

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Thiago Eduardo Pereira Alves

**Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($0,00 \leq x \leq 0,09$) Produzido por reação de Combustão**

Goiânia
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($0,00 \leq x \leq 0,09$) Produzido por reação de Combustão**

Thiago Eduardo Pereira Alves

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

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior

Goiânia
2010

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

Alves, Thiago Eduardo Pereira.
A474s Síntese, caracterização e estudo das propriedades
magnéticas do $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($0,00 \leq x \leq 0,09$) produzido por
reação de combustão [manuscrito] / Thiago Eduardo Pereira
Alves. – 2010.
viii, 95 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Química, 2010.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

Apêndices.

1. DMS. 2. Reação de Combustão. 3. Ferromagnetismo.
4. RTFM. I. Título.

CDU: 537.622.4

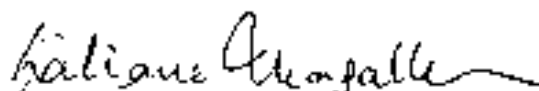
FOLHA DE APROVAÇÃO

Memôros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 25/11/2010.

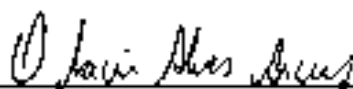
Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Adolfo Franco Junior – IF/UFG



Prof. Dra. Liliane Magalhães Nunes – IQ/UFG



Prof. Dr. Otacir Alves Araújo – UEG

Dedicatória

Ao meu irmão Lucas (*in memoriam*) que mesmo em sua curta existência me proporcionou tantos momentos de alegria.

Agradecimentos

Aos meus pais, que mesmo sem entender ao certo o significado do que eu desenvolvia jamais se posicionaram de forma pessimista, me apoiando incondicionalmente.

Ao meu irmão Paulo pela amizade e o cuidado com os meus pais lá no interior.

À minha Marcela, por toda compreensão durante os longos períodos em que, longe de casa, me dediquei ao labor científico, e ainda, pela troca mútua de responsabilidades e sacrifícios para conseguirmos evoluir nossos estudos e cuidar da nossa Clara.

À pequena Clara, maior razão de minha vida, por ser sempre tão perspicaz e carinhosa.

Ao meu orientador professor Dr. Adolfo Franco Jr. pela formação científica nos últimos quatro anos e por me mostrar sempre a seriedade inerente ao trabalho científico.

À todos os integrantes do grupo de física de materiais, especialmente aos professores, Dr. Jesiel de Freitas Carvalho, Dr. Lauro June Queiroz Maia e Dr. Ricardo Costa Santana, por nunca se furtarem de contribuir para meu crescimento científico.

À Creche-UFG por me deixar sempre tranquilo para desenvolver meu trabalho, devido ao serviço de extrema qualidade prestado à comunidade universitária.

Aos Institutos de Física e Química da UFG pela estrutura laboratorial e humana para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas e amigos espalhados por esses dois institutos e também os muitos amigos da Faculdade de Filosofia da UFG, todos que tantas vezes ao me topar pelos corredores, falavam sobre os mais variados assuntos sempre úteis, seja cientificamente ou por mera descontração.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Muito Obrigado!

Resumo

Neste trabalho compostos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, com $0,00 \leq x \leq 0,09$, foram sintetizados pelo método da reação de combustão por dois processos de aquecimento diferentes, em manta térmica e forno mufla. A análise química dos compostos foi realizada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise estrutural da fase cristalina, o diâmetro dos cristalitos e os parâmetros de rede foram verificados por difração de raios X (XRD, método do pó) e softwares de refinamento (powder X e unit cell). As análises das superfícies e morfologias foram realizadas por adsorção e dessorção de N_2 (modelo de BET) e microscopia eletrônica de transmissão. Enfim, medidas magnéticas foram realizadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM). A estequiometria determinada por absorção atômica está em boa concordância com o valor calculado para todas as amostras. As amostras sintetizadas em manta térmica apresentaram estrutura cristalina correspondente à wurtzita com ausência de fases secundárias. As amostras sintetizadas em forno mufla apresentaram estrutura cristalina wurtzita, porém, apresentaram uma pequena segregação de fases para amostra acima de 5%. As fases segregadas verificadas correspondem com a fase do espinélio que indicam a formação da ferrita de zinco. Os dados de análise térmica, infravermelho e difração de raios X, nos mostram que a síntese em manta forma o produto passando lentamente em várias etapas, ao passo, que a síntese em mufla obtém o produto de forma direta. Também foi observada a tendência da formação de menores partículas para as amostras provenientes da manta térmica, bem como, áreas superficiais elevadas para essas amostras, em relação àquelas preparadas em mufla. Imagens por microscopia eletrônica de transmissão comprovam as observações realizadas através da difração de raios x e das medidas de áreas superficiais por modelo de BET. As medidas magnéticas apresentaram fenômeno ferromagnético apenas para as amostra produzidas em mufla. As magnetizações de saturação foram calculadas por extrapolação, e seus valores são promissores quando comparados com a literatura. As temperaturas de Curie foram estimadas para algumas amostras e todas apresentaram valores bem acima da temperatura ambiente.

Abstract

In this work compounds $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, with $0.00 \leq x \leq 0.09$, were synthesized by combustion reaction method with two different heating processes, in a thermal blanket and muffle furnace. Chemical analysis of compounds was performed by atomic absorption spectroscopy (AAS) and Fourier transform infrared (FTIR). Structural analysis of the crystalline phase, the diameter of the crystallites and the lattice parameters were checked by X-ray diffraction (XRD, powder method) and refinement software (Unitt and powder X cell). The analysis of surfaces and morphologies were determined by adsorption and desorption of N_2 (ASAP, BET model) and transmission electron microscopy (TEM). Finally, Magnetic measurements were performed by vibrating sample magnetometer (VSM). The stoichiometric determined by atomic absorption is in good agreement with the calculated value for all samples. The samples were synthesized in a thermal blanket which corresponds to the wurtzite crystal structure with no secondary phases. The samples synthesized in furnace had wurtzite crystal structure, however, showed a small sample to phase segregation above 5%. The second phases are found with spinel phase indicate that the formation of zinc ferrite. The data of thermal analysis, infrared and X-ray diffraction, we show that the synthesis product in blanket form moving slowly in several stages, while that in the synthesis furnace gets the product directly. We noted the tendency of the formation of smaller particles for the samples from the thermal blanket, as well as high surface areas for these samples, those prepared in a muffle grating. Images by transmission electron microscopy confirm the observations made by x-ray diffraction measurements of surface areas by BET model. The magnetic measurements show ferromagnetic phenomenon only for the sample produced in a muffle. The saturation magnetization was calculated by extrapolation, and their values are promising when compared with the literature. The Curie temperatures were estimated for some samples and all values were well above room temperature.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	V
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1.....	6
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	6
1.2 A Matriz Semicondutora Convencional do ZnO	8
1.3 Metal de Transição Dopante e as Interações de Troca	9
1.4 Método da Reação de Combustão	12
CAPÍTULO 2.....	20
METODOLOGIA.....	20
2.1 Reagentes Utilizados.....	20
2.2 Cálculo da Quantidade de Combustível	20
2.3 Combustão – MT (Manta Térmica) X MF (Forno Mufla).....	23
2.3.1 Combustão em Manta Térmica	23
2.3.2 Combustão em Forno Mufla	26
2.4 Métodos de Caracterização.....	29
2.4.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	29
2.4.2 Difração de Raios X (XRD).....	29
2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	29
2.4.4 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	
29	
2.4.5 Adsorção e Dessorção de N ₂ (ASAP).....	30
2.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	30
2.4.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	30

CAPÍTULO 3.....	31
RESULATADOS E DISCUSSÃO	31
3.1 Termodinâmica da Reação de Combustão	31
3.2 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).....	39
3.3 Difração de Raios X (XRD).....	40
3.3.1 Difração de raios X para amostras MT (manta térmica)	40
3.3.2 Difração de raios X para amostras MF (forno mufla).....	47
3.4 Análise Térmica (TG e DTA)	50
3.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	54
3.6 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	57
3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
3.8 Magnetometria de Amostra Vibrante	65
 CAPÍTULO 4.....	 74
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	74
4.1. Conclusões	74
4.2. Perspectivas	75
 CAPÍTULO 5.....	 76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
APÊNDICE 1	83
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	83

Lista de Figuras

Figura 1.1 Estrutura eletrônica de alguns metais de transição, os elétrons responsáveis por momentos magnéticos de spin estão nos orbitais 3d.	7
Figura 1.2 Gráfico extraído do trabalho de Dietl et al, evidenciando melhores resultados para dopagem com Mn nas matrizes ZnO e GaN.....	8
Figura 1.3 (a) Estrutura Wurtzita na forma hexagonal compacta e estrutura Blenda na forma cúbica de faces centradas.....	9
Figura 1.4 O triângulo de Fogo que resume os princípios básicos e as principais características da reação de combustão ou síntese auto propagante.....	13
Figura 1.5 Diagrama esquemático da síntese por combustão em solução aquosa.....	18
Figura 1.6 Fluxograma do mecanismo de síntese por combustão (SCS).....	19
Figura 2.1 Evolução da primeira etapa da síntese em manta térmica.....	24
Figura 2.2 Material verde submetido ao tratamento térmico em 550 °C por 10 minutos.....	25
Figura 2.3 Etapas da combustão em forno mufla, onde temos em sentido horário, aquecimento da solução, início da formação da espuma, espuma polimérica pré-chama, instante da ignição, chama (duração~10s) e pó formado.....	27
Figura 3.1 Temperatura da chama calculada e medida por pirômetro laser.....	38
Figura 3.2 Difratoograma das amostras do ZnO tratadas em 750 °C por 5 minutos.....	40
Figura 3.3 Difratoograma da amostra ZF5MT verde e 450 °C/5 minutos.	41
Figura 3.4 Difratoograma da amostra ZF5MT tratada a 550 °C por 5 minutos. Evidência do início a cristalização.....	42
Figura 3.5 Difratoogramas da amostra ZF9MT tratada a 650 °C e 750 °C mostrando que ocorre a segregação de fases nos ângulos de Bragg correspondentes à ZnFe_2O_4	43

Figura 3.6 Difrátogramas das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, $0.00 \leq x \leq 0.09$, tratadas a 550 °C por 10 minutos e $x = 0$ tratada a 750 °C por 5 minutos.....	44
Figura 3.7 Volume da célula unitária e diâmetro dos cristalinos das amostras MT.....	46
Figura 3.8 Difrátogramas das amostras sintetizadas em forno mufla.....	47
Figura 3.9 Volume da célula unitária e diâmetro dos cristalinos das amostras MF.....	49
Figura 3.10 Termograma do nitrato de ferro precursor.....	50
Figura 3.11 Termograma do nitrato de zinco precursor.....	51
Figura 3.12 Termograma da uréia (combustível).....	51
Figura 3.13 Termograma da amostra verde ZF5MT.....	52
Figura 3.14 Termograma da amostra ZF5MF.....	53
Figura 3.15 Termograma da amostra ZF5MT.....	54
Figura 3.16 Espectros na região do infravermelho para as amostras ZF5MT: Verde e tratadas a 250 °C, 450 °C e 550 °C.....	54
Figura 3.17 Espectro de amostra sintetizada em forno mufla: ZF5MF.....	57
Figura 3.18 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para amostras MT.....	60
Figura 3.19 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para amostras MT.....	61
Figura 3.20 Micrografia da amostra ZF5MT.....	65
Figura 3.21 Distribuição dos diâmetros das partículas para a amostra ZF5MT por microscopia eletrônica de transmissão.....	66
Figura 3.22 Micrografia de transmissão da amostra ZF5MF.....	68
Figura 3.23 Curvas de histerese para as amostra MT em temperatura ambiente.....	65
Figura 3.24 Curvas de histerese para as amostra MF em temperatura ambiente.....	66
Figura 3.25 Estados de vidro de spin e ferromagnéticos.....	68
Figura 3.26 Magnetização remanescente (M_r) e o campo coercitivo (H_c) para as amostras produzidas em mufla.....	69
Figura 3.27 Magnetização versus campo aplicado de 0 a 20000 Oe.....	70
Figura 3.28 Valores de magnetização de saturação para as todas as amostras MF. Em temperatura ambiente.....	71

Figura 3.29 Medidas de magnetização versus temperatura.	72
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Elementos e as respectivas valências segundo a química dos propelentes e explosivos.....	15
Tabela 1.2 Exemplos de alguns combustíveis utilizados nas reações de combustão.....	17
Tabela 2.1 Valores das quantidades de matéria dos reagentes e do combustível para $0,00 \leq x \leq 0,10$	21
Tabela 2.2 Valores das massas dos reagentes e do combustível calculados para $0,00 \leq x \leq 0,10$	22
Tabela 2.3 Códigos utilizados para as amostras sintetizadas em manta e em mufla.....	28
Tabela 3.1 Dados termodinâmicos a pressão constante.	34
Tabela 3.2 Valores das temperaturas das chamas calculadas, em relação a quantidade de uréia.....	37
Tabela 3.3 Valores quantificados por absorção atômica para amostra MF e MT	39
Tabela 3.4 Parâmetros de rede e diâmetro médio dos cristalitos.	45
Tabela 3.5 Parâmetros de rede e diâmetros dos cristalitos para amostras MF.	48
Tabela 3.6 Área superficial, D_{BET} , D_{DRX} e razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$, amostras MT.	59
Tabela 3.7 Tabela 4.5 Área superficial, D_{BET} , D_{DRX} e razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$, amostras MF.	60
Tabela 3.8 Temperaturas de Curie para todas as amostras sintetizadas MF...	72

INTRODUÇÃO

Os semicondutores foram materiais imprescindíveis para a evolução tecnológica, principalmente pelas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. A válvula triodo, descoberta em 1906 por Lee De Forest, marcou o início da eletrônica. Após os triodos, surgiram diversos tipos de válvulas como diodos e pentodos, porém, todos esses dispositivos apesar de revolucionários eram de difícil fabricação devido ao elevado custo, e isso, aliado à dificuldade operacional e sua curta vida útil, constituíam então fortes barreiras tecnológicas. [1]

O início dos circuitos integrados foi marcado pelo desenvolvimento de novos materiais com a investigação das propriedades em diferentes composições. Através das pesquisas desenvolvidas pelos físicos J. Bardeen, Brattain e Shockley, do laboratório da Bell Telephone, que estudavam a condução dos elétrons em materiais semicondutores, foi descoberto, pouco depois da segunda guerra mundial, o mais importante dispositivo eletrônico do século passado, o transistor. Esse dispositivo apresentava vantagens imensamente significativas no que se refere aos gastos com a produção, vida útil e eficiência em relação às antigas válvulas [1,2].

Com o aperfeiçoamento do transistor foi possível o surgimento de dispositivos em escala micrométrica, iniciando a miniaturização dos dispositivos eletrônicos ou a microeletrônica. O transistor possibilitou a criação de chip, que funciona como uma rede de milhares desses componentes, com eles foram possíveis o desenvolvimento de sistemas integrados mais complexos. Os dispositivos semicondutores complexos causaram enorme impacto, principalmente, no armazenamento de dados e

transporte de informações aliando as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. [2]

A possibilidade de dispositivos que utilizem além do elétron como detentor da informação, o spin, com um grau de liberdade consideravelmente maior, deu origem na década de 80 à spintrônica, ou seja, à eletrônica baseada no spin e no seu grau de liberdade. [3] Desses dispositivos emergem os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) ou *diluted magnetic semiconductors* (DMS). Os DMS são materiais que têm atraído muita atenção de pesquisadores devido à sua maior eficiência em relação aos semicondutores convencionais, pois, além das propriedades semicondutoras, agregam também propriedades magnéticas e ópticas num único material e podem ser manipuladas independentemente. [4]

Os DMS têm sido largamente estudados e sintetizados pelos mais variados métodos de síntese. A obtenção desses semicondutores em potencial exige a presença do ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. Porém, o ferromagnetismo em temperatura ambiente para semicondutores convencionais não é comum, por isso são necessários estudos de novos materiais que possam apresentar as propriedades semicondutoras e ferromagnéticas integradas.

A partir de semicondutores convencionais, como os formados por átomos metálicos divalentes e elementos da família 16 da tabela periódica (chamados de compostos II-VI) e também os formados por átomos metálicos trivalentes e elementos da família 15 da tabela periódica (chamados III-V), é possível a obtenção de matrizes semicondutoras. Em seguida, a incorporação de átomos que induzam o ferromagnetismo nessas matrizes, como os metais de transição ou terras raras, torna possível a fabricação de um material semicondutor magnético diluído.

Essa incorporação pode ser realizada de diversas formas, desde técnicas que produzem materiais policristalinos para a fabricação de cerâmicas até materiais para a confecção de filmes pela deposição em

substratos, além de técnicas de montagem em filmes monocristalinos e ainda por crescimento de monocristais.

O método da reação de combustão é um método simples, rápido e de baixo custo. A reação utiliza alguns precursores metálicos misturados a um combustível orgânico em solução aquosa. A queima da solução conduz a uma decomposição do combustível que é extremamente exotérmica, podendo levar à obtenção direta do material cristalino desejado. O método da reação de combustão pode ser interessante para produção em larga escala devido à facilidade de reprodução e simplicidade.

A presente proposta de trabalho é obter, pelo método da reação de combustão, amostras de semicondutores magnéticos diluídos que apresentem ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. O material planejado foi um semicondutor convencional II-VI, o ZnO (óxido de zinco), dopado com íons de ferro. Primeiramente, sintetizamos as amostras e posteriormente submetemos a caracterizações químicas, estruturais, morfológicas e magnéticas.

Como já havia sido utilizado em trabalhos anteriores, nosso reator era uma manta térmica simples com aquecimento até 400 °C. Porém, diferentemente dos materiais com os quais se havia trabalhado (que eram ferritas), a manta térmica não possibilitava a decomposição do combustível com a geração de chama. A primeira idéia foi variar a quantidade de combustível, pois, para algumas ferritas isso se fazia necessário, porém, não obtivemos sucesso na síntese do $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.

O passo seguinte foi submeter o produto obtido com ausência de chama a tratamentos térmicos variados, na tentativa da obtenção do produto desejado. Após várias tentativas foi obtido o ZnO e também $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$, cristalinos. Quando se aumentou a adição de dopante foi observado a segregação de fases. Então, mais uma vez realizamos diversos tratamentos térmicos com o propósito de eliminar as fases indesejadas.

Essas amostras foram caracterizadas por análise térmica, infravermelho, absorção atômica e difração de raios X. Através dos resultados observou-se que a síntese foi bem sucedida para as amostras com dopagem até 9% em mol de ferro. Terminada a caracterização iniciamos as medidas magnéticas, essas medidas nos demonstrariam, porém, que o ferromagnetismo apresentado por essas amostras, ao contrário do esperado, não eram convincentes quando comparados aos trabalhos publicados na literatura.

A observação foi realmente inesperada, pois, a síntese havia se mostrado eficaz e acreditava-se que os íons de ferro dopantes não estariam formando novas fases, logo, deveriam estar no interior da rede cristalina do óxido gerando ferromagnetismo. Então, outros processos foram testados, sem sucesso. Foi decidido, então, submeter à síntese em forno mufla. A síntese por combustão em mufla com temperaturas mais elevadas que 500 °C geravam a decomposição do combustível com produção de chama, consequentemente, a formação de fase direta sem a necessidade de tratamentos térmicos. E o mais intrigante é que as amostras sintetizadas em mufla apresentaram ferromagnetismo em temperatura ambiente.

Neste trabalho além da síntese, caracterização e obtenção de ferromagnetismo em temperatura ambiente, buscaremos explicações de como as amostras que apresentam mesmas constituições química e estrutural podem apresentar características magnéticas diferentes.

O texto está dividido em cinco capítulos da seguinte forma:

- Capítulo 1: Revisão bibliográfica, que passa por uma apresentação sobre os semicondutores magnéticos diluídos, algumas propriedades importantes da matriz semicondutora (ZnO) e uma noção bastante geral sobre as interações de troca.
- Capítulo 2: Reúne a metodologia completa do trabalho, com uma parte dedicada à reação de combustão para discussão do processo da síntese e também um estudo termodinâmico, além

da apresentação sucinta dos métodos de síntese e caracterização das amostras;

- Capítulo 3: Apresentamos os resultados das análises realizadas para as caracterizações química, estrutural e magnética das amostras. Abordamos aqui as discussões em torno dos resultados obtidos nessas análises;
- Capítulo 4: Conclusões e perspectivas, apresenta a conclusão sucinta do trabalho e algumas perspectivas para futuros trabalhos.
- Capítulo 5: Referências Bibliográficas.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Alguns íons magnéticos diluídos em uma matriz semicondutora convencional possibilitam a existência de spins desemparelhados que podem ser polarizados e utilizados para controlar as propriedades semicondutoras, ou ainda utilizar as propriedades semicondutoras para controlar as propriedades magnéticas [5].

Os materiais mais utilizados para a obtenção dos DMS são os semicondutores convencionais II-VI e III-V dopados com metais de transição ou terras raras. Os primeiros estudos utilizavam a matriz III-V pela grande dificuldade para dopagem das matrizes II-VI, porém, a temperatura de Curie, T_c^1 , obtida para esses materiais se encontrava bem abaixo da temperatura ambiente [5].

Alguns elementos como os metais de transição ou terras raras, podem possuir em sua estrutura eletrônica orbitais semipreenchidos, que são orbitais d (nos metais de transição) e f (nos terras raras). Os elétrons desemparelhados existentes nos orbitais, d e f , dos átomos metálicos são os grandes responsáveis pelo fenômeno do ferromagnetismo inserido nos DMS [6].

¹ Temperatura de Curie é a temperatura de transição de uma fase ferromagnética para uma fase paramagnética devido às flutuações térmicas.

Os spins desemparelhados desses elementos quando presentes nas matrizes semicondutoras interagem entre si, podendo gerar ferromagnetismo. A interação entre spins em geral é explicada por fenômenos de interação de troca direta ou indireta dentro da célula unitária, porém, nos DMS essa interação é difícil de ser explicada satisfatoriamente. Acredita-se que as interações sejam indiretas e mediadas por ânions da rede e até mesmo por buracos nas bandas de valência e condução. A figura 1.1 apresenta a estrutura eletrônica de alguns metais de transição do 3º período da tabela periódica [6].

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$4d^2 3d^2$	$4d^2 3d^2$	$4d^2 3d^2$	$4d^2 3d^2$	$4d^2 3d^2$	$4d^2 3d^2$	$4d^2 3d^2$
4s 	4s 	4s 	4s 	4s 	4s 	4s 
3d 	3d 	3d 	3d 	3d 	3d 	3d 
3p 	3p 	3p 	3p 	3p 	3p 	3p 
3s 	3s 	3s 	3s 	3s 	3s 	3s 
2p 	2p 	2p 	2p 	2p 	2p 	2p 
2s 	2s 	2s 	2s 	2s 	2s 	2s 
1p 	1p 	1p 	1p 	1p 	1p 	1p 
1s 	1s 	1s 	1s 	1s 	1s 	1s 

Figura 1.1 Estrutura eletrônica de alguns metais de transição, os elétrons responsáveis por momentos magnéticos de spin estão nos orbitais 3d [6].

O trabalho teórico de Dietl *et al* [7], evidenciou o comportamento de semicondutores como os compostos por zinco (ZnVI) e gálio (GaV), sendo todas essas matrizes dopadas com 5% em mol de manganês (Mn) e estimando uma concentração de buracos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Esse trabalho apresentou, entre outros, o ZnO e o GaN, (óxido de zinco e nitreto de gálio, respectivamente) como matrizes promissoras para a obtenção de ferromagnetismo em temperatura ambiente

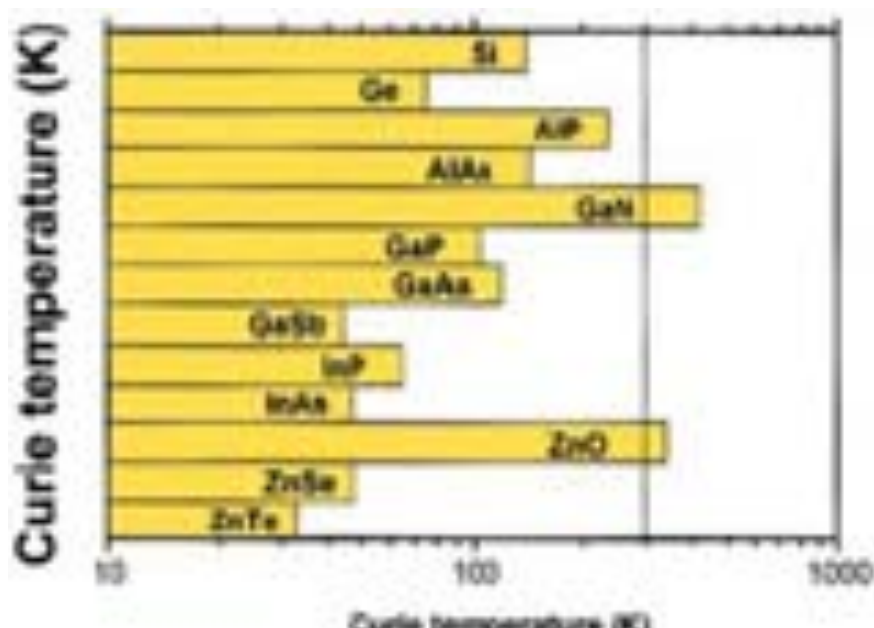


Figura 1.2 Gráfico extraído do trabalho de Dietl *et al*, evidenciando melhores resultados para dopagem com Mn nas matrizes ZnO e GaN [7].

1.2 A Matriz Semicondutora Convencional do ZnO

O óxido de zinco (ZnO) têm se mostrado um material extremamente promissor, um material do futuro, o que é paradoxal já que é utilizado em diversas aplicações desde o início do século passado, por exemplo, como protetores solares de absorção UV, pigmentos de tintas e catalisadores [8]. É não tóxico e possui uma banda de emissão larga com *gap* de aproximadamente 3,4 eV, e esta banda de emissão é fortemente afetada por dopagem, por exemplo com cádmio cai para ~3 eV, e, com magnésio sobe para ~4 eV [8].

Possui fases cristalinas, como a blenda e a wurtzita bem conhecidas. Suas aplicações de maior interesse são a óptica e a eletricidade, devido à suas propriedades semicondutoras. Além de suas propriedades semicondutoras e as descritas no parágrafo anterior, também tem sido utilizado para confinamento quântico em liga com cádmio, produção de varistores e possui acentuada propriedade piezelétrica podendo atuar como transdutores piezelétricos [9].

Para o óxido de zinco, a pressão e temperatura ambientes, a wurtzita (Fig. 1.3 (a)) é a forma cristalina mais estável, onde ocorrem camadas de ânions de oxigênio e de zinco, ambos coordenados tetraedricamente num arranjo hexagonal compacto do grupo espacial $P6_3mc$. Os parâmetros de rede ideais para a estrutura hexagonal são $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$ e $c = 5,2069 \text{ \AA}$, onde $c/a = 1,602$. A densidade teórica do material é $5,605 \text{ g/cm}^3$ [10].

Outras estruturas são possíveis para o ZnO em diferentes ambientes de temperatura e pressão, como a blenda, que possui estrutura cúbica de faces centradas (CFC) (Fig. 1.3 (b)) e também a rock salt, que pode ser obtida somente em elevadíssimas pressões e possui estrutura cúbica.

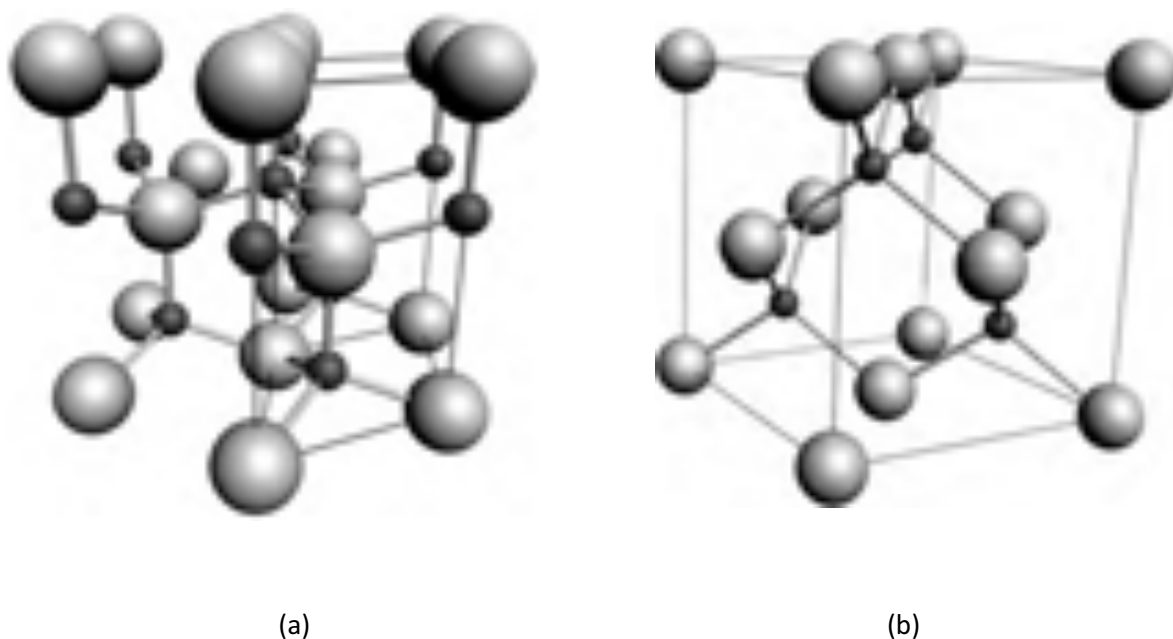


Figura 1.3 (a) Estrutura Wurtzita na forma hexagonal compacta e (b) estrutura Blenda na forma cúbica de faces centradas [8].

1.3 Metal de Transição Dopante e as Interações de Troca

O Ferro (Fe) é um elemento abundante e que forma íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . O íon ferroso possui magnetização líquida de $4 \mu_B$ (magnétons de Bohr) e o íon férrico possui $5 \mu_B$ (magnétons de Bohr). Os raios de Fe^{2+} e Zn^{2+} são similares, ao passo que os íons Fe^{3+} são menores, essa diferença entre os

raios iônicos pode influenciar no posicionamento dos sítios no interior da estrutura hexagonal do ZnO [11].

Os íons de ferro podem substituir o Zn^{2+} na rede como Fe^{2+} ou ocupar interstícios como Fe^{3+} . Então, dependendo dos tipos de íons de ferro presentes na estrutura do ZnO, podemos esperar que as propriedades elétricas e magnéticas sejam bastante afetadas. Esse diferente posicionamento dos íons na rede pode facilitar as interações de troca que devem se estabelecer para que ocorra o ferromagnetismo com uma pequena dopagem do metal de transição.

As interações entre os átomos ou íons da matriz podem ocorrer de diversas formas. Alguns dos modelos gerais de interações magnéticas, como interação de troca direta, interação de supertroca, interação de troca de Zener e o RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), são explorados na possibilidade de explicação dos fenômenos ferromagnéticos (ferrimagnéticos) [6,12].

A troca direta ou *direct exchange* são interações magnéticas entre spins de elétrons localizados no mesmo íon ou entre os momentos magnéticos de íons adjacentes [6]. A interação de troca direta pode proporcionar dois tipos de fenômenos magnéticos dependendo do acoplamento dos spins eletrônicos na estrutura [12]. Caso os elétrons estejam acoplados antiparalelamente, o momento magnético de cada spin eletrônico deverá ser cancelado mutuamente por seu correspondente oposto, nesse caso emerge o antiferromagnetismo. Entretanto, se os elétrons estão acoplados de forma paralela não ocorrerá o cancelamento, e sim uma soma das magnitudes magnéticas dos spins magnéticos, nesse caso emerge o ferromagnetismo [6,12].

A interação de supertroca ou *superexchange* é uma interação indireta entre os momentos magnéticos de dois íons magnéticos não adjacentes. Esta interação é mediada por um íon não magnético localizado entre os dois íons magnéticos. Nos modelos de interação direta os íons interagem entre si

e na interação indireta a interação é mediada por ânions da rede, por exemplo, O^{2-} . [6,12].

Nos semicondutores magnéticos diluídos a concentração de íons magnéticos é bastante pequena e existe, pela própria natureza dos semicondutores, a presença intrínseca de portadores de carga como elétrons e buracos distribuídos nas bandas de valência e condução do material. Essas evidências levaram à proposta de um modelo onde os mediadores da interação magnética seriam portadores de carga [12].

O primeiro modelo para explicar este tipo de interação foi proposto por Zener e é chamado *zener carrier-mediated exchange*. De acordo com o modelo, os spins do orbital d incompleto dos metais de transição estão fortemente acoplados com os spins dos elétrons de condução do subnível s e este acoplamento tende a alinhar paralelamente os spins do subnível d incompleto. No entanto, este acoplamento só é possível na presença de uma quantidade significativa de portadores de carga [13].

Outro modelo proposto para explicar a interação indireta mediada por portadores é o modelo de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Este modelo foi inicialmente proposto para explicar a interação indireta entre spins nucleares. Quando íons magnéticos são introduzidos na rede de um material, caso os momentos magnéticos dos íons se comportem como momentos magnéticos localizados, surge uma interação entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons livres ou buracos no material [14].

Um mecanismo que pode ocorrer é a interação entre os buracos da banda de valência e os momentos magnéticos dos íons de transição, ou seja, devido à curta distância entre os vizinhos e entre as bandas de valência e condução (provocada pela dopagem com os metais de transição), ocorrem interações de troca indireta de onde emerge o ferromagnetismo [12,13]. Essa dopagem troca alguns átomos de zinco por átomos de ferro, então, orbitais “ d ” totalmente preenchidos do zinco, dão lugar a orbitais “ d ” semi-preenchidos do ferro, o que acarreta uma forte interação entre os orbitais sd do ferro e p dos ânions de oxigênio da matriz [12-15].

Vários métodos de síntese têm sido utilizados para obtenção dos DMS, por exemplo: método de síntese por co-precipitação de íons [15,16], síntese do estado sólido [17-20], epitaxia de feixe molecular (MBE) [21,22], deposição química de vapor (CVD) [23], deposição química de vapor metálico e orgânico (MOCVD) [24-26], deposição por laser pulsado [27], spray pirólise [28], processo sol-gel [29,30] e reação de combustão [31-33]. O método da reação de combustão de soluções (na literatura pode ser chamada de *solution combustion synthesis*, SCS) que é um método extremamente simples, rápido e de baixo custo, foi utilizado para a obtenção dos materiais.

Portanto, têm-se como objetivos principais do trabalho, primeiramente, sintetizar e caracterizar o óxido de zinco dopado com ferro na matriz $Zn_{1-x}Fe_xO$, com $0,00 \leq x \leq 0,09$, pelo método da reação de combustão. Posteriormente, utilizar dois métodos de aquecimento para síntese da amostra para verificar o de melhor eficiência. Finalmente, a obtenção de um material que apresente ferromagnetismo acima da temperatura ambiente para aplicação em materiais para spintrônica.

1.4 Método da Reação de Combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, pode ser realizada de diversas formas, até mesmo aliada a outras rotas sintéticas. Segundo Merzhanov [34] uma reação de combustão clássica possui algumas características básicas, são elas, um oxidante em contato com um combustível (reduzidor) gerando, calor, luz, aumento de temperatura e cinzas. As cinzas no caso de uma combustão controlada seriam os produtos desejados. Essas características são resumidas no triângulo de fogo, a seguir na figura 1.4.

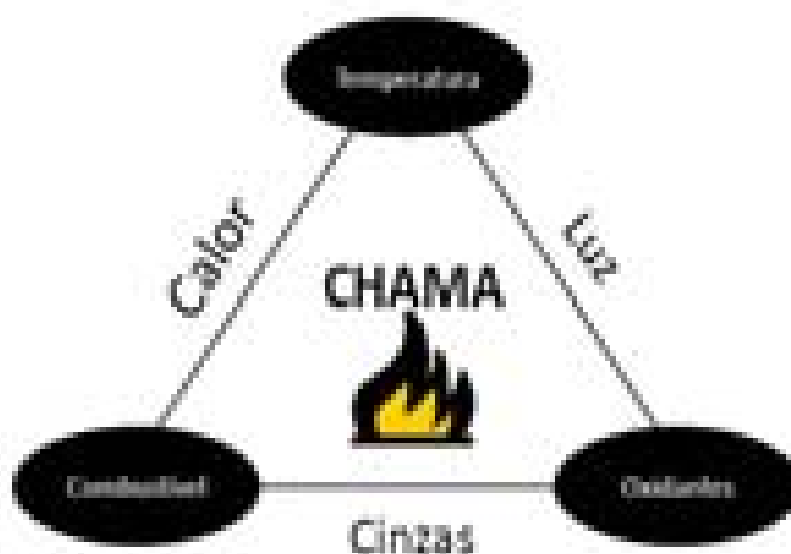


Figura 1.4 O triângulo de fogo que resume os princípios e as principais características da reação de combustão ou síntese auto propagante. [34]

Diversos materiais com variadas aplicações tecnológicas foram produzidos através da síntese por reação de combustão. Problemas como a dificuldade no controle da síntese foram, durante muito tempo, obstáculos na produção desses materiais, principalmente devido ao aspecto grosseiro do produto obtido. Entretanto, uma forma de combustão chamada síntese por combustão de soluções ou *solution combustion synthesis* (SCS), revolucionou o controle dessas propriedades, além do avanço no estudo termodinâmico envolvido nesse tipo de reação. Em suma, o combustível absorve energia sofrendo uma ignição que gera calor para a decomposição do oxidante na forma do óxido (ou de outro material) desejado [35].

A síntese por combustão de soluções foi inesperadamente realizada pela reação entre nitrato de alumínio e a uréia. Quando levadas ao forno, com a temperatura aumentando rapidamente até 500 °C observaram a formação de uma espuma que se expandia e produzia uma chama incandescente, obtendo como produto um pó branco identificado como $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [36].

A chave para o sucesso da síntese por combustão está na proporção exata entre a quantidade de oxidantes (precursores metálicos) e de

combustível. Jain e colaboradores [37] propuseram um método simples para o cálculo dessa proporção através do que eles denominaram como soma das valências, porém, está muito mais relacionado ao conceito de número de oxidação (nox) do que propriamente com a valência.

Segundo esse método, devemos executar uma razão simples da quantidade de oxidantes e de combustível (O/C), para isso temos a equação abaixo.

$$\Phi_e = \frac{\sum_i^n \alpha_i \delta_i}{(-1) \sum_i^n \beta_i \delta_i} = \frac{O}{C} \quad (1.1)$$

Nessa equação, Φ_e é a razão elementar entre oxidante (nitratos) e redutor (combustível), α representa os coeficientes dos elementos oxidantes e β os coeficientes dos elementos redutores nas fórmulas específicas. Ainda, δ representa os números de oxidação seguindo a química dos propelentes e explosivos [37]. Os termos O e C representam a composição total dos elementos oxidantes e o combustível (redutor), respectivamente, presentes na mistura.

Os valores de Φ_e possíveis são, $\Phi_e = 1$, $\Phi_e < 1$ ou $\Phi_e > 1$. Quando temos $\Phi_e < 1$ o termo do denominador na equação deverá estar em maior valor do que o do numerador, como o denominador representa o combustível (redutor), nesse caso temos reação rica em combustível, para $\Phi_e > 1$ teremos a situação oposta onde a reação é pobre em combustível. Então, devemos calcular a proporção pela reação tal que $\Phi_e = 1$. Para que o valor de Φ_e seja a unidade, obviamente, os termos do numerador e do denominador deverão ser iguais. Como os valores dos termos, no combustível e nos oxidantes, têm sempre sinais opostos, daí o (-1) no denominador na equação 1.1, a soma de valores iguais que apresentam sinais opostos deve ser zero. De forma que a equação 1.1 se reduz a:

$$\sum_i^n \alpha_i \delta_i + \sum_i^n \beta_i \delta_i = 0 \quad (1.2)$$

O que devemos salientar é a natureza empírica dessas equações, logo, algumas considerações devem ser feitas para que seus resultados sejam pertinentes. Por exemplo, considerando que os produtos mais comuns da combustão sejam CO_2 , H_2O e N_2 , os nox dos elementos são +4 (para o carbono), +1 (para o hidrogênio) e -2 (para o oxigênio), em contrapartida, o nitrogênio, é considerado um elemento neutro e tem convencionado nox zero. A tabela a seguir apresenta os elementos utilizados em nossa síntese e seus nox usuais segundo conceitos da química dos propelentes e explosivos.

Tabela 1.1 Elementos e as respectivas valências segundo a química dos propelentes e explosivos.

Elementos	Nox
Zn	+2
Fe	+3
C	+4
H	+1
O	-2
N	0

Como vimos anteriormente, se a chave da reação de combustão está na proporção entre os oxidantes e o combustível, o tipo de combustível também é de fundamental importância para o processo reacional. É de suma importância a análise do combustível que será utilizado ao se realizar uma síntese pelo método da reação de combustão. Principalmente em dois

âmbitos: a quantidade de gases por ele gerados durante a sua decomposição e a temperatura da chama durante a sua ignição.

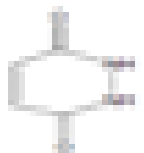
Esses fatores envolvem a termodinâmica de todo o processo, pois, se o combustível gera muitos gases, esses gases dissipam parte do calor e isso pode influenciar na pré-sinterização do produto reacional. Enquanto a temperatura de chama influencia na fase que pode ser obtida, tipo de cristalização e no crescimento das partículas a serem formadas [38]. Vários combustíveis, a maioria orgânicos, foram estudados e podem ser utilizados nesse tipo de síntese, tabela 1.2.

Dentre esses combustíveis a uréia e a glicina são os que podem ser obtidos com maior facilidade, sendo a uréia de menor custo. Os demais são caros ou devem ser sintetizados. Por se tratarem de substâncias orgânicas a maioria das reações não é simples nem mostram um bom rendimento. O que foi, em primeira análise, parte fundamental para a escolha da uréia como combustível.

Os combustíveis se diferem principalmente, como já dito anteriormente, pela quantidade de gases liberados durante a combustão e pela temperatura da chama de ignição. Esses fatores já foram alvos de exaustivos trabalhos experimentais, onde são mostrados que os diferentes combustíveis afetam importantes aspectos dos produtos finais das reações. Por exemplo, a porosidade, a área de superfície, a distribuição dos tamanhos e até no rendimento da reação [39].

A uréia foi utilizada por diversos autores, para obtenção de mulita [40,41], aluminatos [40,42], cromitas [43], perovsquitas [44], titanatos [45], ferritas [46,47] e ZnO [48].

Tabela 1.2 Exemplos de alguns combustíveis utilizados nas reações de combustão.

Combustível	Fórmula	Nox	Estrutura
Uréia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	+6	
Carboidrazida	$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$	+8	
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	+9	
Ácido Oxálico de Dihidrazida	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	+10	
Hidrazida Maléica	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	+16	
Tetraformol Triazina	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	+28	
Tetramino Hexametileno	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	+36	

Ainda é possível misturar vários combustíveis para observar os efeitos desse combustível misto nas propriedades do material produzido. A maioria dessas reações de combustão, citadas anteriormente, são rápidas e apresentam um fácil controle estequiométrico. No seu decorrer liberam uma grande quantidade de gases, formam uma pasta viscosa e daí se expande num aspecto espumoso que entra em ignição produzindo uma chama intensa, que em geral varia de 4 a 15 segundos, atingindo temperaturas entre 900 °C e, impressionantes, 3000°C, dependendo do combustível e do forno ou meio aquecedor. Restando ao final da reação um pó fino e homogêneo, ainda observamos que alguns dos trabalhos citados conseguem produzir materiais com dimensões nanométricas com o método da reação de combustão.

A rota geral da reação de combustão está representada no diagrama a seguir, figura 1.5.

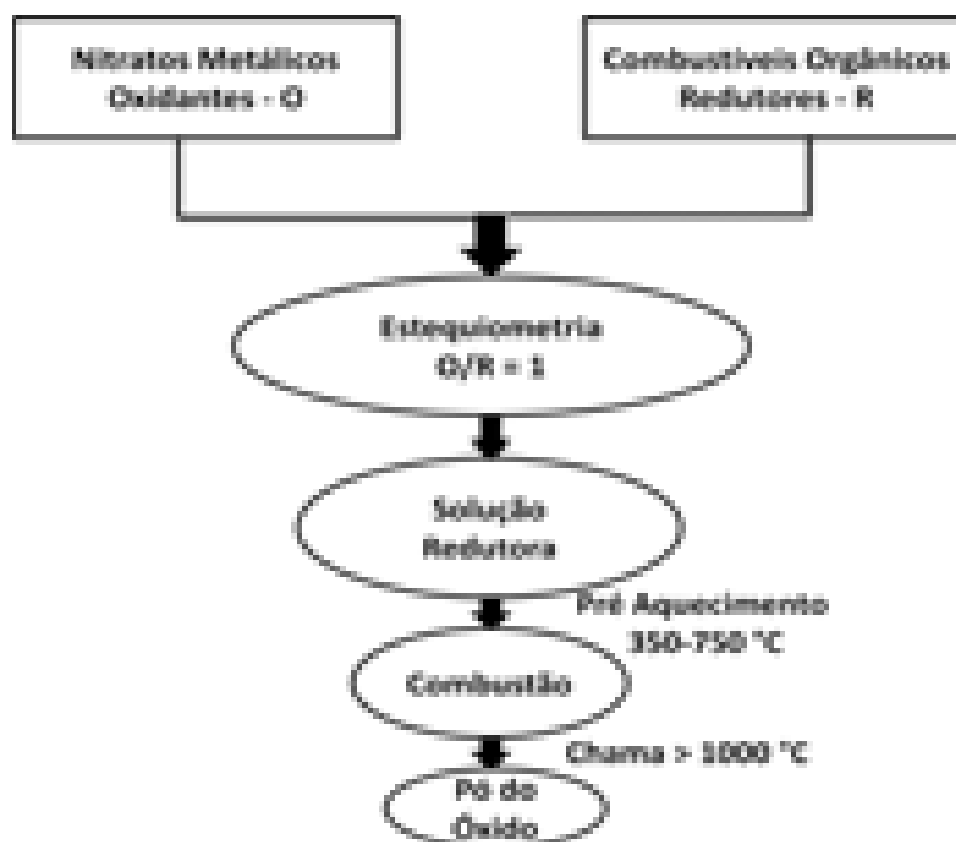


Figura 1.5 Diagrama esquemático da síntese por combustão em solução aquosa.

Fumo [37] afirma que os nitratos são os melhores precursores metálicos para serem utilizados na reação de combustão, pois, apresentam baixos pontos de fusão e alta solubilidade, favorecendo a alta homogeneidade do meio reacional. Segundo Manoharam e Patil [42] a reação de combustão que utiliza uréia como combustível possui alguns passos. Primeiramente, ocorre a fusão dos nitratos e da uréia, também são liberadas as águas de hidratação presente nos sais. Em seguida, a uréia se decompõe em biureto e amônia, e o biureto se decompõe em ácido cianúrico, concomitantemente, nesse ponto, os nitratos se decompõem em óxidos de nitrogênio. Essa última decomposição gera precursores poliméricos do ácido cianúrico e géis hidroxonitrosos (oriundos dos nitratos) ligados aos íons metálicos, então, ocorre a ignição dessa espuma polimérica formando uma chama de alta temperatura dando origem aos óxidos dos íons presentes. No diagrama a seguir, figura 1.6, temos um esquema dos passos da reação de combustão proposta acima.

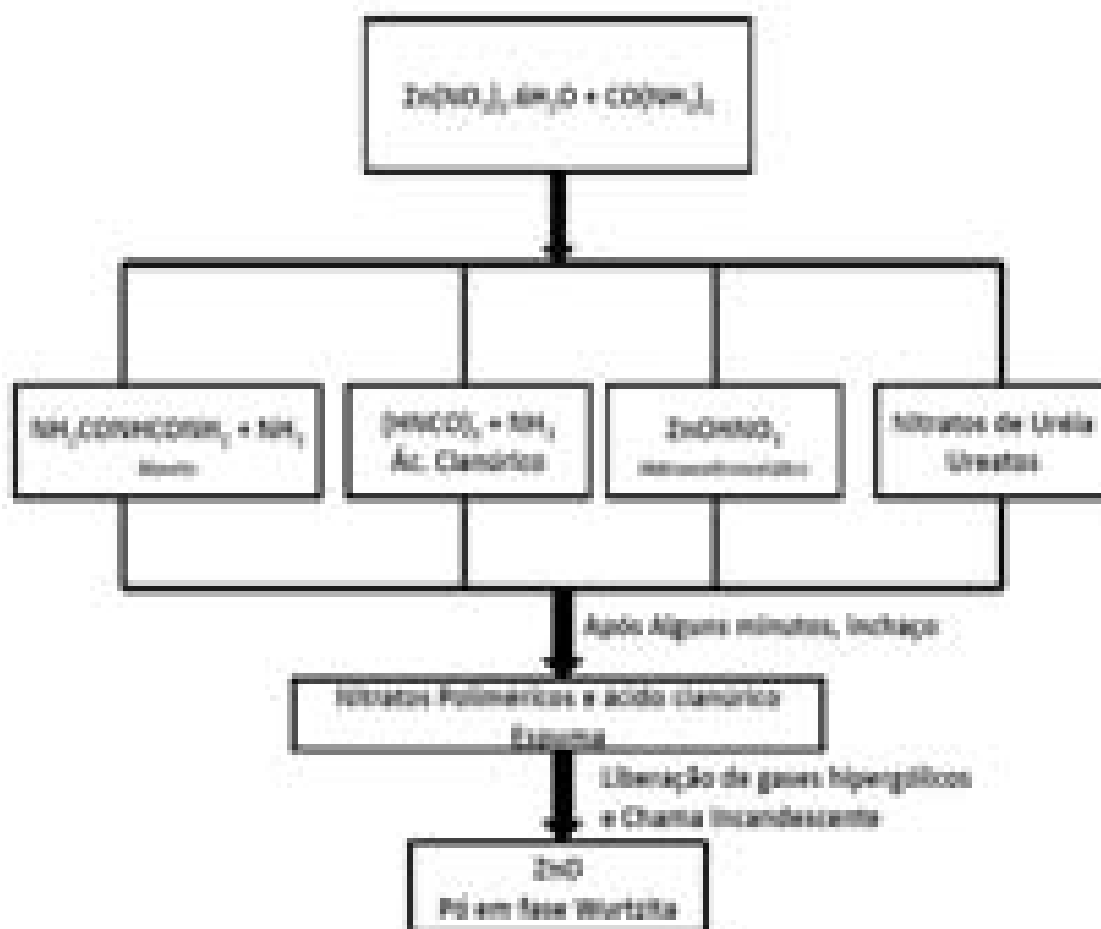


Figura 1.6 Fluxograma do mecanismo de síntese por combustão

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados para a síntese do $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ foram todos da marca Vetec (grade analítica), sempre mantidos em dessecador para evitar a hidratação. São eles, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Zinco Hexahidratado), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Ferro III nonahidratado) e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Uréia).

2.2 Cálculo da Quantidade de Combustível

Para cálculo dos nox dos precursores metálicos e da uréia foram utilizados os dados da tabela 2.1, conceito da química dos propelentes e explosivos. A soma dos nox dos elementos de cada um dos compostos está dada a seguir, excluindo a água que é composto neutro.

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = [\text{Zn} = +2, 2\text{N} = 0, 6\text{O} = (6 \times -2) -12] = -10$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = [\text{Fe} = +3, 3\text{N} = 0, 9\text{O} = (9 \times -2) -18] = -15$
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = [\text{C} = +4, \text{O} = -2, 2\text{N} = 0, 4\text{H} = (4 \times +1) +4] = +6$

Tabela 2.1 Valores das quantidades de matéria dos reagentes e do combustível para $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.

Fórmula ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$)	x (mol)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (mol)
ZnO	0,00	1,0000	0,0000	1,6667
$\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$	0,01	0,9900	0,0100	1,6750
$\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$	0,03	0,9700	0,0300	1,6917
$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$	0,05	0,9500	0,0500	1,7083
$\text{Zn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}$	0,07	0,9300	0,0700	1,7250
$\text{Zn}_{0,91}\text{Fe}_{0,09}\text{O}$	0,09	0,9100	0,0900	1,7417

Então, a soma das valências para o precursor de zinco vale -10, para precursor de ferro vale -15, estes são os oxidantes. A soma das valências dos elementos do combustível vale +6. Como a fórmula específica sugere a dopagem de ZnO por Fe, com $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, o zinco terá coeficiente $1 - x$ e o ferro terá coeficiente x , o n é o número de mol da uréia, e iremos calculá-lo em função da variação do x (ou seja, a quantidade de ferro). Fazendo uso da equação 1.2, temos:

$$[-10 \times (1 - x)] + (-15x) + 6n = 0,$$

portanto,

$$n = \frac{(5x + 10)}{6}$$

Para pesagem, os valores em mol foram convertidos para massa, em gramas, e divididos por 80, para uma quantidade plausível do experimento em nível de laboratório. Foi observado empiricamente que a quantidade de uréia estequiométrica calculada pela equação 1.2 não gera chama. Para contornar o problema da ausência de chama, certo excesso é testado empiricamente para obtenção dos melhores resultados, esse excesso foi de 300%, observe a tabela 2.2.

Isso ocorre porque o aumento da quantidade de combustível aumenta proporcionalmente a quantidade de gases liberados, e os gases dissipam bastante calor, por isso é necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre uma reação muito explosiva e uma reação auto-sustentável. Na parte do estudo termodinâmico tentaremos explicar com mais detalhes.

Tabela 2.2 Valores das massas dos reagentes e do combustível calculados para $0,00 \leq x \leq 0,10$.

Fórmula (Zn_{1-x}Fe_xO)	x (mol)	Zn(NO₃)₂ . 6H₂O (gramas)	Fe(NO₃)₃ . 9H₂O (gramas)	CO(NH₂)₂ (gramas)
ZnO	0,00	3,7185	0,0000	5,0050
Zn_{0,99}Fe_{0,01}O	0,01	3,6813	0,0505	5,0300
Zn_{0,97}Fe_{0,03}O	0,03	3,6069	0,1515	5,0801
Zn_{0,95}Fe_{0,05}O	0,05	3,5326	0,2525	5,1301
Zn_{0,93}Fe_{0,07}O	0,07	3,4582	0,3535	5,1802
Zn_{0,91}Fe_{0,09}O	0,09	3,3838	0,4545	5,2302

As massas dispostas na tabela 2.2 foram pesadas e misturadas, em balão volumétrico de 100 mL, então, para preparação da solução. Após vigorosa agitação a solução foi transferida para uma cápsula de porcelana pronta para submeter ao aquecimento.

2.3 Combustão – MT (Manta Térmica) X MF (Forno Mufla)

Até esse ponto todo procedimento segue a mesma rotina, ou seja, as soluções são produzidas e devem ser submetidas ao aquecimento. Agora, investigamos a influência de dois tipos de aquecimento diferentes, por manta térmica e por forno mufla, na reação. A manta térmica já havia sido utilizada com sucesso como um simples reator térmico, para a obtenção de ferritas por combustão [45,46] e o forno mufla foi utilizado com sucesso para a obtenção de ZnO para produção de varistores [48]. Iniciamos nossos experimentos com as reações ocorrendo em manta térmica e depois realizamos alguns ensaios em forno. Será, também, essa a cronologia respeitada agora na descrição de cada um dos dois grupos de experimentos, o primeiro, em manta, e o segundo, em forno.

2.3.1 Combustão em Manta Térmica

A cápsula de porcelana com a solução aquosa redutora foi colocada em manta aquecedora pré-aquecida em temperatura de aproximadamente 400 °C. A partir daí podemos observar a evolução da rota de síntese em algumas etapas importantes. A ebulição da água ocorre nos primeiros 20 minutos e concomitantemente, além da ebulição, também ocorre liberação de gases, provavelmente por decomposição de nitratos e da uréia. Ao final dos primeiros 30 minutos praticamente toda a água se evaporou restando um gel viscoso, do gel continua a evoluir gases, sendo marcante em torno de 40 minutos a liberação de uma quantidade grande de amônia (NH_3). Após a liberação da amônia o processo diminui a evolução dos gases e se estabiliza formando um gel pastoso.

Após a formação do gel, se a temperatura for elevada a aproximadamente 700 °C ocorrerá a reação de combustão ou síntese auto propagante. Porém, se o gel for retirado da manta aquecedora e sua temperatura cair drasticamente à temperatura ambiente, formar-se-á uma resina sólida. Essa resina foi pulverizada em almofariz de ágata sendo obtido um pó fino que denominamos “verde”.

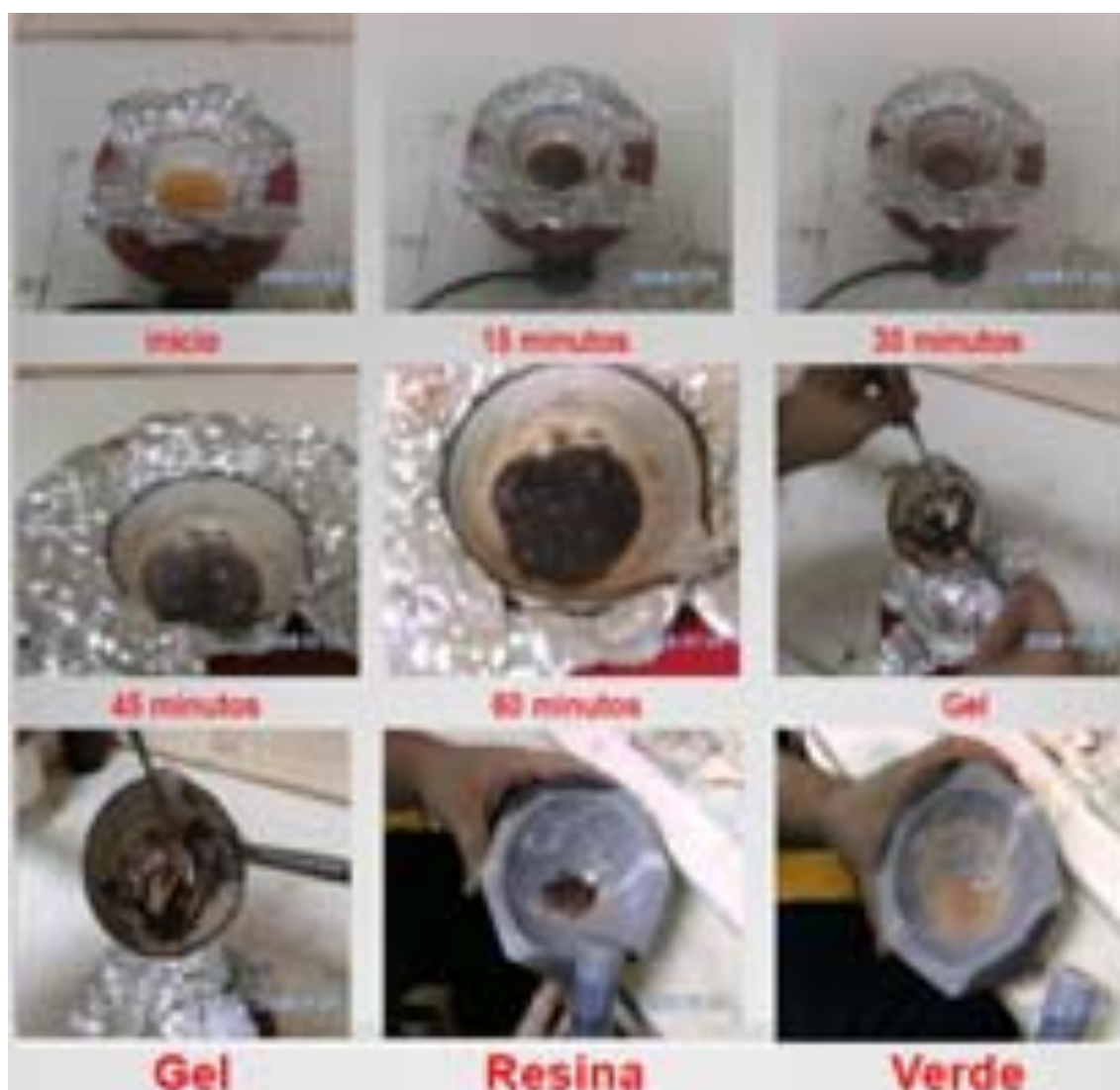


Figura 2.1 Evolução da primeira etapa da síntese em manta térmica.



Figura 2.2 Material verde submetido ao tratamento térmico em 550 °C por 10 minutos.

O material verde foi submetido a tratamentos térmicos variados por um curto período de tempo, com o material sendo inserido no forno ao final da rampa de aquecimento e retirado após o término do tempo do patamar de tratamento (*quench*). As temperaturas para tratamento térmico foram: 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C, sendo todos por cinco minutos para a tentativa de obtenção da fase cristalina wurtzita do ZnO. Visivelmente após alguns tratamentos, acima de 450°C, o pó fino se transforma em flocos frágeis, que podem ser pulverizados em almofariz de ágata para formação de pó fino e cristalino fig. 2.2.

Antecipadamente podemos mencionar que a amostra verde possui estrutura típica de material amorfo e após o tratamento térmico (mostrado acima) é obtida a estrutura cristalina. Nos capítulos seguintes trataremos estes resultados com mais detalhes.

2.3.2 Combustão em Forno Mufla

De forma análoga, para preparo da solução, os reagentes de grade analítica foram pesados e dissolvidos em água deionizada para formar solução com concentração de aproximadamente $2,5 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ de uréia. Essa solução foi homogeneizada por alguns minutos até a total dissolução dos reagentes. A cápsula com a solução aquosa foi levada diretamente ao forno mufla pré-aquecida em temperatura de $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesse caso a reação evolui aparentemente da mesma forma, porém, como a energia térmica é maior, o processo dura em média metade do tempo em comparação com as soluções aquecidas em manta térmica. E a característica mais visível é que tal energia térmica existente no forno mufla possibilita diferentemente da manta térmica, uma síntese direta por combustão pela combustão da uréia.

As etapas são semelhantes às mostradas anteriormente, em manta térmica, diferindo pela chama formada, figura 2.3.



Figura 2.3. Etapas da combustão em forno mufla, onde temos em sentido horário, aquecimento da solução, início da formação da espuma, espuma polimérica pré-chama, instante da ignição, chama (duração ~ 10s) e pó formado.

Assim podemos diferenciar as duas formas de síntese na presença, ou não, de chama. As amostras sintetizadas em manta térmica foram denominadas amostras MT e as amostras sintetizadas em forno mufla foram denominadas MF. As estequiometrias escolhidas foram $x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07$ e $0,09$ na fórmula do composto $Zn_{1-x}Fe_xO$. Amostras acima de $x = 0,09$ foram sintetizadas em manta térmica, porém, parece ser nesse ponto o limite de solubilidade do dopante, pois é observada a formação de fases segregadas nos difratogramas. Os tratamentos térmicos das amostras produzidas em manta foram variados e serão apresentados a seguir apenas para a amostra 0,05 que foi semelhante para as amostras com x até 0,09. O

melhor tratamento (atingindo a fase cristalina) para as amostras foi de 550 °C exceto a amostra pura que foi de 750 °C.

Abaixo apresentamos a tabela 2.3 com os valores de x (quantidade de ferro) e os nomes/códigos atribuídos a cada amostra dependendo do tipo de aquecimento.

Tabela 2.3. Códigos utilizados para as amostras sintetizadas em manta e em mufla.

x (mol)	Manta térmica	Forno Mufla
0,00	ZnOMT	ZnOMF
0,01	ZF1MT	ZF1MF
0,03	ZF3MT	ZF3MF
0,05	ZF5MT	ZF5MF
0,07	ZF7MT	ZF7MF
0,09	ZF9MT	ZF9MF

Os pós foram submetidos à análise por espectroscopia de absorção atômica para caracterização química e verificação da estequiometria, difração de raios X para análise da estrutura cristalina, os diâmetros médios dos cristalitos e os parâmetros de rede, espectroscopia na região do infravermelho para identificar as vibrações típicas, adsorção e dessorção de nitrogênio para análise da mudança de porosidade e superfície e ainda diâmetros por modelo de BET, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise termogravimétrica e análise térmica diferencial e medidas das propriedades magnéticas por magnetometria de amostra vibrante. Em

seguida, para entendermos melhor a reação de combustão faremos um estudo termodinâmico do mesmo.

2.4 Métodos de Caracterização

2.4.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

As medidas de espectroscopia de absorção atômica foram realizadas na Agência Goiana de Meio Ambiente (AGAMA), em um espectrômetro comercial Perkin-Elmer 5000 system. As amostras foram abertas em água régia e diluídas em água.

2.4.2 Difração de Raios X (XRD)

A análise da estrutura cristalina foi realizada na central analítica do IQ-UFG, por difração de raios X, método do pó, em um difratômetro Shimadzu modelo 6000 com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) produzida por um tubo com corrente aplicada de 30 mA e tensão de 40 KV. A varredura foi realizada em modo fixed-time, intervalos de ângulos de Bragg, entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ e $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de medida de 3 segundos.

2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na central analítica do IQ-UFG, com espectrofotômetro FT-IR Bomem – MB – series com as amostras diluídas a 1% em pastilhas de KBr, com varredura de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (número de onda).

2.4.4 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas e térmicas diferencial foram realizadas na central analítica do IQ-UFG, em um equipamento DTG 60H - Shimadzu (simultaneous DTA-TG Apparatus). A análise foi realizada para os precursores e com amostra proveniente da manta térmica, a composição

verde foi submetida ao TG/DTA em atmosfera de ar, com aquecimento até 1000 °C a uma taxa de 5 °C/minuto.

2.4.5. Adsorção e Dessorção de N₂ (ASAP)

As análises foram realizadas na central analítica do IQ-UFG, em um equipamento Asap 2010 (micromeritics). Para análise da área de superfície e cálculo do diâmetro de BET.

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Imagens por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas num microscópio Philips 120 kV.

2.4.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As medidas magnéticas foram realizadas no instituto de física da UFG, em equipamento ADE magnetics (model EV9). As medidas das curvas de histerese magnéticas foram realizadas em temperatura ambiente variando campo magnético de -2000 Oe a 2000 Oe. O porta amostra utilizado nas medidas foi construído com material polimérico de acrílico, para evitar interferências magnéticas, e a vareta que sustenta o porta amostra foi construída com quartzo.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Termodinâmica da Reação de Combustão

Uma análise termodinâmica, mesmo que simplificada, do processo de combustão é muito valiosa. A reação é baseada em trocas de energia de um sistema aberto (pressão constante) pela produção de chama em consequência da formação de gases hipergólicos², como visto no fluxograma do processo. Podemos, então, pela formulação de equações químicas simplificadas do processo, calcular alguns parâmetros interessantes, como a variação de entalpia e também a temperatura da chama.

Como vimos anteriormente a quantidade de uréia, calculada pela química dos propelentes e explosivos para síntese do ZnO ($x = 0$), é de $n = 1,67$ mol de uréia por mol de nitrato de zinco, porém, experimentalmente foi verificado que a quantidade de combustível torna a reação bastante explosiva e não auto-propagante. Essa explosão ocorre muito rapidamente e pode não garantir um tempo hábil para que a cinética da reação se processe, o que afetaria na formação de produtos com considerável quantidade de subprodutos orgânicos, ou até, a eficiência do processo de cristalização do material.

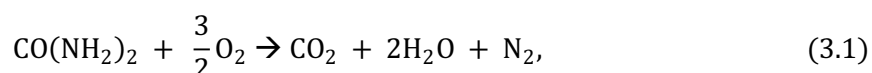
Quantidades de uréia em excesso foram testadas na tentativa de se obter uma reação auto-propagante. As quantidades estabelecidas para o ZnO foram de 3,32 mol, 4,98 mol e 6,64 mol de uréia para cada mol de nitrato de zinco (que são 100%, 200% e 300% em excesso, respectivamente). A

² Materiais hipergólicos são aqueles que se inflamam ou entram em ignição espontaneamente.

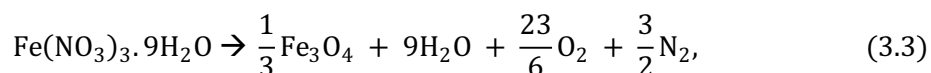
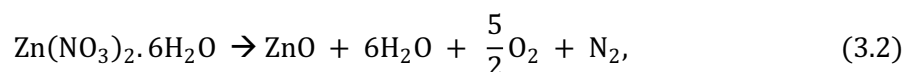
última opção mostrou resultados mais satisfatórios tanto para a reação em manta térmica que se processa por tratamento térmico, quanto para a reação direta em mufla.

Estudos realizados sobre a reação de combustão [41,43] utilizando como combustível a uréia e como precursores metálicos os nitratos hidratados descrevem as reações de combustão da uréia e as possíveis decomposições desses nitratos precursores. Os nitratos podem gerar produtos gasosos diferentes, N_2 e O_2 em temperaturas abaixo de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e NO e N_2O_5 em temperaturas acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como as reações foram realizadas em temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ assumimos que as decomposições dos nitratos ocorrem com a liberação de N_2 e O_2 e H_2O de hidratação do precursor. A uréia entra em combustão na presença de O_2 , liberando, CO_2 , H_2O e N_2 .

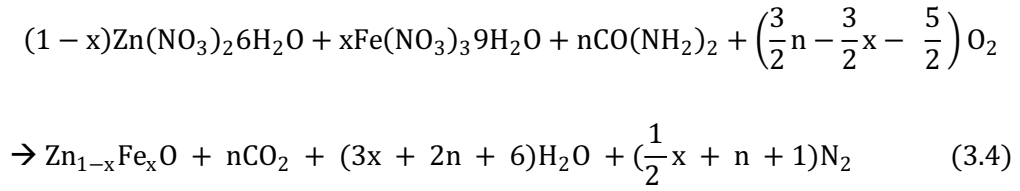
As reações mencionadas no parágrafo anterior podem ser escritas através dos resultados dos termogramas (observe a seção 3.4). Em seguida a combustão da uréia,



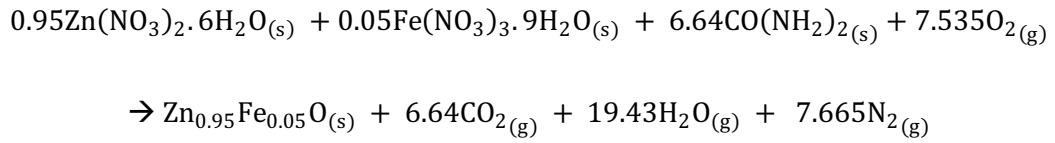
e as decomposições dos nitratos hidratados,



uma reação entre os nitratos e a uréia, na presença de O_2 , pode ser descrita por:



Por exemplo, para $x = 0.05$ e $n = 6.64$ (300% em excesso) temos:



Por meio da reação global e de dados termodinâmicos como as entalpias padrão de formação de cada participante, podemos calcular a entalpia da reação em relação à quantidade de dopante e combustível, porém, como o valor de x é muito pequeno vamos simplificar, supondo apenas a síntese do ZnO ($x = 0$). Portanto a variação da entalpia padrão de formação é dada por: [21]

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_{f \text{ produtos}}^\circ - \sum \Delta H_{f \text{ reagentes}}^\circ \quad (3.5)$$

A partir da entalpia padrão da reação podemos calcular a temperatura da chama adiabática [21,49] pela equação:

$$Q = -\Delta H_f^\circ = \int_{298}^{T_{ad}} (n \cdot c_p)_{\text{produtos}} dT \quad (3.6)$$

Onde Q é o calor absorvido pelos produtos sob condição adiabática, C_p é a capacidade calorífica molar a pressão constante, n é o numero de mol do participante na reação e T_{ad} é a temperatura da chama. Os dados termodinâmicos como os valores dos ΔH_f° e C_p estão apresentados na tabela 2.6.

Tabela 3.1. Dados termodinâmicos a pressão constante [49,50,51].

Componentes	ΔH_f° (kcal/mol)	C_p (cal/mol K)
Zn(NO₃)₂.6H₂O	-550.92	72.2
CO(NH₂)₂	-79.71	22.26
ZnO	-83.24	9.62
H₂O	-57.80	7.20 + 0.00360T
CO₂	-94.05	10.40 + 0.00274T
N₂	0	6.50 + 0.00100T
O₂	0	5.92 + 0.00367T

A temperatura teórica da chama (T_{ad}) foi calculada segundo uma combinação das equações (2.7), (2.8) e (2.9), utilizando os dados da tabela 2.6, para a síntese do ZnO ($x = 0$) com quantidades de uréia, $n = 1.67$ mol, 3.32 mol, 4.98 mol e 6.64 mol, abaixo apresentamos a resolução para $n = 1.67$ mol de uréia.

Assim, para $n = 1.67$

$$\Delta H_f^\circ = -96,119 \text{ Kcal} \times \text{mol}^{-1} \text{ de ZnO}$$

Então, fazemos uso da equação 3.6:

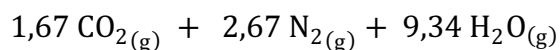
$$Q = -\Delta H_f^\circ = \int_{298}^{T_{ad}} (n \cdot c_p)_{\text{produtos}} dT$$

$$= \int_{298}^{T_{ad}} n_{\text{CO}_2} C_{p\text{CO}_2} dT + \int_{298}^{T_{ad}} n_{\text{N}_2} C_{p\text{N}_2} dT + \int_{298}^{T_{ad}} n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p\text{H}_2\text{O}} dT$$

Substituindo na equação C_p (tabela 2.6), vem:

$$-\Delta H_f^\circ = n_{\text{CO}_2} \int_{298}^{T_{ad}} C_{p\text{CO}_2} dT + n_{\text{N}_2} \int_{298}^{T_{ad}} C_{p\text{N}_2} dT + n_{\text{H}_2\text{O}} \int_{298}^{T_{ad}} C_{p\text{H}_2\text{O}} dT$$

para $x = 0$ e $n = 1,67$ mol, temos os produtos gasosos



Então a integral é dada por:

$$-\Delta H_f^\circ =$$

$$1,67 \int_{298}^{T_{ad}} (10,4 + 0,00274 T) dT \quad (\text{CO}_2)$$

$$+ 2,67 \int_{298}^{T_{ad}} (6,5 + 0,001 T) dT \quad (\text{N}_2)$$

$$+ 9,34 \int_{298}^{T_{ad}} (7,2 + 0,0036 T) dT \quad (\text{H}_2\text{O})$$

Resolvendo a integral, vem

$$- \Delta H_f^\circ =$$

$$10,4 T_{ad} - (10,4 \times 298) + \left(\frac{0,00274 T_{ad}^2}{2} \right) - \left(\frac{0,00274 \times 298^2}{2} \right)$$

$$+ 6,5 T_{ad} - (6,5 \times 298) + \left(\frac{0,001 T_{ad}^2}{2} \right) - \left(\frac{0,001 \times 298^2}{2} \right)$$

$$+ 7,2 T_{ad} - (7,2 \times 298) + \left(\frac{0,0036 T_{ad}^2}{2} \right) - \left(\frac{0,0036 \times 298^2}{2} \right)$$

Agrupando os termos semelhantes, temos uma equação de 2º grau:

$$0,0053 T_{ad}^2 + 101,973 T_{ad} - 128321,06 = 0$$

Finalmente, encontramos o valor de T_{ad} :

$$T_{ad} = 770 \text{ } ^\circ\text{C}$$

As temperaturas de chama, tabela 2.7, foram calculadas de forma análoga para as demais quantidades de uréia, com valores de 770 °C (1,67 mol de uréia), 1360 °C (3,32 mol de uréia), 1790 °C (4,98 mol de uréia) e 1980 °C (6,64 mol de uréia). O valor teórico é, em geral, maior que o valor experimental, pois a liberação de gases dissipa parte da energia do processo, então, o excesso de uréia tende a fornecer mais combustível, e

em contrapartida, também libera muito mais gases. Essa liberação de gases aliada à quantidade de combustível gerou o meio reacional para a combustão auto-propagante, evitando a síntese explosiva ($n = 3.32$ mol de uréia e 4.98 mol de uréia) e no caso de $n = 1.67$ não ocorreu chama.

Tabela 3.2 Valores das temperaturas das chamas calculadas em relação a quantidade de uréia.

n (n° de mol de uréia)	Temperatura da Chama (°C)
1,67	770 °C
3,32	1360 °C
4,98	1790 °C
6,64	1980 °C

O trabalho de Hwang e Wu [49] apresenta uma relação entre a quantidade de combustível e a temperatura de chama calculada. Nesse estudo os autores mostram que após certa quantidade do combustível os gases liberados influenciam fortemente na temperatura da chama. A figura 3.1 mostra as diferenças entre as temperaturas calculadas e medidas por pirômetro laser.

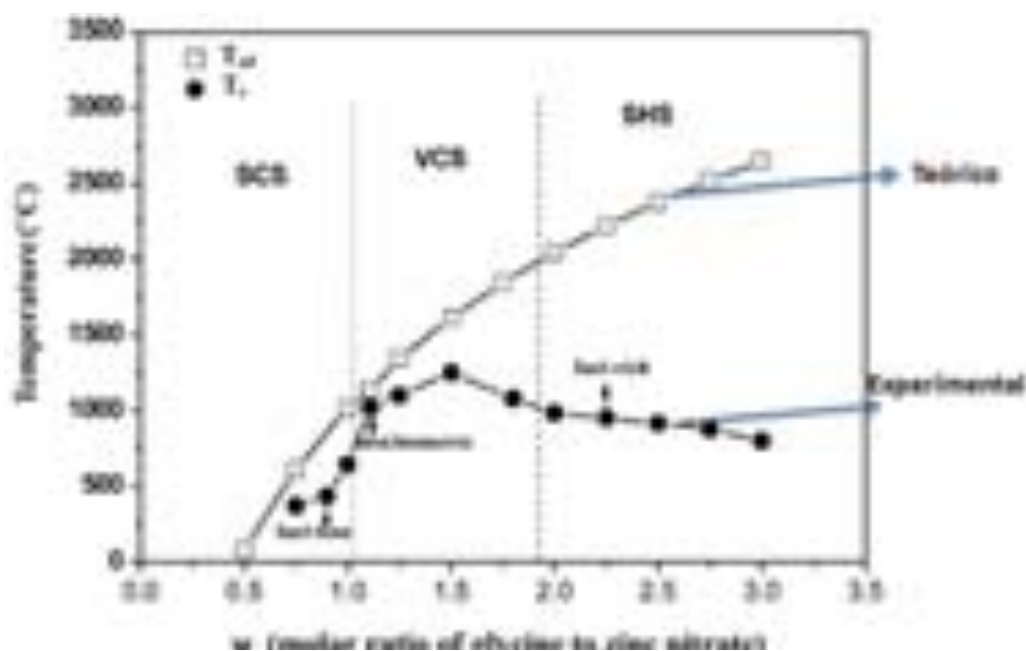


Figura 3.1. Temperaturas da chama, calculada e medida por pirômetro laser. [49]

Podemos relacionar o que foi observado nesse trabalho com os nossos experimentos. Pois, na medida em que a reação se processa com excessos de combustível, observamos algumas semelhanças. O excesso melhora o processo de obtenção das amostras, pois torna a reação menos explosiva oferecendo condições para que o processo cinético se complete.

As reações em mufla devem ocorrer conforme foi descrito acima, com uma transformação direta dos precursores em polímeros metálicos que, por sua vez, liberam gases hipergólicos, que sofrem ignição gerando temperaturas elevadas, esse calor gerado possibilita a cristalização direta do ZnO, a autopropagação da reação evita a presença de subprodutos orgânicos.

As reações em manta térmica devem ocorrer em duas etapas diferentes, pois, necessitam de tratamentos térmicos posteriores. Provavelmente após a formação dos polímeros metálicos, formados por ácido cianúrico e géis hidroxonitrosos, a reação não deve promover o calor necessário para a formação dos gases hipergólicos na temperatura geradora

da ignição. Entretanto, com tratamento térmico posterior podemos obter o material cristalizado com ausência de subprodutos.

3.2 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

Todos os valores quantificados por AAS (tabela 3.1) foram próximos dos calculados e evidenciam o fácil controle estequiométrico que é inerente ao método da reação de combustão.

Tabela 3.3 Valores quantificados por absorção atômica para amostra MF e MT.

(manta térmica - MT)		(forno mufla - MF)	
Calculado	Determinado	Calculado	Determinado
ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
$\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,989}\text{Fe}_{0,011}$	$\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,991}\text{Fe}_{0,009}$
$\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,968}\text{Fe}_{0,032}$	$\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,974}\text{Fe}_{0,026}$
$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,959}\text{Fe}_{0,041}$	$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,956}\text{Fe}_{0,044}$
$\text{Zn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,944}\text{Fe}_{0,066}$	$\text{Zn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,932}\text{Fe}_{0,068}$
$\text{Zn}_{0,91}\text{Fe}_{0,09}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,922}\text{Fe}_{0,078}$	$\text{Zn}_{0,91}\text{Fe}_{0,09}\text{O}$	$\text{Zn}_{0,917}\text{Fe}_{0,083}$

Mesmo as amostras com maiores discrepâncias (amostras com 5% e 9% em mol de ferro produzidas por ambos os métodos) em relação aos valores calculados estão dentro de um erro experimental aceitável (aproximadamente 5%).

3.3 Difração de Raios X (XRD)

3.3.1 Difração de raios X para amostras MT (manta térmica)

As amostras MT (manta térmica), como foram ilustradas anteriormente, são produzidas em mais de uma etapa. Primeiro obtemos um pó (denominado verde) e em seguida o submetemos a tratamentos térmicos variados, em temperaturas de 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

A amostra ZnOMT (fig. 3.2), inicia a sua cristalização com o tratamento em 650 °C por 5 minutos, porém, o difratograma apresenta outras fases não correspondentes à estrutura wurtzita. A fase wurtzita com ausência de fases secundárias só foi atingida a partir do tratamento com 750 °C por 5 minutos. As amostras dopadas com ferro têm diminuídas as suas temperaturas de cristalização que se iniciam com 550 °C.

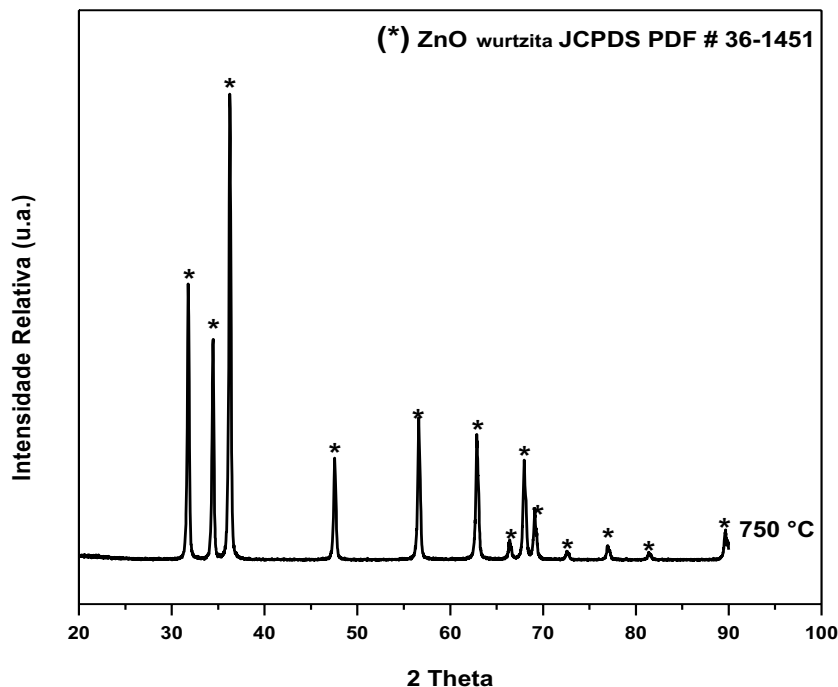


Figura 3.2 Difratograma da amostra ZnOMT tratada em 750 °C por 5 minutos.

Na figura 3.3 o difratograma da amostra ZF5MT verde mostra alguns picos revelando alguma ordem cristalina que pode estar relacionada com a formação do encadeamento entre carbonos e resíduos de uréia formando ureatos. O difratograma da amostra ZF5MT tratada a 450 °C por 5 minutos, também na figura 3.3, mostra um padrão de difração típico de materiais amorfos. Provavelmente esse tratamento térmico possibilita a decomposição das cadeias como as de ureatos citados anteriormente. Devido a temperatura não fornecer energia suficiente para a cristalização do material, este permanece amorfo.

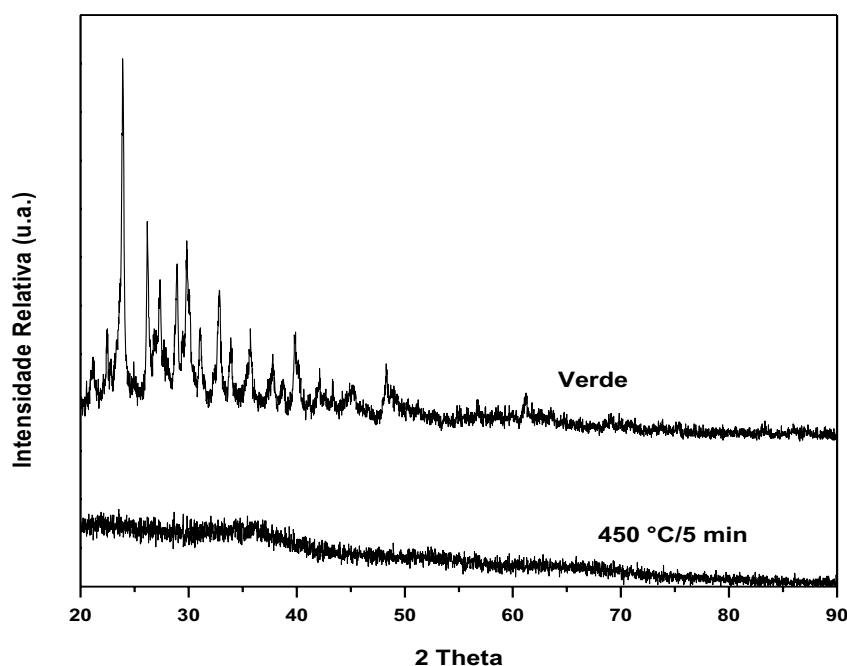


Figura 3.3 Difratograma da amostra ZF5MT verde e 450 °C/5 minutos.

O tratamento a 550 °C por 5 minutos inicia o processo de cristalização das amostras dopadas como podemos observar na figura 3.4.

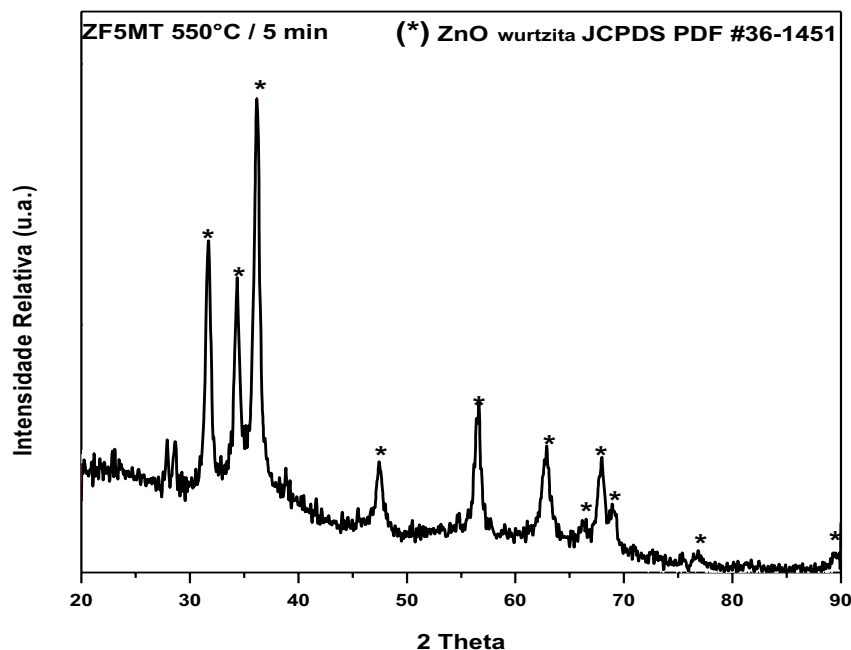


Figura 3.4 Difratoograma da amostra ZF5MT tratada a 550 °C por 5 minutos. Evidência do início da cristalização.

Nesse difratograma fica claro o início do processo de cristalização do material correspondente à fase wurtzita. Como a cristalização não se completou, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em 650 °C e 750 °C, os picos que surgem em 28° e 29° não foram identificados.

Um problema surge quando se efetuam os tratamentos térmicos nessas temperaturas (650 °C e 750 °C por 5 minutos). Algumas amostras, com dopagem superior a 5% em mol de ferro, apresentam uma forte segregação de fase devido à oxidação, referente à formação de ferrita (ZnFe_2O_4) como pode ser observado nos difratogramas da figura 3.5.

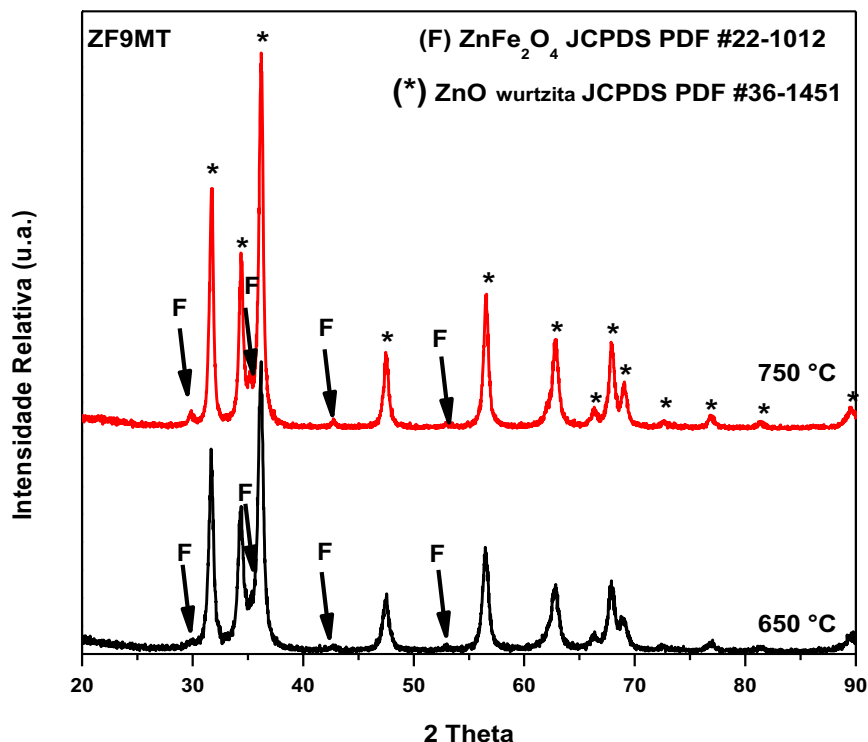


Figura 3.5 Difratogramas da amostra ZF9MT tratada a 650 °C e 750 °C mostrando que ocorre a segregação de fases nos ângulos de Bragg correspondentes a ZnFe_2O_4 .

Foram realizados tratamentos térmicos em 550 °C por tempos superiores a 5 minutos, observando a evolução do perfil de cristalização e a variação do tamanho das partículas. Foi possível contornar os problemas de segregação de fases e cristalização, sem afetar de forma considerável os tamanhos médios dos cristalitos, o tempo de tratamento térmico para todas as amostras foi de 10 minutos. Os difratogramas das amostras ($0.00 \leq x \leq 0.09$) tratadas a 550 °C por 10 minutos (exceto o ZnOMT que foi tratado a 750 °C) estão apresentados na figura 3.6.

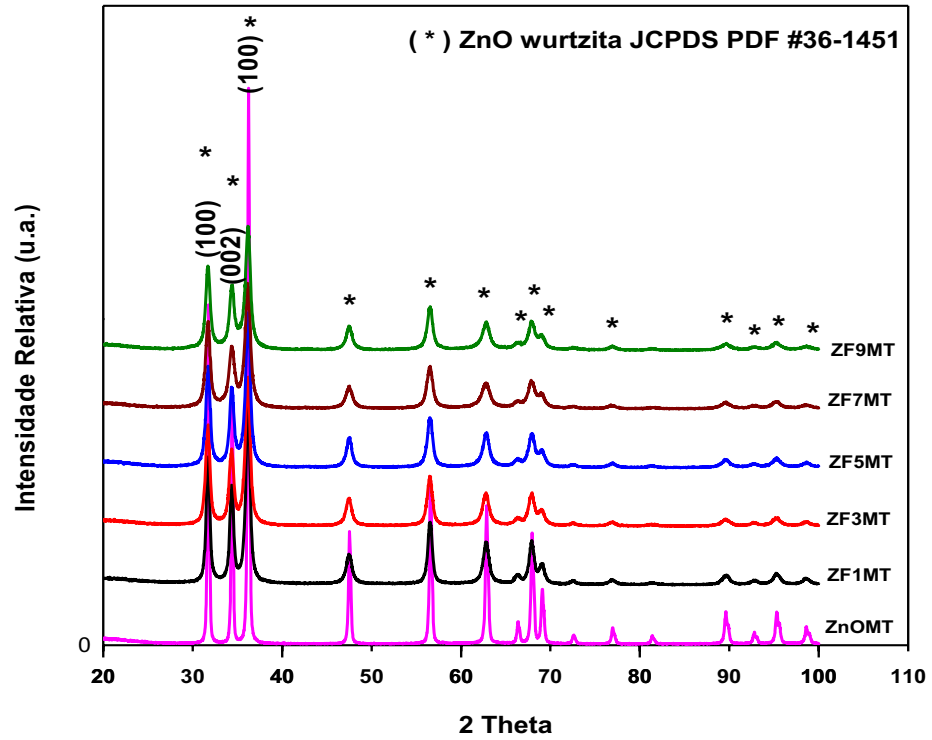


Figura 3.6 Difratogramas das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, $0.00 \leq x \leq 0.09$, tratadas a 550°C por 10 minutos e $x = 0$ tratada a 750°C por 5 minutos.

Todas as amostras obtidas por esse último tratamento (750°C para ZnO e 550°C para as demais) apresentaram a fase wurtzita (JCPDS PDF #36-1451) que tem célula unitária no sistema hexagonal compacto. Os parâmetros de rede foram obtidos através de programas de refinamento por regressão linear (powder X e unitt cell). Os diâmetros médios dos cristalitos para as amostras foram calculados pela equação de Scherrer [52].

$$P_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.7)$$

Nessa equação P_{hkl} é o diâmetro médio das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ é o ângulo da posição do pico mais intenso do difratograma e β é o valor da largura máxima do pico à meia altura, sendo esse valor corrigido para minimizar alguns erros, através da

correção de Warren, $\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2}$, onde $\beta_{amostra}$ é a largura máxima à meia altura do pico de difração (mais intenso) da amostra e $\beta_{padrão}$ é a largura máxima à meia altura do pico de difração (mais intenso) de um padrão, em nosso caso SiO_2 [52]. Esses resultados estão dispostos na tabela 3.4.

Tabela 3.4 Parâmetros de rede e diâmetro médio dos cristalitos.

Amostra	Parâmetros de rede	$\frac{c}{a}$	Diâmetro médio dos cristalitos
	(Å)		(nm)
ZnOMT	a = 3,2501 c = 5,2071	1,602	45
ZF1MT	a = 3,2532 c = 5,2078	1,601	15
ZF3MT	a = 3,2534 c = 5,2082	1,601	13
ZF5MT	a = 3,2511 c = 5,2084	1,602	13
ZF7MT	a = 3,2549 c = 5,2149	1,602	12
ZF9MT	a = 3,2533 c = 5,2127	1,602	12

A razão entre os parâmetros de rede para uma célula hexagonal ideal está próxima de 1,602, então, observamos que os valores dessa razão obtidos estão em concordância com os valores teóricos. O volume da célula unitária, calculado pelos parâmetros de rede ($a^2 \times c$) e o diâmetro médio dos cristalitos para as amostras MT estão dispostos no gráfico da figura 3.7.

As amostras dopadas apresentam ligeira tendência à diminuição do diâmetro dos cristalitos com o aumento do teor de ferro. E a célula unitária tem um volume praticamente constante com a adição de ferro, o que já era esperado pela análise dos parâmetros de rede. A diminuição dos diâmetros pode ser atribuída ao fato de as temperaturas de tratamento térmico serem diferentes (750 °C para ZnO e 550 °C para ZnFeO). Podemos observar que as amostras dopadas apresentam os diâmetros praticamente constantes, isso pode ser uma evidência de que o ferro deve estar substituindo o zinco na rede cristalina.

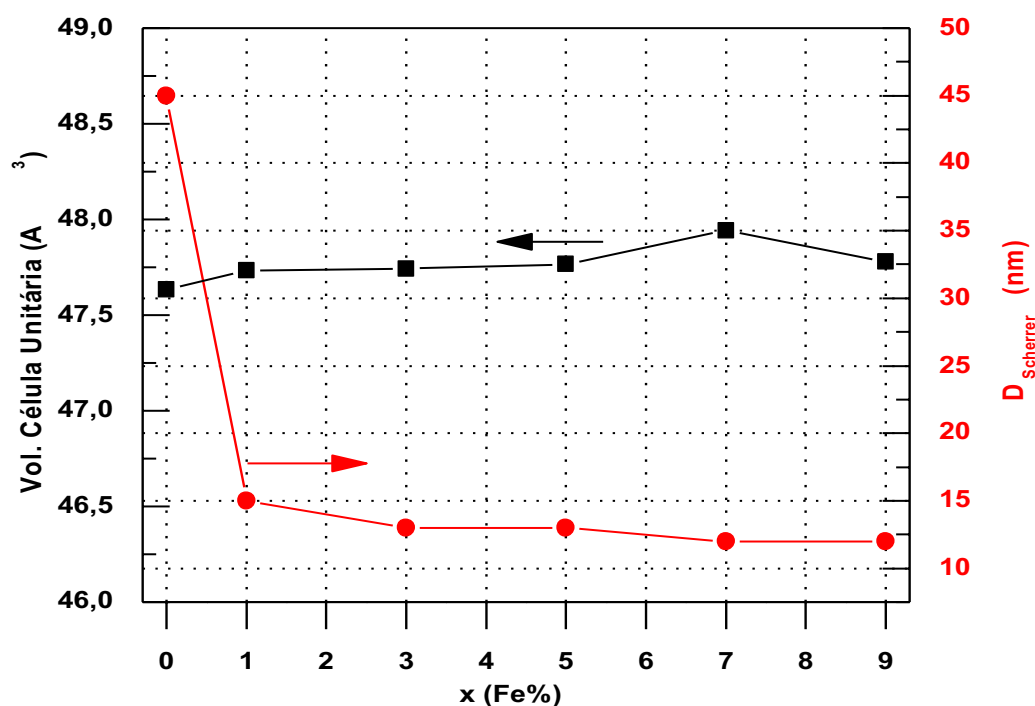


Figura 3.7 Volume da célula unitária e diâmetro dos cristalinos das amostras MT.

3.3.2 Difração de raios X para amostras MF (forno mufla)

As amostras MF obtidas por combustão direta não apresentam etapas de calcinação posteriores. As amostras foram submetidas à difração de raios X. A figura 3.8 apresenta os difratogramas das amostras MF.

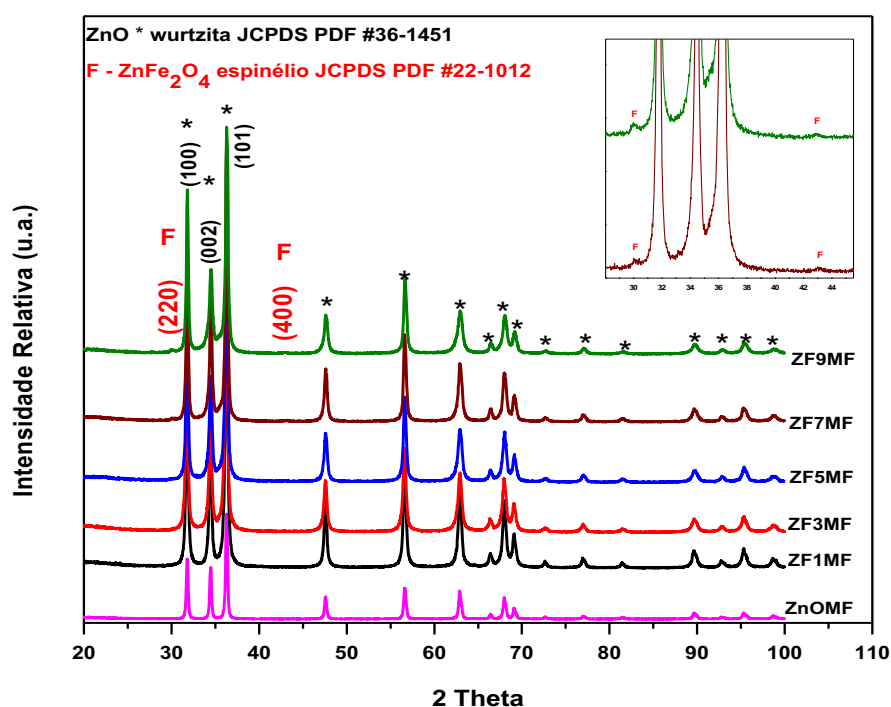


Figura 3.8 Difratogramas das amostras sintetizadas em forno mufla.

No limite de 7% e 9% em mol de ferro nota-se uma pequena segregação, provavelmente, na forma de ZnFe₂O₄, os índices de Miller desses picos estão em vermelho. Os diâmetros médios dos cristalitos e os parâmetros de rede foram calculados e estão dispostos na tabela 3.5.

Tabela 3.5 Parâmetros de rede e diâmetros dos cristalitos para amostras MF.

Amostra	Parâmetros de rede	$\frac{c}{a}$	Diâmetro médio dos cristalitos
	(Å)		(nm)
ZnOMF	a = 3,2495 c = 5,2036	1,601	42
ZF1MF	a = 3,2470 c = 5,2036	1,603	30
ZF3MF	a = 3,2503 c = 5,2027	1,601	27
ZF5MF	a = 3,2493 c = 5,2030	1,601	31
ZF7MF	a = 3,2500 c = 5,2021	1,601	36
ZF9MF	a = 3,2486 c = 5,2006	1,601	36

Os parâmetros de rede estão em concordância com os parâmetros teóricos, pois, a razão c/a é próxima de 1,602. Como podemos observar a adição de Ferro ao ZnO afeta pouco os parâmetros de rede e os diâmetros dos cristalitos e o volume da célula unitária se mantém praticamente constante. Provavelmente o aumento do diâmetro dos cristalitos a partir de 5% podem evidenciar uma segregação de fase a partir dessa concentração.

As amostras MF apresentam, em dopagem de 7% e 9%, uma segregação do ferro que forma outra fase, que inferimos através dos picos observados se tratar do ZnFe_2O_4 (ferrita de zinco), que apresentam picos intensos nas com índices de Miller (220), (311) e (400). O pico (311) se encontra no mesmo ângulo de Bragg do pico (100) do ZnO, então não podemos visualizá-lo.

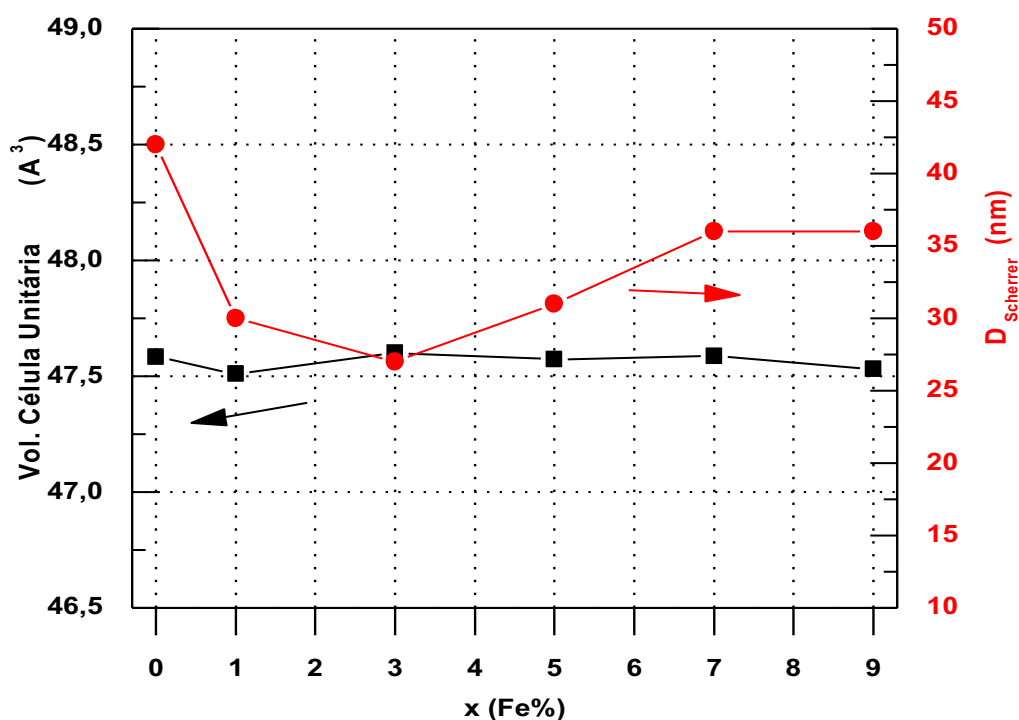


Figura 3.9 Volume da célula unitária e diâmetro dos cristalinos das amostras MF.

Uma comparação entre os dois métodos de aquecimento para a combustão nos indica que o método em manta, possibilita a obtenção de partículas menores. O método em forno mufla possibilita a obtenção de partículas maiores e provavelmente pré-sinterizadas, pois, apresenta chama intensa. Essa característica deve influenciar diretamente a produção de peças cerâmicas para aplicações tecnológicas, haja vista que pós pré-sinterizados auxiliam a densificação do material. Alguma diferença também poderá ser observada nas medidas magnéticas realizadas com as amostras.

3.4 Análise Térmica (TG e DTA)

Os reagentes precursores da reação foram submetidos à análise térmica (TG e DTA), para observarmos os perfis de suas decomposições. Todas as análises foram realizadas em ar sintético com cadinho de platina, sob taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

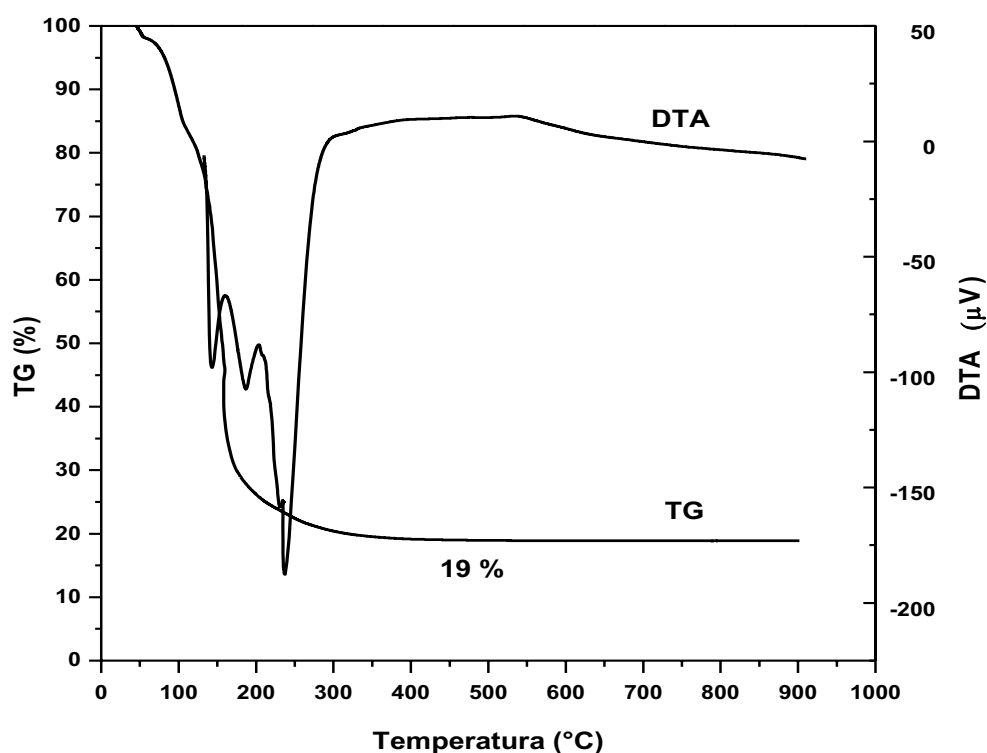


Figura 3.10. Termograma do nitrato de ferro precursor.

As equações 3.1, 3.2 e 3.3, escritas anteriormente, foram propostas a partir do termograma anterior (fig. 3.10) e dos seguintes (fig. 3.11 e fig. 3.12). Pode ser observado que ocorrem três eventos de decomposição térmica em todos os termogramas. As perdas de H_2O , N_2 e O_2 , podem ser relacionadas aos termogramas, pois todos possuem três picos exotérmicos referentes à essas decomposições. Os resíduos quantificados pelos termogramas representam aproximadamente, 19%, 27% e 0%, respectivamente, da massa inicial. O que está em concordância com os resíduos de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{ZnO}_{(s)}$, e a uréia, que é completamente convertida em gases.

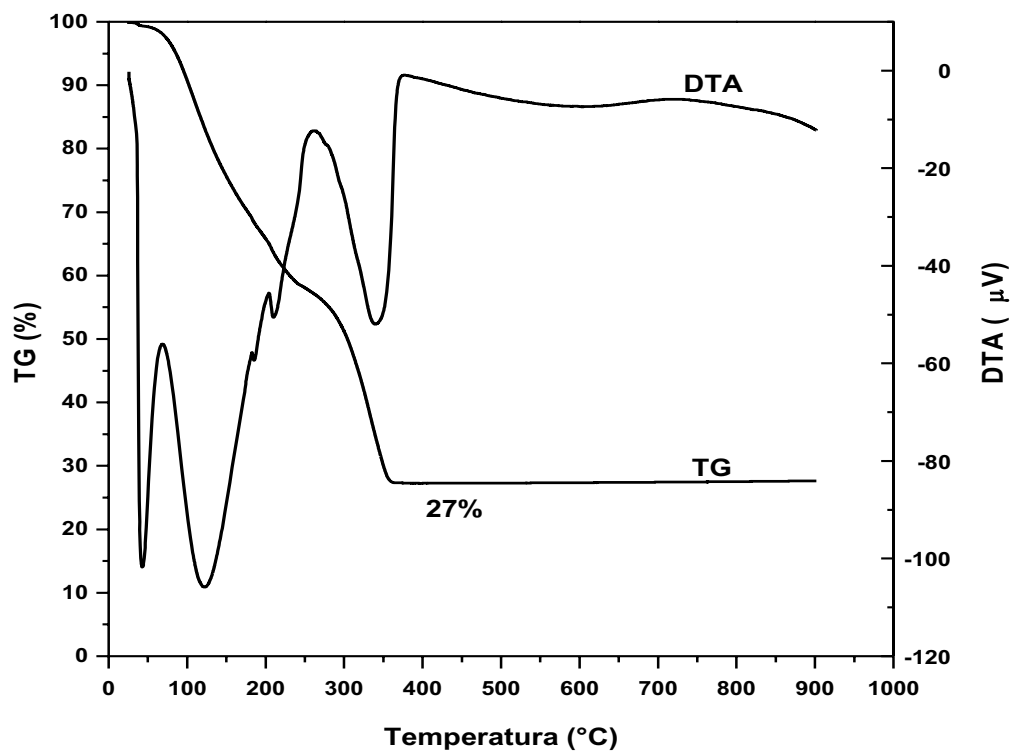


Figura 3.11 Termograma do nitrato de zinco precursor.

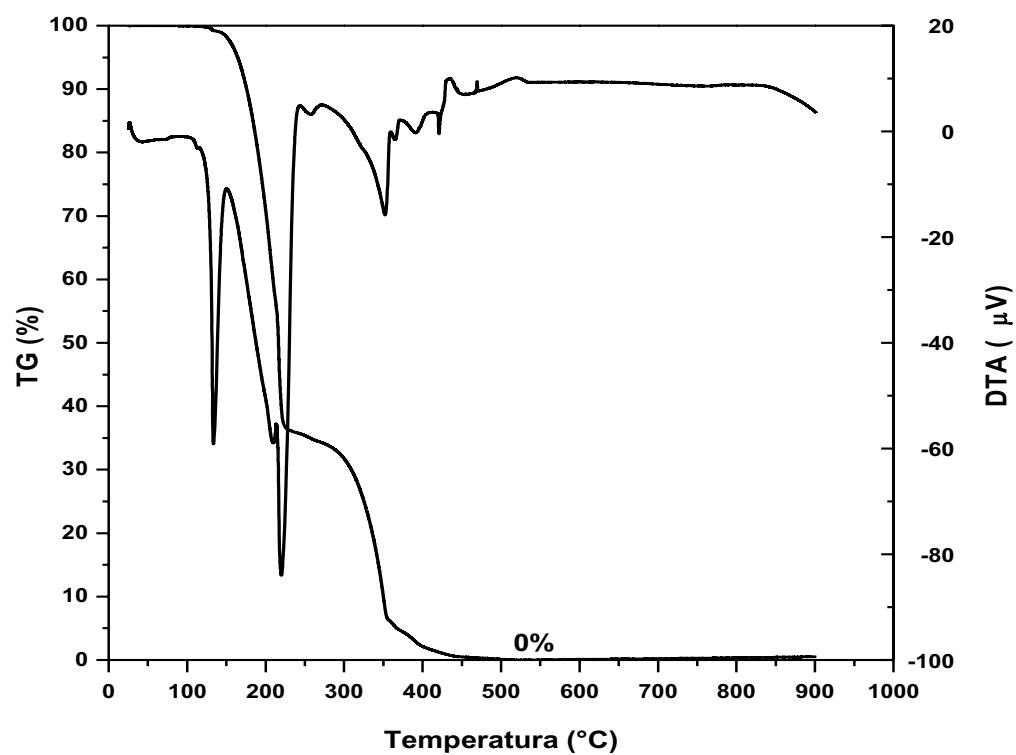


Figura 3.12 Termograma da uréia (combustível).

Os gráficos anteriores mostram que todos os precursores têm seus eventos térmicos até próximo de 400 °C. A partir dessa temperatura deve ocorrer o ambiente favorável para a reação, com o meio bastante homogêneo que melhora a qualidade do produto final.

As amostras MT (manta térmica) possuem duas etapas de preparação, que já foram descritas (aquecimento em manta térmica obtendo amostras verdes e tratamentos térmicos posteriores). Submeteu-se a amostra verde dopada com 5% em mol de ferro (ZF5MT) à análise térmica. A análise foi realizada com taxa de 5 °C por minuto com atmosfera de ar sintético em cadinho de platina, observe a figura a seguir.

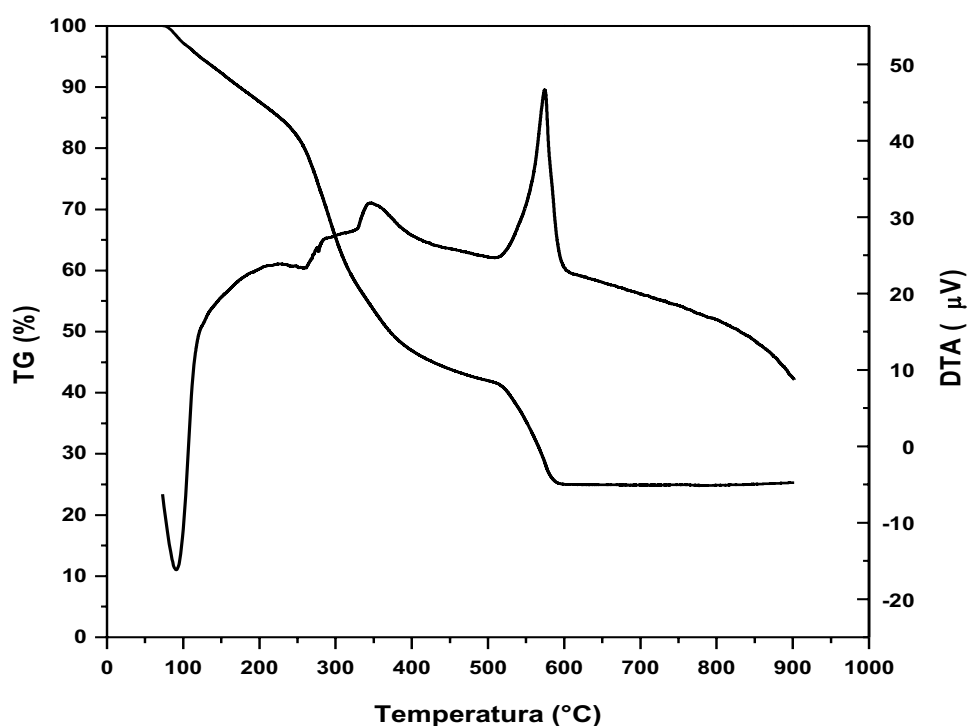


Figura 3.13 Termograma da amostra verde ZF5MT.

Observamos pela decomposição da amostra verde que mesmo sob temperatura de 400 °C (que é atingida na manta térmica) ainda devem existir orgânicos, como resíduos de uréia que ao se combinar com nitratos metálicos podem estar formando ureatos ou carbonatos com interações fortes que resistem até a temperatura de 400 °C.

Essas cadeias podem estar se organizando de forma periódica sendo responsáveis pelos picos observados no difratograma da amostra verde (fig. 3.3). Entretanto, o evento térmico acentuado que pode ser observado até aproximadamente 450 °C pode indicar a quebra dessas cadeias o que está em concordância com o difratograma das amostras com tratamento em 450 °C. Além disso, podemos observar um fenômeno exotérmico típico de cristalização que ocorre após 500 °C, que está em concordância com a cristalização das amostras nos difratogramas das amostras com tratamento térmico de 550 °C.

As amostras MF (forno mufla) não apresentam etapas intermediárias como as amostras MT. Realizamos análises térmicas com amostras ZF5MT e ZF5MF para verificarmos a estabilidade térmica das amostras. O resultado da análise está apresentado nas figuras 3.14 e 3.15.

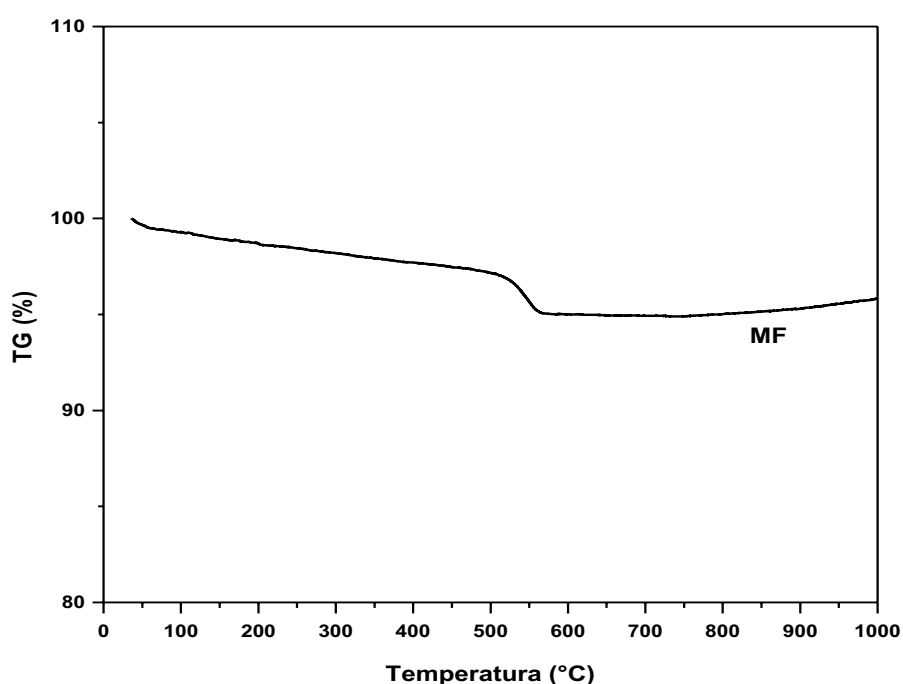


Figura 3.14 Termograma da amostra ZF5MF.

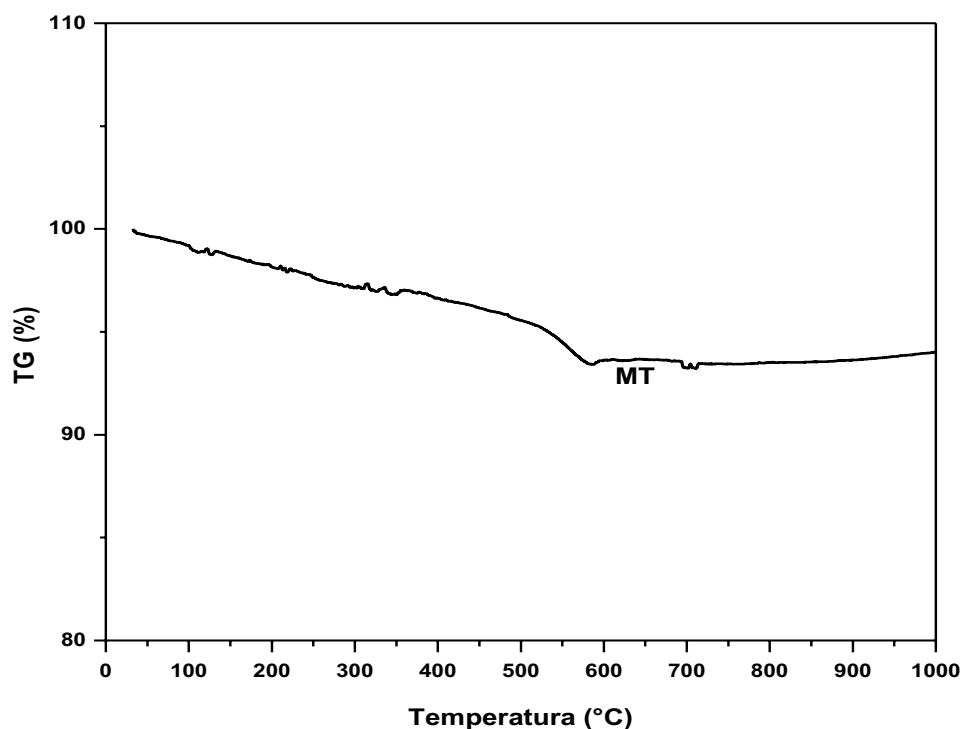


Figura 3.15 Termograma da amostra ZF5MT.

As amostras apresentam estabilidades térmicas semelhantes com ligeiras perdas de massa próximo a 600 °C provavelmente por combustão de resíduos de uréia. Após essa queda observamos que ocorre um pequeno aumento de massa, que deve estar relacionado à oxidação do material dopado, proporcionando a segregação da fase de ferrita de zinco. Essa fase de ferrita de zinco foi observada nos difratogramas das amostras tratadas em temperaturas maiores que 600 °C.

3.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas com as amostras ZF5MT para observar a evolução da síntese. Foram submetidas a análise a amostra verde e as amostras tratadas a 250 °C, 450 °C e 550 °C. Os espectros de transmitância de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} estão apresentados na figura 3.16.

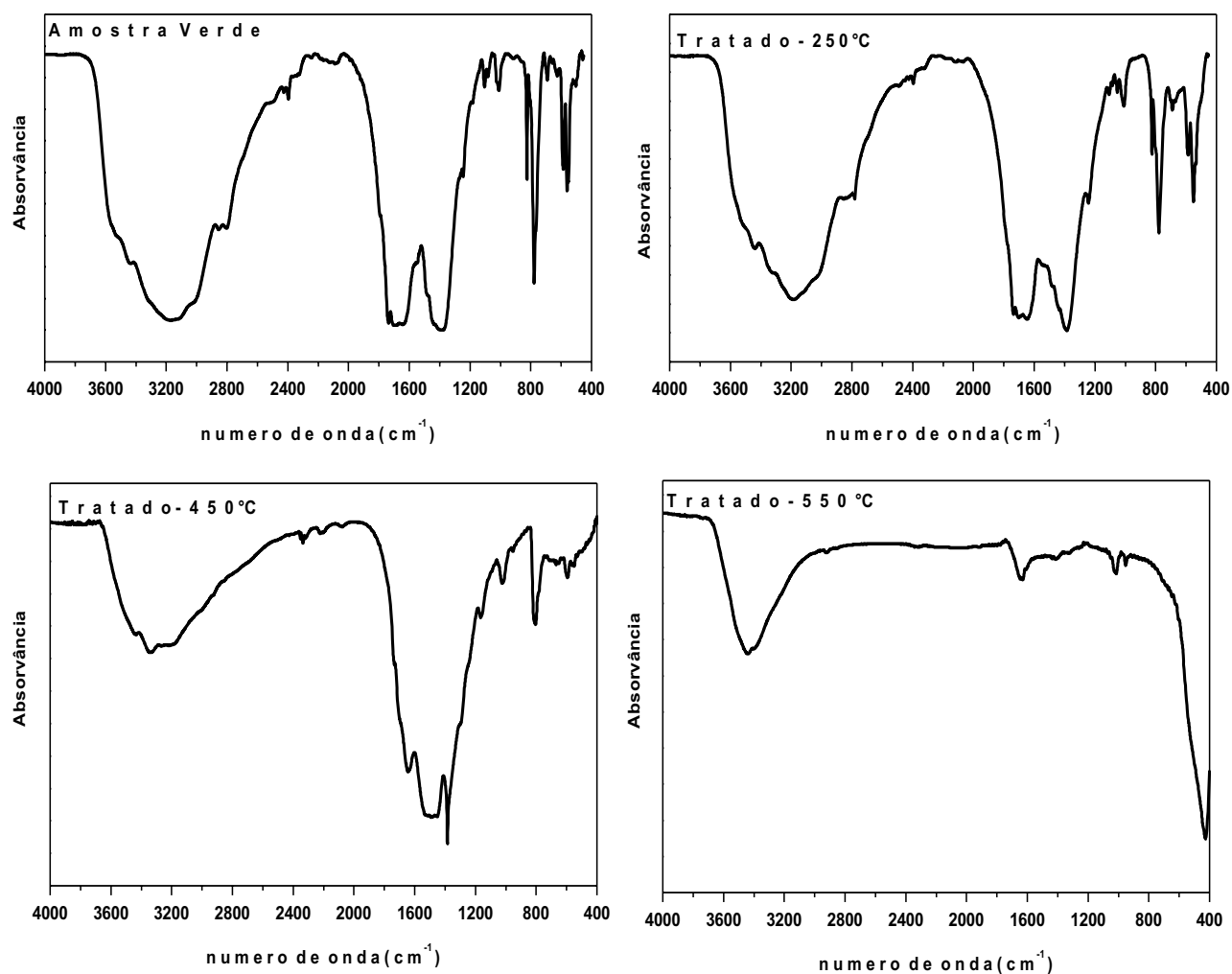


Figura 3.16 Espectros na região do infravermelho para as amostras ZF5MT: Verde e tratadas a 250 °C, 450 °C e 550 °C.

O espectro da amostra verde mostra uma banda larga após 2400 cm^{-1} que pode ser atribuída à ligações de hidrogênio entre carbonilas da uréia e grupos nitratos que devem formar ureatos e carbonatos. Também podemos observar uma banda forte em torno de 1600 cm^{-1} que deve estar relacionada ao estiramento da ligação da carbonila ($\text{C} = \text{O}$). A decomposição desses resíduos ocorre em torno de 550 °C como foi mostrado no TG (fig. 3.13 e 3.14) [53].

A banda apresenta uma bifurcação que está relacionada ao fenômeno de ressonância pela presença do ácido cianúrico, produto da decomposição

de parte da uréia, que é um forte formador de ligações de hidrogênio. Apresenta também estiramento das ligações de carbono-nitrogênio nas regiões típicas de carbono aromático em 1600 cm^{-1} , também relacionadas ao ácido cianúrico $(\text{HCNO})_3$ [54].

O espectro da amostra tratada a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ não mostra grande variação em relação à amostra verde. Essa temperatura não fornece energia suficiente para decomposição das cadeias presentes. Entretanto o espectro da amostra tratada em $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra diferenças, como a diminuição da banda das ligações de hidrogênio e o desaparecimento da bifurcação na banda referente ao ácido cianúrico. Ainda podemos perceber uma diminuição na região típica das ligações do carbono aromático.

Os fenômenos observados na amostra tratada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ estão em concordância com o difratograma da mesma amostra que ilustra a extinção dos picos da amostra verde, e após ser tratada termicamente apresenta halos típicos de materiais amorfos. A presença de alguns orgânicos pode ser observada na análise térmica da amostra verde, onde após $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ainda existe uma perda de massa que deve estar relacionada à decomposição de ureatos (apresentam carbonila em sua estrutura).

O espectro da amostra tratada a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra o desaparecimento da banda de orgânicos (carbonila em 1600 cm^{-1}), e também mostra o aparecimento da banda em torno de 460 cm^{-1} típica da ligação zinco oxigênio ($\text{Zn} - \text{O}$). Essa observação está relacionada com o difratograma da amostra em $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, no qual a amostra se cristaliza na estrutura wurtzita com a formação da ligação $\text{Zn} - \text{O}$ [46,54,55].

As amostras sintetizadas em forno mufla têm síntese direta sem etapas intermediárias. O espectro da amostra ZF5MF é apresentado na figura 3.17.

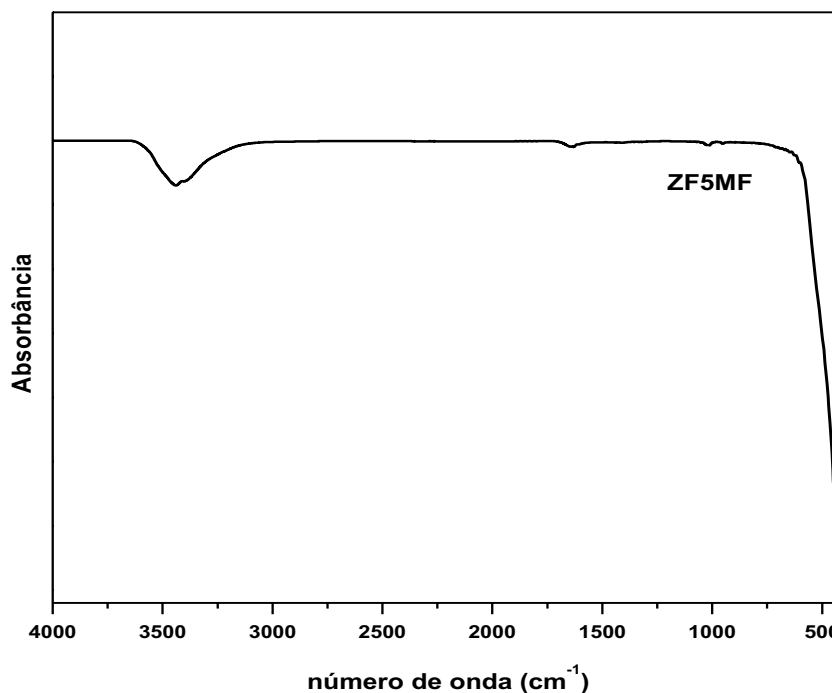


Figura 3.17 Espectro de amostra sintetizada em forno mufla: ZF5MF.

O espectro da amostra sintetizada em forno mufla mostra a formação da ligação Zn – O e a ausência de subprodutos orgânicos. Isso ocorre devido à alta temperatura alcançada pela chama presente na síntese em forno mufla.

3.6 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As análises foram realizadas com todas as amostras MT e MF para verificar a influência da dopagem na área superficial e comparar os diâmetros calculados pela equação de Sherrer, com os diâmetros por modelo de BET (Branauer, Emmet e Teller).

Os diâmetros calculados através do DRX nos informam o diâmetro médio dos cristalitos do material, porém, numa partícula podem se aglomerar vários cristalitos, então, não é plausível chamá-lo de diâmetro médio das partículas. O diâmetro por BET é derivado de um modelo de análise de superfície, logo, sugere um tamanho médio de partículas, obviamente com algumas considerações e aproximações.

Uma razão pode ser extraída desses dois diâmetros, $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$, o valor dessa razão nos informa sobre a aglomeração, e aparece em alguns trabalhos como um coeficiente de aglomeração [56]. Se o valor dessa razão vale 1, ou seja, os dois diâmetros são iguais, temos $D_{\text{BET}} = D_{\text{DRX}}$, o cristalito é exatamente do tamanho da partícula, porém, quanto mais distante esse valor é da unidade, mais cristalitos existem em uma partícula, então, mais aglomerado é esse material.

Além disso, podemos comparar os diâmetros de BET com os diâmetros de Scherrer para questionar e assegurar a validade desses valores. O fenômeno da aglomeração ou pré-sinterizações é bem comum em reações de combustão devido a alta energia envolvida no processo.

Os diâmetros de BET são calculados de acordo com a equação [53] que foi elaborada com uma aproximação que considera as partículas esféricas.

$$D_{\text{BET}} = \frac{6 \times 1000}{S_{\text{BET}} \times \rho} \quad (3.8)$$

onde, S_{BET} e ρ , são área de BET e a densidade teórica do material, respectivamente. A tabela 3.6 a seguir apresenta esses diâmetros e suas razões $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ [56].

Tabela 3.6 Área superficial, D_{BET} , D_{DRX} e razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$, amostras MT.

Amostra	Área BET (m²/g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
ZnOMT	7	153	45	3.4
ZF1MT	31	35	15	2.3
ZF3MT	38	28	13	2.2
ZF5MT	43	25	13	1.9
ZF7MT	52	20	12	1.7
ZF9MT	41	26	12	2.2

Os gráficos (fig. 3.18 e 3.19) mostram a diferença entre as amostras dopadas e a amostra pura. A adição de ferro causa mudança no tamanho das partículas e cristaltos, e também na porosidade do material. As curvas representam isotermas de adsorção típicas de materiais meso/macroporosos. A adição do ferro deve influenciar a formação de defeitos estruturais que se disseminam pelos materiais aumentando a porosidade e consequentemente o fenômeno de histerese.

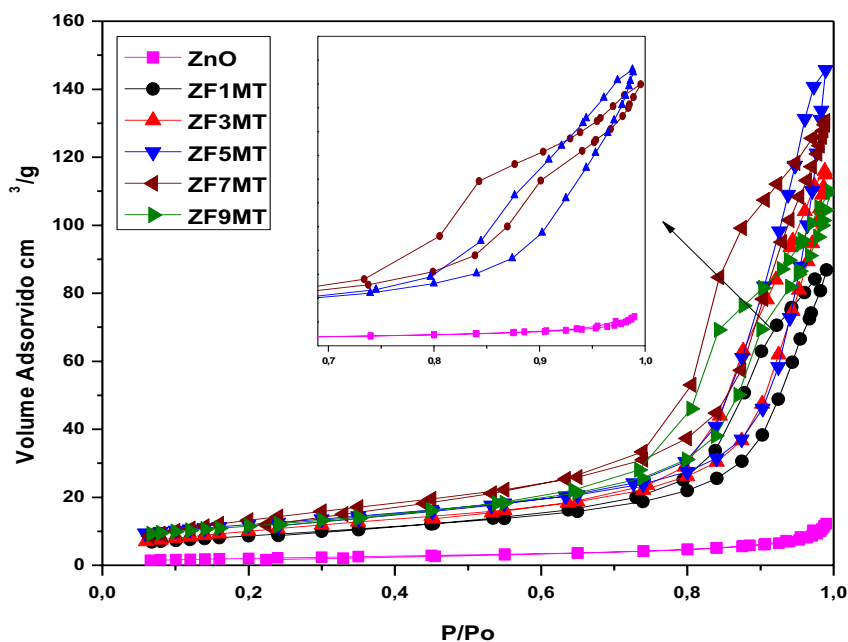


Figura 3.18 Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para amostras MT.

As medidas foram realizadas, de forma análoga, para as amostras MF. Os valores obtidos estão dispostos na tabela 3.7.

Tabela 3.7 Área superficial, D_{BET} , D_{DRX} e razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$, amostras MF.

Amostra	Área BET (m ² /g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
ZnOMF	7	151	42	3.6
ZF1MF	7	158	30	5.3
ZF3MF	20	54	27	2.0
ZF5MF	15	71	31	2.3
ZF7MF	9	116	36	3.2
ZF9MF	12	89	36	2.5

Pelos valores das tabelas podemos observar que na medida em que os diâmetros dos cristalinos aumentam os diâmetros das partículas calculados por BET também sugerem o aumento.

A razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ nos mostra que a aglomeração das partículas tende a ser menor nas amostras dopadas do que em amostras puras. Também é possível perceber que as amostras MT estão menos aglomeradas (coalescência das partículas) em relação às amostras MF. Essa aglomeração é refletida no valor da área superficial dos materiais que possuem valores menores para as amostras MF e maiores para as amostras MT.

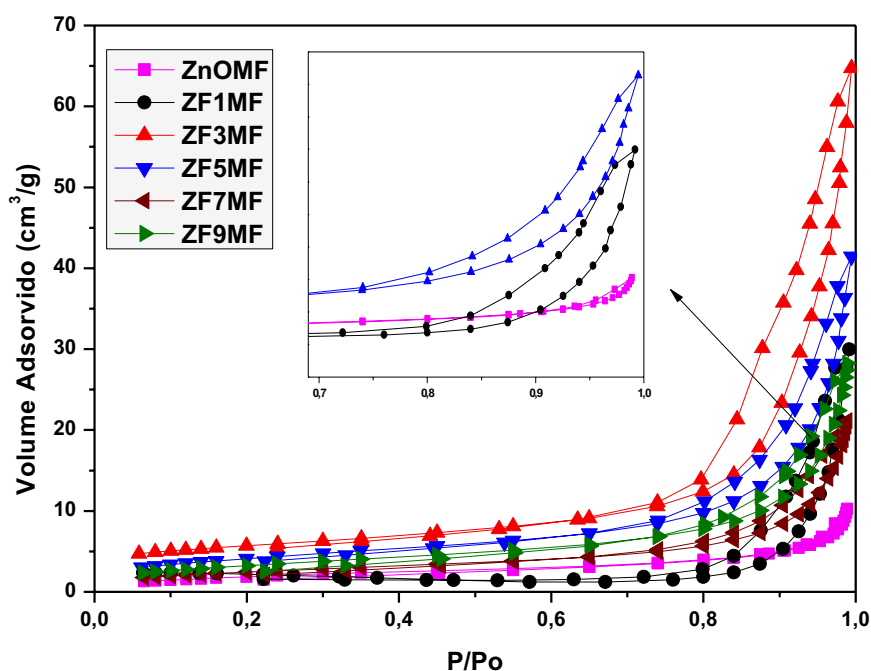


Figura 3.19 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para amostras MT.

Os gráficos (fig.3.18 e 3.19) também mostram a diferença entre as áreas superficiais das amostras dopadas e da amostra pura. Ambas, apresentam um mínimo na razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ e depois sofrem um aumento, isso pode ser explicado pelo limite de solubilidade, que parece ser um pouco maior nas amostras produzidas em manta.

3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para amostras dopadas com 5% em mol de ferro, ZF5MT e ZF5MF. A figura 3.20 mostra a micrografia para a amostra ZF5MT.

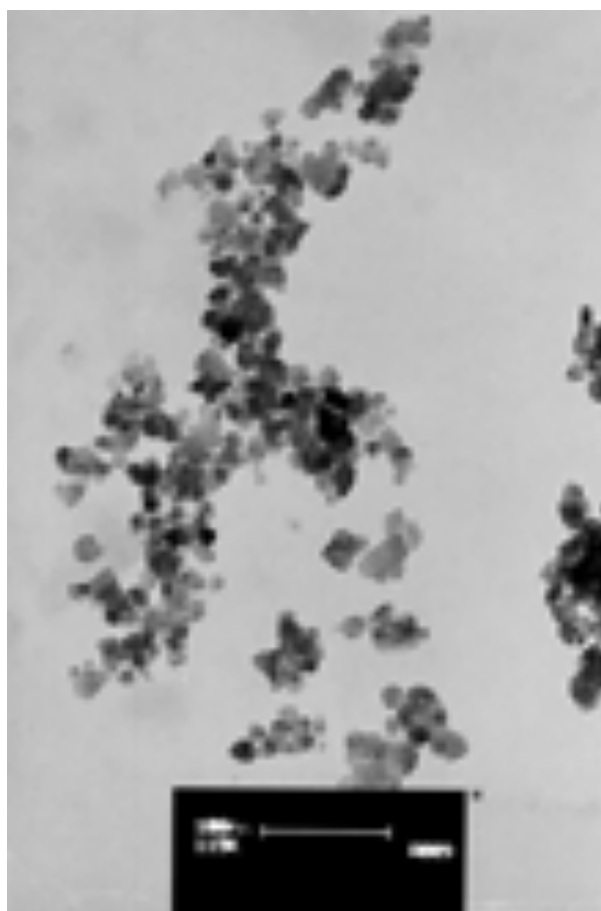


Figura 3.20 Micrografia de transmissão da amostra ZF5MT.

Podemos observar a partir da micrografia que as partículas sintetizadas em manta térmica possuem tamanhos inferiores a 100 nm. Também observamos a formação de alguns aglomerados por coalescência. O histograma da figura 3.21 mostra a distribuição dos tamanhos dessas partículas, o histograma foi construído a partir do programa image J for windows.

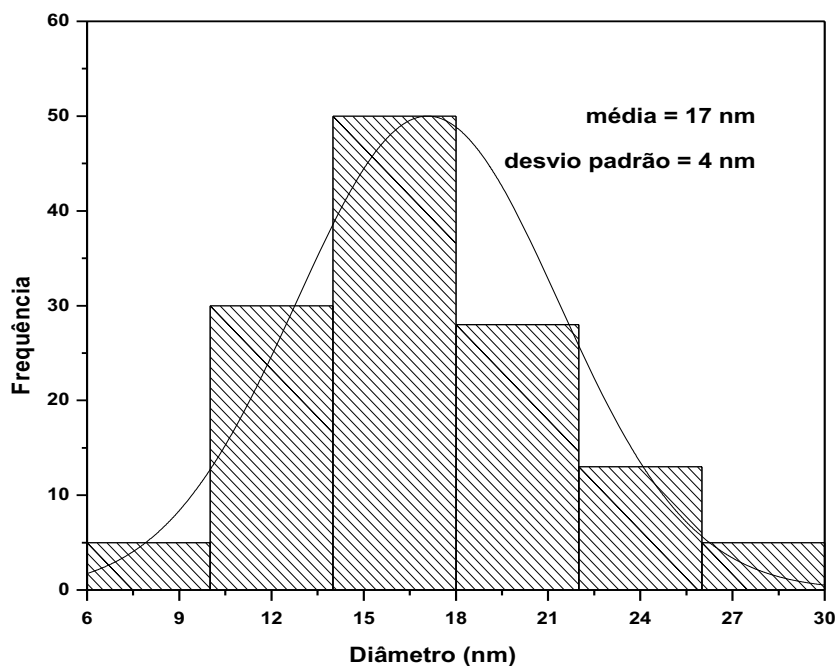


Figura 3.21 Distribuição dos diâmetros das partículas para a amostra ZF5MT por microscopia eletrônica de transmissão.

A partir da análise do histograma podemos observar que o diâmetro médio das partículas (17 ± 4 nm) está em concordância com os diâmetros medidos pela equação de Scherrer, que eram de 13 nm. A curva de distribuição normal sofre um leve desvio para a direita, principalmente pelo fato de existirem alguns aglomerados com diâmetros bem maiores que a média geral.

A imagem para a amostra ZF5MF por microscopia eletrônica de transmissão é apresentada na figura 3.22.

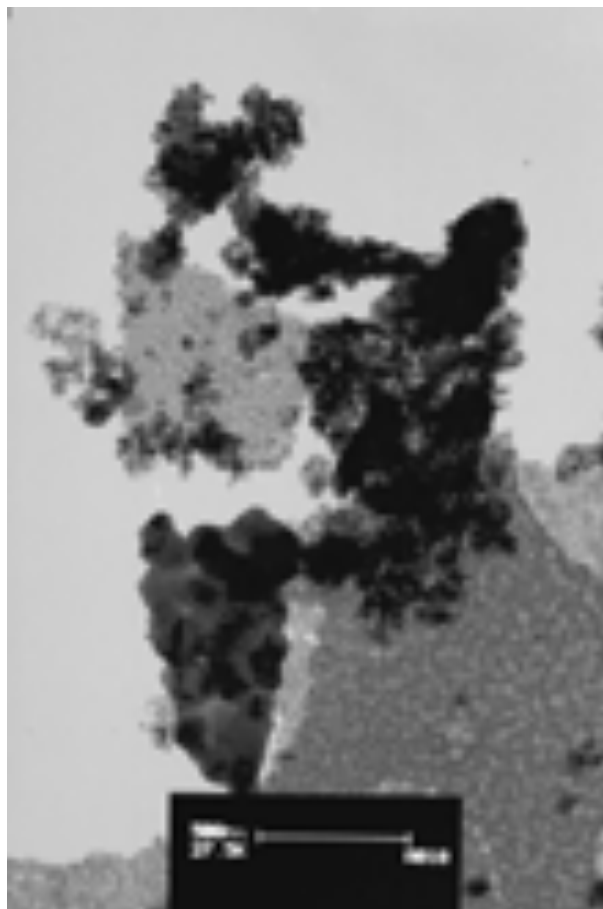


Figura 3.22 Micrografia de transmissão da amostra ZF5MF.

Podemos observar que as partículas produzidas em mufla apresentam intensa aglomeração por coalescência e também pré-sinterizações. Isso ocorre principalmente devido às altas temperaturas atingidas pela chama, maiores que 1000 °C. A micrografia está em concordância com as outras análises, por exemplo, os diâmetros de BET, que são da ordem de micrômetros, e também aos pequenos valores das áreas superficiais de BET, devido grande diâmetro. Os diâmetros de Scherrer são altamente questionáveis acima de 100 nm [52].

A relação área/volume é bastante diferente entre as amostras sintetizadas em manta e aquelas sintetizadas em mufla. Essa diferença será marcante para a seção do magnetismo das amostras.

3.8 Magnetometria de Amostra Vibrante

As amostras MT não apresentaram ferromagnetismo em temperatura ambiente. As curvas de magnetização apresentadas na figura 3.23 mostram um comportamento típico de paramagnetismo, com baixíssimas contribuições ferromagnéticas.

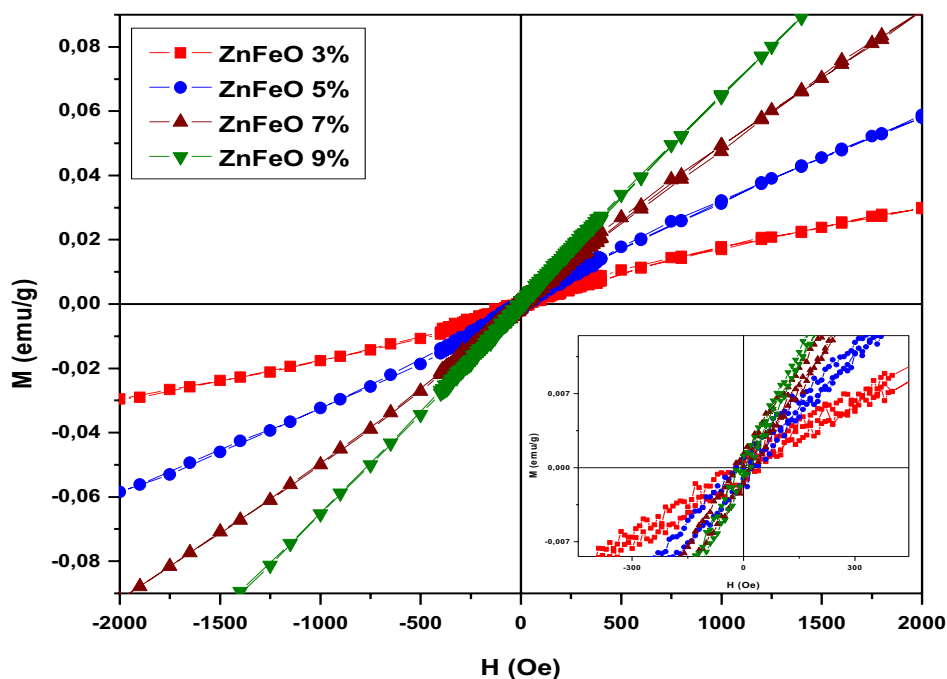


Figura 3.23 Curvas de magnetização para as amostra MT em temperatura ambiente.

Como as amostras MT não apresentaram ferromagnetismo, dedicamos esta parte apenas às interpretações das medidas realizadas com as amostras MF. As amostras MF apresentaram curva de histerese magnética típica de ferromagnetismo, ou seja, possuem coercividade e magnetização remanescente. A magnetização remanescente (M_r) é a magnetização que ainda resta no material quando o campo (H) é nulo. O campo coercivo (H_c) é o campo magnético que deve ser aplicado no material para que sua magnetização remanescente se anule. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

As curvas de histerese para as amostras MF estão apresentadas na figura 3.24.

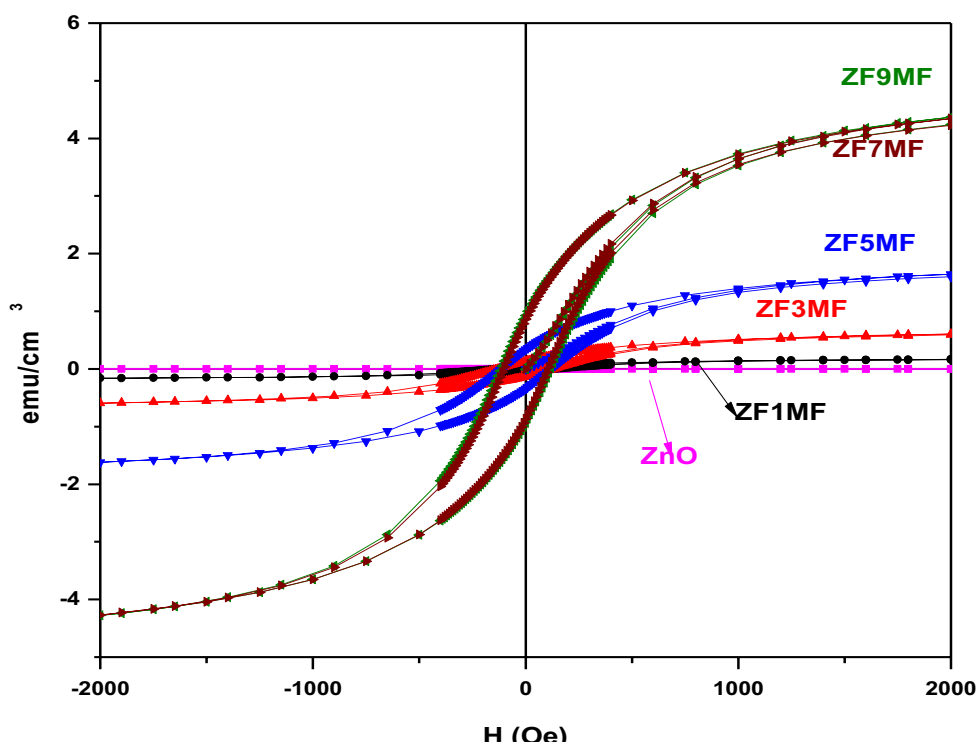


Figura 3.24 Curvas de histerese para as amostras MF em temperatura ambiente.

Podemos observar pelas curvas de histerese que a amostra pura não apresenta qualquer sinal de ferromagnetismo em temperatura ambiente. A amostra de ZnO não possui ferromagnetismo suficiente para vencer o diamagnetismo presente no porta amostra de acrílico, então, possui um leve inclinação negativa. As amostras dopadas possuem um aumento da área de histerese, ou seja, têm aumentados a magnetização remanescente e o campo coercivo.

Estes resultados das curvas magnéticas são intrigantes, pois amostras com a mesma composição química, estrutural e mesmas dopagens podem apresentar interações magnéticas bastante diferentes. O modo de aquecimento é o fator diferencial entre os dois métodos de obtenção, então, a presença da chama deve influenciar nessas

propriedades. Principalmente pela coalescência que causa crescimento das partículas.

Os fenômenos que ocorrem nas superfícies e nas interfaces desses grãos podem influenciar severamente nas interações magnéticas. Podem ocorrer grandes influências devido a alta temperatura gerada pela chama, que pode auxiliar na disseminação do material pelos contornos das partículas para diminuir a energia de superfície causando crescimento das partículas. Já na ausência da chama essa disseminação pode não ser tão favorecida e não ocorrer o crescimento [57].

Uma explicação razoável para o fenômeno do magnetismo nas amostras produzidas em mufla pode ser elaborada com base no modelo *core-shell* (núcleo-casca). Segundo esse modelo, a superfície da partícula apresenta propriedades bastante diferentes das propriedades do núcleo, pois os átomos da superfície possuem quebra de coordenação o que gera estados de spin desordenados em relação ao núcleo. No núcleo existem mais spins ordenados e na superfície maior aleatoriedade devido às tensões de superfície. Então, partículas que têm predominância das propriedades superficiais dificultam as interações de troca (spin-spin) donde emerge o ferromagnetismo, por outro lado, partículas onde as propriedades de superfície não predominam, facilitam as interações ferromagnéticas [57].

As medidas que podem ser analisadas para evidenciar a influência da chama são as medidas de adsorção e dessorção de N_2 , os diâmetros dos cristalitos e as microscopias de transmissão. Como pode ser observado pelas medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio as amostras produzidas por manta térmica possuem tamanhos de cristalitos ($D_{Scherrer}$) e diâmetros de partículas (D_{BET}) consideravelmente maiores que os mesmos para amostra produzidas em forno mufla, em média os cristalitos das amostras MF são 2.5 vezes maiores que das amostras MT e as partículas das amostras MF são em média 3.6 vezes maiores que as amostras MT.

As análises das áreas superficiais revelam que para esses valores para as amostras MT são aproximadamente 3.2 vezes maiores que as

amostras MF evidenciando que a superfície das partículas devem influenciar fortemente nas amostras MT em relação às amostras MF. Ainda, as micrografias de transmissão comprovaram que de fato as partículas da amostra produzida em mufla têm um grande crescimento das dimensões das partículas. A chama acarreta um crescimento maior das partículas reduzindo a influência da superfície possibilitando a obtenção do ferromagnetismo.

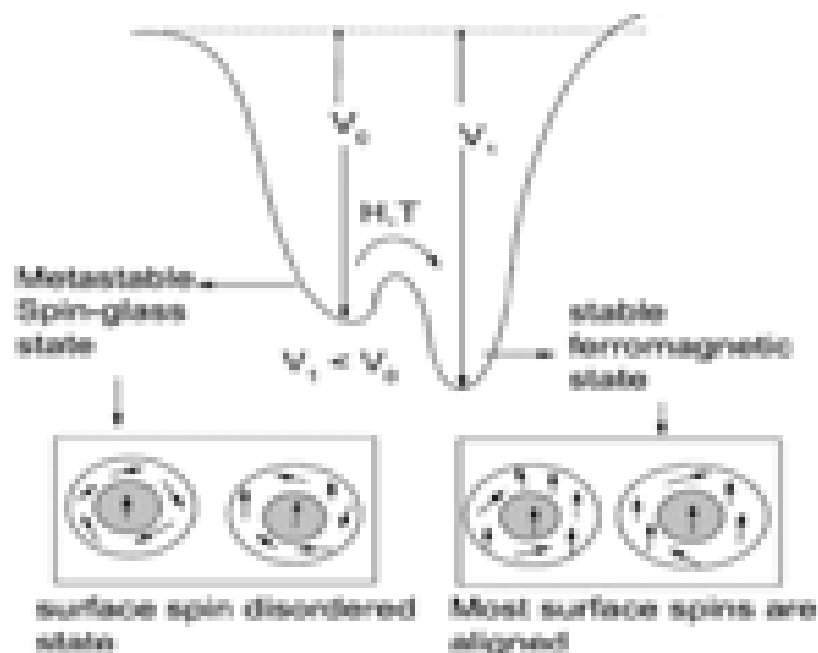


Figura 3.25 Estados de vidro de spin e ferromagnéticos [57].

Já citamos dois parâmetros muito importantes quando tratamos os materiais ferromagnéticos, que são a magnetização remanescente (M_r) e o campo coercivo (H_c).

A magnetização remanescente e o campo coercivo foram determinados. Os valores estão na figura 3.26.

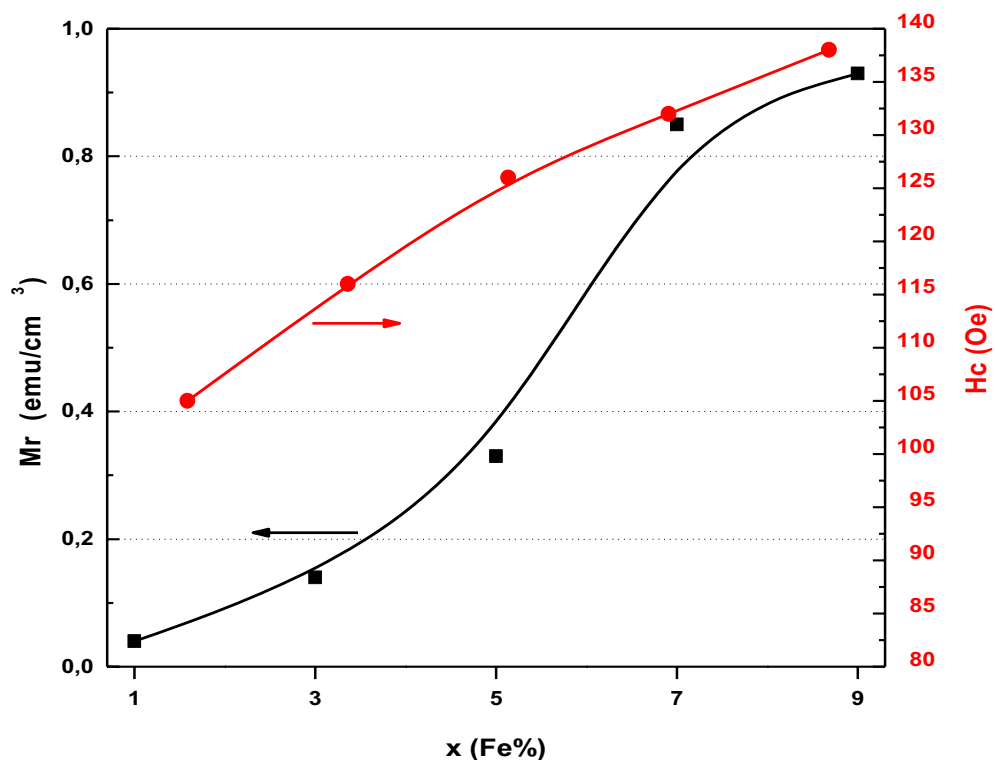


Figura 3.26 Magnetização remanescente (M_r) e o campo coercitivo (H_c) para as amostras produzidas em mufla.

Podemos observar que ambos os valores tendem a aumentar com o acréscimo de ferro. O aumento da dopagem disponibiliza mais íons de ferro para se alinharem ao campo magnético, logo, com mais domínios magnéticos o material apresenta maiores magnetizações remanescentes e coercividades. Consequentemente, aumentando a área de histerese que potencializa as aplicações pelo controle do fluxo magnético através da quantidade de dopante. É importante salientar que apesar do pequeno valor da magnetização remanescente, esses são bastante promissores quando comparados aos da literatura.

Foram realizadas medidas de magnetização versus campo para o primeiro quadrante da curva de histerese das amostras MF, apresentadas na figura 3.27.

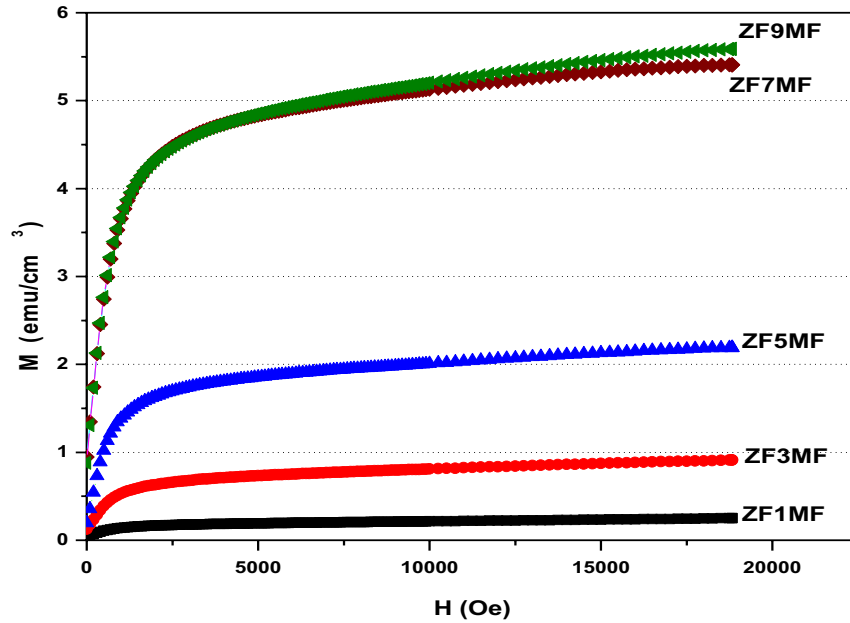


Figura 3.27 Magnetização versus campo aplicado de 0 a 20000 Oe.

Os gráficos anteriores trazem valores já convertidos de emu/g para emu/cm³, pois essa é a unidade padrão para cálculos de magnetização. Como no magnetômetro extraímos resultados em emu/g sempre é necessária a conversão. Para converter a unidade emu/g para emu/cm³, basta multiplicarmos a magnetização da amostra pela densidade medida do material. A densidade do ZnO (wurtzita-hcp) pode calculada pela equação:

$$\rho = \frac{2 \times (M_{\text{Zn}} + M_{\text{Fe}} + M_0)}{V_{\text{cel.unit.}} \times N} \quad (3.9)$$

Onde M é a massa molar, $V_{\text{cel.unit.}}$ é o volume da célula unitária calculado por difração de raios X, N é o número de Avogadro e o 2 representa o número de átomos por célula hcp (hexagonal compacta).

Então, através das magnetizações da figura 3.27 podemos estimar as magnetizações de saturação para as amostras. Para isso plotamos um gráfico $M \times 1/H$, ou seja, magnetização versus o recíproco do campo aplicado. Quando fazemos $1/H$ tender à zero, tendemos H ao infinito e

temos o máximo valor de magnetização ou a magnetização de saturação. Os valores dessas magnetizações estão dispostos na figura 3.28.

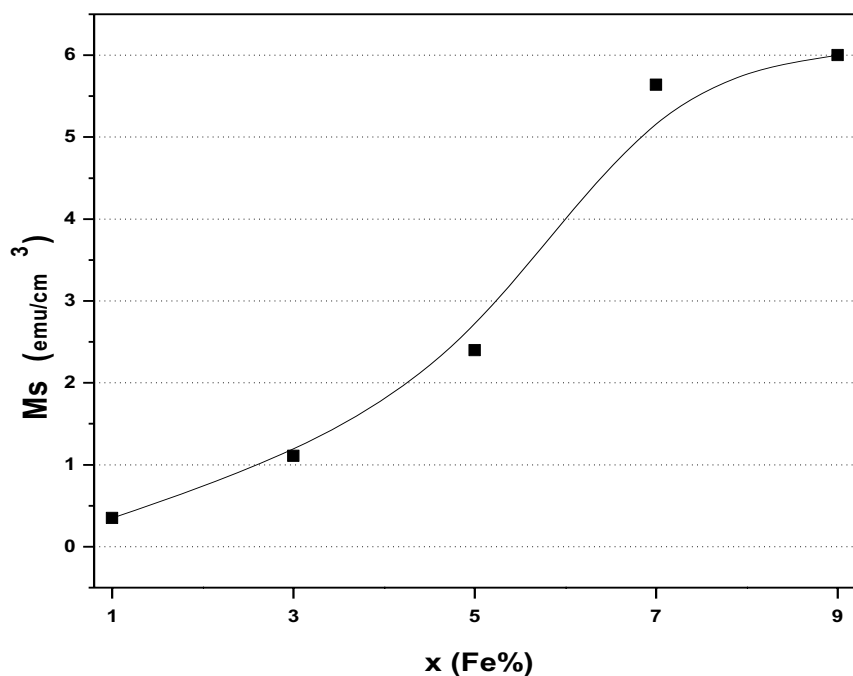


Figura 3.28 Valores de magnetização de saturação para as todas as amostras MF. Em temperatura ambiente.

Também foram realizadas medidas da magnetização com a variação da temperatura para verificarmos a estabilidade do ferromagnetismo. A medida ($M \times T$) foi realizada com campo aplicado (H) constante e igual a 100 Oe. O aquecimento é realizado por um sistema com fluxo de gás argônio acoplado ao magnetômetro, que pode aumentar a temperatura até 550 °C.

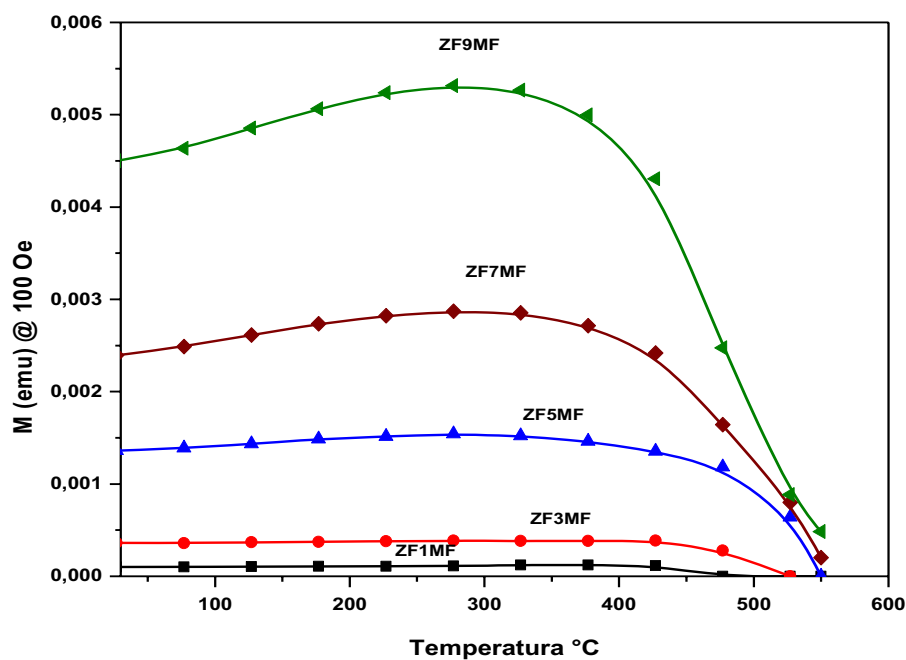


Figura 3.29 Medidas de magnetização versus temperatura.

Podemos observar que o ferromagnetismo exibido por todas as amostras é estável até aproximadamente 350 °C, o que é um resultado bastante satisfatório para uso em dispositivos aplicados à spintrônica.

As amostras citadas no parágrafo anterior têm temperatura de Curie estimadas na tabela 3.8.

Tabela 3.8 Temperaturas de Curie para todas as amostras sintetizadas MF.

Amostra	Temperatura de Curie °C
ZF1MF	477
ZF3MF	523
ZF5MF	548
ZF7MF	562*
ZF9MF	574*

A temperatura de Curie das amostras ZF1MF, ZF3MF e ZF5MF podem ter suas temperaturas de Curie estimadas antes de 550 °C. As outras amostras foram medidas por extrapolação. Essas medidas das temperaturas de Curie mostram que com o acréscimo de ferro essa temperatura se desloca para valores maiores. Não foi possível estabelecer comparações desses valores com outros da literatura.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1. Conclusões

Podemos concluir com os dados do trabalho que as duas rotas propostas por diferentes métodos de aquecimento para a reação de combustão podem sintetizar amostras de ZnFeO (óxido de zinco dopados com ferro). As amostras sintetizadas, tanto MT quanto MF, apresentam-se livres de fases secundárias, em relação à fase wurtzita (hexagonal compacto) do ZnO, exceto quando a concentração de dopantes se aproxima de 9%.

Os parâmetros de rede de todas as amostras estão em concordância com os parâmetros de rede ideais para a célula hexagonal compacta. O diâmetro médio dos cristalitos são nanométricos e as partículas tendem a aglomerar esses cristalitos devido a pré-sinterização.

Os espectros de FT-IR mostraram que a formação do material passa por uma série de processos reacionais com moléculas orgânicas até a formação da ligação Zn-O e eliminação dos orgânicos, em relação à MT. Para as amostras MF a reação ocorre de forma direta para todas as amostras.

As áreas superficiais pelo método de BET mostraram maiores valores para as amostras sintetizadas em manta térmica e maiores áreas para as amostras dopadas. Os diâmetros de BET e sua razão em relação ao

diâmetro de Scherrer, mostra que as amostras com dopantes tendem a uma menor aglomeração.

As medidas magnéticas foram distintas para os dois grupos de amostras, sendo as amostras sintetizadas em mufla, as que apresentaram melhores resultados em relação ao objetivo principal deste trabalho, que era a obtenção de ferromagnetismo em temperatura ambiente para ZnFeO.

4.2. Perspectivas

O ZnFeO pode ser prensado uniaxial e isostaticamente, além de ser sinterizado em altas temperaturas (1150 °C/5horas) para a produção de cerâmicas de alta densidade. A obtenção cerâmica possibilitaria um estudo das propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. Essas medidas podem ser realizadas isoladamente ou com sistemas acoplados de forma simultânea para verificar a influência de uma propriedade em relação à outra. Por exemplo, efeitos fotomagnéticos e fotoelétricos.

A síntese de ZnO com outros metais como dopantes, por exemplo, os terras raras (Ce, Gd, Er e Eu). Além do uso de outras rotas sintéticas aliadas à combustão. Na tentativa da otimização do ferromagnetismo em temperatura ambiente.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors**. Berlin : Springer, 2006.
2. MACHADO, S. R. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo : LTC, 2005.
3. WOLF, S. *et al.* Spintronics: A Spin-Based Electronics. **Science**, 294, 2001. 1488–1495.
4. J. AILARIA, M. *et al.* Magnetism of ZnO nanoparticles doped with 3d cations prepared by a solvothermal method. **Journal of Applied Physics**, 103, 2008. 07D123.
5. OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, 281, 1998. 951–956.
6. MORKOC, H. *et al.* Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 16, 2005. 555– 597.
7. DIETLH, T. *et al.* Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, 287, 2000. 1019-1022.

8. COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**. s.l. : Elsevier Limited, 2006. Cap. 1.
9. LOOK, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B**, 80, 2001. 383–387.
10. Pearton, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, 50, 2005. 293–340.
11. CHELIKOWSKY, J. R.; PHILLIPS, J. C. Quantum-defect theory of heats of formation and structural transition energies of liquid and solid simple metal alloys and compounds. **Physics Review B**, 16, 1977. 2453–2477.
12. FURDYNA, J . K. Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films and Multilayers. **Journal Applied Physics**, 64, 1988. R29.
13. ZENER, C. Interaction between the d shells in the transition metals. **Physical Review APS**, 81, 1951. 440-444.
14. YOSIDA, K. **Theory of magnetism**. Berlin: Springer, 1996.
15. YUAN, S. L. *et al.* Magnetic properties en Fe-doped NiO synthesized by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, 2008. 3293–3296.
16. GAO, D. *et al.* Room Temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, 105, 2009. 113928-1-113928-4.
17. KIM, C. S. *et al.* Ferromagnetic Properties of Fe-sustituted ZnO-based magnetic semiconductor. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 304, 2006. e498-e500.
18. SUH, B. J. *et al.* Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, 93, 2003. 7879-7881.

19. KIMISHIMA, Y. *et al.* Production of bulk dilute ferromagnetic semiconductor by mechanical milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, 2008. e674–e677.
20. XUEMING, M. A. *et al.* Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, 436, 2007. 30–33.
21. IWATA, K. Nitrogen-induced defects in ZnO : N grown on sapphire substrate by gas source MBE. **Journal of Crystal Growth**, 209, 2000. 526–531.
20. E. PRZEZDZIECKA *et al.* Magneto-optical properties of the diluted magnetic semiconductor p-type ZnMnO. **Solid State Communications**, 139, 2006. 541–544.
21. ZHOU, W. L. *et al.* Fabrication of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductor nanostructures by chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, 99, 2006. 08M119 .
22. YE, Z. Z. *et al.* Investigation on ultraviolet photoconductivity in p-type ZnO thin films. **Chemical Physics Letters**, 441, 2007. 115–118.
23. BIAN, J. *et al.* High quality p-type ZnO films grown by low pressure plasma-assisted MOCVD with N₂O rf plasma doping source. **Journal of materials processing technology**, 204, 2008. 481–485.
24. ZHANG, B. Ferromagnetic modification of ZnO film by Fe⁺ ions implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 226, 2008. 4891–4895.
25. TABATA, H. *et al.* Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method. **Physica B**, 302–303, 2001. 140–148.
26. LI, X. M. *et al.* Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties. **Journal of Crystal Growth**, 280, 2005. 495–501.

27. SRIVASTAVA, A. K. Influence of Fe doping on nanostructures and photoluminescence of sol-gel derived ZnO. **Materials Chemistry and Physics**, 114, 2009. 194–198.
28. KIM, H. T. *et al.* Optimization of parameters for the synthesis of zinc oxide nanoparticles by Taguchi robust design method. **Colloids and Surfaces A**, 311, 2007. 170–173.
29. WU, C. C. H.; YUNG, T. Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants—influence of reactant composition. **Journal of Materials Science**, 39, 2004. 6111 – 6115.
30. NI, Y. *et al.* Preparation, characterization and property study of zinc oxide nanoparticles via a simple solution-combusting method. **Nanotechnology**, 18, 2007. 1-6.
31. TANNER, P. A. *et al.* Vacuum ultraviolet and visible spectra of ZnO:Eu³⁺ prepared by combustion synthesis. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 20, 2008. 1-4.
32. MERZHANOV, A. G. New manifestation of an ancient process Rao CNR. Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific, **Oxford Condensed Matter**. 1993. 19-39.
33. PATIL, K. C. *et al.* Chemistry of nanocrystalline and oxide materials: combustion synthesis, properties and applications. **Danvers: World Scientific Publishing**, 2008.
34. MERZHANOV, A. G. SHS Research and development handbook. Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, **Russian Academy of Sciences**, Chernogolovka, Russia, 1999.
35. PATIL K. C.; KINGSLEY J. J. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. **Materials Letters**. 6, 1988. 427- 432.

36. JAIN, S. R. *et al.* A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion Flame**, 40, 1981. 71-79.
37. FUMO, D. A. Cimentos em Betoões Refratários LCC e ULCC: Síntese, Mecanismo de Hidratação e Interação com os Microenchedores. Aveiro, Portugal. p. 157. **Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro**, Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, 1997.
38. SURESH, K. *et al.* A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets. **Advanced Materials**, 3 (n. 3), 1991. 148-150.
39. HONG, C. S. *et al.* Synthesis and sintering of mullite powders by the decomposition/combustion of aluminium nitrate-amorphous fumed silica-urea mixtures. **Journal of Materials Science Letters**, 13, 1994. 1072-1075.
40. RAVINDRANATHAN, P. *et al.* Synthesis of lithium aluminate, mullite and coloured zirconia by a combustion process. **Journal of Materials Science Letters**, 12, 1993. 369-371.
41. FUMO, D.A. *et al.* Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, 31 (n. 10), 1996. 1243-1255.
42. MANOHARAN, S.S.; PATIL, K.C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, 75 (n. 4), 1992. 1012-1015.
43. FUMO, D.A. *et al.* Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. **Materials Research Bulletin**, 32 (n. 10), 1997. 1459-1470.
44. SEGADÃES, A.M. *et al.* Combustion synthesis of aluminium titanate. **Journal of European Ceramic Society**, 18 (n. 7), 1998. 771-781.
45. FRANCO Jr, A. *et al.* Synthesis of nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,5$) by combustion reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 308, 2007. 198-202.

46. FRANCO Jr, A. *et al.* Enhanced Magnetization of nanoparticles of $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) synthesized by combustion reaction. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, 94, 2009. 131-137.
47. SOUZA, V.C. *et al.* Combustion process in the synthesis of $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$. **Ceramics International**, 26, 2000. 561-564.
48. SOUZA, V.C. *et al.* Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, 1 (n. 3), 1999. 235-241.
49. HWANG, C.C.; WU, T.Y. Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants - influence of reactant composition. **Journal of Materials Science**, 39, 2004. 6111-6115.
50. PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**, 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.
51. ANDREWS, F.C. **Termodinamics: principles and applications**. New York: John.Wiley & Sons, 1971.
52. CLEARFIELD, A. *et al.* **Principles and Applications of Powder Diffraction**. Blackwell Publishing Ltd, 2008.
53. HUSSAIN, G.; RAHMAN M.M. An infrared study of co-adsorption of N_2O and CO on ZnO . **Spectrochimica Acta Part A**, 64, 2006. 880–885.
54. SAVA, B.A. *et al.* Structural characterization of the sol–gel oxide powders from the $\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ system. **Superlattices and Microstructures**, 42, 2007. 314–321.
55. SHARMA, P. K. Luminescence studies and formation mechanism of symmetrically dispersed ZnO quantumdot embedded in SiO_2 matrix. **Journal of Luminescence**, 129, 2009. 605–610.

56. CHEN, C. C. *et al.* Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. **Chemical Engineering Journal**, 144, 2008. 509–513.
57. KARMAKAR, D. *et al.* Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory. **Physical Review B**, 75 (n. 144404), 2007. 1-14.

Apêndice 1

Produção Bibliográfica

Trabalho Publicado

A. Franco Jr, T.E.P. Alves, E. C. O. Lima, E. S. Nunes. Enhanced Magnetization of nanoparticles of $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) synthesized by combustion reaction. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, 94, 2009. 131-137.

Trabalhos Submetidos

1

Título: Structural and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ nanoparticles prepared by combustion reaction

Autores: A. Franco Jr.; T.E.P. Alves, M. I. B. Bernardi, M. Siu Li, L. J. Q. Maia.

Revista: Materials Research Bulletin

2

Título: On the spin-glass state in nanoparticulate powders of the diluted magnetic semiconductors $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$

Autores: G. F. Barbosa, F. L. A. Machado, A. R. Rodrigues, T. E. P. Alves, A. Franco Jr.

Revista: Journal of Applied Physics

3

Título: Room temperature ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ synthesized by combustion reaction

Autores: T. E. P. Alves, A. Franco Jr.

Revista: Journal of Applied Physics