura 4.16 traz os resultados de Reflectância Difusa para as amostras de ZnO:Co, bem como para amostras de CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a título de comparação.



**Figura 4.16:** Espectros de Reflectância Difusa de todas as amostras em estudo. Espectros das amostras CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adicionados a título de comparação.

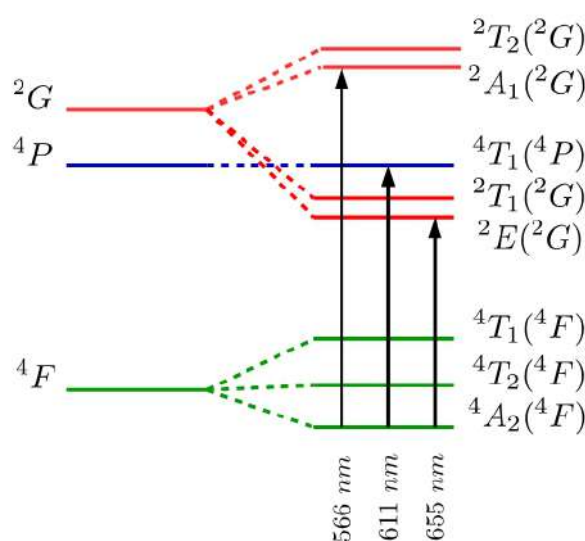
É possível observar que nenhum evento pertencente às amostras CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre nas amostras de ZnO:Co, o que leva a mais uma verificação da não formação de fases espúrias nas cerâmicas. Medidas ópticas são em geral mais sensíveis para este tipo de comprovação que medidas de DRX. Como informado anteriormente, medidas de DRX contam com resolução definida em geral apenas para fases com concentração acima de 3% proporcionais à fase principal.

Os espectros de ZnO:Co apresentam também uma redução geral na intensidade com o aumento da concentração de Co. Isto se deve ao fato das amostras apresentarem coloração mais escura com o aumento da concentração (Seção 4.1), o que dificulta naturalmente a reflectância na região do visível. A coloração verde nas amostras, bem como o aumento da intensidade da coloração com a dopagem, são devidos aos eventos de

absorção observados na faixa de comprimento de onda de 550-700 nm que correspondem à região de vermelho/laranja. Estes eventos de absorção são devidos às transições eletrônicas  $d - d$  típicas do  $\text{Co}^{2+}$  no estado de *spin* alto (*high spin*) [102].

O estado de *high spin* é acessado com a inserção do  $\text{Co}^{2+}$  de configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^7$  e estado fundamental atômico  $^4F$  em um ambiente cristalino tetraédrico. As três bandas centradas em 566, 611 e 655 nm, já reportadas na literatura, são referentes a estas transições eletrônicas  $d - d$  do íon  $\text{Co}^{2+}$ .

O campo cristalino tetraédrico  $T_d$  e a pequena distorção trigonal característica da rede do ZnO desdobra o estado fundamental do  $\text{Co}^{2+}$  ( $^4F$ ) em três níveis:  $^4A_2(^4F)$  com energia mais baixa que o estado fundamental e  $^4T_1(^4F)$  e  $^4T_2(^4F)$  com energias mais altas. Os estados excitados  $^4P$ ,  $^2G$ ,  $^2F$ ,  $^2D$  e  $^2P$  do íon livre também são modificados devido ao campo cristalino. O primeiro estado excitado  $^4P$  não sofre desdobramento mas forma o orbital molecular com termo  $^4T_1(^4P)$ , já o segundo estado excitado  $^2G$  se desdobra em quatro níveis  $^2A_1(^2G)$ ,  $^2E(^2G)$ ,  $^2T_1(^2G)$  e  $^2T_2(^2G)$  [102]. Os três eventos verificados na região do espectro visível ocorrem em processos de transição do estado fundamental desdobrado  $^4A_2(^4F)$  para os níveis  $^2A_1(^2G)$ ,  $^4T_1(^4P)$  e  $^2E(^2G)$  conforme pode ser visto na Figura 4.17.



**Figura 4.17:** Estados eletrônicos e transições eletrônicas na região do visível do íon  $\text{Co}^{2+}$  coordenado tetraedricamente por  $\text{O}^{2-}$  com pequena distorção trigonal.

As transições eletrônicas verificadas nas medidas UV-Vis são a evidência mais concreta da substituição do Zn por Co na matriz cristalina, corroborando com os resultados de FTIR.

A banda verificada em todos os espectros com queda na faixa de 500-350 nm diz respeito à transição eletrônica interbandas de valência e condução.

A teoria que torna possível o tratamento dos dados dos espectros de Reflectância Difusa para a identificação dos valores de *bandgaps* ópticos  $E_g$  dos materiais foi proposta por Kubelka e Munk [116]. Originalmente o trabalho propôs um modelo para descrever o comportamento da luz através de um material que a dispersasse. No caso limite quando a espessura da amostra é considerada infinita (sólido extenso), a teoria resulta na Equação 4.6 conhecida como função de Kubelka-Munk, onde  $K$  é o coeficiente de absorção óptico do material,  $R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$  é a reflectância difusa relativa entre os valores do material em estudo e da amostra padrão ( $\text{BaSO}_4$ ) e  $F(R_\infty)$  é conhecida como reemissão e está diretamente relacionada com  $K$ .

$$K = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (4.6)$$

Em semicondutores, a relação entre o coeficiente de absorção óptica  $K$  e a energia do feixe incidente  $h\nu$  na borda da banda de absorção óptica é dado pela Equação de Tauc [117] a seguir, onde  $m$  e  $C$  são constantes que dependem do material. Para este tratamento os dados de comprimento de onda  $\lambda(\text{nm})$  dos fótons incidentes devem ser convertidos em energia  $h\nu(\text{eV})$ .

$$K(h\nu) = C \frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (4.7)$$

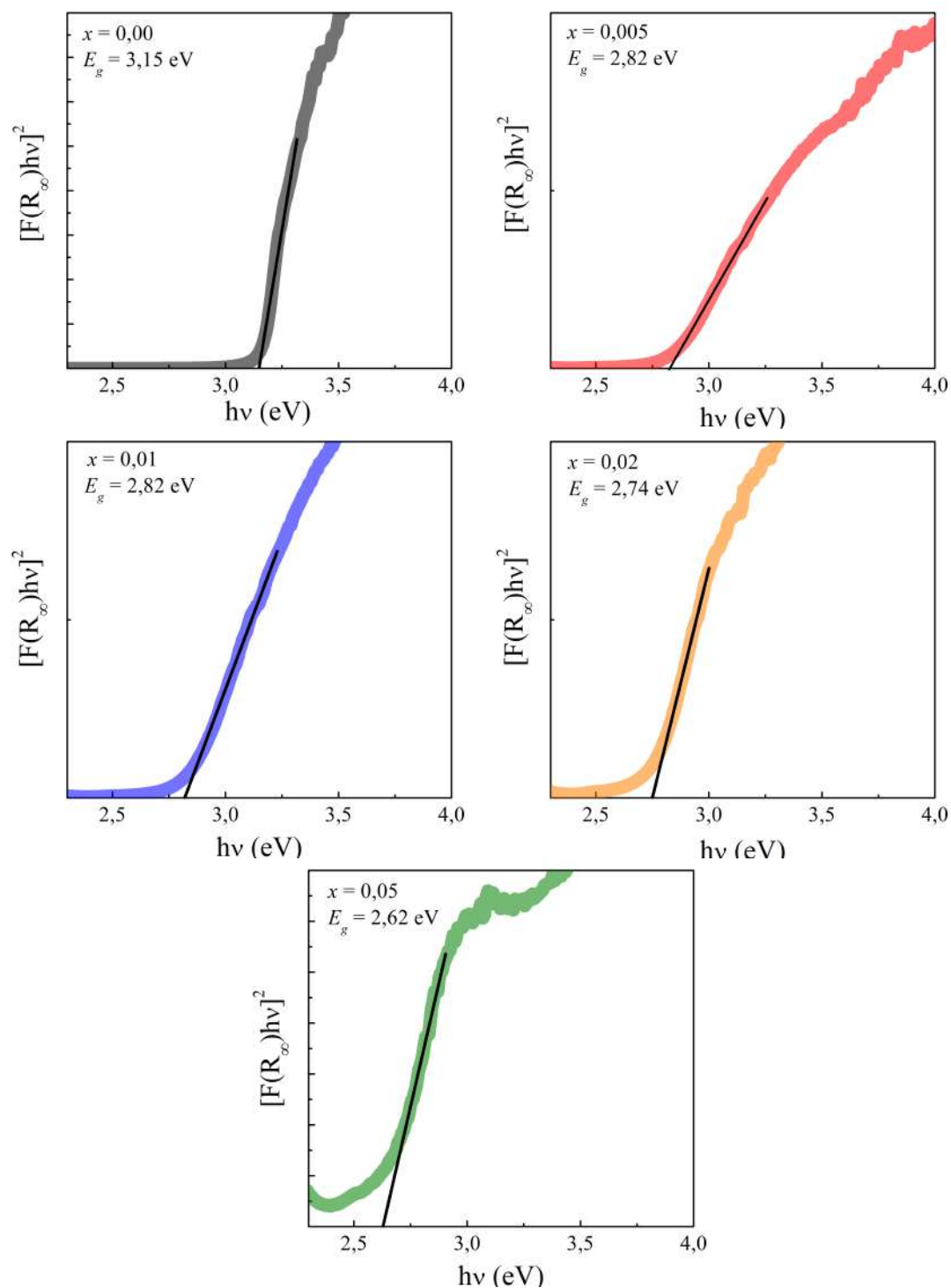
A constante  $m$  assume diferentes valores dependendo da natureza da transição realizada pelo elétron. Se a transição for direta permitida  $m = 1/2$ , se indireta permitida  $m = 3/2$ , direta proibida  $m = 2$  e indireta proibida  $m = 3$  [118]. As Equações 4.6 e 4.7 são equivalentes e a relação expressa na Equação 4.8 mostra que é possível identificar o valor de  $E_g$  do material através da extrapolação da curva  $(F(R_\infty)h\nu)^{1/m}$  versus  $h\nu$  quando  $F(R_\infty)$  tende a zero, de forma que  $E_g = h\nu$ .

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/m} = C'(h\nu - E_g) \quad (4.8)$$

A Figura 4.18 apresenta os resultados de  $(F(R_\infty)h\nu)^2$  versus  $h\nu$  para todas as amostras de  $\text{ZnO}:\text{Co}$  e os valores de  $E_g$  identificados para a transição direta permitida ( $m = 1/2$ ) característica do  $\text{ZnO}$ .

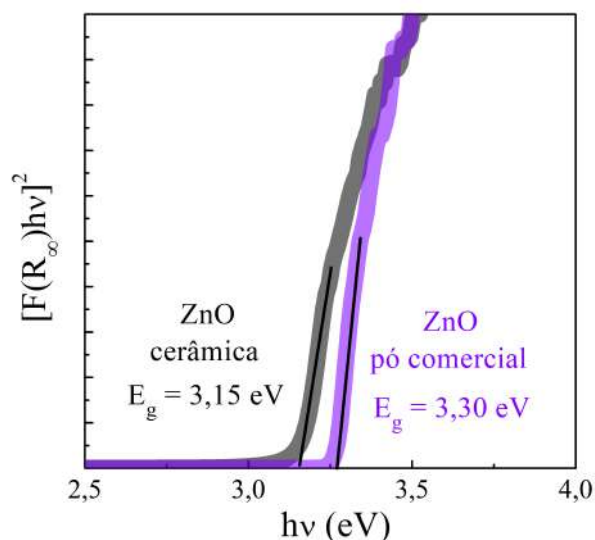
O valor de  $E_g$  do  $\text{ZnO}$  puro obtido do espectro é  $\sim 7\%$  menor que do material *bulk* ( $\sim 3,37$  eV) encontrado na literatura [63]. Como a grande maioria dos artigos que tratam do  $\text{ZnO}$  no formato de cerâmica não realiza caracterização óptica, são poucos os trabalhos para comparação deste efeito. O trabalho de Chaari *et al.* [119] obteve cerâmicas de  $\text{ZnO}$  com valor de  $E_g = 3,18$  eV, apesar de não discorrer sobre as causas desta diferença.

Para analisar o efeito foi realizada a medida de Reflectância Difusa também do pó comercial precursor de  $\text{ZnO}$ . A Fig. 4.19 traz os resultados de  $(F(R_\infty)h\nu)^2$  versus  $h\nu$  do pó comercial e da amostra cerâmica  $x = 0,00$  para comparação.



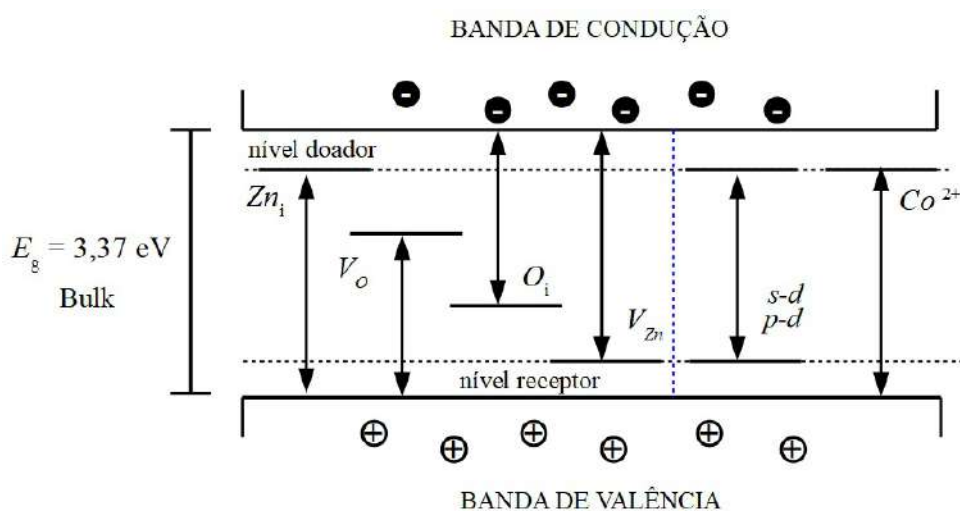
**Figura 4.18:** Curvas de  $(F(R_{\infty})hv)^2$  versus  $h\nu$  de todas as amostras ZnO:Co com identificação dos valores de  $E_g$ .

O pó comercial apresenta valor de  $E_g$  bem próximo ao de referência para o *bulk*. Como o tamanho de grão do pó comercial é na faixa de 100 – 300 nm que já pode ser considerado *bulk* a título de efeitos nas propriedades físicas do ZnO, então, necessariamente, é a sinterização que promove a redução no *bandgap* do material.



**Figura 4.19:** Curvas de  $(F(R_\infty)h\nu)^2$  versus  $h\nu$  das amostras ZnO pó comercial e ZnO cerâmica.

Sabe-se que o espectro final é uma média das contribuições de toda a amostra depositada na área de incidência do feixe de luz UV-Vis. Como visto pelas medidas de Raman, as amostras apresentam quantidade significativa de defeitos pontuais, e esses defeitos que ocorrem mesmo na amostra pura criam níveis adicionais na região de interbandas por serem doadores rasos ( $Zn_i$ ) e profundos ( $V_O$ ) (*shallow/deep donors*) o que justifica a redução no valor de  $E_g$  mesmo na amostra pura. Um resumo esquemático da criação de níveis adicionais na região interbandas devido a esses defeitos pode ser visto na Fig. 4.20.



**Figura 4.20:** Resumo esquemático da modificação do bandgap do ZnO com a ocorrência de doadores rasos do tipo  $Zn_i$  e  $Co^{2+}$  dopante, doadores profundos do tipo  $V_O$  e interações do tipo  $s-d$  e  $p-d$ .

Na Fig. 4.18 pode-se constatar também que o incremento de Co na matriz do ZnO gera um deslocamento da banda de absorção óptica para regiões de mais baixa energia,

efeito conhecido como *redshift*. Vários trabalhos como os de Bhat *et al.* [120] e Liu *et al.* [121] também já identificaram *redshift* em amostras de ZnO dopadas com Co, trabalhos estes que apresentam amostras na forma de pó e filmes finos. Alguns trabalhos teóricos como os de P. Palácios *et al.* [122] e H. Rozale [123] *et al.* também preveem essa redução.

O efeito de *redshift* nas amostras pode estar relacionado com alguns mecanismos modificadores da estrutura de bandas e dos níveis energéticos na região interbandas. Primeiro, as interações eletrostáticas fracas  $s - d$  e  $p - d$  entre os elétrons de condução do material e os elétrons dos orbitais  $d$  dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  geram uma correção negativa na banda de condução e positiva na banda de valência, respectivamente [121, 120], ocasionando a redução geral nos valores de  $E_g$ . Além disso, o efeito de *redshift* também pode ser entendido em termos da promoção de níveis doadores devido a adição de  $\text{Co}^{2+}$  (impureza doadora) que funciona como um doador raso (*shallow donor*) e o fato de ocorrer aumento dos defeitos pontuais com a dopagem também aumenta a promoção de níveis doadores e/ou aceitadores como discutido para a amostra pura (ver Fig. 4.20).

---

## PROPRIEDADES ELÉTRICAS

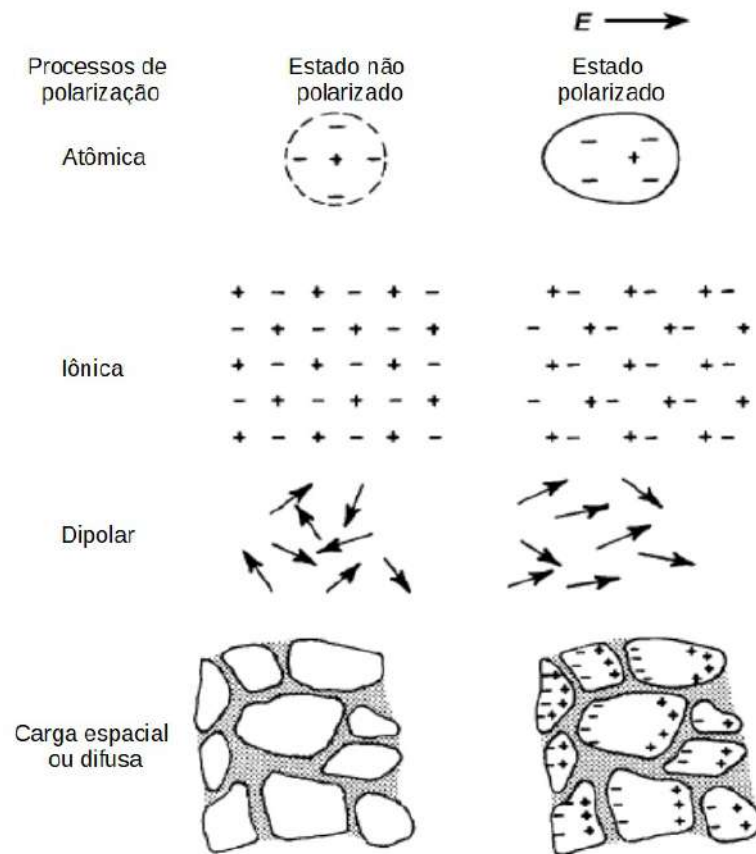
---

Este capítulo foi dividido em duas seções. A primeira apresenta a Fundamentação Teórica para o tratamento dos dados das caracterizações elétricas. A segunda é subdividida em duas seções e apresenta os resultados de Permissividade Dielétrica e Impedância, bem como os tratamentos teóricos realizados sobre esses dados. A terceira seção apresenta as conclusões possíveis relacionadas às caracterizações elétricas.

### 5.1 Propriedades Elétricas - Fundamentação Teórica

Os materiais dielétricos representam uma classe de materiais cerâmicos que se polarizam fortemente quando submetidos a ação de campos elétricos externos. Como os elétrons dos materiais encontram-se mais fortemente presos nos átomos não existem cargas livres em quantidade considerável disponíveis na estrutura interna da rede para condução de corrente, ou seja, não existe transporte de carga de longo alcance. Mesmo nos dielétricos semicondutores, onde existe maior abundância de cargas livres, o fato de existirem barreiras como a interface entre grãos dificulta o transporte de carga de longo alcance. São materiais largamente aplicados em otimização de capacitores, antenas dielétricas, circuitos de micro-ondas, osciladores, etc [95].

A Fig. 5.1 mostra os quatro processos básicos de polarização: polarização atômica, que ocorre em todos os materiais e é caracterizada por um pequeno deslocamento dos elétrons de um átomo em relação ao núcleo; polarização iônica, que ocorre em materiais com carácter iônico, onde a polarização envolve o deslocamento relativo das subredes dos cátions e ânions; polarização dipolar, onde materiais dipolares como a água, podem se polarizar porque o campo elétrico aplicado orienta as moléculas; e polarização de carga espacial, que pode envolver um transporte limitado de portadores de carga até que eles sejam parados por uma barreira de potencial como um limite de grão ou a ocorrência de outro material [124].



**Figura 5.1:** Processos de polarização. Imagem retirada da referência [124].

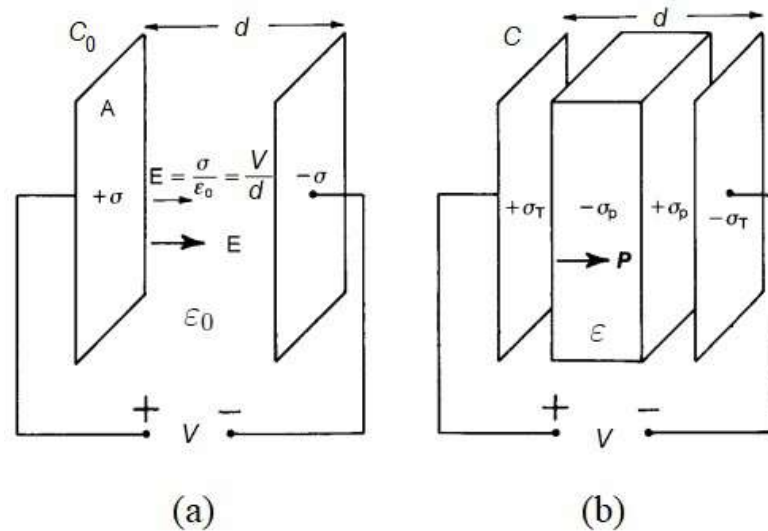
A grandeza polarização  $P$  é matematicamente definida por momento de dipolo elétrico  $\mu_e$  total por unidade de volume  $V$  ( $P = \mu_e/V$ ). Um dipolo elétrico espontâneo é constituído por duas cargas de sinais contrários e módulo  $Q$  distanciadas por  $d$ , e o momento  $\mu_e$  deste sistema físico é dado por  $\mu_e = Qd$ . Se  $\mu_e$  não é espontâneo e sim induzido por um campo  $E$  então  $\mu_e = \alpha_e E$ , onde  $\alpha_e$  é a polarizabilidade elétrica. A polarização de uma amostra devido um campo  $E$  é uma grandeza vetorial dada por  $\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$ , onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi_e$  a susceptibilidade elétrica do material <sup>1</sup>.

Em geral, o comportamento de dieletros sob a ação de campos elétricos é estudado em termos da grandeza conhecida como permissividade dielétrica  $\epsilon$  que é dada pela Equação 5.1. Conhecendo o comportamento macroscópico de uma amostra através da grandeza  $\epsilon$  é possível prever os fenômenos microscópicos de polarização e as dissipações elétricas existentes no material.

<sup>1</sup>  $\chi_e$  é mais corretamente escrita em termos de um tensor mas para o formato das amostras estudadas neste trabalho a definição isotrópica é suficiente

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi_e) \quad (5.1)$$

Os materiais dielétricos são abordados experimentalmente considerando-se a atuação do material dentro de capacitores em circuitos elétricos, de forma que um capacitor de capacitância  $C_0$  (na ausência do material) passa a responder com capacitância  $C = (\varepsilon/\varepsilon_0)C_0$  quando incluído material dieletrico de permissividade  $\varepsilon$  entre as placas paralelas (ver Fig. 5.2). Isto porque, quando polarizado o dieletrico modifica a densidade de carga superficial ( $\sigma \rightarrow \sigma_T$ ) nas superfícies das placas paralelas devido ao acúmulo de cargas polarizadas ( $\sigma_p$ ), e  $C$  também pode ser calculado por  $C = Q/V$  onde  $Q$  é a quantidade de carga acumulada em uma das placas do capacitor e  $V$  a diferença de potencial aplicada sobre o circuito.



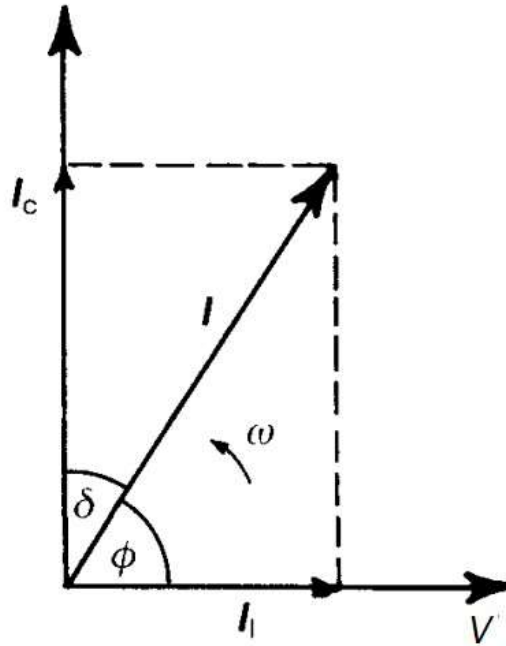
**Figura 5.2:** Modificação nas propriedades de um capacitor de placas paralelas sob a ação de um material dielétrico. Imagem adaptada da referência [124].

A capacitância  $C_0$  estática de um capacitor pode ser calculada conhecendo a geometria das placas paralelas que o compõe pois  $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ , onde  $A$  é a área das placas e  $d$  a distância entre elas. Quando incluído um dielétrico tem-se que  $C = \varepsilon A/d$ .

Em circuitos elétricos com algum tipo de evolução temporal harmônica da diferença de potencial  $V$ , a corrente elétrica  $I$  e todas as variáveis do circuito devem ser tratadas como grandezas complexas ( $I^*$ ,  $C^*$ ,  $\varepsilon^*$ ,  $Z^*$ , etc.) já que os fenômenos de perdas e dissipações dielétricas são acessados. Desta forma a permissividade pode ser escrita pela Equação 5.2, onde  $\varepsilon'$  é a contribuição real e  $\varepsilon''$  a contribuição imaginária da permissividade. Em termos de  $C^* = C' - iC''$  tem-se que  $\varepsilon' = dC'/A$  e  $\varepsilon'' = dC''/A$ .

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (5.2)$$

Em qualquer circuito elétrico a corrente elétrica  $I^*$  é sempre expressa pelo fluxo temporal de cargas  $Q$  ( $I^* = dQ/dt$ ), logo, em um circuito que contém um capacitor, a corrente  $I$  é expressa por  $I = C^*(dV/dt)$ . Considerando  $V$  com evolução temporal senoidal ( $V^* = V_0 e^{i\omega t}$ ), como na maioria dos circuitos elétricos de aplicação, então  $I^* = C^* dV^*/dt = i\omega C^* V$ . A corrente elétrica como uma grandeza complexa pode ser visualizada em termos de um fasor, como pode ser visto na Fig. 5.3.



**Figura 5.3:** Diagrama fasorial para a corrente elétrica em um capacitor. Imagem retirada da referência [124].

$I^*$  apresenta suas partes reais e imaginárias ( $I^* = I_c + iI_l$ ) respectivamente definidas como corrente de carregamento ou capacitiva  $I_c$  e corrente de perda  $I_l$  e em  $t = 0$  são dadas pelas equações à seguir.

$$I_c = (\omega C_0 / \varepsilon_0) \varepsilon' V_0 \quad (5.3)$$

$$I_l = (\omega C_0 / \varepsilon_0) \varepsilon'' V_0 \quad (5.4)$$

$I_c$  é proporcional ao armazenamento de carga no capacitor e apresenta defasagem de  $90^\circ$  em relação a  $V$ . Já  $I_l$  está em fase com  $V$  e representa a perda de energia ou energia dissipada no dielétrico. Na Fig. 5.3 o ângulo  $\delta$  é chamado de ângulo de perda. A grandeza  $\text{tg}\delta = I_l/I_c$  é conhecida como perda dielétrica ou fator de dissipação e está relacionada ao tempo de atraso entre a voltagem aplicada e a corrente induzida causada pela perda da corrente e dissipação no dieletro, e diretamente proporcional a potência média dissipada no

dieletrico. Experimentalmente  $\text{tg}\delta$  é obtida pela razão das permissividades real e imaginária como pode ser visto na Equação 5.5.

$$\text{tg}\delta = \frac{I_l}{I_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (5.5)$$

Analisando a Equação 5.4 em termos dos parâmetros geométricos  $A$  e  $d$  e elétricos ( $E = V/d$ ) do capacitor, chega-se na Equação 5.6 onde  $J$  é a densidade de corrente elétrica  $J = I_l/A$  e  $E$  o campo elétrico no interior do capacitor.

$$I_l = \frac{\omega \varepsilon_0 A}{\varepsilon_0 d} \varepsilon'' V = \omega \varepsilon'' A E$$

$$\frac{I_l}{A} = \omega \varepsilon'' E$$

$$J = \omega \varepsilon'' E \quad (5.6)$$

Por definição  $J = \sigma_e E$  onde  $\sigma_e$  é a condutividade elétrica do material. Para o caso de circuitos de corrente alternada (ac) a condutividade é dada pela Equação 5.7.

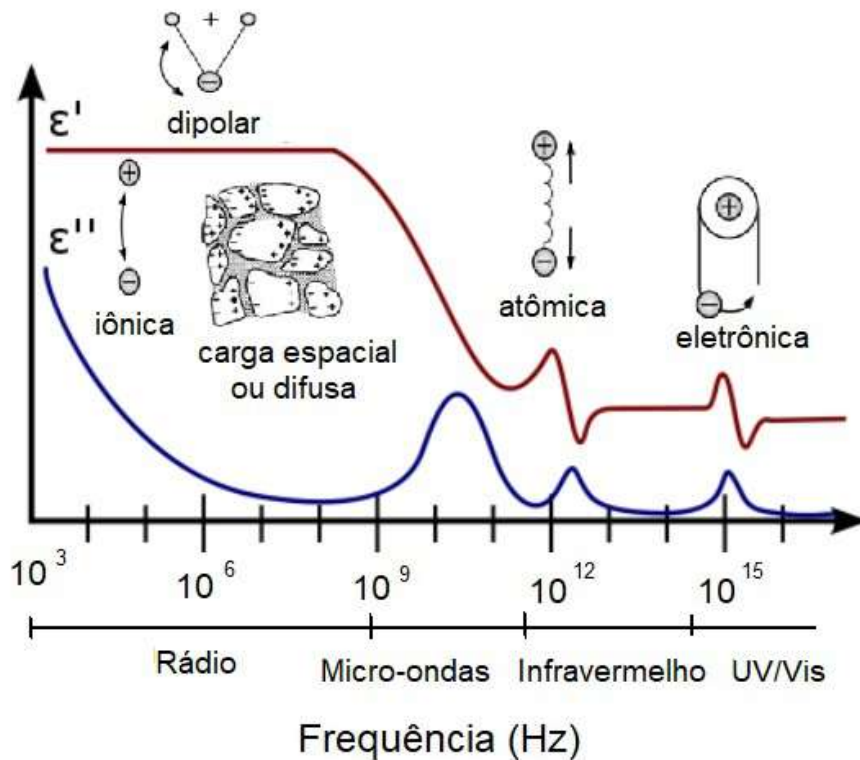
$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon' \text{tg}\delta \quad (5.7)$$

É importante destacar que os dados de  $\varepsilon$  obtidos experimentalmente em geral são adimensionais, isto porque os equipamentos voltam valores de permissividade relativa definida por  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ . Na seção de resultados todos os dados de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  apresentados nos gráficos e nas tabelas são relativos mas o índice  $r$  não será usado.

### 5.1.1 Modelos de relaxação dielétrica

A polarização alternada que ocorre nos materiais dielétricos devido a aplicação de um campo  $E$  alternado, normalmente senoidal, não pode ser entendida com abordagens simples de movimentos harmônico forçados e/ou amortecido. Os processos de relaxação dielétrica para repolarização na direção contrária são mais complexos nestes materiais porque os fenômenos de polarização difusional são lentos e dependentes da temperatura, e desta forma, é necessário um tempo considerável para a nova distribuição de cargas se estabelecer quando o campo inverte a direção [95]. A Fig. 5.4 traz um desenho esquemático do comportamento genérico de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  ao longo de uma ampla faixa de frequências aplicadas de acordo com os processos de polarização acessados em cada região de frequência.

Existem alguns modelos de relaxação dielétrica bem consolidados que visam descrever matematicamente os resultados macroscópicos de  $\varepsilon^*$ . O primeiro modelo foi



**Figura 5.4:** Permissividade real e imaginária em uma faixa ampla de frequências aplicadas. Figura adaptada de [125].

proposto por Debye em 1929 [126, 127, 124] e os demais são modificações deste incluindo elementos matemáticos empíricos nas equações básicas de Debye.

### Modelo de Debye

O modelo de Debye descreve basicamente a relaxação dielétrica de uma população de dipolos elétricos não interagentes sob a ação de um campo elétrico  $E$  externo alternado com frequência angular  $\omega$ . Assume que os dipolos elétricos estão randomicamente distribuídos na amostra quando  $E = 0$ , como partículas não interagentes dispersas em um líquido.

Debye também considerou que todos os dipolos exibem um único tempo de relaxação ( $\tau_0$ ). A Equação 5.8 traz a expressão de  $\epsilon^*$  de acordo com previsão de Debye, onde  $\epsilon'_s$  e  $\epsilon'_\infty$  são respectivamente os valores de permissividade dielétrica real estática ( $\omega \rightarrow 0$ ) e em alta frequência ( $\omega \rightarrow \infty$ ) e  $\Delta\epsilon = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty$ .

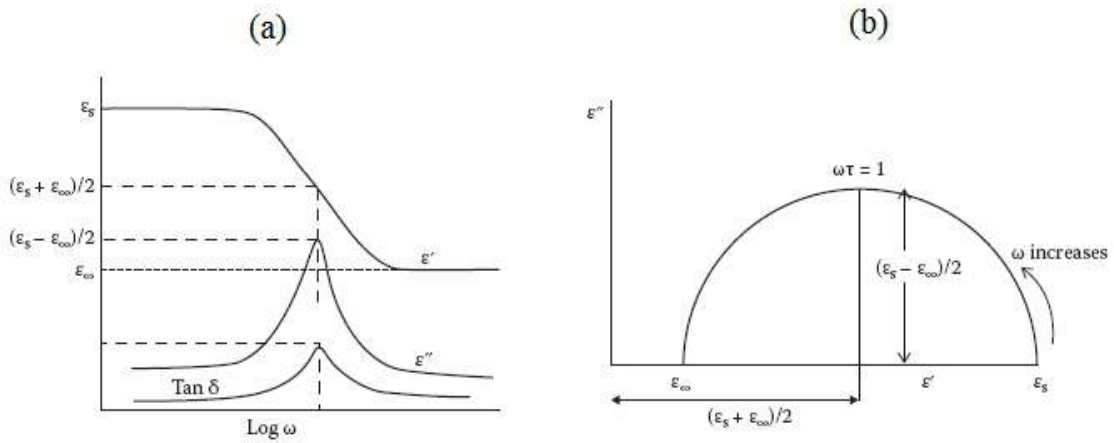
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{\Delta\epsilon'}{1 + i\omega\tau_0} \tag{5.8}$$

As contribuições real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em função de  $\omega$  são dadas à seguir.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon'}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (5.9)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon' \frac{\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (5.10)$$

O valor de  $\varepsilon'(\omega)$  decai do estático  $\varepsilon'_s$  até o de alta frequência  $\varepsilon'_{\infty}$ , e a curva de permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico denominado de pico de relaxação dielétrica, sendo que a posição angular do pico obedece  $\omega\tau_0 = 1$ . Esses comportamentos podem ser observados na Fig. 5.5(a). A curva de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  é caracterizada por um semicírculo perfeito (Fig. 5.5(b)).



**Figura 5.5:** (a) Representação esquemática das permissividades real, imaginária,  $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ , e (b) da curva de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  de acordo com o modelo de Debye. Imagens retiradas da referência [128].

## Modelo de Cole-Cole (CC)

Em 1941 K. S. Cole e R. H. Cole [129] propuseram empiricamente uma modificação nas equações do modelo de Debye com o objetivo de descrever resultados que desviavam ligeiramente do modelo original. Introduziram o expoente  $(1 - \alpha)$  no termo  $i\omega\tau_0$  com  $\alpha$  podendo assumir valores  $0 \leq \alpha \leq 1$  conforme a Equação 5.11. Para  $\alpha = 0$  a equação retorna o modelo de Debye puro.

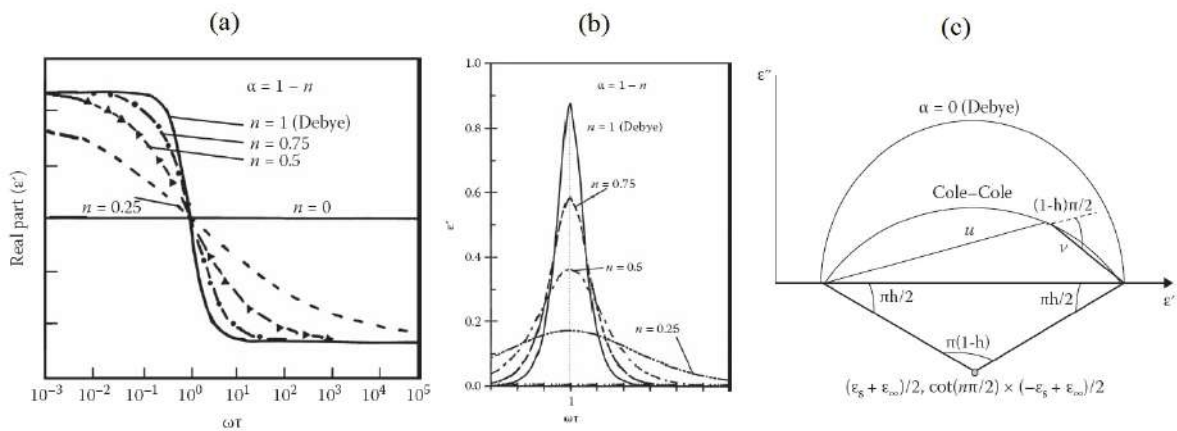
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon'}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (5.11)$$

As partes real e imaginária de  $\varepsilon^*(\omega)$  são apresentadas nas Equações 5.12 e 5.13 onde  $z = \ln(\omega\tau_0)$ .

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \left(\frac{\Delta\varepsilon'}{2}\right) \left[1 - \frac{\sinh((1-\alpha)z)}{\cosh((1-\alpha)z) + \cos(\alpha\pi/2)}\right] \quad (5.12)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \left( \frac{\Delta\varepsilon'}{2} \right) \left[ \frac{\cos(\alpha z)}{\cosh((1 - \alpha)z) + \text{sen}(\alpha\pi/2)} \right] \quad (5.13)$$

Este modelo introduz contribuições para a relaxação dielétrica não apenas em termos das contribuições das partículas isoladas mas levando em conta que existem outros mecanismos internos nas amostras reais. Considera que existe mais de um tempo de relaxação, onde  $\tau_0$  é o tempo médio dentre todas as contribuições. As curvas de  $\varepsilon'(\omega)$ ,  $\varepsilon''(\omega)$  e  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  diferem do modelo de Debye a menos de intensidades ou curvatura como pode ser visto na Fig. 5.6.



**Figura 5.6:** Representação esquemática comparativa da (a) permissividade real, (b) imaginária e da curva de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  de acordo com os modelos de Debye e Cole-Cole. Imagens retiradas da referência [128].

### Modelo de Cole-Davidson (CD)

Assim como no modelo anterior, devido a observação de resultados experimentais ligeiramente diferentes dos comportamentos de Debye e CC, em 1951 o pesquisador D.W. Davidson juntamente a R.H. Cole [130] propuseram uma modificação empírica na Equação 5.8 adicionando o expoente  $\beta$  no termo  $(1 + i\omega\tau_0)$  como pode ser visto na equação à seguir. Quando  $\beta = 1$  a Equação 5.14 volta a Equação 5.8.

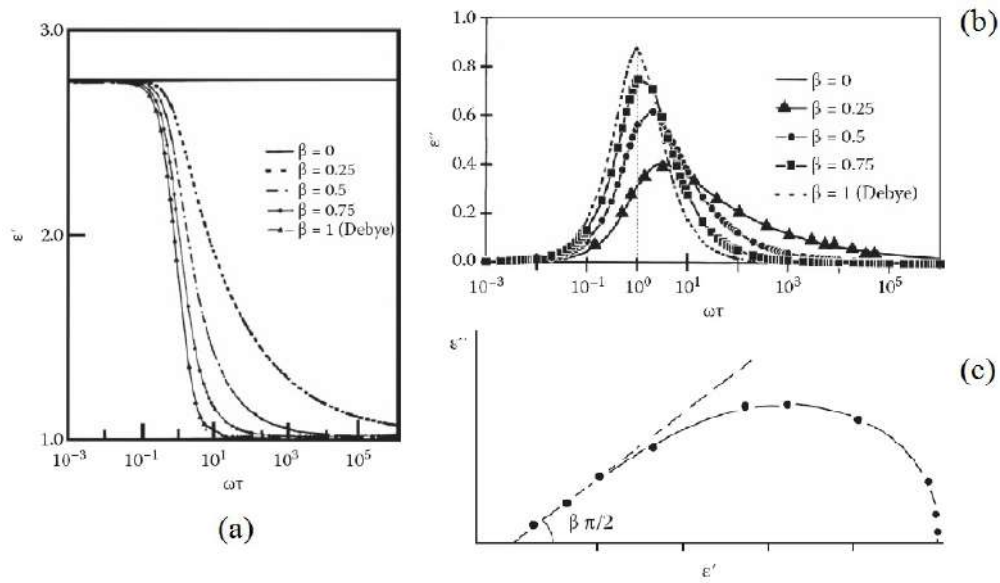
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta\varepsilon'}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (5.14)$$

As partes real e imaginária de  $\varepsilon^*(\omega)$  são apresentadas nas Equações 5.15 e 5.16 onde  $\varphi = \text{tg}(\omega\tau_0)$ .

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \Delta\varepsilon'(\cos\varphi)^\beta \cos(\varphi\beta) \quad (5.15)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \Delta\varepsilon'(\cos\varphi)^\beta \text{sen}(\varphi\beta) \quad (5.16)$$

Este modelo descreve assimetria nas curvas de  $\varepsilon''(\omega)$  e  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  como pode ser visto na Fig. 5.7. Isto porque considera uma ampliação da faixa de dispersão para região de frequências mais altas que não era levada em conta nos modelos anteriormente desenvolvidos. Na região de altas frequências é possível observar que a curva  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  obedece a equação de uma reta com coeficiente angular  $\beta\pi/2$ .



**Figura 5.7:** Representação esquemática (a) permissividade real, (b) imaginária e da curva de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  de acordo com o modelo de Cole-Davidson. Imagens retiradas da referência [128].

## Modelo de Havriliak-Negami (HN)

Uma generalização dos modelos CC e CD foi proposta por S. Havriliak e S. Negami em 1967 [131] incluindo os expoentes  $(1 - \alpha)$  e  $\beta$  simultaneamente na Equação 5.8 como pode ser visto na equação à seguir, de forma que para  $\beta = 1$  e  $\alpha = 0$  obtém-se a equação original de Debye.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta\varepsilon'}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha})^\beta} \quad (5.17)$$

As partes real e imaginária de  $\varepsilon^*(\omega)$  são matematicamente expressas por

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + p^{-\beta} \Delta\varepsilon' \cos(\beta\eta), \quad (5.18)$$

e

$$\varepsilon'' = p^{-\beta} \Delta\varepsilon' \text{sen}(\beta\eta) \quad (5.19)$$

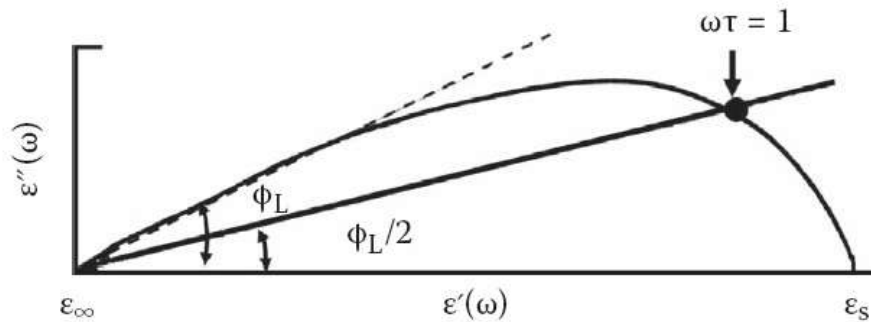
onde as grandezas  $p$  e  $\eta$  correspondem às expressões

$$p = \left[ 1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \text{sen} \left( \frac{\alpha\pi}{2} \right) \right]^2 + \left[ (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \text{cos} \left( \frac{\alpha\pi}{2} \right) \right]^2$$

e

$$\eta = \text{arctg} \left[ \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \text{cos} \left( \frac{\alpha\pi}{2} \right)}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \text{sen} \left( \frac{\alpha\pi}{2} \right)} \right].$$

Para este modelo a curva de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  é observada como uma espécie de mistura das curvas do modelo CC e CD como pode ser visto na Fig. 5.8.



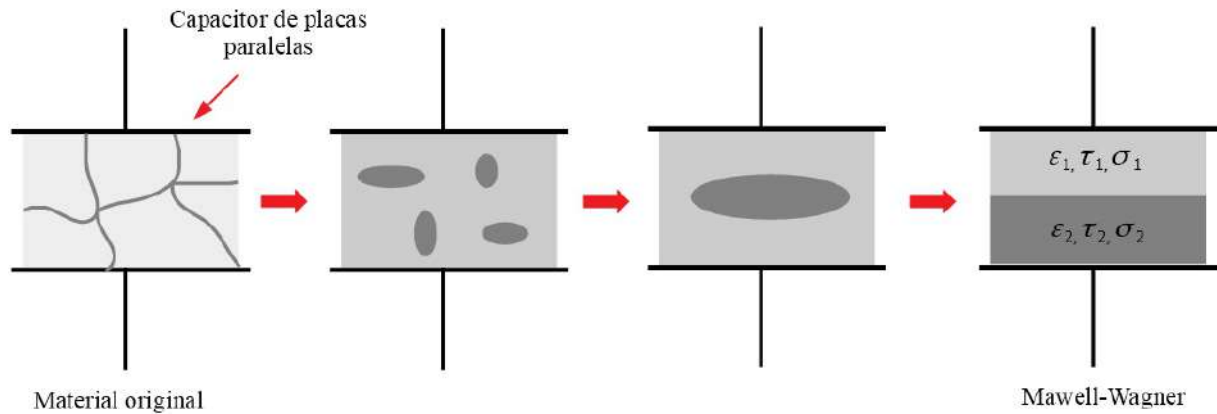
**Figura 5.8:** Representação esquemática da curva de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  de acordo com o modelo de Havriliak-Negami, com  $\phi_L = \eta\beta$ . Imagem retiradas da referência [128].

## Modelo de Maxwell-Wagner

Todos os modelos anteriormente discutidos foram originalmente propostos para descrever o comportamento dielétrico de líquidos viscosos como glicerina (CC) e propileno glicol (CD), apesar de muitas vezes descreverem com precisão amostras sólidas como cerâmicas dielétricas. O modelo de relaxação dielétrica ou polarização de Maxwell-Wagner destaca-se pelo fato de introduzir fenômenos que ocorrem em camadas internas do material que pode ser o limite dos grãos ou mesmo o contato com o eletrodo.

A proposta de K.W. Wagner [132] corrigindo o modelo original de Maxwell foi no sentido de criar um sistema físico que simulasse os diferentes fenômenos elétricos que acontecessem nas regiões de camadas internas. Para isto ele propôs que essas camadas poderiam ser tratadas como um material diferente com permissividade ( $\varepsilon_2$ ), tempo de relaxação ( $\tau_2$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma_2$ ) também diferentes do material original ( $\varepsilon_1$ ,  $\sigma_1$  e  $\tau_1$ ) que se encontra distribuído dentro do material original. A Fig. 5.9 apresenta o desenho esquemático do sistema físico proposto.

O tempo de relaxação ( $\tau_{MW}$ ) que descreve o novo sistema físico é dado pela Equação 5.20.



**Figura 5.9:** Desenho esquemático do sistema físico proposto por Wagner (1942) para descrever fenômenos elétricos em barreiras.

$$\tau_{MW} = \epsilon_0 \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (5.20)$$

Matematicamente essa modificação no sistema físico corresponde a adição de um termo na parte imaginária da permissividade  $\epsilon''$  do modelo de Debye. A Equação 5.21 apresenta  $\epsilon''$  segundo o modelo de Maxwell-Wagner onde o termo adicionado também é dependente de  $\omega$  e  $1/C_0(R_1 + R_2)$  é conhecido como condutividade ôhmica ou condutividade de  $\sigma_{dc}$ .

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0(R_1 + R_2)} + \Delta\epsilon' \frac{\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} = \frac{\sigma_{dc}}{\omega} + \Delta\epsilon' \frac{\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (5.21)$$

Uma interpretação física interessante dada ao modelo é perceber que as barreiras do tipo intergrãos são como que constituídas de um material diferente do material dos grãos e desta forma na condutividade elétrica ou polarização funcionam como um material isolante que barra mais fortemente a passagem de corrente.

### 5.1.2 Impedância Elétrica

Outra grandeza de grande interesse no estudo das propriedades dos dieletros é a Impedância Elétrica  $Z$  que permite elucidar de forma mais clara os processos elétricos dentro dos materiais. Quando descreve o comportamento elétrico de circuitos de corrente alternada é definida como uma grandeza complexa dada pela Equação 5.22, onde a parte real  $Z'$  está relacionada com as dissipações de energia por efeito Joule (resistências elétricas) e a parte imaginária  $Z''$  relacionada às dissipações devido a outros elementos do circuito como capacitores, indutores, etc. Por fim indica a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo [127].

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (5.22)$$

Em um circuito de corrente alternada as grandezas complexas  $V^*$  e  $I^*$  são dadas pelas Equações 5.23 e 5.24, onde  $\theta$  é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão elétrica devido a existência de elementos não resistivos no circuito como capacitores e indutores.

$$V^* = V_o e^{i\omega t} \quad (5.23)$$

$$I^* = I_o e^{i\omega t + \theta} \quad (5.24)$$

A impedância complexa é dada por  $Z^* = V^*/I^*$  de forma que o ângulo  $\theta$  pode ser obtido usando a Equação 5.25.

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (5.25)$$

Analisando matematicamente a expressão  $I^* = C^*(dV^*/dt)$  apresentada anteriormente e a relação  $Z^* = V^*/I^*$  chega-se na dependência de  $Z^*$  com  $C^*$  dada pelas Equações 5.26 e 5.27.

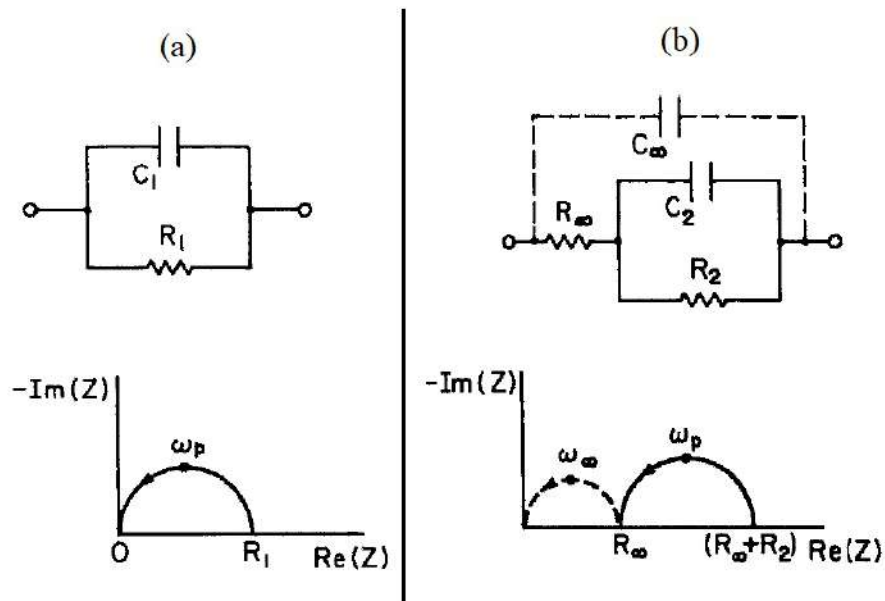
$$Z' = \frac{C''}{C'^2 + C''^2} \quad (5.26)$$

$$Z'' = \frac{-C'}{C'^2 + C''^2} \quad (5.27)$$

Conhecendo o comportamento da dependência de  $Z^*$  com a frequência angular  $\omega$  de uma certa amostra é possível propôr elementos constituintes de um circuito elétrico que simule o comportamento elétrico da amostra. Cada elemento contribui para  $Z$  equivalente do circuito de uma forma diferente o que resulta em curvas de  $Z(\omega)$  diferentes. Como exemplo, um elemento resistor em série no circuito contribui com seu valor de resistência  $R$  apenas para a parte real de  $Z$ , já um elemento capacitor de capacitância  $C$  contribui para a parte imaginária de  $Z$  com  $Z = 1/(i\omega C)$  e um elemento do tipo indutor de indutância  $L$  contribui com  $Z = i\omega L$ , e todas estas contribuições podem ser demonstradas desenvolvendo a relação  $Z^* = V^*/I^*$  com base em circuitos  $RC$  ou  $RL$  [127].

A Fig. 5.10 apresenta duas situações onde são apresentados os gráficos de Nyquist ( $-Z'' \times Z'$ ) e os circuitos equivalentes que descrevem o comportamento da impedância.

Para o caso (a) a impedância  $Z^*$  equivalente pode ser calculada fazendo  $1/Z^* = 1/R + (iC\omega)$ . Trabalhando com essa expressão e isolando as partes reais e imaginárias de  $Z^*$  obtém-se as Equações 5.28 e 5.29.



**Figura 5.10:** Dois circuitos do tipo RC com seus respectivos gráficos Nyquist representativos.

$$Z' = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \quad (5.28)$$

$$Z'' = \frac{-Rc\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (5.29)$$

Desta forma a dependência de  $Z'$  e  $Z''$  é do tipo  $-Z'' = C\omega Z'$

## 5.2 Propriedades Elétricas - Resultados

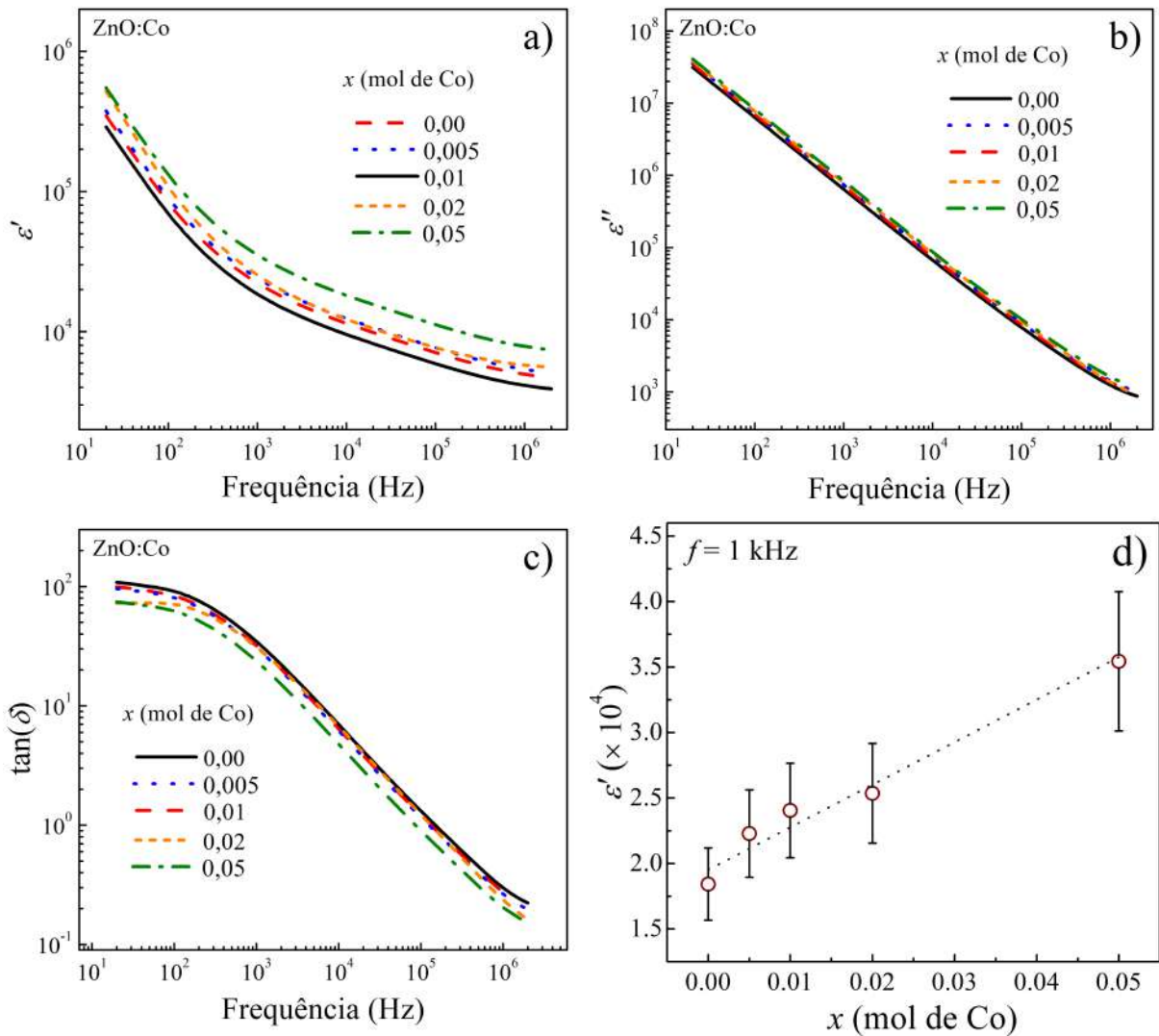
### 5.2.1 Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (PD)

As medidas de Permissividade Dielétrica (PD) das amostras foram feitas segundo descrito na Seção 3.2.8.

A Fig. 5.11 traz para todas as amostras os resultados de Permissividade Dielétrica Relativa parte real ( $\epsilon'$ ), parte imaginária ( $\epsilon''$ ) e perda dielétrica ( $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) em função da frequência aplicada. Apresenta também os valores de  $\epsilon'$  na frequência de 1 kHz obtidos dos espectros.

É comum que os valores de  $\epsilon'$  (Fig. 5.11(a)) caiam com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado já que, o aumento da velocidade de oscilação do campo elétrico comparada com o tempo de relaxação do material ( $\tau_0$ ) não permite a relaxação completa e repolarização dos mesmos na outra direção, diminuindo a permissividade.

Todas as amostras ZnO:Co apresentam a parte real da permissividade dielétrica (Fig. 5.11(a)) com valores na ordem de grandeza de  $\epsilon' \sim 10^5 - 10^3$  ao longo de toda a faixa



**Figura 5.11:** a) Permissividade Dielétrica Relativa parte real ( $\epsilon'$ ), b) parte imaginária ( $\epsilon''$ ) e c) perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) em função da frequência aplicada. d)  $\epsilon'$  na frequência de 1 kHz para todas as amostras.

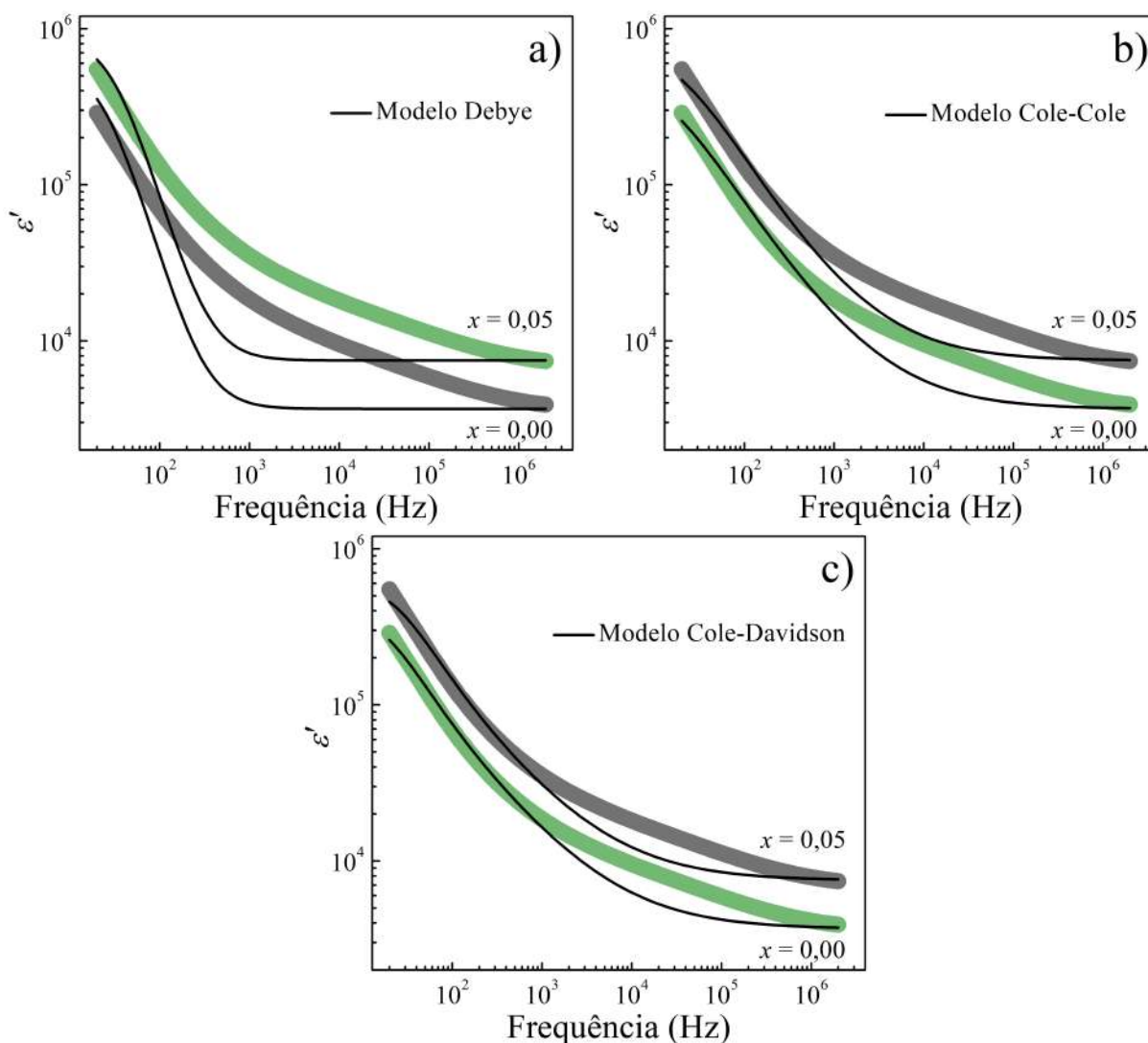
de varredura de frequência. Esses resultados indicam comportamento de "Permissividade Dielétrica Colossal (PDC)" com estabilidade na faixa de frequência medida, sendo que a dopagem intensifica o efeito. Materiais que apresentam PDC são caracterizados pela ocorrência de  $\epsilon' \geq 10^3$  [133].

Destaca-se aqui o fato de que o efeito de PDC foi obtido em um processo com temperatura de sinterização baixa ( $1150^\circ\text{C}$ ) em comparação às comumente utilizadas em trabalhos com resultados semelhantes [52, 134] e sem utilização de procedimentos como prensagem a quente, o que torna a rota muito mais simples e viável do ponto de vista de custos. Como exemplo, no trabalho de Huang *et al.* foram utilizados tratamentos térmicos de até  $1450^\circ\text{C}$  que resultaram em  $\epsilon' \sim 10^3$  [53].

Os valores altos de  $\epsilon''$  e  $\tan\delta$  na região de baixa frequência (Fig. 5.11(b) e (c)) estão relacionados com as perdas elétricas mais intensas nesta faixa. Normalmente

um baixo valor de  $\tan\delta$  é um critério importante usado para avaliar a viabilidade do material dielétrico na maioria das aplicações, logo os materiais em estudo seriam melhor aplicáveis em regiões de alta frequência ( $> 10^4$  Hz). Além disso, a adição de  $Co$  não altera consideravelmente esse comportamento, apenas reduzindo levemente os valores de  $\tan\delta$ , ou seja, a dopagem não intensifica as perdas elétricas no material.

Para entender fisicamente o comportamento de PDC observado nas amostras, alguns modelos teóricos de relaxação dielétrica descritos na Seção 5.1 foram testados nos espectros de PD. A Fig. 5.12 apresenta o resultado dos ajustes teóricos de  $\epsilon'$  para as amostras representativas  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  segundo os modelos de Debye (Equação 5.9), Cole-Cole (Equação 5.12) e Cole-Davidson (Equação 5.15). O ajuste com o modelo de Havriliak-Negami não converge para os espectros em estudo.



**Figura 5.12:** Ajustes das curvas de  $\epsilon'$  das amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  com os modelos teóricos de relaxação dielétrica de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson.

Fica evidente que estes modelos não descrevem a relaxação dielétrica das cerâmi-

cas de ZnO:Co. Outro fato que reforça essa conclusão é que o ajuste de  $\varepsilon''$  não converge com nenhum dos três modelos. De certa forma já era esperado que o modelo de Debye não descrevesse a relaxação dielétrica das amostras, já que leva em conta apenas um tempo de relaxação e a não interação entre as partículas. Já os modelos de Cole-Cole e Cole-Davidson levam em conta mais de um tempo de relaxação mas não são suficientes para descrever os eventos que ocorrem nos contornos de grãos dos materiais.

Analisando o fato das medidas ópticas indicarem a existência e aumento de defeitos pontuais como  $V_O$  e  $Zn_i$  com a dopagem, e pressupondo que estes defeitos se concentram mais predominantemente nos contornos de grãos onde ocorreu a maior quantidade de processos de difusão de matéria durante a sinterização, foi testado também o modelo de relaxação dielétrica de Maxwell-Wagner (MW). Como apresentado na Seção 5.1, matematicamente este modelo é uma variação na parte imaginária do modelo de Debye, logo os ajustes foram feitos nos espectros de  $\varepsilon''$  com a Equação 5.21 ( $\varepsilon''(\omega) = \sigma_{dc}/\omega + \Delta\varepsilon'[\omega\tau_0/(1 + \omega^2\tau_0^2)]$ ). A Fig. 5.13 traz os resultados destes ajustes para todas as amostras em estudo.

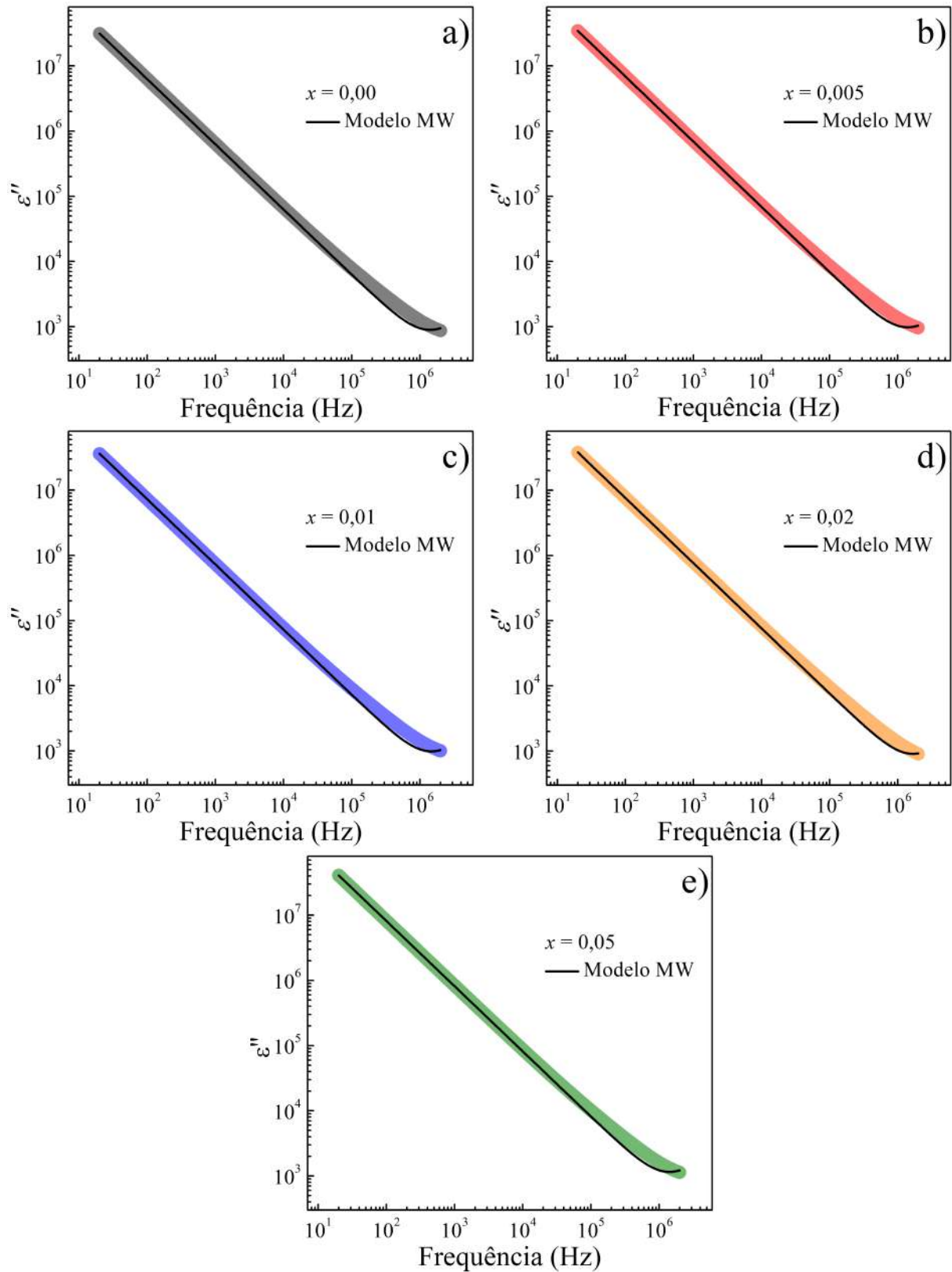
O modelo MW se mostrou satisfatório no ajuste dos espectros de  $\varepsilon''$  para todas as amostras, principalmente na região de médias e baixas frequências. Os valores dos parâmetros  $\sigma_{dc}$  e  $\tau_0$  resultantes do ajuste se encontram na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Parâmetros  $\sigma_{dc}$  e  $\tau_0$  resultantes do ajuste teórico dos espectros de  $\varepsilon''$  com o modelo de relaxação dielétrica MW.

	Modelo MW	
$x$	$\sigma_{dc} (\Omega.m)^{-1}$	$\tau_0 (s)$
0,00	0,0353	0,0083
0,005	0,0382	0,0081
0,01	0,0405	0,0079
0,02	0,0424	0,0078
0,05	0,0457	0,0085

Os valores de tempos de relaxação  $\tau_0$  não apresentaram alteração sistemática ou significativa com a dopagem. Esse resultado é um grande indício de que os defeitos do tipo  $V_O$  e  $Zn_i$  que foram verificados por Raman concentram-se mais especificamente nos contornos dos grãos e não nos grãos em si, pois, devido à proporção de tamanho, os fenômenos que ocorrem nos grãos contribuem mais fortemente para a média geral do valor de  $\tau_0$ .

Conhecendo o modelo MW e levando em conta os pontos destacados acima, algumas conclusões podem ser feitas a respeito da contribuição dos elementos físicos que



**Figura 5.13:** Ajustes das curvas de  $\epsilon''$  de todas as amostras com o modelo de MW (Equação 5.21).

compõem as amostras para o comportamento dielétrico geral das mesmas:

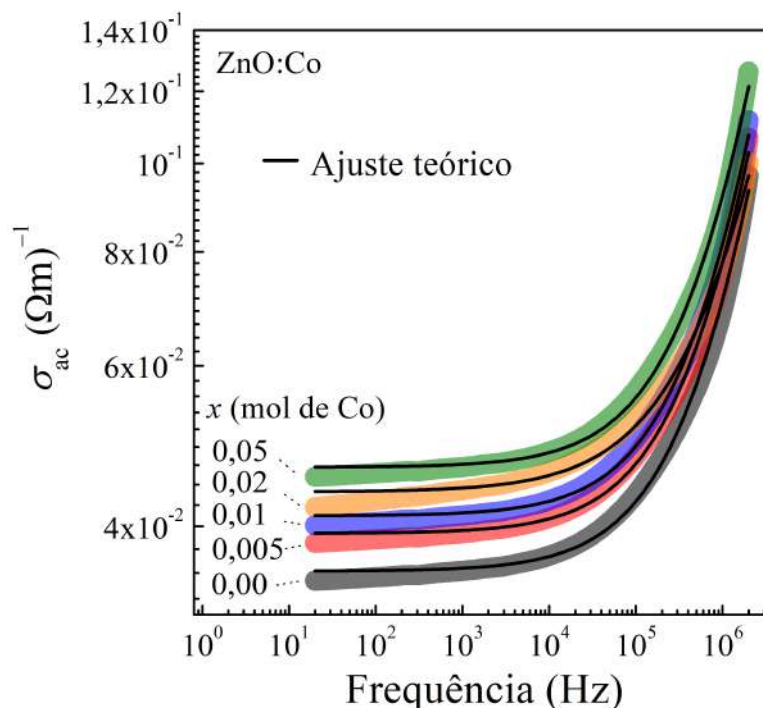
- com grande probabilidade a maior contribuição para a alta permissividade das cerâmicas originam-se dos fenômenos que ocorrem nos contornos de grãos e não nos grãos em si;
- existe uma predominância de concentração de defeitos no contorno dos grãos;
- a carga espacial criada pelos defeitos pontuais como  $V_O$  e  $Zn_i$  produz uma corrente de absorção nas finas regiões de contorno de grão. Um aumento na condutividade surge devido à esta corrente de absorção provável na região de fronteira de grão;
- as correntes de absorção nas interfaces dos grãos criam barreiras/armadilhas para o transporte de cargas entre os grãos permitindo que essas se polarizem mais intensamente e aumente o valor da permissividade;
- para os grãos do semiconductor os contornos de grãos funcionam como uma barreira de material isolante que impede até mesmo a locomoção dos portadores de carga entre os grãos e promove maior quantidade de polarizações. As polarizações também acontecem na barreira, o que permite intensificar  $\epsilon$ ;
- a predominância de polarização do tipo MW é responsável pelos altos valores de  $\epsilon'$  (PDC) nestas cerâmicas.

Para a melhor compreensão dos eventos relacionados ao surgimento das correntes de absorção, os resultados das medidas de  $\epsilon'$  versus frequência foram usados para o cálculo das condutividades  $ac$  ( $\sigma_{ac}$ ) conforme descrito na Seção 5.1 ( $\sigma_{ac}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon' \omega \tan \delta$ ). As curvas de  $\sigma_{ac}(\omega)$  podem ser ajustadas com a lei de potência de Jonscher dada pela (Equação 5.30) [135] e que descreve a condutividade  $ac$  para a maioria dos materiais dieletros.

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (5.30)$$

Esta lei é composta de um termo independente de  $\omega$  ( $\sigma_{dc}$ ) relacionado à condutividade dc e outro termo relacionado às polarizações iônicas que engloba prováveis eventos de dispersão em materiais que apresentam algum tipo de barreira (intergrãos ou superfície eletrodo), como a maioria dos dieletros apresentam ( $A\omega^n$ ).

Como pode ser observado na Figura 5.14 a condutividade  $\sigma_{ac}$  aumenta com a dopagem e com grande probabilidade esse efeito está ligado ao aumento da concentração dos defeitos pontuais como  $V_O$  e  $Zn_i$  nas interfaces dos grãos, levando ao aumento das correntes de absorção. Como esperado pela Equação 5.30, duas regiões com comportamentos distintos podem ser identificadas nos gráficos de  $\sigma_{ac}$ , uma com valores aproximadamente



**Figura 5.14:** Condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) em função da frequência aplicada para todas as amostras ZnO:Co. As linhas em vermelho são os ajustes teóricos com a com a lei de potência de Jonscher.

constantes na faixa de baixas frequências ( $< 10^4$  Hz), e outra com crescimento significativo nos valores em mais altas frequências ( $> 10^4$  Hz). Existe também uma frequência crítica  $\sim 10^4$  Hz onde é observada a transição no comportamento de  $\sigma_{ac}$ .

Os parâmetros  $\sigma_{dc}$ ,  $A$  e  $n$  resultantes do ajuste são apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Parâmetros  $\sigma_{dc}$ ,  $A$  e  $n$  resultantes do ajuste das curvas de condutividade  $\sigma_{ac}$  com a Equação 5.30.

$x$	Condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ )		
	$\sigma_{dc} (\Omega.m)^{-1}$	$A (10^{-7} s^n / \Omega.m)$	$n$
0,00	0,0357	5,13	0,7104
0,005	0,0393	5,74	0,7017
0,01	0,0411	6,00	0,7154
0,02	0,0435	6,23	0,6920
0,05	0,0464	6,78	0,7111

Os valores de  $\sigma_{dc}$  obtidos do ajuste são muito semelhantes aos obtidos com o ajuste de MW apresentados na Tabela 5.1. Com grande probabilidade a condutividade na região de baixas frequências ( $\sigma_{dc}$ ) está relacionada aos movimentos translacionais de longo alcance dos momentos de dipolo responsáveis pela  $\sigma_{dc}$ , e a condutividade à partir

de  $\omega_c$  está relacionada aos movimentos translacionais de curto alcance/ localizados dos momentos de dipolo e mais fortemente afetados pela existência dos defeitos e fenômenos de dispersão elétrica.

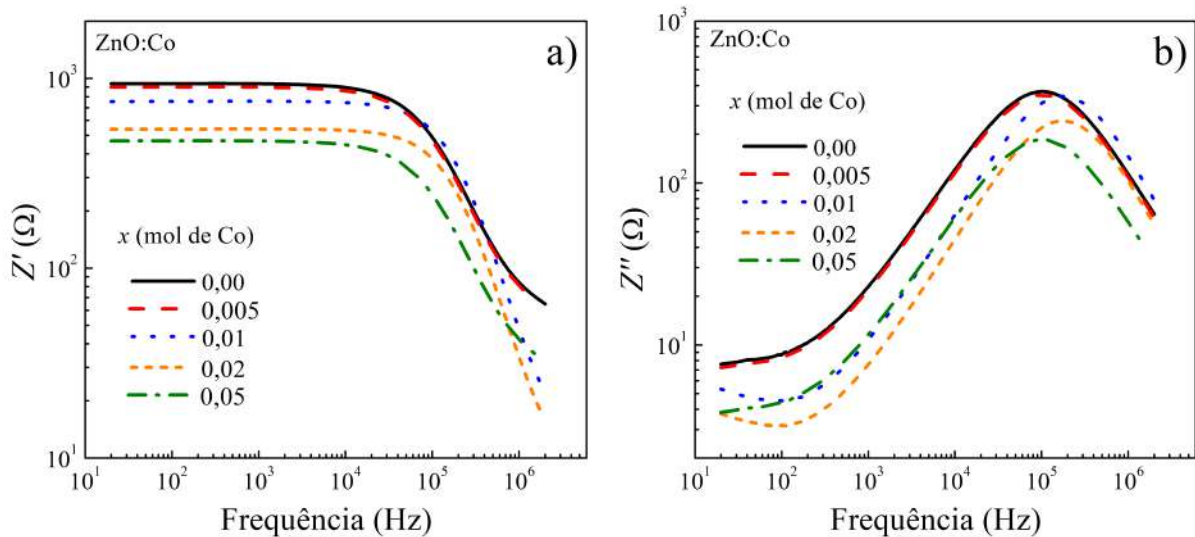
O fato de  $n$  não variar sistematicamente nem consideravelmente com a dopagem apenas indica que os mecanismos de relaxação dielétrica em todas as amostras, principalmente nas regiões intergrãos, são muito semelhantes.

É interessante observar que os efeitos devidos a existência de poros nas amostras não contribuem significativamente para as propriedades dielétricas macroscópicas. Em geral a ocorrência de poros deveria reduzir os valores de  $\epsilon'$  pois o material passa a ter uma contribuição adicional de permissividade do tipo  $\epsilon_0$  do vácuo. No caso das amostras ZnO:Co os efeitos que ocorrem nas interfaces dos grãos são tão mais intensos que sobrepõem a dispersão dielétrica nos poros. Com grande probabilidade, se não existissem poros,  $\epsilon'$  seria ainda maior nas amostras dopadas.

### 5.2.2 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância para os materiais em estudo foi realizada conforme descrito na Seção 3.2.8. A preparação das amostras seguiu o mesmo protocolo das medidas de PD.

A Figura 5.15 mostra os resultados dos espectros de Impedância parte real  $Z'$  e parte imaginária  $Z''$ , em função da frequência.



**Figura 5.15:** Espectros de Impedância parte real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  para todas as amostras em estudo.

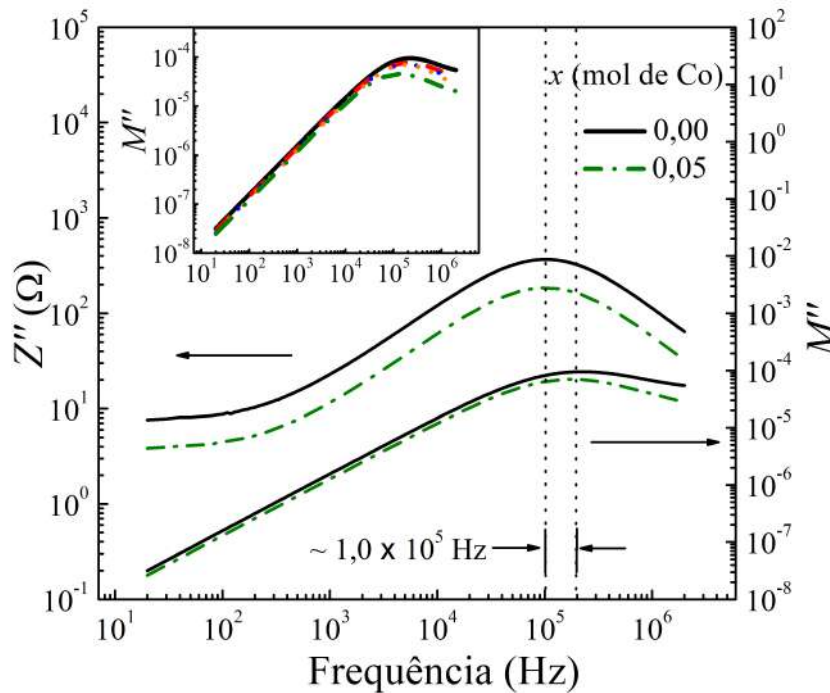
Ocorre leve redução nos valores de  $Z'$  com a dopagem o que, provavelmente, está relacionado com a redução na resistência elétrica do material devido ao aumento das correntes de absorção nas interfaces dos grãos, como citado anteriormente. Este fato

também concorda com a relação entre  $\varepsilon^*$  e  $Z^*$  que é inversa. O pico que aparece nos espectros de  $Z''$  é semelhante ao esperado no modelo de Debye, mas a assimetria indica uma incoerência com o modelo.

Definindo a grandeza Módulo Elétrico complexo  $M^* = 1/\varepsilon^* = M' + iM''$ , é possível verificar a validade do modelo de Debye analisando comparativamente a posição dos picos dos espectros de  $M''$  e  $Z''$ . Isso porque  $1/\varepsilon^* = i(\omega C_0)Z^*$ , e quando a relaxação dielétrica é regida por este modelo a posição central dos picos é coincidente [127, 136, 137]. Desenvolvendo a expressão de  $M^*$  em termos de  $\varepsilon^*$  chega-se na equação a seguir.

$$M^* = \frac{\varepsilon'^2}{\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2} + i \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2} \quad (5.31)$$

A Fig. 5.16 apresenta o gráfico de  $M''$  e  $Z''$  para as amostras representativas  $x = 0,00$  e  $0,05$ .

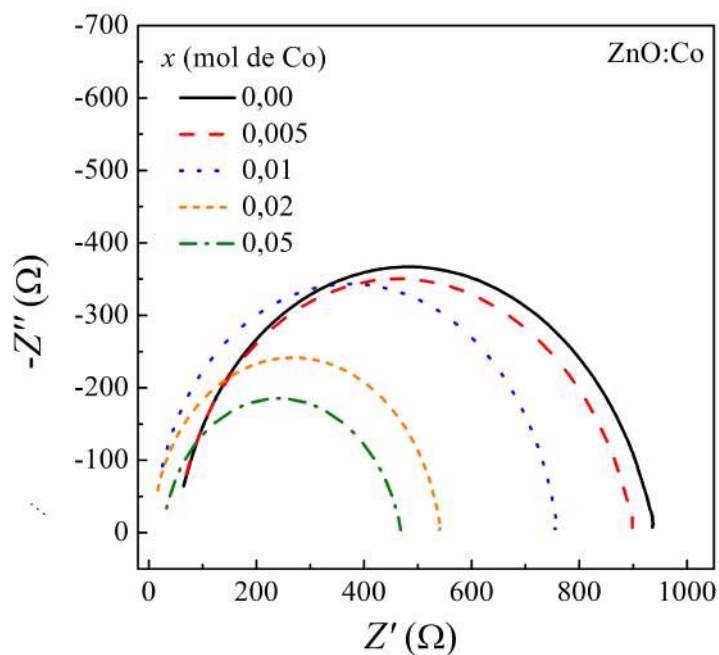


**Figura 5.16:** Gráfico de  $Z''$  e  $M''$  das amostras  $x = 0,00$  e  $0,05$  para comparação da posição central dos picos. Gráfico de  $M''$  de todas as amostras em *inset*.

É possível observar que os picos de  $M''$  e  $Z''$  não são coincidentes e apresentam um desvio médio de  $\sim 1 \times 10^5$  Hz da posição central para as duas amostras, o que reafirma a conclusão de que o modelo de Debye puro não é suficiente para descrever a relaxação dielétrica no material, como visto na Seção 5.2.1.

A Figura 5.17 mostra os gráficos de  $-Z'' \times Z'$  também conhecidos como gráfico Nyquist para todas as amostras.

As amostras apresentam comportamento de  $-Z'' \times Z'$  semelhantes caracterizado por um semicírculo não simétrico. É possível observar que a dopagem afeta os valores

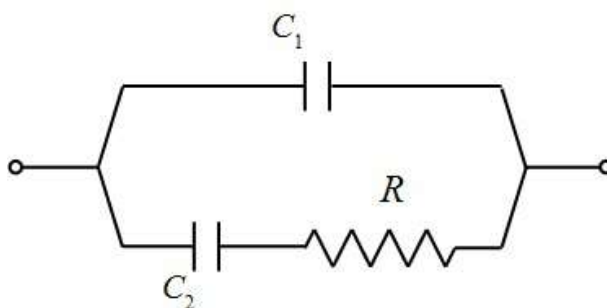


**Figura 5.17:** Gráficos Nyquist para as amostras em estudo.

da Impedância de forma que os semicírculos apresentam raios cada vez menores com a dopagem e este fato também sugere uma redução na resistência macroscópica do material *bulk* [127, 138].

O ajuste teórico do gráfico Nyquist fornece muitas informações à respeito das contribuições dos elementos internos microscópicos do material, como grãos e contorno de grãos, para a resultante da Impedância macroscópica.

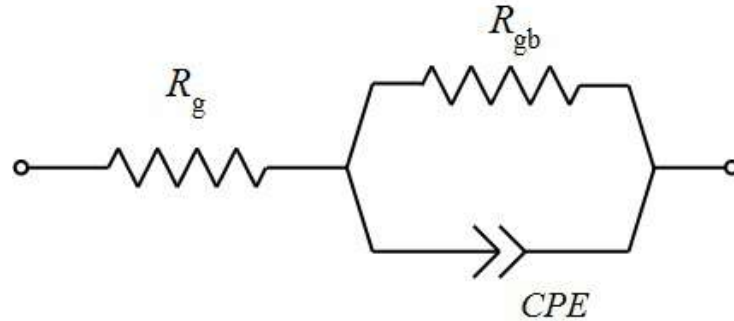
No modelo de Debye o gráfico de Nyquist é caracterizado por um semicírculo simétrico, e o circuito elétrico equivalente que descreve o comportamento macroscópico da impedância é dado pela disposição em série de um capacitor ( $C_2$ ) e um resistor ( $R$ ) paralelamente arranjados a um capacitor  $C_1$  conforme pode ser visto na Figura 5.18.



**Figura 5.18:** Circuito elétrico associados ao modelo de Debye. Figura adaptada de [127].

Para o caso das amostras em estudo o fato do semicírculo do gráfico Nyquist não ser simétrico também descarta a possibilidade do modelo de Debye descrever o comportamento da impedância [127]. O circuito proposto para descrever o comportamento das

cerâmicas de  $ZnO:Co$  se encontra na Figura 5.19, e foi pensado com base na constatação de que os contornos de grãos exercem influência significativa para as propriedades elétricas e no fato de existir poros no interior das amostras.



**Figura 5.19:** Circuito elétrico proposto para descrever as curvas de impedância do  $ZnO:Co$ .

Neste modelo  $R_g$  está relacionado à resistência devido aos grãos do material e  $R_{gb}$  à resistência devida aos efeitos no contorno dos grãos. Já o elemento  $CPE$  (*constant-phase distribution element*) é uma espécie de capacitor modificado que ocorre quando existe não homogeneidade superficial, aspereza ou geometria de fractal ou mesmo porosidade [139]. Materiais que são descritos por MW em geral apresentam o elemento CPE em seus circuitos equivalentes. A contribuição para impedância  $Z^*$  devido ao elemento  $CPE$  é  $Z_{CPE} = 1/T(i\omega)^p$  com  $0 \leq p \leq 1$ , onde se  $p = 1$  o elemento contribui puramente como um capacitor de capacitância  $T$  e se  $p = 0$  o elemento contribui unicamente como um resistor. A impedância equivalente calculada para este circuito é descrita pela Equação 5.32.

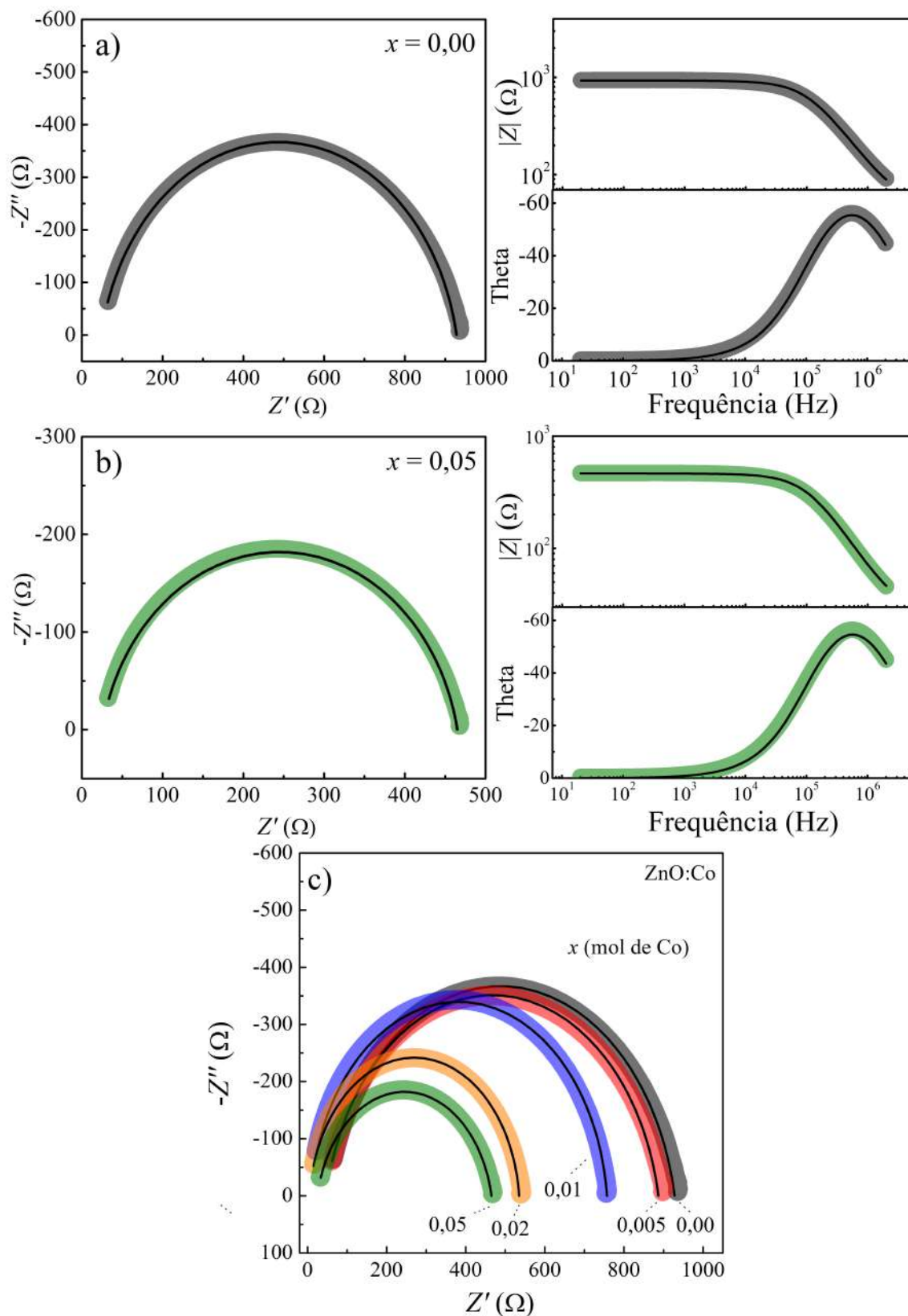
$$Z^*(\omega) = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + R_{gb}/Z_{CPE}}$$

$$Z^*(\omega) = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + TR_{gb}(i\omega)^p} \quad (5.32)$$

A Fig. 5.20 traz o ajuste dos espectros de Impedância  $-Z'' \times Z'$ ,  $|Z| \times f$  e  $\theta \times f$  das amostras representativas  $x = 0,00$  e  $0,05$  com a Equação 5.32. Os valores de  $R_g$ ,  $R_{gb}$ ,  $T$  e  $p$  obtidos dos ajustes se encontram na Tabela 5.3.

É interessante observar que a contribuição de  $R_{gb}$  em todas as amostras é muito maior que  $R_g$  ou seja, os efeitos que ocorrem nos contornos de grãos são em geral mais significativos para as propriedades dielétricas macroscópicas do material do que os efeitos que ocorrem nos grãos em si.

Os valores de  $R_g$  não se alteram consideravelmente com a dopagem, o que de certa forma já era esperado já que os tempos de relaxação dos materiais se mostraram



**Figura 5.20:** Ajuste teórico sobre os resultados de  $-Z'' \times Z'$ ,  $|Z|$  e Theta das amostras representativas a)  $x = 0,00$  e b)  $0,05$  com a Equação 5.32. c) Curvas de Nyquist com ajuste para todas as amostras

**Tabela 5.3:** Parâmetros  $R_g$ ,  $R_{gb}$ ,  $T$  e  $p$  obtidos do ajuste dos resultados de impedância com a Equação 5.32.

$x$	$R_g$ ( $\Omega$ )	$R_{gb}$ ( $\Omega$ )	$T$ ( $\times 10^{-9}$ F)	$p$
0,00	48	880	8,00	0,887
0,005	47	840	8,00	0,885
0,01	46	750	3,01	0,934
0,02	45	530	3,80	0,942
0,05	44	440	16,20	0,887

praticamente constantes com a dopagem (ver Tabela ??) de forma que esta não promove efeitos dielétricos consideráveis no interior dos grãos.

Já a redução no valor de  $R_{gb}$  com a dopagem está relacionado com o aumento nas correntes de absorção ( $\sigma_{ac}$ ) propostas anteriormente e atribuídas ao aumento de defeitos nos contornos dos grãos. O fato de  $T$  e  $p$  não variarem sistematicamente com a dopagem apenas reforça que os mecanismos de relaxação dielétrica de todas as amostras é muito semelhante, como observado nos resultados de  $\sigma_{ac}$ .

### 5.3 Propriedades Elétricas - Conclusões

As amostras apresentaram Permissividade Dielétrica Colossal PDC com relaxação dielétrica descrita em termos do modelo de relaxação de Maxwell-Wagner (MW) que prevê uma forte contribuição dos efeitos que ocorrem nos contornos dos grãos. Os ajustes dos resultados de impedância confirmaram a predominante contribuição dos contornos de grãos para a relaxação dielétrica observada nos materiais.

De forma geral a ocorrência e aumento dessa concentração de defeitos pontuais como  $V_0$  e  $Zn_i$  na interface dos grãos, vem do processo de sinterização sem pressão que cria ligações pendentes e uma distribuição não estequiométrica de O e Zn nos limites dos grãos. Esses defeitos criam armadilhas do tipo correntes de absorção que prendem os transportadores de carga nas interfaces e promovem uma maior polarização. Essa criação de defeitos nos contornos dos grãos é mais intensa porque é nas interfaces onde ocorrem os processos de difusão de matéria mais intensamente.

Com base nos pontos analisados é possível propôr que a Permissividade Dielétrica Colossal PDC observada nas amostras é atribuída ao efeito conhecido em inglês por IBLC (*internal barrier layer capacitor*) originado pelos defeitos que ocorrem no contorno dos grãos e aumentam com a dopagem, formando barreiras isolantes que intensificam a permissividade dielétrica.

Esses resultados foram publicados no artigo intitulado "Colossal dielectric permittivity in *Co*-doped *ZnO* ceramics prepared by a pressure-less sintering method", *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018 [140].

---

# PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

---

Este capítulo foi dividido em três seções. A primeira apresenta a fundamentação teórica necessária para o tratamento dos dados das caracterizações magnéticas. A segunda é subdividida em três seções e apresenta os resultados de Magnetização versus campo aplicado, ZFC/FC e EPR bem como os ajustes teóricos realizados sobre esses dados. A terceira apresenta as conclusões relacionadas às caracterizações magnéticas.

## 6.1 Propriedades Magnéticas - Fundamentação Teórica

O magnetismo que emerge da matéria é atribuído basicamente a duas “fontes” que estão diretamente relacionadas com os movimentos e estados energéticos dos elétrons nas camadas incompletas dos átomos.

- A primeira decorre dos constantes movimentos de translação que os elétrons dos átomos executam em uma certa região em torno do núcleo atômico, classicamente aproximados para o movimento de uma "órbita". Assim como em qualquer outro sistema em movimento circular, a cada elétron é atribuída uma grandeza vetorial chamada de momento angular direcionada perpendicularmente ao plano de circulação ( $\vec{L}$ ). Este sistema físico contribui com momento magnético orbital de módulo  $\mu_L = \mu_B g_L \sqrt{L(L+1)}$  também chamado de momento de dipolo magnético orbital devido a correlação com a grandeza momento de dipolo elétrico  $\mu_e$ , apesar de efetivamente não existir monopolos magnéticos.
- A segunda fonte está relacionada com o conceito de *spin* que é uma propriedade intrínseca da matéria, assim como a massa e a carga também o são, apesar de não encontrar análogo clássico. Tem dimensão de momento angular ( $\vec{S}$ ) e contribuição de momento de dipolo magnético de *spin* dada em módulo por  $\mu_S = \mu_B g_S \sqrt{S(S+1)}$ .

A magnetização  $\vec{M}$  que emerge dos materiais é uma grandeza vetorial definida como a soma vetorial dos momentos de dipolo magnéticos total  $\mu_J$  (grandeza definida na Seção 2.2) presentes em uma região de volume  $V$  de amostra ( $\vec{M} = \sum \vec{\mu}_J/V$ ). Os momentos  $\vec{\mu}_J$  podem ser tanto espontâneos quanto induzidos pela aplicação de um campo magnético  $\vec{H}$ .

Uma amostra na presença de um campo magnético  $\vec{H}$  apresenta densidade de linhas de campo magnético  $\vec{B}$  (indução magnética) dado pela Equação 6.1, onde  $\Delta\vec{H}$  é uma grandeza que pode ser tanto positiva como negativa, a depender das características de repulsão ou atração das linhas de campo que o material apresenta.

$$\vec{B} = \vec{H} + \Delta\vec{H} \quad (6.1)$$

O valor de  $\Delta H$  é diretamente proporcional a  $M$ , com constante de proporcionalidade  $4\pi$ . A Equação 6.1 dada em termos de  $M$  pode ser vista na Equação 6.2.

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (6.2)$$

Considerando que, após a estabilização da ação do campo  $H$  as grandezas  $\vec{B}$ ,  $\vec{M}$  e  $\vec{H}$  se encontram na mesma direção e podem ser tratadas em termos dos seus módulos, se a Equação 6.2 for dividida pelo campo  $H$  duas novas grandezas  $\mu = B/H$  e  $\chi = M/H$  diretamente relacionadas ao comportamento magnético intrínseco da amostra podem ser definidas <sup>1</sup>. A permeabilidade magnética  $\mu$  fisicamente indica a "facilidade" de penetração das linhas de campo magnético no material e a susceptibilidade magnética  $\chi$  mensura a capacidade que um material tem de magnetizar-se sob a ação de um campo magnetizante.

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \frac{M}{H} \quad (6.3)$$

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (6.4)$$

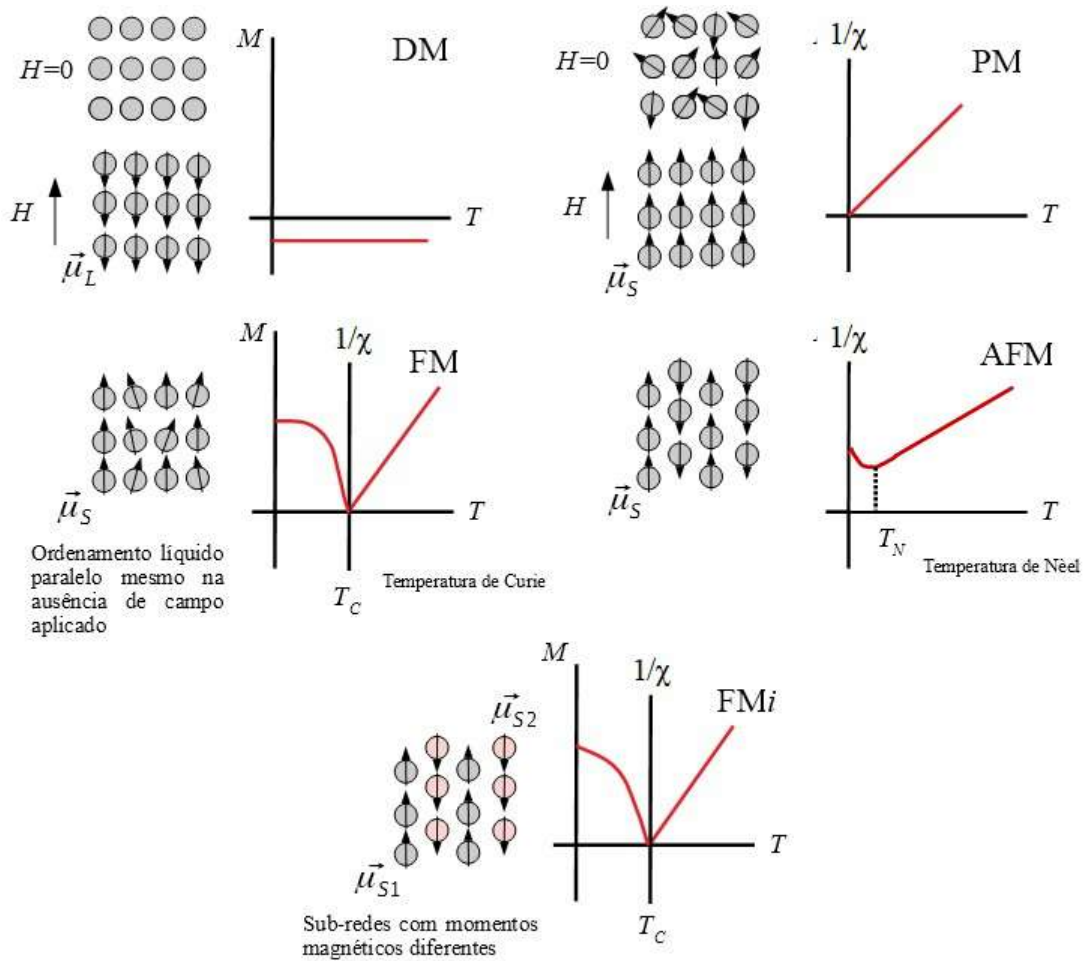
O comportamento magnético dos materiais com e sem a ação de campos magnéticos externos aplicados, basicamente decorre da forma como os elétrons estão dispostos nos arranjos atômicos e as possíveis interações entre seus momentos magnéticos  $\mu_L$ ,  $\mu_S$  e  $\mu_J$ . Uma classificação geral dos materiais quanto às suas propriedades magnéticas é feita em termos das faixas de valores da grandeza  $\chi$  e seu comportamento com variação de temperatura  $T$ . Esta classificação pode ser vista na Tabela 6.1. A Fig. 6.1 traz um resumo

<sup>1</sup>Essas grandezas são mais abrangentemente definidas em termos de tensores, mas como neste trabalho as amostras estudadas são pós isotrópicos o tratamento dado aqui é suficiente.

esquemático dos comportamentos magnéticos possíveis dos materiais.

**Tabela 6.1:** Classificação dos comportamentos magnéticos dos materiais de acordo com os valores de  $\chi$  e a sua variação com  $T$ .

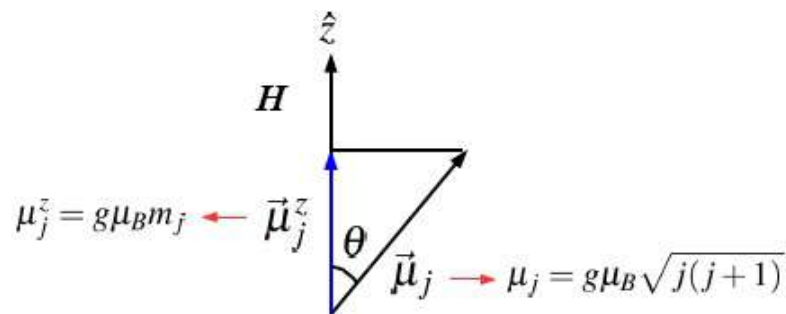
Comportamento	$\chi$ (emu/g)	Descrição
Diamagnetismo (DM)	$< 0$ ( $10^{-9} - 10^{-6}$ ) constante independente de $T$	Forma fraca de magnetismo que só é observada quando um campo $H$ aplicado. $M$ é resultante apenas da interação dos $\mu_L$ com o campo, pois nos materiais puramente DM $\mu_S$ é nulo. Ocorre em todos os materiais, mas pode não ser observado devido a predominância de outras fases magnéticas mais intensas.
Paramagnetismo (PM)	$> 0$ ( $10^{-5} - 10^{-1}$ ) constante dependente de $T$	Exibem $\mu_S$ não nulos, desemparelhados e distribuídos aleatoriamente na ausência de $H$ . Tendem a se orientar com $H$ , resultando em uma magnetização linearmente dependente de $H$ . Por não apresentarem interações entre os $\mu_S$ dos átomos, quando $H$ é retirado forças magnéticas internas de cada átomo tendem a voltá-lo para o estado inicial, desmagnetizando o material [65, 69].
Ferromagnetismo (FM)	$\gg 0$ (antes de $T_C$ ) dependente de $H$ e $T$	Apresenta $M$ espontânea. Mesmo na ausência de $H$ boa parte dos $\mu_S$ permanecem orientados em uma mesma direção, gerando assim, uma magnetização remanescente $M_r$ . A estrutura atômica dos materiais FM permite a orientação paralela entre os $\mu_S$ , que interagem entre si. A resposta de $M \times H$ não apresenta comportamento linear [65, 141].
Antiferromagnetismo (AFM)	$\sim 0$ (antes de $T_N$ ) dependente de $H$ e $T$	Estrutura promove alinhamento anti-paralelo dos $\mu_S$ , desta forma são formadas duas sub-redes com mesmo momento magnético mas que respondem em direções opostas a $H$ resultando em $M$ nula. Para $T > T_N$ ( $T_N$ - Temperatura de Néel) o ordenamento AFM é convertido em PM [65].
Ferrimagnetismo (FMi)	$\gg 0$ dependente de $H$ e $T$	Ocorre o mesmo processo que nos materiais antiferromagnéticos, porém as sub-redes apresentam diferentes momentos magnéticos, o que faz emergir do material $M \neq 0$ . A dependência de $M$ com $H$ não é linear e assim como nos materiais FM também apresentam curvas de histerese [142]



**Figura 6.1:** Tipos de magnetismo segundo o comportamento magnético. Adaptado da referência [143].

### 6.1.1 Paramagnetismo - desenvolvimento matemático

Quando um momento magnético  $\vec{\mu}_j$  isolado interage com um campo  $\vec{H}$  existe uma tendência de orientação e projeção do mesmo na direção do campo ( $\vec{\mu}_j^z$ ), arbitrariamente escolhida como  $\hat{z}$  conforme a Fig. 6.2.



**Figura 6.2:** Projeção do momento  $\vec{\mu}_j$  na direção do campo  $H\hat{z}$ .

A energia potencial ou energia de Zeeman devido a interação de  $\vec{\mu}_J$  com  $\vec{H}$  é dada pelo produto escalar apresentado na Equação 6.5.

$$E = \vec{\mu}_J \cdot \vec{H} \quad (6.5)$$

Na descrição quântica a componente de projeção ( $\vec{\mu}_J^z$ ) é discreta resultando em uma energia quantizada dada pela Equação 6.6 onde,  $g_J$  é o fator de Landè (ver Equação 2.1) e  $m_J$  é o número quântico azimutal (autovalor do operador  $J_z$ ) e pode assumir valores  $m_J = -J, -J + 1 \dots J - 1, J$ .

$$E = \mu_J^z H$$

$$E = m_J g_J \mu_B H \quad (6.6)$$

Qualquer estado de energia  $E = m_J g_J \mu_B H$  pode ser acessado pelo momento magnético e a média de  $\vec{\mu}_J$  ( $\langle \mu_J^z \rangle$ ) na direção de  $\hat{z}$  pode ser obtida utilizando a Estatística de Boltzman <sup>2</sup> e é dada pela Equação 6.7 onde  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura de equilíbrio térmico.

$$\langle \mu_J^z \rangle = g_J \mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{x}{2J} \right) \right\} \quad (6.7)$$

com

$$x = \frac{g \mu_J H}{k_B T}$$

A Equação 6.7 pode ser escrita de forma mais simplificada pela Equação 6.8 onde  $B_J(x)$  é conhecida como Equação de Brillouin.

$$\langle \mu_J^z \rangle = g_J \mu_B J B_J(x) \quad (6.8)$$

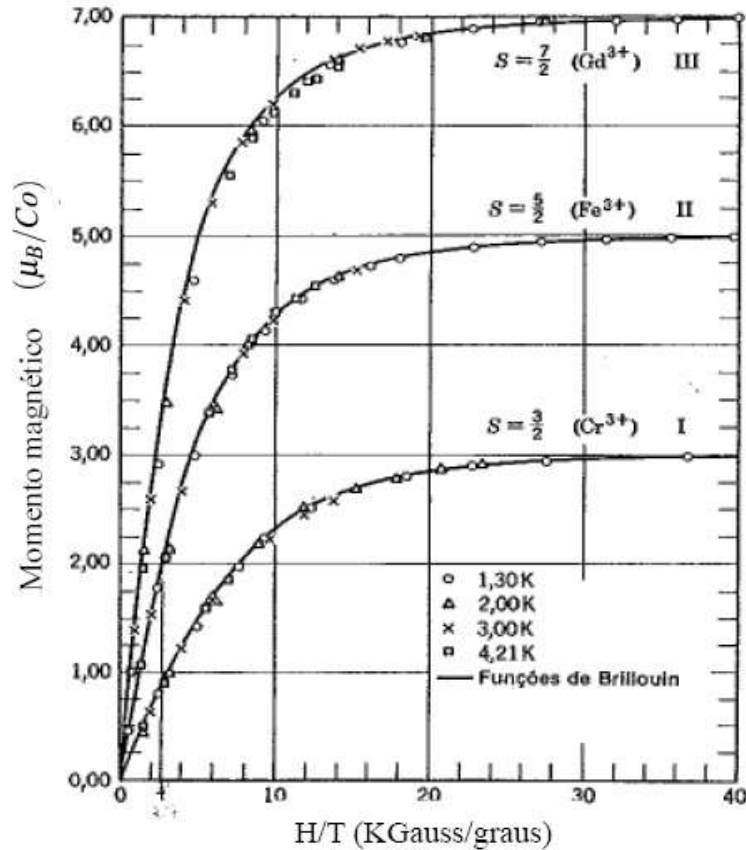
Considerando um sólido extenso caracterizado pela densidade volumétrica  $n$  de momentos  $\mu_J$  não interagente e submetidos ao campo  $H$  então a grandeza  $M$  pode ser obtida pela Equação 6.9, onde  $M_s = g_J \mu_B J$  é chamada de magnetização de saturação e representa o máximo momento magnético por unidade de volume na direção do campo aplicado.

---

<sup>2</sup>Descreve a distribuição estatística de partículas materiais com vários possíveis estados de energia acessíveis em equilíbrio térmico, quando a temperatura é alta o suficiente e a densidade é baixa suficiente para tornar os efeitos quânticos negligenciáveis

$$M = n\langle\mu_J^z\rangle = ng_J\mu_B JB_J(x) = M_s B_J(x) \quad (6.9)$$

A Fig. 6.3 apresenta alguns resultados experimentais de  $M \times H/T$  e ajustes com a Equação 6.9 para três sais metálicos contendo  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ . Mais de 99,5% da saturação magnética é atingida à baixas temperaturas, sendo que nestes sais o magnetismo observado é devido apenas às contribuições de momento de dipolo magnético de *spin*.



**Figura 6.3:** Gráfico de  $M \times H/T$  para amostras esféricas de alume de cromo e potássio (I), alume de amônio e ferro (II) e sulfato de gadolínio octahidratado. Figura adaptada de [144].

Para encontrar a expressão de  $\chi$  do paramagnetismo em sua descrição quântica é necessária a aproximação de  $x \ll 1$  na Equação 6.9, situação essa que é atingida em regimes de mais altas  $T$  ou baixos  $H$ . Desta forma as "coth" contidas na função Brillouin passam a contribuir apenas com os dois primeiros termos de sua expansão em série de Taylor e  $M$  passa a ser descrita pela Equação 6.10.

$$M \simeq \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} H \quad (6.10)$$

Como  $\chi = M/H$  então a susceptibilidade magnética de um material que se comporta como um paramagneto quântico é dada pela Equação 6.11 conhecida como

Lei de Curie.

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} \quad (6.11)$$

Definindo o momento  $\mu_J = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$  como sendo o momento magnético efetivo  $\mu_{\text{eff}}$  do íon magnético então a Equação 6.11 é levada na 6.12.

$$\chi = \frac{n}{3k_B T}\mu_{\text{eff}}^2 \quad (6.12)$$

A forma mais simplificada de apresentar a Lei de Curie é através da Equação 6.13 com  $C$  dada pela Equação 6.14.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6.13)$$

$$C = \frac{n}{3k_B}\mu_{\text{eff}}^2 \quad (6.14)$$

Em 1907 Weiss postulou que a ocorrência de magnetização espontânea  $M$  nos materiais ferromagnéticos era devido à existência de um “campo molecular” ( $H_m$ ) relativamente intenso e proporcional à  $M$  de forma que, o campo magnético médio que age sobre um átomo devido aos seus vizinhos é dado pela equação à seguir, onde  $\lambda$  é a constante de proporcionalidade e está relacionada com o arranjo dos átomos que constituem o material e as interações existentes entre eles.

$$H_m = \lambda M$$

Usando a definição de  $M$  dada pela Equação 6.9 então o campo molecular de Weiss pode ser descrito da forma a seguir.

$$H_m = \lambda n \langle \mu_J^z \rangle$$

A expressão de  $M$  é obtida como no caso do paramagnetismo quântico para uma densidade  $n$  de átomos mas considerando que o campo magnético total  $H_{\text{total}}$  sentido por um átomo do material deve ser a soma do campo  $H$  e  $H_m$ . Fazendo  $H \rightarrow H_{\text{total}}$  na Equação 6.9 chega-se na Equação 6.15.

$$M = g_J\mu_B J B_J \left( g_J\mu_B J \frac{H + H_m}{k_B T} \right) = g_J\mu_B J B_J \left( g_J\mu_B J \frac{H + \lambda n \langle \mu_J^z \rangle}{k_B T} \right) \quad (6.15)$$

Com um pouco de álgebra e fazendo as aproximações citadas anteriormente  $\chi$  é obtida no formato a seguir, com a constante  $C$  dada pela mesma equação obtida para o

paramagnetismo quântico.

$$\chi = \frac{C}{(T - \lambda C)} = \frac{C}{T - \theta} \quad (6.16)$$

A Equação 6.16 é conhecida como Lei de Curie-Weiss. A proposta de Weiss foi feita inicialmente para materiais FM mas também é válida para materiais AFM e FMi. A Fig. 6.1 apresentou também o comportamento de  $M \times T$  e  $1/\chi \times T$  para os diferentes ordenamentos magnéticos dos materiais incluindo FM, AFM e FMi.

No modelo original, Weiss não previu ou propôs a origem do campo molecular  $H_m$ . Neste sentido são vários os modelos de interação magnética entre os átomos ou íons usados para tentar descrever a origem do campo  $H_m$  e estes modelos são abordados na seção seguinte [143, 145, 69, 142].

### 6.1.2 Modelos de interação magnética

Os modelos mais gerais de interação magnética utilizados em abordagens que envolvem fenômenos de FM, AFM e FM são, interação de troca direta (*direct exchange*), interação de supertroca (*superexchange*), interação de dupla troca (*double exchange*), RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida) e interações via BMPs (*bound magnetic polarons*). Nesses modelos em geral a interação ocorre entre os momentos de dipolo magnético de *spin*  $\mu_S$  dos átomos ou portadores de carga. A seguir uma breve revisão de cada um deles.

#### Interação de troca direta

É resultante do acoplamento dos *spins*  $\vec{S}$  de elétrons pertencentes ao mesmo íon ou de íons adjacentes. A Hamiltoniana de Heisenberg expressa na Equação 6.17 representa matematicamente a energia associada a qualquer tipo de interação de troca, onde  $J_{mn}$  é conhecida como integral de troca e os vetores  $\vec{S}_n$  e  $\vec{S}_m$  são dois momentos angulares de *spin* adjacentes.

$$H = - \sum_{\substack{m,n=1 \\ m \neq n}}^N 2J_{nm} \vec{S}_n \vec{S}_m \quad (6.17)$$

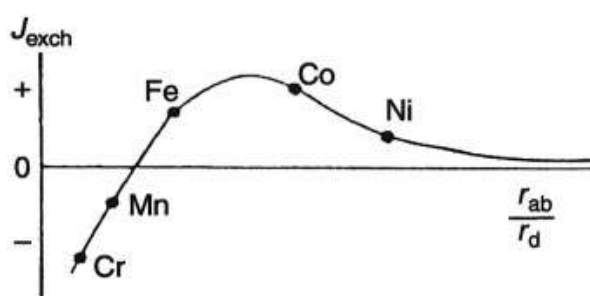
A interação direta entre os  $\vec{S}$  pode promover dois tipos de ordenamentos magnético: se  $\vec{S}_m$  e  $\vec{S}_n$  se acoplarem paralelamente esta interação será FM, onde ocorrerá uma soma vetorial positiva dos momentos magnéticos e  $J_{mn} > 0$ ; se  $\vec{S}_m$  e  $\vec{S}_n$  se acoplarem antiparalelamente esta interação será AFM, onde ocorrerá vetorialmente a subtração dos momentos magnéticos e  $J_{mn} < 0$ .

Considerando que os íons magnéticos estejam em um mesmo estado de *spin*  $\vec{S} = \vec{S}_m = \vec{S}_n$  e na condição de  $H = 0$  de forma que os *spins* estejam apenas sob a

ação do campo molecular  $H_m$ , então a integral de troca  $J_{mn} = J_{\text{troca}}$  pode ser escrita pela Equação 6.18 onde  $z$  é o número de primeiros vizinhos de mesmo momento magnético e  $\theta$  é o mesmo fator que aparece na Lei de Curie-Weiss (Equação 6.16).

$$J = \frac{3k_B\theta}{2zS(S+1)} \quad (6.18)$$

O valor de  $\theta$  negativo confirma ordenamento AFM, de forma que  $J$  também apresenta valor negativo, já se  $\theta$  for positivo os ordenamentos possíveis são FM ou FM<sub>i</sub> resultando também em um  $J$  positivo. A Fig. 6.4 traz a previsão de comportamento de  $J_{\text{troca}}$  para alguns metais de transição 3d. Por exemplo, a interação de troca entre átomos Co adjacentes com grande probabilidade será uma interação do tipo FM.



**Figura 6.4:** Curva de Bethe-Slater que descreve a variação da constante de troca  $J$  com o valor de  $r_{ab}/r_d$ , onde  $r_{ab}$  é a separação interatômica e  $r_d$  é o raio médio do orbital  $d$  com preenchimento parcial. Figura retirada da referência [145].

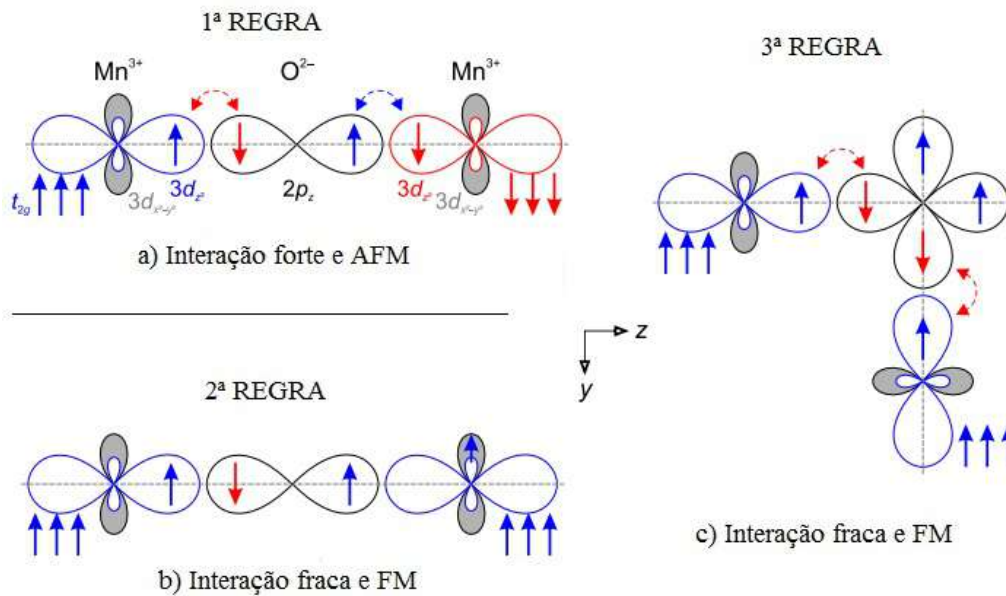
### Interação de supertroca (troca indireta)

Interação entre  $\mu_S$  não adjacentes, onde a interação é mediada por um íon não magnético pertencente à rede, normalmente o ânion. Em geral este tipo de interação ocorre entre orbitais  $d$  (metais de transição) ou  $f$  (terras-raras) mediada pelos orbitais  $p$  do íon não magnético. A interação é comum em óxidos onde os elétrons do  $O^{2-}$  que estão no orbital  $p$  fazem o papel de mediadores. Essa interação depende, de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais  $d$  ou  $f$  e do ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos. A seguir são apresentadas as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (G-K-A) [146] que descrevem algumas condições da interação de supertroca e a propriedade magnética emergente.

- 1ª A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de  $180^\circ$  é relativamente forte e AFM.
- 2ª Quando a interação é devida a superposição entre orbitais ocupados e vazios formando um ângulo de  $180^\circ$  é relativamente fraca e FM.

- 3ª A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e FM [146].

A Fig. 6.5 mostra o resumo esquemático das regras de G-K-A para a interação entre metais de transição  $3d$  mediada por um ânion com orbital  $p$  incompleto, provavelmente um  $O^{2-}$ .



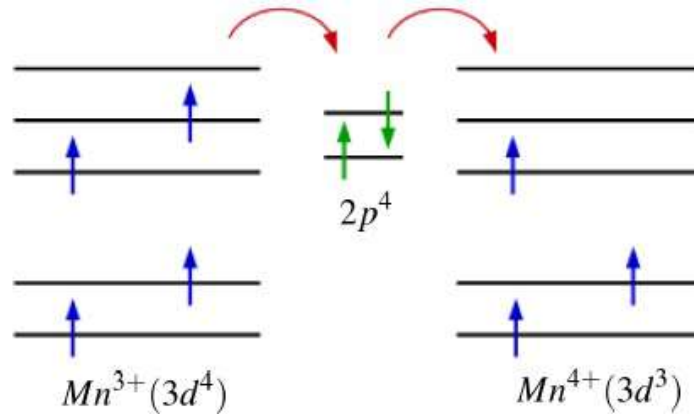
**Figura 6.5:** Desenho representativo da dependência do ângulo de ligação e da ocupação dos orbitais para a interação de supertroca entre elétrons  $d$  intermediada pelo orbital  $p$ . Figura adaptada de [147].

## Interação de dupla troca

Assim como na interação de supertroca basicamente os orbitais  $p$  de um íon não magnético da matriz promovem a interação entre os orbitais  $d$  dos íons magnéticos. A grande diferença se dá pelo fato de que este tipo de interação ocorre quando os íons magnéticos se apresentam na matriz com valência mista. A Fig. 6.6 mostra um exemplo da interação de dupla troca entre elétrons das camadas de valência de íons  $Mn$ . Os elétrons estão dispostos com a configuração de *spin* segundo a 1ª Regra de Hund.

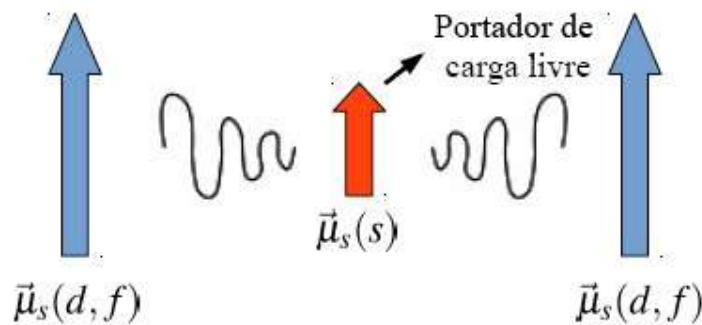
Para este exemplo o mecanismo da dupla troca consiste na oscilação do elétron de mais alta energia do íon  $Mn^{3+}$  para o íon  $Mn^{3+}$  por intermédio do orbital  $p$  do ânion  $O^{2-}$  que se encontra entre eles. O ânion intermediador recebe um elétron do íon  $Mn^{3+}$  e cede um elétron ao íon  $Mn^{4+}$ , daí o nome de dupla troca.

## Interação RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida)



**Figura 6.6:** Esquema de interação de dupla troca entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . Figura adaptada da referência [69].

Esse tipo de interação pode ser inicialmente definida como uma espécie de interação de supertroca entre os  $\mu_S$  localizados, mas com a diferença de que os mediadores da interação são portadores de carga livres (elétrons e buracos). Segundo este modelo, os  $\mu_S(d, f)$  dos elétrons das camadas incompletas  $d$  ou  $f$  se acoplam fortemente com os  $\mu_S(s)$  dos elétrons das camadas  $s$  presentes na banda de condução. Os  $\mu_S(s)$  carregam a informação e promovem o alinhamento dos outros elétrons com  $\mu_S(d, f)$ . O alinhamento pode ser paralelo ou antiparalelo. A Figura 6.7 apresenta de forma esquemática essa interação.



**Figura 6.7:** Esquema da interação RKKY. Interação entre os  $\mu_S(d, f)$  dos íons magnéticos mediada pelos  $\mu_S(s)$  dos portadores de carga com polarização não uniforme. Adaptado de [10].

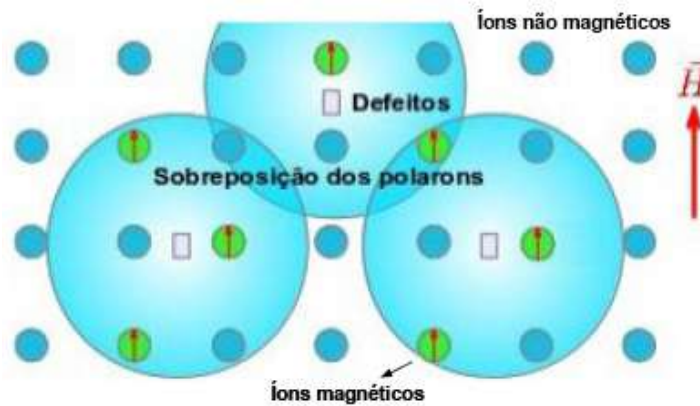
O modelo inicial foi proposto por Zener e foi chamado de *Zener Carrier-Mediate Exchange* [10]. O problema do modelo era considerar a polarização uniforme dos  $\mu_S(s)$  dos elétrons de condução, ou seja, desconsiderar que a medida que os elétrons de condução se afastam dos momentos localizados  $\mu_S(d, f)$  nas camadas  $d$  ou  $f$  a polarização desses diminui. Para incluir este efeito Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RKKY) agregaram ao modelo de Zener uma perturbação de segunda ordem de modo que a integral de troca  $J_{mn}$  apresenta uma dependência oscilatória com a distância  $r$  entre os  $\mu_S(d, f)$  localizados, e com o vetor de onda da superfície de Fermi  $k_F$ . A Equação 6.19 descreve esta dependência.

$$J_{\text{troca}} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (6.19)$$

De forma geral um primeiro íon magnético com  $\mu_S(d, f)$  é responsável por imprimir a polarização  $\mu_S(s)$  do portador de carga livre e esse então leva a informação a um segundo íon magnético alinhando os  $\mu_S(d, f)$ . A polarização de  $\mu_S(s)$  é repetida todas as vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos com  $\mu_S(d, f)$ , com isto a polarização de  $\mu_S(s)$  ao longo de seu percurso pelo material apresenta um comportamento oscilatório.

### BMP (*Bound Magnetic Polarons*)

Consiste na interação entre aglomerados de  $\mu_S$ . Estes aglomerados, chamados de *polarons*, são possivelmente formados via interação de supertroca entre os íons magnéticos mediados pelos defeitos da matriz, ou mesmo através do modelo RKKY. Nesse modelo além da resposta magnética que surge devido aos polarons isoladamente ocorre uma espécie de interação de troca direta ferromagnética entre eles se estiverem suficientemente próximos. A Fig. 6.8 apresenta a ideia básica do modelo. Os círculos pequenos azuis representam os íons não magnéticos, os círculos verdes os íons magnéticos e os quadrados os defeitos da matriz. Os círculos grandes azuis são os polarons que podem se sobrepor numa espécie de interação de troca direta.



**Figura 6.8:** Representação do modelo de BMP. Formação e sobreposição de três polarons. Adaptado de [148].

O modelo de interação BMP prevê contribuição de duas fases magnéticas conjuntas, sendo  $M$  medida como função de  $H$  composta de dois termos. O primeiro termo está relacionado com o ordenamento ferromagnético resultante da interação entre os BMPs, o segundo com a contribuição paramagnética devido a interação de  $H$  com os BMPs isoladamente. A Equação 6.20 descreve  $M$  devido a interação via BMPs, onde  $L(x)$  é a função de Langevin,  $\chi$  a susceptibilidade magnética devida a fase paramagnética,  $M_0$  é a

magnetização de saturação da fase ferromagnética e  $\mu_{\text{eff}}(\text{BMP})H$  o momento magnético efetivo por BMP [148].

$$M = M_0L(x) + \chi H \quad (6.20)$$

com

$$x = \frac{\mu_{\text{eff}}(\text{BMP})H}{k_B T}$$

Existe um limite de separação entre os polarons para que esta interação promova o acoplamento ferromagnético. Segundo Coey *et al.* [148] para a estrutura do ZnO o raio efetivo de Borh ou raio hidrogeniônico de um BMP é de no máximo 0,76 nm. O trabalho também prevê que para esse valor de raio, há a necessidade de que a concentração de BMPs seja  $\sim 10^{20}$  BMPs/cm<sup>3</sup> para que os BMPs estejam suficientemente próximos de forma que ocorra a interação.

## 6.2 Propriedades Magnéticas - Resultados

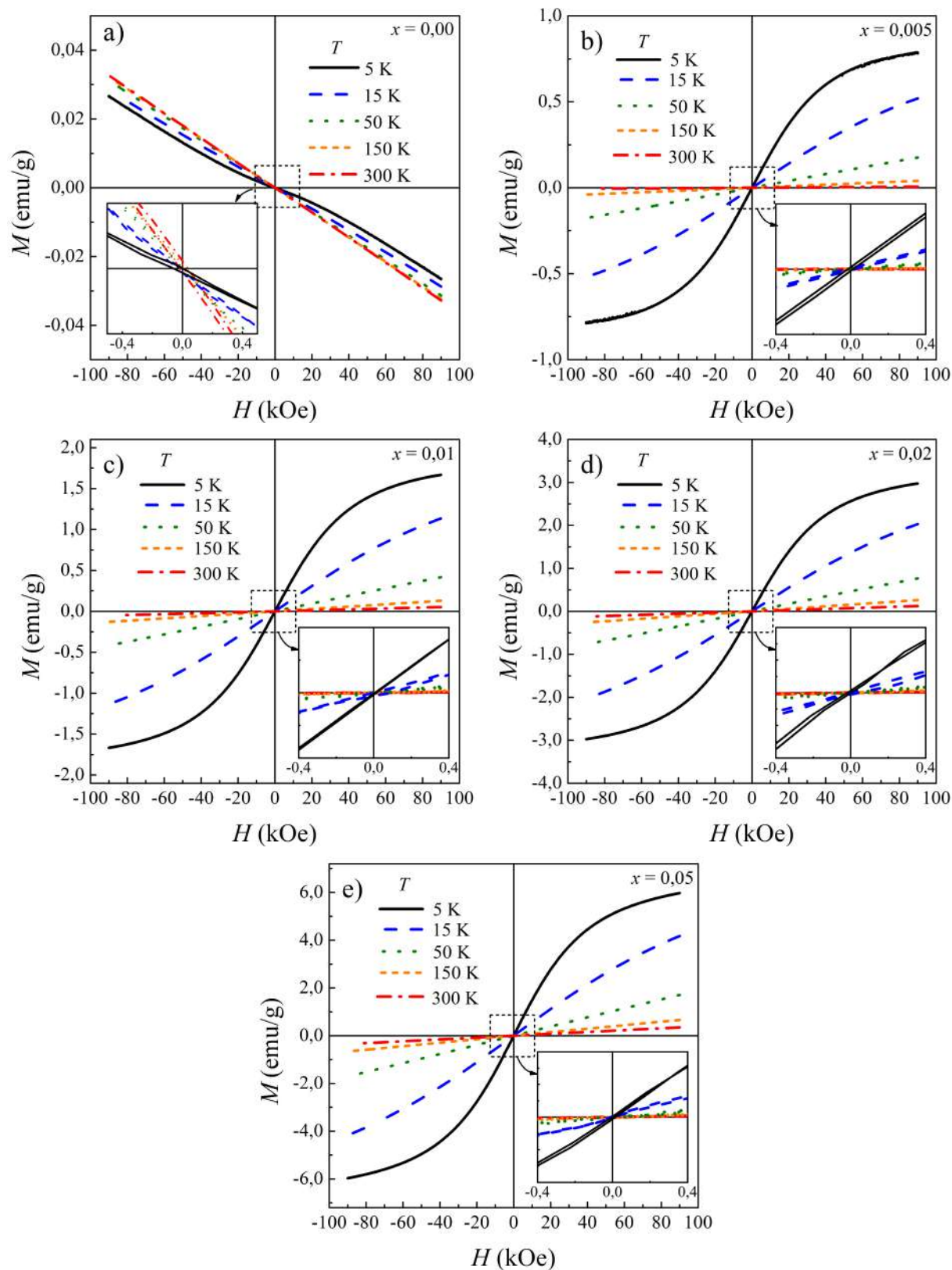
### 6.2.1 Histereses Magnéticas

As medidas de magnetização  $M$  versus campo magnético aplicado  $H$  ( $M \times H$ ) foram realizadas conforme descrito na Seção 3.2.9. Para todas as medidas de caracterização magnética as amostras cerâmicas foram cortadas e usado apenas um oitavo do volume total da pastilha.

A Figura 6.9 apresenta os resultados de histereses magnéticas  $M \times H$  obtidas em temperaturas fixas de  $T = 5, 10, 50, 150$  e  $300$  K para todas as amostras.

A amostra  $x = 0,00$  (Fig. 6.9(a)) apresenta comportamento de  $M \times H$  típico de materiais diamagnéticos (DM), onde a resposta de  $M$  é contrária ao campo  $H$  aplicado. Como nestes materiais a susceptibilidade magnética é uma constante de valor negativo e independente da temperatura  $T$ , todas as curvas da Fig. 6.9(a) são bastante aproximadas, apesar de não serem totalmente coincidentes. A curva a  $T = 5K$  apresenta uma ligeira curvatura à baixos campos e essas pequenas variações do material diamagnético podem estar relacionadas aos defeitos citados anteriormente.

Os demais gráficos mostram que mesmo uma pequena dopagem de Co na matriz de ZnO promove mudanças consideráveis nas propriedades magnéticas das cerâmicas. As amostras dopadas apresentam comportamentos de  $M \times H$  muito semelhantes entre si, a menos da intensidade no valor de  $M$ , que é claramente aumentada com o acréscimo de Co dopante (ver Fig. 6.10(a) e (b)). Em geral, a redução de  $M$  com o aumento de  $T$  em

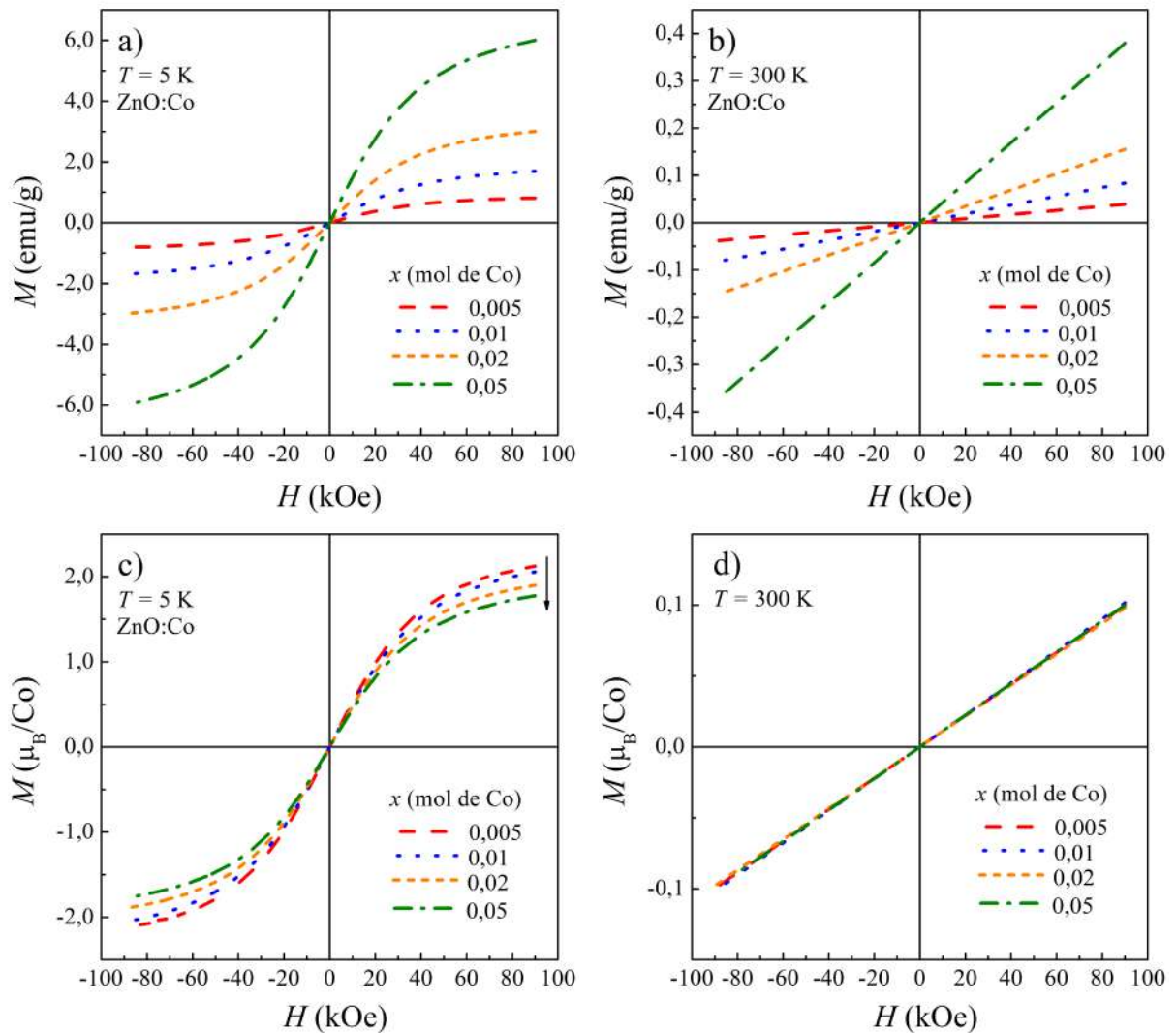


**Figura 6.9:** Gráficos de  $M \times H$  nas temperaturas (a)  $T = 5$ , (b) 10, (c) 50, (d) 150 e (e) 300 K para todas as amostras ZnO:Co.

todas as amostras é naturalmente devido à desordem promovida pela agitação térmica da direção média dos *spins* dos íons magnéticos [143].

O formato das curvas e a ausência de abertura das histereses na região de baixos campos ( $H < 10$  kOe) mesmo nas medidas em  $T = 5$  K, levam a crer que o comportamento magnético destes materiais é predominantemente paramagnético (PM).

Para analisar a possível ocorrência de outras contribuições de fases magnéticas, as curvas de  $M \times H$  em  $T = 5$  K e  $T = 300$  K foram convertidas da unidade emu/g para  $\mu_B/\text{Co}$ . A Fig. 6.10 mostra essas histereses nas duas unidades para comparação.



**Figura 6.10:** Gráficos de  $M \times H$  das amostras dopadas, (a)  $M$  em unidade de emu/g à  $T = 5$  K, (b)  $M$  em unidade de emu/g à  $T = 300$  K, (c)  $M$  em unidade de  $\mu_B$  à  $T = 5$  K e (d)  $M$  em unidade de  $\mu_B$  à  $T = 300$  K para comparação.

Se as amostras apresentassem apenas comportamento PM, as histereses de todas elas em uma dada  $T$  de medida e na unidade de  $\mu_B/\text{Co}$  deveriam sempre se sobreporem para qualquer que fosse o valor de  $T$ . Esse comportamento ocorre nas medidas a  $T = 300$

K (Fig. 6.10(d)) mas não ocorre em  $T = 5$  K (Fig. 6.10(c)). As curvas da Fig. 6.10(c) mostram uma leve redução de  $M$  com o acréscimo de Co.

Além disso, a histerese da amostra  $x = 0,005$  que apresenta a maior intensidade de  $M$  em  $\mu_B/\text{Co}$  satura com valor de magnetização em torno de  $M_s = 2,5 \mu_B/\text{Co}$ , abaixo dos  $M_s = 3,0 \mu_B/\text{Co}$  esperados para o íon Co no estado de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  na presença do campo cristalino <sup>3</sup> e à temperaturas próximas de  $T = 0$  K (ver Seção 6.1).

A suposição inicial é que os íons Co não estão contribuindo com seu momento magnético total ou que nem todos os Co estejam contribuindo para a magnetização líquida. Uma provável fase de interação antiferromagnética (AFM) à baixas  $T$  ocorre no material e aumenta com o acréscimo de Co. Quanto maior a aproximação dos íons na matriz cristalina mais intensa é a interação AFM. Como essa interação resulta em momento magnético nulo dos íons interagentes, ocorre então redução no valor de magnetização líquida das amostras. Essa fase diminui com a temperatura e provavelmente sua temperatura de Néel é menor que a temperatura ambiente ( $T_N < 300$  K) já que as histereses de todas as amostras em  $T = 300$  K apresentadas na Fig. 6.10(d) se sobrepõem satisfatoriamente indicando apenas PM.

O surgimento e aumento da fase AFM com o aumento de Co dopante já foi reportado em outros trabalhos [149, 150, 151], como no de White *et al.* [152] onde nanocristais com  $x = 0,0075$  de Co apresentaram saturação com valor de  $M_s = 2,5 \mu_B$  enquanto que os nanocristais com  $x = 0,054$  resultaram em  $M_s = 1,25 \mu_B$ .

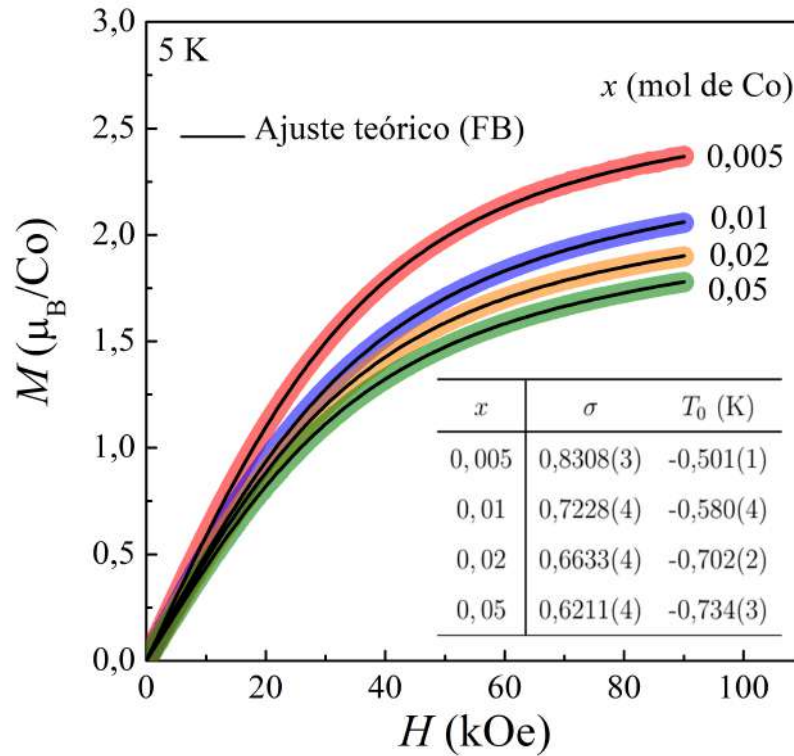
Para avaliar quantitativamente a contribuição PM dos íons Co nas amostras, foi realizado o ajuste teórico das curvas de  $M \times H$  a  $T = 5$  K com a função de Brillouin (Equação 6.9) que descreve o paramagnetismo em sua demonstração quântica. No caso de coexistência entre fases magnéticas (PM e AFM) em semicondutores, Gaj *et al.* [153] propôs empiricamente que a função deveria ser modificada de forma que fosse possível identificar a fração dos íons magnéticos que contribuiu efetivamente para a magnetização líquida. A Equação 6.9 reescrita com base na proposta de Gaj fica expressa da seguinte forma

$$M(H) = \sigma g \mu_B J B_j \left( \frac{g \mu_B j H}{k_B (T + T_0)} \right), \quad (6.21)$$

onde  $\sigma$  é a fração da magnetização de saturação ( $M_s = g \mu_B J$ ) que condiz com a contribuição PM dos íons e  $T_0$  é o termo de correção da temperatura de medida devido à coexistência das duas fases magnéticas. Essa correção permite um bom ajuste das curvas de  $M(H)$  tanto a baixos como a altos campos  $H$  aplicados.

<sup>3</sup>Com provável *quenching* do momento angular ( $L = 0$ ).

A Fig. 6.11 exibe os ajustes das curvas de  $M \times H$  em  $T = 5 \text{ K}$  com Equação 6.21, considerando contribuições puramente de *spin* ( $j = s$ ) com  $s = 3/2$  e  $g = 2,0032$  para o  $\text{Co}^{2+}$ . Apesar do ajuste ser realizado sob toda a curva de histerese, a figura apresenta apenas o primeiro quadrante da medida para observação dos detalhes. A tabela contida no gráfico traz os valores de  $\sigma$  e  $T_0$  obtidos dos ajustes.



**Figura 6.11:** Ajuste teórico com a Função de Brillouin (FB) modificada (Equação 6.21) sobre as curvas de  $M \times H$  em  $T = 5 \text{ K}$  de todas as amostras dopadas. Tabela com os resultados dos ajustes no canto inferior direito.

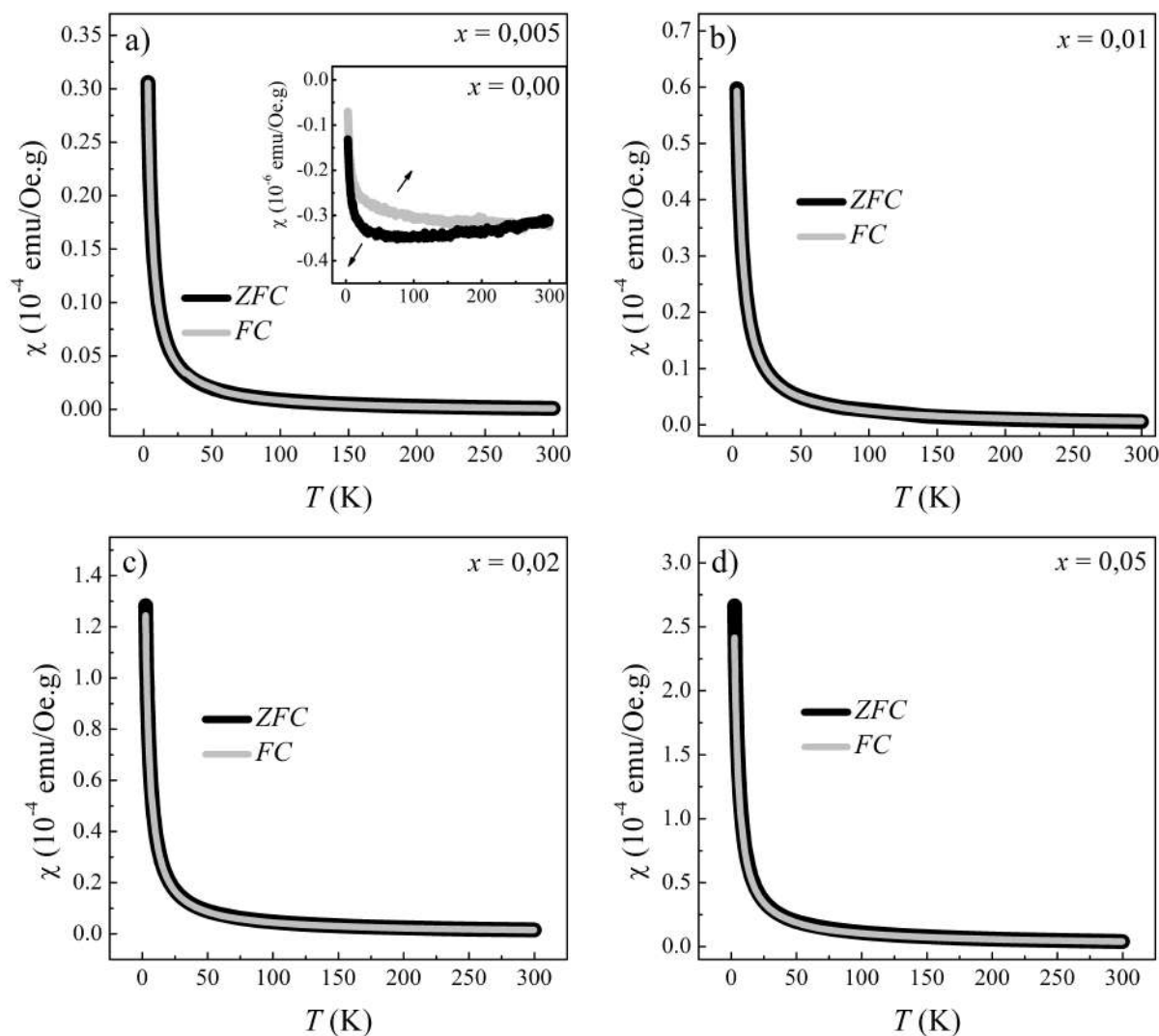
É possível perceber que a função proposta ajusta satisfatoriamente os dados de  $M \times H$  de todas as amostras. Os resultados de  $\sigma$  presentes na tabela geram valores de magnetização de saturação variando de  $M_s = 2,49$  a  $1,89 \mu_B$  para as amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  respectivamente, e indicam que cerca de 83% e 62% dos íons de Co dopantes contribuem efetivamente para a fase PM predominante nas amostras citadas. Com grande probabilidade os demais íons se acoplam antiferromagneticamente e os valores negativos de  $T_0$ , com módulo aumentando com a dopagem, reforçam essa suposição.

### 6.2.2 Zero Field Cooling/ Field Cooling (ZFC/FC)

As medidas de ZFC/FC foram realizadas conforme descrito na Seção 3.2.9. O campo magnético utilizado durante todo o processo foi de 1000 Oe. Este campo visa apenas promover a orientação dos *spins* nos materiais, devendo ser de magnitude tal que

não interfira nos processos de ordem ou desordem magnética que ocorrem com a variação de temperatura.

As curvas de ZFC/FC em susceptibilidade ( $\chi = M/H$ ) versus  $T$  de todas as amostras são apresentadas na Fig. 6.12. O resultado da amostra  $x = 0,00$  pode ser observado como *inset* na Fig.6.12(a).



**Figura 6.12:** Resultados das medidas de ZFC/FC de todas as amostras. Os dados foram apresentados em  $\chi \times T$ .

Como esperado para um material DM, a amostra  $x = 0,00$  apresenta sinal de  $\chi$  muito fraco e negativo ( $\sim -10^{-7}$ ) ao longo de toda a faixa de  $T$  aplicada. Apesar do intervalo de valores ser muito pequeno,  $\chi$  não é uma constante nesta faixa de  $T$  como normalmente se espera de diamagnetos. A separação entre as curvas ZFC/FC em  $T$  mais baixas explica o fato das curvas de  $M \times H$  na Fig. 6.9(a) não serem totalmente coincidentes e também a ligeira curvatura a baixos campos da medida a  $T = 5$  K.

Este comportamento pode ser atribuído aos defeitos pontuais existentes nos

materias e analisados através das medidas de Raman. Assim como afetam as propriedades elétricas e ópticas, os defeitos geram fenômenos de magnetização anômalos na interface dos grãos pois diferentemente do ZnO sem defeitos que apresenta  $S = 0$ , a ocorrência dos defeitos geram portadores de carga itinerantes no material, pelo menos nos contornos dos grãos, que apresentam  $S \neq 0$  e interagem com o campo  $H$  aplicado.

As curvas ZFC/FC das demais amostras apresentam leve acréscimo no valor de  $\chi$  com a dopagem e são coincidentes ao longo de toda a faixa de  $T$ . Esta coerência das curvas é típica de materiais com comportamento PM predominante [143], o que reforça as observações feitas na seção anterior.

Para analisar como a fase AFM afeta o momento magnético efetivo  $\mu_{\text{eff}}$  nas amostras e também obter o valor da constante de troca  $J$  do acoplamento AFM, foi realizado o ajuste teórico das curvas de FC com o modelo de Curie-Weiss (Equação 6.16). Para englobar o fraco sinal DM existente em todas as amostras, foi incluído um termo independente da temperatura ( $\chi_0$ ) na lei de Curie-Weiss ( $\chi_{CW}$ ) [154, 155]. Esse termo é suficiente para descrever a contribuição DM, já que proporcionalmente o comportamento PM varia de forma muito mais acentuada com  $T$ . A Equação 6.22 mostra a lei de Curie-Weiss modificada.

$$\chi = \chi_0 + \chi_{CW}$$

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta) \quad (6.22)$$

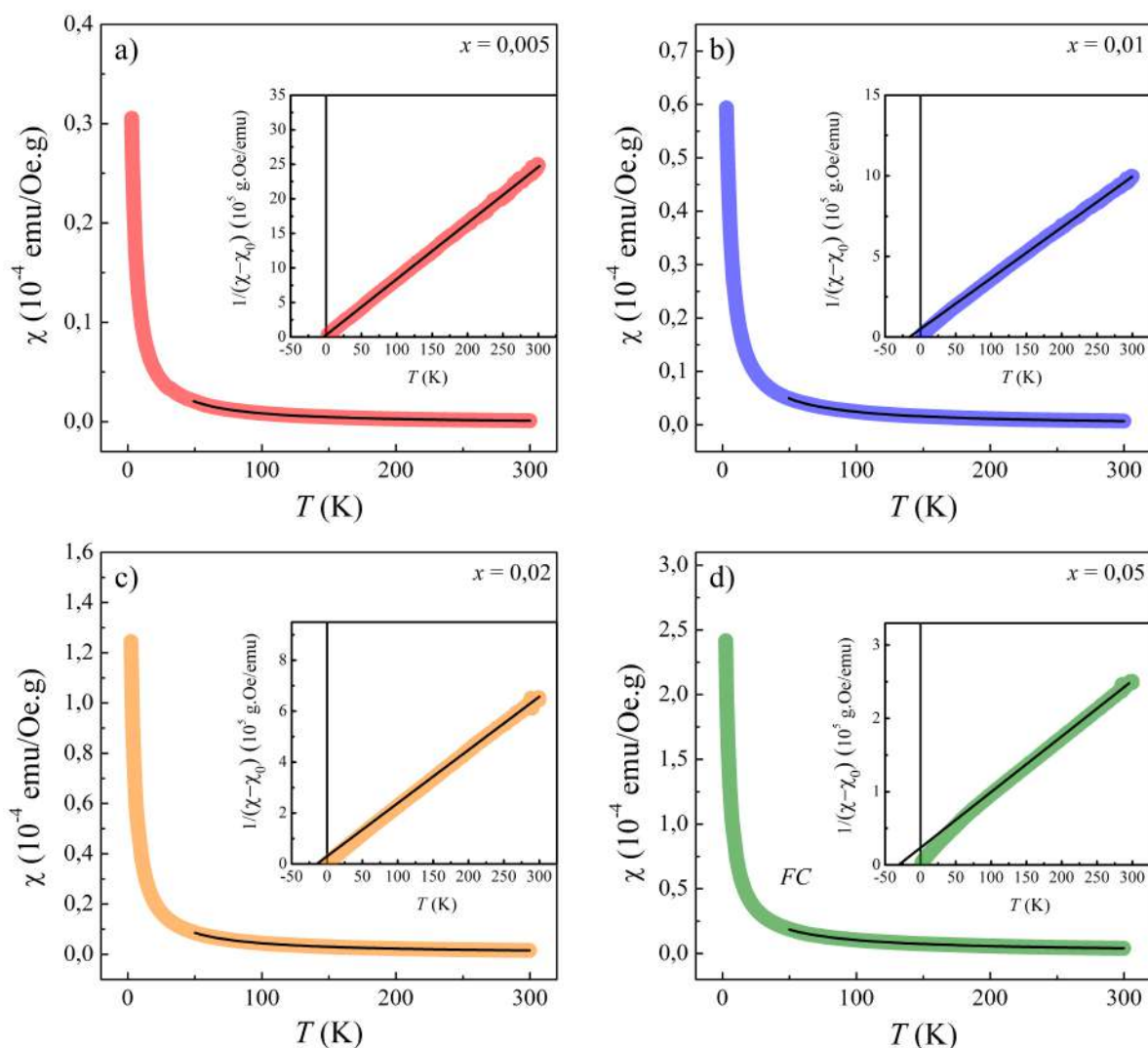
Reestruturando a Equação 6.22 chega-se na equação a seguir, de forma que é possível obter os mesmos parâmetros de ajuste  $\theta$  e  $C$  através do ajuste linear da curva de  $(1/\chi - \chi_0) \times T$ .

$$\frac{1}{\chi - \chi_0} = \frac{1}{C}(T - \theta) \quad (6.23)$$

A Fig. 6.13 apresenta os resultados dos ajustes das curvas de  $FC$  ( $\chi \times T$ ) com a Equação 6.22. Em *inset* encontra-se o ajuste das curvas de  $1/(\chi - \chi_0) \times T$  com a Equação 6.23, onde as curvas de  $\chi$  foram inicialmente diminuídas das curvas da amostra  $x = 0,00$ . Ambos ajustes foram feitos na região de mais altas temperaturas ( $T > 50$  K), onde a validade da Lei de Curie é maior (ver Seção 6.1).

Os valores dos parâmetros  $\chi_0$ ,  $\theta$  e  $C$  obtidos dos dois ajustes estão descritos na Tabela 6.2 e resultam em valores próximos para os dois métodos.

Os valores negativos de  $\theta$ , bem como o aumento do módulo com a dopagem, confirmam a ocorrência e aumento da fase AFM nas amostras. Já os valores negativos de  $\chi_0$  são devido a fase DM, e como esperado, ocorre uma redução da contribuição dessa fase com a dopagem.



**Figura 6.13:** Ajuste das curvas de FC ( $\chi \times T$  e  $1/(\chi - \chi_0) \times T$ ) com a Lei de Curie-Weiss.

**Tabela 6.2:** Parâmetros  $\chi_0$ ,  $\theta$  e  $C$  resultantes do ajuste teórico das curvas de FC ( $\chi \times T$  e  $1/\chi \times T$ ) com a Lei de Curie-Weiss modificada.

$x$	Ajuste $\chi \times T$			Ajuste $1/(\chi - \chi_0) \times T$	
	$\chi_0$ (emu/g.Oe)	$C$ ( $10^{-3}$ emu/g.Oe.K)	$\theta$ (K)	$C$ ( $10^{-3}$ emu/g.Oe.K)	$\theta$ (K)
0,005	$-2,4 \times 10^{-7}$	0,1129(3)	-3	0,1083(3)	-3
0,01	$-2,1 \times 10^{-7}$	0,2742(1)	-13	0,3202(5)	-11
0,02	$-1,5 \times 10^{-7}$	0,5319(9)	-18	0,4792(2)	-15
0,05	$-9,6 \times 10^{-8}$	1,260(2)	-30	1,2939(7)	-24

Os valores de  $\mu_{\text{eff}}$  e  $J/k_B$  foram calculados com base nos dados do ajuste de  $\chi \times T$ . Para  $\mu_{\text{eff}}$  foi usado  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k_B C/N}$  (ver Equação 6.14), onde  $N$  é o número de átomos de Co por grama de amostra e pode ser calculado por  $N = xN_A/MM(x)$ , com

$MM(x)$  sendo a massa molar de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Já os valores de  $J/k_B$  foram calculados usando  $J/k_B = 3\theta/2zS(S+1)$  (ver Equação 6.18). Como trata-se de material em que íons magnéticos são supostamente diluídos na matriz cristalina (DMS), o valor  $z$  foi modificado para  $z = 12x$ , de forma que o número de primeiros vizinhos de mesmo momento magnético é corrigido em relação ao número de primeiros vizinhos da estrutura *hcp* pura ( $z_{hcp} = 12$ ). Os valores calculados são exibidos na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3:** Valores de  $\mu_{\text{eff}}$  e  $J/k_B$  calculados com os dados do ajuste de  $\chi \times T$  com a Lei de Curie-Weiss.

$x$	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$J/k_B$ (K)
0,005	4,29	-20
0,01	4,22	-27
0,02	4,15	-30
0,05	4,04	-31

A redução nos valores de  $\mu_{\text{eff}}$  e  $J/k_B$  com a dopagem são claramente devidos ao aumento das interações do tipo AFM com a maior aproximação dos íons *Co* na estrutura. Dois fatores levam a crer que o acoplamento AFM ocorre via interações de supertroca (ver Seção 6.1) mediadas pelos  $O^{-2}$ . Primeiro, as concentrações  $x$  de *Co* usadas no estudo caracterizam os materiais como *DMSs*, de forma que com grande probabilidade os íons *Co* estão homoganeamente dispersos na estrutura e não podem promover interações do tipo troca direta. Segundo, mesmo que os *Co* formassem *clusters* ao longo do corpo cerâmico, o ordenamento FM é o mais energeticamente favorável na interação entre íons *Co* (ver Fig. 6.4) o que resultaria em  $J/k_B$  com valores positivos.

Nota-se que, devido à fase AFM, os valores de  $\mu_{\text{eff}}$  são um pouco menores que os valores experimentais 5,20-4,43  $\mu_B$  normalmente reportados na literatura [145]. Apesar disso, os valores são ligeiramente maiores que os 3,87  $\mu_B$  esperados para contribuição puramente de *spin* ( $\mu_{\text{eff}}(S) \simeq 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}$ ) quando ocorre *quenching* do momento angular orbital e bem menores que os 6,63  $\mu_B$  para acoplamento *spin*-órbita total ( $\mu_{\text{eff}}(J) = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ ).

Conforme discutido na Seção 6.1, um fraco acoplamento *spin*-órbita permite que  $\mu_{\text{eff}}$  seja calculado por  $\mu_{\text{eff}}(L, S) = \mu_B\sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$ , que volta o valor de  $\mu_{\text{eff}}(L, S) = 5,20 \mu_B$  para o  $Co^{2+}$ .

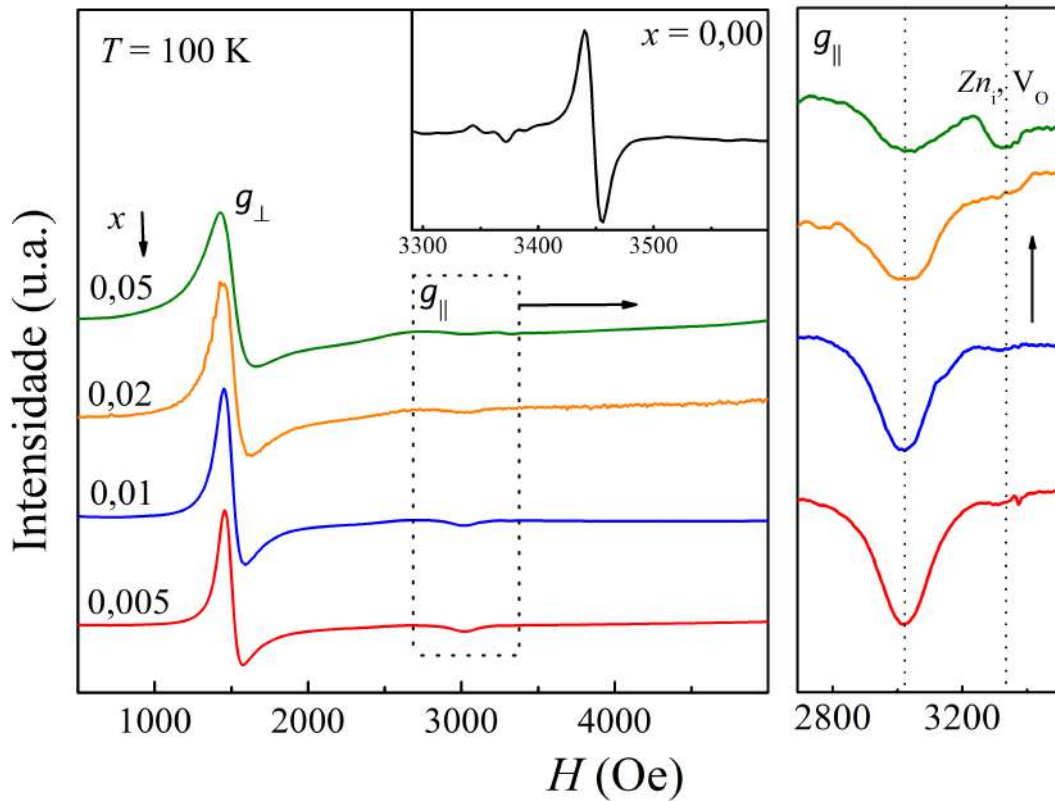
Uma das formas de verificar a existência do acoplamento *spin*-órbita ou o *quenching* do momento angular é analisando o valor do fator  $g$  de Landé, cuja definição matemática foi dada pela Equação 2.1. Em geral, para o  $Co^{2+}$   $g$  assume valor  $\simeq 2$  quando ocorre o efeito total de *quenching*,  $g = 1,27$  quando existe acoplamento *spin*-órbita total ( $L = 3, S = 3/2$  e  $J = 9/2$ ) e por fim o valor de  $g$  é ligeiramente maior que 2 quando o

acoplamento *spin*-órbita é fraco. Neste último caso  $g$  não obedece a Equação 2.1 do fator de Landè. [67].

### 6.2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR

As medidas de EPR foram realizadas na banda X (9,52 GHz) conforme descrito na Seção 3.2.10. Para a realização das medidas as amostras foram maceradas e processadas no formato de pó.

Os espectros de EPR obtidos a  $T = 100$  K para todas as amostras são apresentados na Fig. 6.14. Também foram realizadas medidas na faixa de  $T = 130 - 300$  K, sendo os espectros bastante semelhantes aos apresentados abaixo.



**Figura 6.14:** Espectros de EPR (derivada da absorção) de todas as amostras obtidos a  $T = 100$  K.

A expressão da condição de ressonância  $\Delta E = g\mu_B H_r = h\nu$  permite calcular os valores de  $g$  usando  $g = h\nu/\mu_B H$  com  $\nu = 9,52$  GHz e  $H_r$  a posição central de campo de ressonância  $H_r$ .

No espectro da amostra  $x = 0,00$  ocorrem um total de 4 eventos ao longo da faixa de campo de  $H_r = 3300 - 3500$  Oe, que correspondem a valores de  $g$  variando de  $g = 1,97 - 2,03$ . Sabe-se que apenas estados com  $S \neq 0$  são visíveis em espectros de EPR e, de fato, na literatura são reportados mais de 10 eventos de ressonância no  $ZnO$

puro ( $g = 1,95 - 2,05$ ) associados à ocorrência de doadores rasos (*shallow donors*) como  $Zn_i$  e  $H_i$  e doadores profundos (*deep donors*) como  $V_O$ ,  $V_{Zn}$  e  $N^-$  que são caracterizados por  $S = 1/2$  [23, 156]. Por esse motivo, o resultado de EPR da amostra  $x = 0,00$  confirma novamente a existência desses defeitos pontuais, concordando com os resultados de Raman. Lembrando que doadores do tipo  $H_i$  ou  $N^-$  ocorrem no ZnO quando o método de síntese tem em abundância esses íons, que não é o caso da síntese por Reação no Estado Sólido.

Devido à simetria wurtizita apresentar uma leve distorção trigonal do campo cristalino tetraédrico, a ressonância no ZnO é ligeiramente anisotrópica, com valores de  $g$  diferentes de 2,0023 esperado para  $S = 1/2$ .

Os espectros de ressonância de metais de transição complexados são analisados em termos da Hamiltoniana de *spin* escrita na Equação 6.24 [157], onde o primeiro termo diz respeito ao efeito Zeeman devido ao campo externo  $\vec{H}$  aplicado; o segundo termo é conhecido como termo de campo zero ou de interação fina e ocorre para  $S > 1/2$ , e o terceiro termo expressa a interação hiperfina resultante do acoplamento do *spin* eletrônico  $\vec{S}$  com o *spin* nuclear  $\vec{I}$ .

$$H = \mu_B \vec{H} \tilde{g} \vec{S} + \vec{S} \tilde{D} \vec{S} + \vec{S} \tilde{A} \vec{I} \quad (6.24)$$

As interações são moduladas pelos tensores de acoplamento  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{D}$  e  $\tilde{A}$  que correspondem respectivamente aos tensores de Landè, de interação fina e de interação hiperfina. Para átomos de metais de transição presentes em campos cristalinos com simetria axial a Equação 6.24 é levada à 6.25.

$$H = \mu_B [g_{\parallel} S_z H_z + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y)] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] \quad (6.25)$$

Todas as amostras dopadas apresentam dois eventos de ressonância em torno de  $H_r = 1400$  ( $g_{\perp \text{eff}}$ ) e  $3000$  Oe ( $g_{\parallel}$ ). Estes espectros são característicos de materiais policristalinos com íons paramagnéticos de momento magnético de *spin*  $S = 3/2$  quando estão em simetria axial [158]. Este resultado reafirma a substituição de  $Co^{2+}$  na estrutura wurtizita do ZnO em estado de *spin* alto.

Não foram identificadas ressonâncias relacionadas às interações hiperfinas ( $S = 3/2$  e  $I = 7/2$  para o  $Co^{2+}$ ), que são caracterizadas pela abertura de 8 linhas de ressonância nas regiões de  $g_{\perp \text{eff}}$  e  $g_{\parallel}$ . Estas transições normalmente são observadas em concentrações baixíssimas (ppm) de Co, de forma que os íons estão praticamente isolados [159].

A contribuição do termo de interação fina é verificada pela variação na largura

das linhas de ressonância (largura pico a pico -  $\Delta H_r$ ) [12], de forma que quanto mais interagentes são os *spins*, mais largas são as linhas. Espectros de íons não interagente geram linhas com abertura entre  $\Delta H_r = 1 - 10$  Oe. Os espectros acima apresentam largura de linha na ressonância  $g_{\perp\text{eff}}$  aumentando com a dopagem, sendo  $\Delta H_r = 118, 130, 185$  e  $245$  Oe para as amostras  $x = 0,005, 0,01, 0,02$  e  $0,05$ , respectivamente. Esse fato reforça a ocorrência e aumento da interação AFM com a dopagem devido a maior aproximação dos íons *Co* na estrutura.

Além das ressonâncias características do íon paramagnético, também foi verificado o surgimento e aumento de um evento de ressonância em  $H_r \sim 3340$  Oe que cresce com a dopagem. O valor de  $g = 2,03$  calculado para este campo de ressonância corresponde à faixa de valores das ressonâncias da amostra  $x = 0,00$ . Neste ponto conclui-se que ele ocorre devido ao aumento dos defeitos pontuais como  $\text{Zn}_i$  e  $V_{\text{O}}$  que são mais abundantemente promovidos com o acréscimo de dopante, como verificado nas medidas de Raman, sendo mais uma confirmação.

A Tabela 6.4 apresenta os valores de  $g_{\perp\text{eff}}$ ,  $g_{\perp} = g_{\perp\text{eff}}/2$  e  $g_{\parallel}$  obtidos dos espectros a  $T = 130, 160, 190, 220, 250$  e  $300$  para todas as amostras.

Assim como para as ressonâncias da amostra  $x = 0,00$ , a pequena distorção trigonal da estrutura wurtizita do ZnO também promove ligeira assimetria nos valores de  $g$ , neste caso assimetria entre os valores de  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ . Em geral, para uma mesma temperatura de medida, os valores não variam consideravelmente entre as amostras, ocorrendo apenas pequeno decréscimo de  $g_{\perp}$  com a dopagem. Isso porque as propriedades magnéticas no plano basal são mais fortemente afetadas devido à distorção trigonal.

Para uma mesma amostra, tanto os valores  $g_{\parallel}$  como de  $g_{\perp}$  variam linearmente com o aumento da temperatura de medida e este efeito foi verificado em todas as amostras pelo menos para  $g_{\perp}$ . Não foi possível obter  $g_{\parallel}$  para todas as temperaturas medidas por causa do limite de resolução dos espectros nesta região de campo. A Fig. 6.15 apresenta a variação desses valores para a amostra  $x = 0,005$ .

O efeito Jahn-Teller (distorção trigonal) também é responsável pela variação de  $g$  com a temperatura. Este tipo de distorção do campo cristalino tetragonal afeta inversamente as propriedades do eixo  $c$  e do plano basal, e por este motivo as variações de  $g_{\perp\text{eff}}$  e  $g_{\parallel}$  com a temperatura são inversamente dependentes.

Para todas as amostras dopadas e temperaturas medidas os valores de  $g$  são maiores que  $g_S = 2,0032$  e  $g_J = 1,27$  esperados para os casos de *spin*-puro e acoplamento *spin*-órbita total, respectivamente. Como suposto anteriormente, o que ocorre nas amostras é o acoplamento *spin*-órbita fraco do metal de transição que gera momentos magnéticos efetivos condizentes com  $\mu_{\text{eff}}(L, S) = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$  e fator  $g > g_S$ . No entanto, os valores de  $\mu_{\text{eff}}$  são sempre menores que  $\mu_{\text{eff}}(L, S)$  pela ocorrência conjunta do ordenamento AFM.

**Tabela 6.4:** Valores de  $g_{\perp\text{eff}}$ , ( $g_{\perp}$ ) e  $g_{\parallel}$  obtidos do tratamento de dados dos espectros de EPR.

	$g_{\perp\text{eff}}$						
	$T$ (K)						
	100	130	160	190	220	250	300
0,005	4,48	4,44	4,40	4,35	4,33	4,28	4,19
0,01	4,45	4,42	**	4,37	**	4,25	4,16
0,02	4,40	4,36	4,34	4,31	**	4,26	4,14
0,05	4,40	4,37	4,36	4,33	4,30	4,25	4,15
	$g_{\perp} = g_{\perp\text{eff}}/2$						
0,005	2,24	2,22	2,20	2,18	2,16	2,14	2,09
0,01	2,22	2,21	**	2,18	**	2,12	2,08
0,02	2,20	2,18	2,17	2,16	**	2,13	2,07
0,05	2,20	2,18	2,18	2,16	2,15	2,12	2,08
	$g_{\parallel}$						
0,005	2,23	2,28	2,32	2,38	2,40	–	–
0,01	2,23	2,27	**	–	**	–	–
0,02	2,23	–	–	–	**	–	–
0,05	2,23	2,31	–	–	–	–	–

\*\* não foi realizado experimento nessa temperatura.

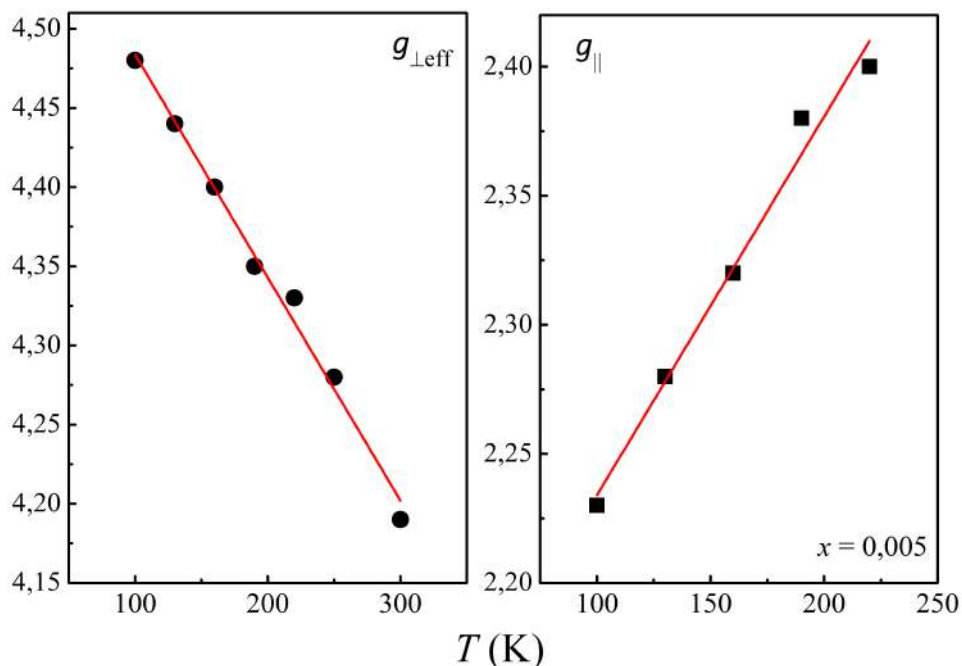
– não foi possível obter este valor de  $g$  devido a baixa resolução do espectro na região.

Nos ajustes de  $M \times H$  com a função de Brillouin na Seção 6.2.1, o valor de  $g$  foi usado como  $g = 2,0032$  que corresponde ao caso de *spin*-puro com *quenching* do momento angular. O ajuste linear dos dados de  $g_{\parallel}$  na Fig. 6.15 volta o valor de  $g = 2,07$  na extrapolação para  $T = 5$  K, o que torna bem razoável o uso da condição de *spin*-puro nos ajustes da Brillouin feitos anteriormente, não invalidando o tratamento.

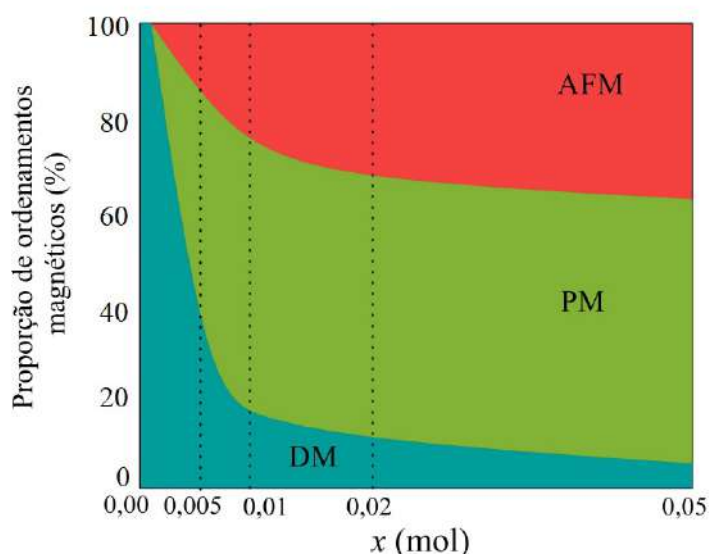
### 6.3 Conclusões - Propriedades Magnéticas

A Fig. 6.16 apresenta um resumo esquemático dos comportamentos magnéticos observados nos materiais a baixas temperaturas.

As amostras dopadas apresentam em geral predominância de comportamento PM, ocorrendo também AFM com o aumento da dopagem devido à aproximação dos



**Figura 6.15:** Valores de  $g_{\perp\text{eff}}$  e  $g_{\parallel}$  para a amostra  $x = 0,005$ . Variação linear com a temperatura.



**Figura 6.16:** Resumo esquemático dos comportamentos magnéticos encontrados nas amostras de  $ZnO:Co$ .

íons magnéticos na estrutura cristalina. O ordenamento AFM foi atribuído à interação de supertroca mediada pelos oxigênios da estrutura.

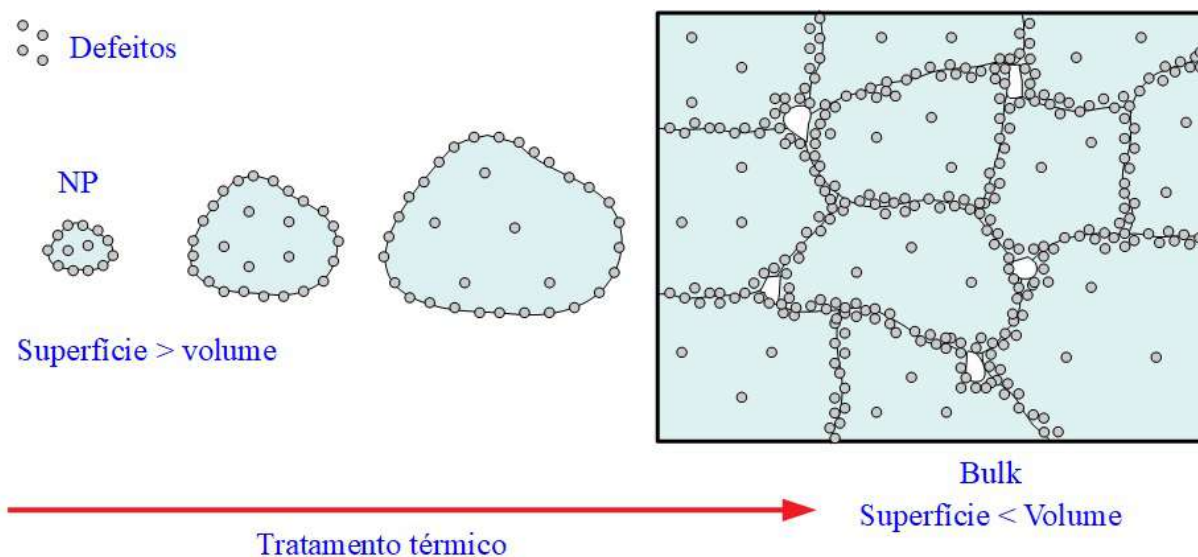
Os íons  $Co^{2+}$  apresentam acoplamento *spin*-órbita fraco identificado pelas medidas de EPR através dos valores de fator de Landé calculados.

Neste ponto é interessante analisar que ao contrário do que muitos trabalhos afirmam, a presença de íons magnéticos e defeitos na estrutura do ZnO não promove necessariamente ordenamento FM, já que as amostras deste trabalho apresentam além do

íon magnético dopante grande quantidade de defeitos, e apesar disso, comportamento PM predominante. Como citado anteriormente trabalhos publicados por nosso grupo obtiveram FM em amostras com dimensões nanométricas [25, 26, 27, 28, 29, 30], mas em estudos posteriores todas essas amostras apresentaram redução do ordenamento FM com tratamentos térmicos visando a conformação de corpos cerâmicos.

Com base na proposta recente de J.M.D. Coey [47] e analisando os resultados obtidos neste e nos demais trabalhos do grupo é possível inferir que efeitos que ocorrem na superfície das nanopartículas relacionados à interação entre os defeitos pontuais e destes com o campo magnético, são predominantes para a ocorrência de FM em ZnO. A contribuição destes efeitos é mais acentuada em nanopartículas do que em partículas de maior dimensão devido a relação de contribuição de superfície/volume em amostras de baixa dimensão.

Sabe-se que em qualquer processos de síntese ou sinterização os defeitos pontuais tendem a se localizar na superfície das partículas ou grãos, no caso da sinterização isto é devido aos processos de difusão superficial que ocorrem naturalmente com aquecimento [160, 161]. Neste sentido os tratamentos térmicos não reduzem a quantidade de defeitos, apenas promovem um aumento natural do volume das partículas como pode ser visto na Fig. 6.17. Isto faz com que a relação de contribuição superfície/volume se modifique até que no material *bulk* os efeitos de superfície podem ser desprezados e o FM, que era emergente, passa a ser tão fraco que as demais fases magnéticas são predominantes.



**Figura 6.17:** Desenho esquemático da localização de defeitos pontuais de nanopartículas à materiais *bulk*.

Em resumo, defeitos pontuais continuam existindo e sendo promovidos predominantemente na superfície das partículas, mas se estas apresentam grandes dimensões estes

fenômenos que ocorrem na superfície não são consideráveis quando comparados às demais contribuições magnéticas do volume das partículas.

---

## CONCLUSÕES

---

A rota de síntese via Reação no Estado Sólido se mostrou eficiente para produção das cerâmicas de ZnO:Co com valores de densidade relativa identificadas pelo método de Arquimedes na faixa de  $\rho_{rel} = 97 - 91\%$ , e estequiometrias obtidas via EDS com desvio máximo de 1% dos valores calculados. As amostras dopadas apresentaram aumento na quantidade de poros intra e intergranulares e este fato foi relacionado com a variação na cinética da reação devido ao incremento do óxido CoO na produção das amostras dopadas. A redução na densidade foi atribuída a esta geração de poros.

Os resultados de DRX comprovaram a ocorrência da fase cristalina wurtzita hexagonal ( $C_{6v}$ ) em todas as amostras, sem formação de fases espúrias identificáveis pelo método. O Refinamento Rietveld indicou pequenas reduções nos valores de parâmetros de rede e volume das células unitárias com a dopagem que foram justificadas pela diferença entre os raios iônicos dos íons  $Zn$  e  $Co$ . No entanto, esta redução foi homogênea na célula unitária não ocasionando distorções cristalinas.

Os espectros de FTIR e Raman permitiram a observação de todos os modos vibracionais não silenciosos do ramo óptico característicos do ZnO, não sendo identificados modos vibracionais devido a fases cristalinas como CoO ou  $Co_3O_4$ . Apenas um modo não coerente com ZnO foi observado nas medidas Raman  $\sim 540\text{ cm}^{-1}$  e foi atribuído à promoção de defeitos na matriz, já que o pico referente a este modo cresce com a dopagem. Foi realizado um estudo da evolução na quantidade de defeitos pontuais como  $V_O$  e  $Zn_i$  através dos ajustes dos modos  $E_2^{low}$  e  $E_2^{high}$  com a função de Breit-Wigner-Fano.

Os resultados de UV-Vis das amostras dopadas revelaram três bandas de transições eletrônicas que só ocorrem quando o Co se encontra coordenado tetraedricamente em estado de *spin* alto, que corrobora com os resultados anteriores. O tratamento dos dados de UV-Vis também permitiu a identificação dos valores de *bandgap* óptico para todas as amostras que diminuíram de forma coerente com a dopagem apresentando valores de 3,15 eV para a amostra  $x = 0,00$  e 2,62 eV para a  $x = 0,05$ . Esta redução conhecida como *redshift* foi atribuída à alguns mecanismos de modificação da estrutura de bandas, como

as interações eletrostáticas  $s - d$  e  $p - d$  entre os elétrons de condução do material e os elétrons dos orbitais  $d$  dos íons de Co e à ocorrência de doadores rasos (*shallow donors*) e profundos (*deep donors*) promovidos pela introdução de Co na rede e pela existência de defeitos.

Com os resultados de Espectroscopia de Permissividade Dielétrica identificou-se o comportamento de Permissividade Dielétrica Colossal ( $\epsilon' \sim 10^5$ ) crescente com a dopagem. Em todas as amostras os processos de relaxação dielétrica são condizentes com o modelo de relaxação de Maxwell-Wagner (MW). As Espectroscopias de Impedância permitiram identificar e confirmar que os fenômenos que ocorrem nos contornos de grãos contribuem efetivamente para o comportamento PDC devido a ocorrência do efeito IBLC (*internal barrier layer capacitor*), formando barreiras isolantes que intensificam a permissividade dielétrica.

As caracterizações magnéticas via medidas de Histereses Magnéticas e ZFC/FC possibilitaram a identificação do comportamento diamagnético (DM) na amostra pura e paramagnético (PM) majoritário nas amostras dopadas. As amostras dopadas também apresentaram ordenamento antiferromagnético (AFM) crescente com a dopagem devido a aproximação dos íons Co na estrutura do ZnO. O estudo da contribuição destes ordenamentos para o comportamento magnético geral das amostras foi realizado através do tratamento teórico com as equações de Brillouin e Curie-Weiss, permitindo obter também os valores de  $\mu_{\text{eff}}$  e  $J/k_B < 0$ , ambos decrescentes com a dopagem. As medidas de EPR foram usadas para confirmar o fraco acoplamento *spin*-órbita do íon Co na presença do campo cristalino do ZnO.

Uma proposta foi feita quanto a origem de FM em nanopartículas de ZnO puro ou dopado em termos das interações que ocorrem entre os defeitos pontuais que se encontram na superfície das partículas de baixas dimensões.

Com a análise dos resultados, o material dopado foi classificado como Cerâmica Multifuncional pelo fato de apresentar propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas correlacionadas e com possíveis aplicações tecnológicas.

## 7.1 Perspectivas para trabalhos futuros

- Otimização da rota de sinterização para redução da quantidade de poros em amostras com maior teor de Co dopante.
- Realização de estudo de co-dopagem do ZnO com  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Li}^{1+}$  com objetivo de promover redução nos valores de  $tg\delta$ .
- Avaliação da estabilidade dielétrica das amostras com variações de temperatura.

- Produção de monocristais fase FM mais provável e grande potencial de aplicação em *lasers*.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 MORKOC, H.; ÖZGÜR, . *Zinc Oxide: fundamentals, materials and device technology*. 1ª. ed. Weinheim - Alemanha: Wiley VCH, 2009. ISBN 3527408134. Citado 8 vezes nas páginas [8](#), [13](#), [19](#), [24](#), [25](#), [26](#), [27](#) e [72](#).
- 2 WEINTRAUB, B. et al. Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer-by-layer polymer thin films for enhanced field emission. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 43, p. 435302, sep 2008. Citado na página [19](#).
- 3 MITZNER, K. D.; STERNHAGEN, J.; GALIPEAU, D. W. Development of a micromachined hazardous gas sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier BV, v. 93, n. 1-3, p. 92–99, aug 2003. Citado na página [19](#).
- 4 FAN, J.; CHANG, S.; XIE, Z. ZnO-based light-emitting diodes. In: *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices*. [S.l.]: InTech, 2013. Citado na página [19](#).
- 5 WANG, Z. L. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 312, n. 5771, p. 242–246, apr 2006. Citado na página [19](#).
- 6 LEVINSON, L.; PHILIPP, H. R. Zinc oxide varistors - a review. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 65(4), p. 639–646, 1986. Citado na página [19](#).
- 7 COSKUN, C. et al. Radiation hardness of ZnO at low temperatures. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 19, n. 6, p. 752–754, apr 2004. Citado na página [19](#).
- 8 WOLF, S. A. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, nov 2001. Citado na página [19](#).
- 9 DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, feb 2000. Citado 4 vezes nas páginas [8](#), [19](#), [20](#) e [32](#).
- 10 ZENER, C. Interaction between the d shells in the transition metals. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 3, p. 440–444, feb 1951. Citado 4 vezes nas páginas [12](#), [19](#), [32](#) e [120](#).
- 11 UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 79, n. 7, p. 988–990, aug 2001. Citado na página [20](#).

- 12 HAYS, J. et al. Effect of co doping on the structural, optical and magnetic properties of zno nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 26, p. 266203, jun 2007. Citado 2 vezes nas páginas [20](#) e [133](#).
- 13 VIJAYAPRASATH, G. et al. Comparative study of structural and magnetic properties of transition metal (Co, Ni) doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Nature, v. 26, n. 9, p. 7205–7213, jun 2015. Citado na página [20](#).
- 14 OPREA, O. et al. Photoluminescence, magnetic properties and photocatalytic activity of Gd<sup>3+</sup> doped ZnO nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 7, p. 1757–1766, Dec 2012. Citado na página [21](#).
- 15 THEIVARASU, C.; INDUMATHI, T. Effect of rare earth metal ion Ce<sup>3</sup> on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Nature, v. 28, n. 4, p. 3664–3671, nov 2016. Citado na página [21](#).
- 16 NEAMTU, J.; VOLMER, M. The influence of doping with transition metal ions on the structure and magnetic properties of zinc oxide thin films. *The Scientific World Journal*, Hindawi Limited, v. 2014, p. 1–7, 2014. Citado na página [21](#).
- 17 RAI, G. M. et al. Influence of rare earth Ho<sup>3+</sup> doping on structural, microstructure and magnetic properties of ZnO bulk and thin film systems. *Chinese Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 24, n. 3, p. 353–357, jun 2011. Citado na página [21](#).
- 18 RAI, G. et al. Influence of rare earth Ho<sup>3+</sup> doping on structural, microstructure and magnetic properties of ZnO bulk and thin film systems. *Chinese Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 24, n. 3, p. 353–357, jun 2011. Citado na página [21](#).
- 19 MURMU, P. et al. Effect of annealing on the structural, electrical and magnetic properties of Gd implanted ZnO thin films. *J Mater Sci*, Springer Science Business Media, v. 47, n. 3, p. 1119–1126, aug 2011. Citado na página [21](#).
- 20 JINDAL, K. et al. Structural and magnetic properties of N doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 111, n. 10, p. 102805, may 2012. Citado na página [21](#).
- 21 CHANDA, A. et al. Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 80, p. 50527–50536, 2017. Citado na página [21](#).
- 22 DAKSH, D.; AGRAWAL, Y. Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: A review. *Reviews in Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 5, n. 1, p. 1–27, jun 2016. Citado na página [21](#).
- 23 WANG, J. et al. Defects-induced room temperature ferromagnetism in ZnO nanorods grown from  $\epsilon$ -zn(OH)<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 33, p. 19469–19476, aug 2014. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [132](#).

- 24 WANG, D. et al. Vacancy-mediated ferromagnetism in Co-implanted ZnO studied using a slow positron beam. *Journal of Materials Science*, Springer Nature, v. 52, n. 12, p. 7067–7076, mar 2017. Citado na página [21](#).
- 25 FRANCO, A.; ALVES, T. Room temperature ferromagnetism in combustion reaction prepared iron-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier BV, v. 16, n. 6, p. 1804–1807, dec 2013. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [136](#).
- 26 BARBOSA, G. et al. Ac magnetic susceptibility measurements in nanoparticulate powders of iron-doped ZnO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 324, n. 5, p. 660–664, mar 2012. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [136](#).
- 27 CASTRO, T. J. et al. Optical and magnetic properties of co-doped ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 121, n. 1, p. 013904, jan 2017. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [136](#).
- 28 FRANCO, A. et al. Magnetic properties of co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 426, p. 347–350, mar 2017. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [136](#).
- 29 FRANCO, A.; PESSONI, H.; SOARES, M. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 355, p. 325–330, apr 2014. Citado 3 vezes nas páginas [21](#), [35](#) e [136](#).
- 30 JR, A. F.; PESSONI, H. Effect of Gd doping on the structural, optical band-gap, dielectric and magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier BV, v. 506, p. 145–151, feb 2017. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [136](#).
- 31 CASTRO, T. et al. Investigation of additional raman modes in ZnO and eu0.01zn0.99o nanoparticles synthesized by the solution combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 691, p. 416–421, jan 2017. Citado na página [21](#).
- 32 KHALID, M.; ESQUINAZI, P. Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 85, n. 13, apr 2012. Citado na página [21](#).
- 33 KRONENBERGER, A. et al. Structural, electrical, and optical properties of hydrogen-doped ZnO films. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 86, n. 11, sep 2012. Citado na página [21](#).
- 34 SHEN, L. et al. Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO: First-principle calculations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 78, n. 7, aug 2008. Citado na página [21](#).
- 35 FANG, D. et al. Theoretical exploration of the structural, electronic, and magnetic properties of ZnO nanotubes with vacancies, antisites, and nitrogen substitutional defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 114, n. 13, p. 5760–5766, mar 2010. Citado na página [21](#).

- 36 AFRUZ, F. B. et al. Structural and electronic properties of hydrogen doped wurtzite ZnO. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 143, p. 232–239, feb 2018. Citado na página [21](#).
- 37 KUMAR, S.; SAHARE, P. Gd incorporated ZnO nanoparticles: A versatile material. *Materials Research Bulletin*, Elsevier BV, v. 51, p. 217–223, mar 2014. Citado na página [21](#).
- 38 DAS, S. et al. Effect of Gd doping concentration and sintering temperature on structural, optical, dielectric and magnetic properties of hydrothermally synthesized ZnO nanostructure. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 708, p. 231–246, 2017. Citado na página [21](#).
- 39 MARTINEZ, B. et al. Structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 16, p. 165202, 2005. Citado na página [21](#).
- 40 ILYAS, U. et al. Enhanced indirect ferromagnetic pd exchange coupling of Mn in oxygen rich ZnO: Mn nanoparticles synthesized by wet chemical method. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 111, n. 3, p. 033503, 2012. Citado na página [21](#).
- 41 PAL, B.; GIRI, P. High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 108, n. 8, p. 084322, oct 2010. Citado 3 vezes nas páginas [21](#), [34](#) e [75](#).
- 42 SINGHAL, R. et al. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped dilute ZnO semiconductor: An electronic structure study using X-ray photoemission. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 477, n. 1-2, p. 379–385, may 2009. Citado na página [21](#).
- 43 VARSHNEY, P. et al. Room temperature ferromagnetism in sol-gel prepared Co-doped ZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier BV, v. 15, n. 3, p. 314–318, jun 2012. Citado 2 vezes nas páginas [21](#) e [34](#).
- 44 LIU, H. et al. Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 91, n. 7, p. 072511, aug 2007. Citado na página [21](#).
- 45 DAKHEL, A.; EL-HILO, M. Ferromagnetic nanocrystalline gd-doped ZnO powder synthesized by coprecipitation. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 107, n. 12, p. 123905, jun 2010. Citado na página [21](#).
- 46 TIAN, Y. et al. Bound magnetic polarons and p-d exchange interaction in ferromagnetic insulating Cu-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 98, n. 16, p. 162503, abr. 2011. Citado na página [21](#).
- 47 COEY, J. M. D. Magnetism in d0 oxides. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 18, n. 7, p. 652–656, may 2019. Citado 2 vezes nas páginas [22](#) e [136](#).

- 48 ROSA, A. et al. Electronic and optical properties of mn impurities in ultra-thin ZnO nanowires: Insights from density-functional theory. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier BV, v. 109, p. 6–10, may 2019. Citado na página [22](#).
- 49 ROSA, A.; FRAUENHEIM, T. Electronic structure of gadolinium complexes in ZnO in the GW approximation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 452, p. 35–39, apr 2018. Citado na página [22](#).
- 50 BELKHAOUI, C.; MZABI, N.; SMAOUI, H. Investigations on structural, optical and dielectric properties of mn doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials Research Bulletin*, Elsevier BV, v. 111, p. 70–79, mar 2019. Citado na página [22](#).
- 51 DIVYA, N.; PRADYUMNAN, P. High dielectric constant, low loss and high photocatalytic activity in Gd doped ZnO systems. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 1, p. 015904, jan 2017. Citado na página [22](#).
- 52 LI, X. et al. High pressure treated ZnO ceramics towards giant dielectric constants. *J. Mater. Chem. A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 39, p. 16740–16745, 2014. Citado 4 vezes nas páginas [22](#), [37](#), [59](#) e [97](#).
- 53 HUANG, D. et al. Colossal permittivity and dielectric relaxation of (Li, In) co-doped ZnO ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 698, p. 200–206, mar 2017. Citado 3 vezes nas páginas [22](#), [37](#) e [97](#).
- 54 ESCUDERO, R.; ESCAMILLA, R. Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 151, n. 2, p. 97–101, jan 2011. Citado 2 vezes nas páginas [8](#) e [25](#).
- 55 ÖZGUÜR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, AIP Publishing, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005. Citado 3 vezes nas páginas [13](#), [25](#) e [26](#).
- 56 REZENDE, S. *Materiais e dispositivos Eletrônicos*. [S.l.]: LIVRARIA DA FISICA, 2004. ISBN 85-88325-27-6. Citado na página [25](#).
- 57 LIDE, D. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2005. Internet Version 2005. Citado 3 vezes nas páginas [13](#), [26](#) e [59](#).
- 58 JANOTTI, A.; WALLE, C. G. V. de. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 72, n. 12, p. 126501, oct 2009. Citado 4 vezes nas páginas [8](#), [25](#), [26](#) e [27](#).
- 59 YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Citado na página [26](#).
- 60 JANOTTI, A.; WALLE, C. V. de. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 87, n. 12, p. 122102, sep 2005. Citado na página [27](#).
- 61 JANOTTI, A.; WALLE, C. V. de. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 76, n. 16, oct 2007. Citado na página [27](#).

- 62 GRUNDMANN, M. *The Physics of Semiconductors: An introduction including devices and nanophysics*. [S.l.]: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-25370-9. Citado na página 27.
- 63 KLINGSHIRN, C. et al. *Zinc Oxide*. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 10, 28, 71, 72 e 80.
- 64 GARCES, N. Y. et al. Molecular nitrogen (n<sub>2</sub>-) acceptors and isolated nitrogen (n-) acceptors in ZnO crystals. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 94, n. 1, p. 519–524, jul 2003. Citado na página 28.
- 65 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc, 2004. ISBN 047141526X. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 112.
- 66 BUSCHOW, F. R. D. B. K. H. J. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Springer US, 2003. ISBN 0306474212. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 30.
- 67 MABBS, D. M. F. *Magnetism and Transition Metal Complexes*. [S.l.]: Dover Publications Inc., 2008. ISBN 0486462846. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 131.
- 68 SHAPES orbital of an Atom. acessado dia 02/09/2019 às 11h05. <https://www.vedantu.com/chemistry/shapes-of-orbitals>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 30.
- 69 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. ISBN 0198505914. Citado 5 vezes nas páginas 12, 32, 112, 117 e 120.
- 70 WANG, Y. et al. Influence of doping effect on zinc oxide by first-principles studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 15, p. 7706–7716, mar 2011. Citado na página 32.
- 71 SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 17, n. 4, p. 367–376, mar 2002. Citado 3 vezes nas páginas 8, 32 e 33.
- 72 SHI, H.; DUAN, Y. First-principles study of magnetic properties of 3d transition metals doped in ZnO nanowires. *Nanoscale Research Letters*, Springer Nature, v. 4, n. 5, p. 480–484, feb 2009. Citado na página 32.
- 73 PENG, Y. et al. Room temperature diluted magnetic semiconductor synthesized by dual beam laser deposition. *Applied Physics A*, Springer Science and Business Media LLC, v. 80, n. 3, p. 565–568, feb 2005. Citado na página 32.
- 74 STRAUMAL, B. et al. Increase of co solubility with decreasing grain size in ZnO. *Acta Materialia*, Elsevier BV, v. 56, n. 20, p. 6246–6256, dec 2008. Citado na página 32.
- 75 YIM, K. et al. Property database for single-element doping in ZnO obtained by automated first-principles calculations. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, jan 2017. Citado na página 32.
- 76 HU, Y. et al. The structural, magnetic and optical properties of TM<sub>n</sub>(ZnO)<sub>42</sub> (TM=Fe, Co and Ni) hetero-nanostructure. *Scientific Reports*, Springer Nature, v. 7, n. 1, p. 1–11, nov 2017. Citado na página 34.

- 77 WANG, X. et al. Imperfect oriented attachment: Direct activation of high-temperature ferromagnetism in diluted magnetic semiconductor nanocrystals. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 88, n. 22, p. 223108, may 2006. Citado na página 34.
- 78 YANG, J. et al. Magnetic properties of Co-doped ZnO prepared by sol-gel method. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier BV, v. 162, n. 3, p. 143–146, jun 2009. Citado na página 34.
- 79 PIVIN, J. et al. Structure and magnetic properties of ZnO films doped with co, ni or mn synthesized by pulsed laser deposition under low and high oxygen partial pressures. *Thin Solid Films*, Elsevier BV, v. 517, n. 2, p. 916–922, nov 2008. Citado na página 34.
- 80 JI, H. et al. Structure, photoluminescence, and magnetic properties of co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 29, n. 15, p. 12917–12926, jun 2018. Citado na página 34.
- 81 SILVA, R. T. da et al. Multifunctional nanostructured Co-doped ZnO: Co spatial distribution and correlated magnetic properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 30, p. 20257–20269, 2018. Citado na página 34.
- 82 GAO, D. et al. Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 105, n. 11, p. 113928, jun 2009. Citado na página 35.
- 83 GAO, D. et al. Ferromagnetism in ZnO nanoparticles induced by doping of a nonmagnetic element: Al. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 114, n. 32, p. 13477–13481, jul 2010. Citado na página 35.
- 84 KE, S. et al. Origin of colossal dielectric response in (in+nb) co-doped TiO<sub>2</sub> rutile ceramics: a potential electrothermal material. *Scientific Reports*, Springer Nature, v. 7, n. 1, aug 2017. Citado na página 36.
- 85 SUN, Q. et al. Crystalline structure, defect chemistry and room temperature colossal permittivity of Nd-doped barium titanate. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, feb 2017. Citado na página 36.
- 86 SIDDIQUE, M. N.; AHMED, A.; TRIPATHI, P. Electric transport and enhanced dielectric permittivity in pure and al doped NiO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 735, p. 516–529, feb 2018. Citado na página 36.
- 87 SARKAR, S.; JANA, P. K.; CHAUDHURI, B. K. Colossal internal barrier layer capacitance effect in polycrystalline copper (II) oxide. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 92, n. 2, p. 022905, jan 2008. Citado na página 36.
- 88 WANG, X. et al. Dielectric properties of Y and Nb co-doped TiO<sub>2</sub> ceramics. *Scientific Reports*, Springer Nature, v. 7, n. 1, aug 2017. Citado na página 36.
- 89 TRIPATHI, R. et al. Dielectric relaxation of ZnO nanostructure synthesized by soft chemical method. *Current Applied Physics*, Elsevier BV, v. 10, n. 2, p. 676–681, mar 2009. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.

- 90 WU, Y. et al. Colossal dielectric behavior and dielectric relaxation of (Li, Fe) co-Doped ZnO ceramics. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, Wiley, v. 12, n. 6, p. 1800126, apr 2018. Citado na página [37](#).
- 91 SILVA, R.; BANERJEE, P.; JÚNIOR, A. Functional properties of donor- and acceptor-co-doped high dielectric constant zinc oxide ceramics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, n. 18, p. 9456–9464, 2019. Citado na página [37](#).
- 92 COHN, G. Reactions in the solid state. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 42, n. 3, p. 527–579, jun 1948. Citado na página [38](#).
- 93 HAGENMULLER, P. (Ed.). *Preparative Methods in Solid State Chemistry*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2012. v. 1. ISBN 9780323144360. Citado na página [38](#).
- 94 BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. (Ed.). *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. [S.l.]: ISTE LTD, 2007. ISBN 1905209231. Citado 7 vezes nas páginas [9](#), [13](#), [39](#), [40](#), [41](#), [42](#) e [43](#).
- 95 KINGERY, W. D. *Introduction to Ceramics*. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 1976. ISBN 0471478601. Citado 6 vezes nas páginas [9](#), [41](#), [42](#), [43](#), [84](#) e [88](#).
- 96 POUL, L. et al. 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*, Springer Nature, v. 26, n. 1/3, p. 261–265, 2003. Citado na página [48](#).
- 97 FIÉVET, F. et al. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 47, n. 14, p. 5187–5233, 2018. Citado na página [48](#).
- 98 MADELUNG, O.; ROSSLER, U.; SCHULZ, M. S. O. M. R. (Ed.). *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. ISBN 978-3-540-64964-9. Citado na página [50](#).
- 99 TOBY, B.; DREELE, R. V. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 46, n. 2, p. 544–549, mar 2013. Citado na página [51](#).
- 100 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 44, n. 6, p. 1272–1276, oct 2011. Citado na página [51](#).
- 101 STUART. *Infrared Spectroscopy*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0470854286. Citado 3 vezes nas páginas [53](#), [71](#) e [73](#).
- 102 KOIDL, P. Optical absorption  $\text{Co}^2+$  ZnO. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 15, n. 5, p. 2493–2499, mar 1977. Citado 2 vezes nas páginas [59](#) e [79](#).

- 103 GRAY, T. J. Sintering of zinc oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 37, n. 11, p. 534–538, nov 1954. Citado na página [59](#).
- 104 MAZAHERI, M.; HASSANZADEH-TABRIZI, S.; SADRNEZHAAD, S. Hot pressing of nanocrystalline zinc oxide compacts: Densification and grain growth during sintering. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 35, n. 3, p. 991–995, apr 2009. Citado na página [59](#).
- 105 RAHAMAN, M. et al. Low-temperature sintering of zinc oxide varistors. *Journal of Materials Science*, Springer Nature, v. 25, n. 1, p. 737–742, jan 1990. Citado na página [59](#).
- 106 SKIDAN, B. The Effect of Additives on Properties of Ceramics Based on Zinc Oxide. *Glass and Ceramics*, Springer Nature, v. 60, n. 9/10, p. 339–341, sep 2003. Citado na página [59](#).
- 107 SEDKY, A.; EL-BROLOSSY, T.; MOHAMED, S. Correlation between sintering temperature and properties of ZnO ceramic varistors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier BV, v. 73, n. 3, p. 505–510, mar 2012. Citado na página [59](#).
- 108 WURST, J.; NELSON, J. Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 55, n. 2, p. 109–109, feb 1972. Citado 3 vezes nas páginas [13](#), [66](#) e [68](#).
- 109 MENDELSON, M. Average grain size in polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 52, n. 8, p. 443–446, aug 1969. Citado na página [67](#).
- 110 LI, Y. et al. Identification of cobalt oxides with raman scattering and fourier transform infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 8, p. 4511–4516, feb 2016. Citado na página [75](#).
- 111 WANG, J. et al. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 88, n. 25, p. 252502, jun 2006. Citado na página [75](#).
- 112 SERRANO, J. et al. Dispersive phonon linewidths: The  $e_2$  phonons of ZnO. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 90, n. 5, feb 2003. Citado 2 vezes nas páginas [76](#) e [77](#).
- 113 FANO, U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 124, n. 6, p. 1866–1878, dec 1961. Citado na página [76](#).
- 114 KIM, Y.-I. et al. Evolution of local structures in polycrystalline  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) studied by raman spectroscopy and synchrotron x-ray pair-distribution-function analysis. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 76, n. 11, sep 2007. Citado na página [77](#).
- 115 MARIN, O. et al. Structural, optical and vibrational properties of ZnO:M ( $m = Al^{3+}$  and  $Sr^{2+}$ ) nano and micropowders grown by hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 789, p. 56–65, jun 2019. Citado na página [77](#).

- 116 KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, v. 12, p. 593–601, 1931. Citado na página 80.
- 117 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, Wiley, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. Citado na página 80.
- 118 LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer Nature, v. 61, n. 1, p. 1–7, sep 2011. Citado na página 80.
- 119 CHAARI, M.; MATOUSSI, A. Effect of Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier BV, v. 178, n. 17, p. 1130–1139, oct 2013. Citado na página 80.
- 120 BHAT, S. V.; DEEPAK, F. Tuning the bandgap of ZnO by substitution with mn<sup>2+</sup>, co<sup>2+</sup> and ni<sup>2+</sup>. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 135, n. 6, p. 345–347, aug 2005. Citado na página 83.
- 121 LIU, X.-C. et al. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier BV, v. 296, n. 2, p. 135–140, nov 2006. Citado na página 83.
- 122 PALACIOS, P.; AGUILERA, I.; WAHNÓN, P. Electronic structure and optical properties in ZnO:m(co, cd). *Thin Solid Films*, Elsevier BV, v. 518, n. 16, p. 4568–4571, jun 2010. Citado na página 83.
- 123 ROZALE, H. et al. Electronic and magnetic properties of co-doped ZnO: First principles study. *physica status solidi (b)*, Wiley, v. 247, n. 7, p. 1641–1644, may 2010. Citado na página 83.
- 124 MOULSON, A.; HERBERT, J. *Electroceramics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Citado 6 vezes nas páginas 10, 84, 85, 86, 87 e 89.
- 125 AHMAD, Z. Polymer dielectric materials. In: *Dielectric Material*. [S.l.]: InTech, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 89.
- 126 DEBYE, P. Polar molecules. *Journal of the Society of Chemical Industry*, Wiley, v. 48, n. 43, p. 1036–1037, oct 1929. Citado na página 89.
- 127 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. (Ed.). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 0-471-64749-7. Citado 6 vezes nas páginas 11, 89, 94, 95, 104 e 105.
- 128 RAJU, G. Dielectric loss and relaxation - i. In: *Dielectrics in Electric Fields*. [S.l.]: CRC Press, 2016. p. 83–136. Citado 6 vezes nas páginas 10, 11, 90, 91, 92 e 93.
- 129 COLE, K.; COLE, R. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 9, n. 4, p. 341, 1941. Citado na página 90.

- 130 DAVIDSON, D.; COLE, R. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, dec 1951. Citado na página [91](#).
- 131 HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, Elsevier BV, v. 8, p. 161–210, jan 1967. Citado na página [92](#).
- 132 WAGNER, K. W. Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen. *Archiv für Elektrotechnik*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 9, p. 371–387, sep 1914. Citado na página [93](#).
- 133 LUNKENHEIMER, P. et al. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 66, n. 5, p. 052105, aug 2002. Citado na página [97](#).
- 134 MA, S. et al. Low-temperature sintering and electrical properties of co-doped ZnO varistors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Nature, v. 25, n. 9, p. 3878–3884, jul 2014. Citado na página [97](#).
- 135 JONSCHER, A. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 32, n. 14, p. R57–R70, jan 1999. Citado na página [101](#).
- 136 ATA, A. A. E.; HITI, M. E.; NIMR, M. E. Room temperature electric and dielectric properties of polycrystalline  $\text{BaCo}_{2x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ . *Journal of Materials Science Letters*, Springer Nature, v. 17, n. 5, p. 409–413, 1998. Citado na página [104](#).
- 137 HOSSEN, M. B.; HOSSAIN, A. A. Complex impedance and electric modulus studies of magnetic ceramic  $\text{Ni}_{0.27}\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.63}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Journal of Advanced Ceramics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 3, p. 217–225, aug 2015. Citado na página [104](#).
- 138 IZQUIERDO, J. et al. Dielectric relaxation and ac conduction in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  ceramics: Impedance spectroscopy analysis. *Current Applied Physics*, Elsevier BV, v. 14, n. 11, p. 1492–1497, nov 2014. Citado na página [105](#).
- 139 JORCIN, J.-B. et al. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, v. 51, n. 8-9, p. 1473–1479, jan 2006. Citado na página [106](#).
- 140 PESSONI, H.; BANERJEE, P.; FRANCO, A. Colossal dielectric permittivity in Co-doped ZnO ceramics prepared by a pressure-less sintering method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 45, p. 28712–28719, 2018. Citado na página [109](#).
- 141 FARIA, R. N.; LIMA, L. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. [S.l.]: Livraria da Física, 2005. ISBN 9-78-858832537-1. Citado na página [112](#).
- 142 CHIKAZUMI, S. *Physics of Ferromagnetism (International Series of Monographs on Physics)*. [S.l.]: Clarendon Press, 1997. ISBN 0-19-851776-9. Citado 2 vezes nas páginas [112](#) e [117](#).

- 143 CULLITY, G. *Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 0471477419. Citado 5 vezes nas páginas [11](#), [113](#), [117](#), [124](#) e [128](#).
- 144 HENRY, W. E. Spin paramagnetism  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  and  $\text{Gd}^{+++}$  at liquid helium temperatures and in strong magnetic fields. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 88, n. 3, p. 559–562, nov 1952. Citado 2 vezes nas páginas [11](#) e [115](#).
- 145 BUSCHOW, K.; BOER, F. de. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Springer, 2007. ISBN 978-0-306-48408-7. Citado 4 vezes nas páginas [11](#), [117](#), [118](#) e [130](#).
- 146 ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 79, n. 2, p. 350–356, jul 1950. Citado 2 vezes nas páginas [118](#) e [119](#).
- 147 OPEL, M. Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 45, n. 3, p. 033001, dec 2011. Citado 2 vezes nas páginas [12](#) e [119](#).
- 148 COEY, J.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 2, p. 173–179, jan 2005. Citado 3 vezes nas páginas [12](#), [121](#) e [122](#).
- 149 KURLYSZYN-KUDELSKA, I. et al. Magnetic properties of nanocrystalline ZnO doped with MnO and CoO. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 200, n. 7, p. 072058, jan 2010. Citado na página [125](#).
- 150 DUAN, L. et al. Structural and magnetic properties of  $\text{zn}_{1-x}\text{co}_x\text{o}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 320, n. 8, p. 1573–1581, apr 2008. Citado na página [125](#).
- 151 YOON, S. et al. Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 93, n. 10, p. 7879–7881, may 2003. Citado na página [125](#).
- 152 WHITE, M.; OCHSENBEIN, S.; GAMELIN, D. Colloidal nanocrystals of wurtzite  $\text{zn}_{1-x}\text{co}_x\text{o}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): Models of spinodal decomposition in an oxide diluted magnetic semiconductor. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society (ACS), v. 20, n. 22, p. 7107–7116, nov 2008. Citado na página [125](#).
- 153 GAJ, J.; PLANEL, R.; FISHMAN, G. Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 29, n. 5, p. 435–438, feb 1979. Citado na página [125](#).
- 154 LIN, H.-T. et al. (Ed.). *Developments in Strategic Materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2008. Citado na página [128](#).
- 155 NATH, R. et al. Magnetic transitions in the spin-5/2 frustrated magnet  $\text{BiMn}_2\text{PO}_6$  and strong lattice softening in  $\text{BiMn}_2\text{PO}_6$  and  $\text{BiZn}_2\text{PO}_6$  below 200 k. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 90, n. 2, p. 024431, jul 2014. Citado na página [128](#).

- 156 STEHR, J.; MEYER, B.; HOFMANN, D. Magnetic resonance of impurities, intrinsic defects and dopants in ZnO. *Applied Magnetic Resonance*, Springer Science and Business Media LLC, v. 39, n. 1-2, p. 137–150, jun 2010. Citado na página [132](#).
- 157 ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences)*. [S.l.]: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0199651528. Citado na página [132](#).
- 158 WEIL, B. *Electron Paramagnetic Resonance*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 047175496X. Citado na página [132](#).
- 159 MAUGER, A. No intrinsic ferromagnetism in transition-metal-doped ZnO: an electron paramagnetic resonance analysis. *Applied Magnetic Resonance*, Springer Science and Business Media LLC, v. 39, n. 1-2, p. 3–29, may 2010. Citado na página [132](#).
- 160 DAS, J. et al. Micro-raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier BV, v. 405, n. 10, p. 2492–2497, may 2010. Citado na página [136](#).
- 161 GERMAN, R. Thermodynamics of sintering. In: *Sintering of Advanced Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2010. p. 3–32. Citado na página [136](#).

# APÊNDICES

---

# TRABALHOS PUBLICADOS

---

Segue abaixo os artigos publicados durante o tempo de realização do doutorado. A maior parte dos trabalhos está relacionada à temática do ZnO dopado, mas foram desenvolvidos também estudos com ferritas e cromitas. Estes trabalhos abrangem sínteses por Reação de Combustão, Hidrólise Forçada e Reação no Estado sólido, bem como dopagens com metais de transição e terras-raras.

## Relacionados à temática ZnO

- PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; FARIAS, B.V.M. ; SANTOS, F.E.P. ; NOBRE, F.X. ; CALAND, J.P. ; PESSONI, H.S.V. ; FRANCO, A. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 45, p. 918-929, 2019.
- PESSONI, HERMINIA V S; BANERJEE, PRASUN ; FRANCO JUNIOR, ADOLFO . Colossal dielectric permittivity in Co-doped ZnO ceramics prepared by pressure-less sintering method. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, v. 20, p. 28712-28719, 2018.
- FRANCO JÚNIOR, A. ; PESSONI, H. V. S. . Effect of Gd doping on the structural, optical band-gap, dielectric and magnetic properties of ZnO nanoparticles. Physica. B, Condensed Matter (Print), v. 506, p. 145-151, 2017.
- CASTRO, T.J. ; FRANCO JÚNIOR, A. ; PESSONI, H. V. S. ; RODRIGUES, P.A.M. ; Morais, P.C. ; da Silva, S.W. . Investigation of additional Raman modes in ZnO and  $\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$  nanoparticles synthesized by the solution combustion method. Journal of Alloys and Compounds, v. 691, p. 416-421, 2017.
- CASTRO, T. J. ; RODRIGUES, P. A. M. ; Oliveira, A. C. ; Nakagomi, F. ; MANTILLA, J. ; COAQUIRA, J. A. H. ; FRANCO JÚNIOR, A. ; PESSONI, H. V. S. ; Morais, P. C. ; da Silva, S. W. . Optical and magnetic properties of Co-doped

- ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order. *Journal of Applied Physics*, v. 121, p. 013904, 2017.
- FRANCO JÚNIOR, A. ; PESSONI, H. V. S. ; RIBEIRO, P.R.T. ; Machado, F.L.A. . Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 426, p. 347-350, 2016.
  - FRANCO, A. ; PESSONI, H.V.S. ; NETO, F.O. . Enhanced high temperature magnetic properties of ZnO-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic composite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 680, p. 198-205, 2016.
  - FRANCO, A. ; PESSONI, H.V. . Optical band-gap and dielectric behavior in Ho-doped ZnO nanoparticles. *Materials Letters (General ed.)*, v. 180, p. 305-308, 2016.
  - PESSONI, H.V.S.; MAIA, L.J.Q ; FRANCO, A. . Eu-doped ZnO nanoparticles prepared by the combustion reaction method: Structural, photoluminescence and dielectric characterization. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 30, p. 135-141, 2015.
  - FRANCO, A. ; PESSONI, H.V.S. . Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nanoparticulate powders. *Physica. B, Condensed Matter (Print)*, v. 476, p. 12-18, 2015.
  - FRANCO, A. ; PESSONI, H.V.S. ; SOARES, M.P. . Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 355, p. 325-330, 2014.

## Relacionados às temáticas Ferritas e Cromitas

- PESSONI, HERMINIA V.S. ; ALVES, THIAGO E.P. ; BANERJEE, PRASUN ; JÚNIOR, ADOLFO FRANCO . Functional properties of Ho<sup>3+</sup> substituted cobalt ferrite in the context of the reduced mass model. *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, v. 1, p. 411676-411682, 2019.
- RAMÍREZ, J.M. MARÍN ; PESSONI, H. V. S. ; FRANCO JÚNIOR, A. ; Machado, F.L.A. . Synthesis of europium orthochromites (EuCrO<sub>3</sub>) nanoparticles by a combustion reaction method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 690, p. 315-320, 2017.
- FRANCO JR., A. ; PESSONI, H.V.S. ; ALVES, T.E.P. . Enhanced dielectric permittivity on yttrium doped cobalt ferrite nanoparticles. *MATERIALS LETTERS*, v. 208, p. 115-117, 2017.

- ALVES, T. E. P. ; PESSONI, H. V. S. ; FRANCO JR., A. . The effect of  $Y^{3+}$  substitution on the structural, optical band-gap, and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, v. 19, p. 16395-16405, 2017.
- RATKOVSKI, D.R. ; RAMÍREZ, J.M. MARÍN ; RIBEIRO, P.R.T. ; PESSONI, H. V. S. ; FRANCO JÚNIOR, A. ; Machado, F.L.A. . Magnetic irreversibility and spin dynamics in nanoparticles of iron-doped europium chromite. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, v. 724, p. 501-506, 2017.
- FRANCO, A. ; PESSONI, H. V. S. ; MACHADO, F. L. A. . Spin-wave stiffness parameter in ferrimagnetic systems: Nanoparticulate powders of  $(Mg,Zn)Fe_2O_4$  mixed ferrites. *Journal of Applied Physics*, v. 118, p. 173904, 2015.