



**Universidade Federal de Goiás**  
**Instituto de Física**



---

**Síntese, caracterização e estudo das  
propriedades magnéticas, ópticas e  
elétricas de nanopartículas de *ZnO:Co***

---

Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva

**Goiânia**  
**2014**



**Universidade Federal de Goiás**  
**Instituto de Física**



---

**Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas, ópticas e elétricas de nanopartículas de *ZnO:Co***

---

**Dissertação de Mestrado**

**Autora:** Hermínia V. S. Pessoni e Silva

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

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como pré-requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Física com ênfase em Física de Materiais.

**Goiânia**  
**2014**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Silva, Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e  
Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas, ópticas  
e elétricas de nanopartículas de ZnO:Co [manuscrito] / Hermínia  
Veridiana dos Santos Pessoni e Silva. - 2014.  
xvii, 120 f.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Jr.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de  
Física (IF) , Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2014.  
Bibliografia. Anexos.  
Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. DMS. 2. ZnO. 3. Ferromagnetismo. 4. Combustão. I. Franco Jr,  
Adolfo, orient. II. Título.

*Para todos as crianças e jovens da Associação Espírita  
Casa da Esperança e Posto de Assistência Maria de Nazaré  
que me auxiliam a ser uma pessoa melhor a cada dia!*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela nova vida e pelas oportunidades de engrandecimento intelectual e moral oferecidas. Agradeço aos meus familiares especialmente minha mãe Eloiza pelas orações, meu pai Moacir pelo exemplo, e minhas irmãs Bárbara, Natália e Maria Júlia pelos momentos de descontração e companheirismo. Agradeço ao meu esposo Marcos Antônio por partilhar sua vida comigo e pelo amor, paciência e confiança.

Agradeço aos meus amigos do Instituto de Física em especial o Abner, Orlando, Francisco e Idney que estiveram comigo em muitos momentos de estudo e descontração.

Agradeço ao Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior por compartilhar comigo seus conhecimentos e me permitir colaborar em suas pesquisas. Agradeço aos professores e colegas do Grupo de Física de Materiais pelo suporte no desenvolvimento desse trabalho. Agradeço aos técnicos administrativos da Central Analítica do Instituto de Química bem como a todos os técnicos administrativos do Instituto de Física pela prestatividade na solução dos problemas encontrados.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Machado de Araújo pela colaboração e contribuição no enriquecimento deste trabalho e à CAPES pelo suporte financeiro.

Por fim agradeço a todos aqueles que passaram em minha vida durante estes dois anos e que de alguma forma contribuíram ou torceram pelo sucesso deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho teve como proposta geral a produção de um *DMS* com base no semicondutor *ZnO* e no metal de transição *Co*, bem como o estudo da origem do ferromagnetismo neste material utilizando de modelos de interação magnética existentes na literatura. A reação de combustão foi escolhida como rota de síntese para a produção das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com concentrações molares de  $x = 0,00, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$  e  $0,09$ . As amostras foram obtidas na forma de pós e as caracterizações químicas, estruturais e morfológicas realizadas por meio de medidas de *EDS*, *DRX* e *MET*. Estas caracterizações indicaram boa cristalinidade com formação da fase cristalina hexagonal wurtzita característica do *ZnO* sem adição de fase espúria para todas as concentrações molares. Os pós apresentaram dimensão nanométrica ( $\sim 18 \text{ nm}$ ) com formato esférico das partículas e contrações molares dos elementos muito próximas das propostas estequiometricamente. As caracterizações ópticas via *FTIR* e *UV-Vis* confirmaram a presença da ligação *Zn-O* e a substituição do *Zn* por *Co* nos sítios tetraédricos da estrutura cristalina do *ZnO* nas amostras com  $x \neq 0,00$ . Pela espectroscopia *UV-Vis* também foi possível obter os valores de *bandgap* óptico das amostras e confirmar a propriedade de semicondutividade, bem como, calcular a constante dielétrica destes materiais. Já as caracterizações magnéticas realizadas via medidas de *VSM* (temperatura ambiente e a altas temperaturas) e Magnetometria à baixas temperaturas indicaram grande variedade de ordenamentos magnéticos em toda a faixa de temperatura estudada sendo ferromagnetismo identificado na faixa de temperatura de  $5 \leq T(K) \leq 594$  para a amostra  $x = 0,05$ . Essa amostra também apresentou valor de  $2,66 \mu_B$  para o momento de dipolo magnético efetivo e  $2,52 \mu_B/Co$  para a magnetização de saturação à baixas temperaturas que são resultados expressivos em comparação à diversos trabalhos publicados. O ferromagnetismo à baixas temperaturas foi atribuído, por meio de ajustes com os modelos teóricos, ao modelo de interação magnética *BMP*, já o ferromagnetismo à temperatura ambiente ao modelo de interação *RKKY* devido à alta densidade de defeitos e portadores de cargas livres nas amostras.

## ABSTRACT

This work has as a general proposition the production of a DMS based on  $ZnO$  semiconductor and  $Co$  transition metal, as well as the study of the origin of ferromagnetism in these materials using the models of magnetic interaction in the literature. The combustion reaction was chosen as a synthesis route for the production of samples  $Zn_{1-x}Co_xO$  with molar concentrations of  $x = 0,00, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$  and  $0,09$ . The samples were obtained in the form of powders and chemical, structural and morphological characterization performed by *EDS*, *DRX* e *MET* measures. These characterizations indicated good crystallinity with the formation of the hexagonal crystalline phase wurtzita characteristic of  $ZnO$  without adding spurious phase for all molar concentrations. Powders presented nanometric dimension ( $\sim 18\text{ nm}$ ) with spherical particle shape and molars contractions of very similar elements of stoichiometric proposals. The optical characterizations via *FTIR* e *UV-Vis* confirmed the presence of the bond  $Zn - O$  and the replacement of  $Zn$  for  $Co$  in tetrahedral sites in  $ZnO$  crystal structure in the samples with  $x \neq 0,00$ . By *UV-Vis* spectroscopy was also possible to obtain the optical bandgap values of the samples and confirm the semiconducting property, as well as calculate the dielectric constant of these materials. Magnetic characterizations performed by *VSM* measures (room temperature and high temperature) and Magnetometry at low temperatures indicated wide variety of magnetic systems in the studied temperature range. The  $x = 0,05$  sample showed ferromagnetism across the temperature range of  $5 \leq T(K) \leq 594$ . This same sample showed a value of  $2,66 \mu_B$  effective moment magnetic dipole and  $2,52 \mu_B/Co$  for the saturation magnetization at low temperatures, that are significant results compared to several papers published. Through adjustments to the theoretical models, the ferromagnetism at low temperatures was attributed to the *BMP* magnetic interaction model. The room temperature ferromagnetismo was attributed to the *RKKY* interaction model due to the high density of defects and free charge carriers in the samples.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** – Distribuição eletrônica do orbital  $3d^7$  do átomo Co. Números quânticos magnéticos orbital e de *spin* indexados. Note que existem três orbitais semipreenchidos.....8
- Figura 3.2** – Esquema representativo da composição de  $\vec{M}$  pela soma dos  $\vec{\mu}_j$  que constituem um material de volume  $V$ . A seta nas esferas representam as direções vetoriais dos  $\vec{\mu}_j$  .....11
- Figura 3.3** – Curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos. Adaptado de [Chiczumi, 2002].....14
- Figura 3.4** – Tipos de magnetismo segundo o ordenamento magnético. Note a semelhança entre  $M(T)$  e  $1/\chi$  nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Adaptado de [Cullity, 2009].....15
- Figura 3.5** – Desenho esquemático da projeção de  $\vec{\mu}_j$  ( $\mu_j^z$ ) na direção do campo  $H\hat{z}$  .....16
- Figura 3.6** – Gráfico de  $M$  em função de  $H/T$  para amostras esféricas de alume de cromo e potássio (I), alume de amônio e ferro (II) e sulfato de gadolínio octahidratado. O valor de campo máximo usado convertido para o CGS foi de  $40kOe$ . Adaptado de [Henry, 1952].....18
- Figura 3.7** – Curvas de  $\chi$  versus  $T$  para materiais que obedecem a Lei de Curie, a Lei de Curie-Weiss ou são diamagnéticos.....21
- Figura 3.8** – Interação de troca direta entre momentos angulares de *spin*  $\vec{S}$  adjacentes.....22
- Figura 3.9** – Desenho representativo da dependência do ângulo de ligação e da ocupação dos orbitais para a interação de supertroca entre elétrons  $d$  intermediados pelo orbital  $p$ . Adaptado de [Opel, 2011].....24
- Figura 3.10** – Esquema de interação de dupla troca entre os íons de  $M^{3+}$  e  $M^{4+}$  mediada por um íon não magnético [Blundell, 2004].....25
- Figura 3.11** – Esquema da interação RKKY. Interação entre os  $\vec{\mu}_s(d, f)$  dos íons magnéticos mediada pelos  $\vec{\mu}_s(s)$  dos portadores de carga com polarização não uniforme. Adaptado de [Zener, 1951].....25
- Figura 3.12** - Representação do modelo de *BMP*. Formação e sobreposição de três *polarons*. Adaptado de [Song, 2006].....27
- Figura 4.1** – Estrutura eletrônica de alguns metais de transição. Neste caso os elétrons responsáveis pelos momentos magnéticos de *spin* desemparelhados estão nos orbitais  $3d$

[Morkoc, 2005].....	28
<b>Figura 4.2</b> – Região da tabela periódica para visualização da localização dos elementos que constituem os semicondutores intrínsecos do tipo II-VI e III-V.....	29
<b>Figura 4.3</b> - Valores previstos de Tc para vários semicondutores dopados na proporção de 5% de Mn e com valor estimado de concentração de portadores de carga livres de $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [Dietlh, 2000].....	30
<b>Figura 4.4</b> - a) Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtizita característica do ZnO à pressão e temperatura ambientes [Escudero, 2011]. b) Componentes cristalográficos [Ozgur, 2005].	31
<b>Figura 4.5</b> - Célula unitária de ZnO cúbica do tipo “zinc-blend” [Ozgur, 2005].....	32
<b>Figura 4.6</b> – Célula unitária de ZnO cúbica do tipo “rock-salt” [Ozgur, 2005].....	32
<b>Figura 4.7</b> – Previsão dos estados de spin do semiconductor ZnO quando dopado com diferentes metais de transição [Sato, 2002].....	34
<b>Figura 4.8</b> - Previsão dos estados de spin do DMS $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ em função da concentração de portadores e de Co dopante [Sato, 2002].....	35
<b>Figura 5.1</b> – Resumo das principais características de uma reação de combustão ou síntese auto propagante.....	42
<b>Figura 5.2</b> – Passos da decomposição e reação de combustão da mistura ureia e nitrato de zinco Baseado em [Manoharan,1992] [Alves, 2009].....	44
<b>Figura 6.1</b> – a) Fluxograma das etapas do processo de síntese via reação de combustão.....	50
<b>Figura 6.2</b> – Imagens do processo de síntese via reação de combustão.....	51
<b>Figura 6.3</b> – Evolução na coloração das amostras devido o aumento da dopagem.....	51
<b>Figura 6.4</b> – Esquerda – Área selecionada para a realização da medida de EDS na amostra $x = 0,00$ . Direita – Padrão resultante da medida de EDS.....	52
<b>Figura 6.5</b> – Esquerda - Área selecionada para a realização da medida de EDS na amostra $x = 0,05$ . Direita - Padrão resultante da medida de EDS.....	52
<b>Figura 6.6</b> – Resultados das medidas de DRX de todas as amostras com carta de referência JCPDS#36-1451 a título de comparação. Medidas Amostras+Si em destaque acima.....	54
<b>Figura 6.7</b> – (a) Efeito do alargamento de pico de difração comparado ao sinal de uma amostra padrão (b) sem este tipo de efeito [Cullity, 1978].....	55
<b>Figura 6.8</b> – Ajuste linear sobre os dados de $\cos(\theta)$ e $1/\beta$ referentes aos difratogramas para todas as amostras. Os pontos são os dados experimentais e as linhas os ajustes lineares.....	56
<b>Figura 6.9</b> – Resultados dos refinamentos Rietveld sobre os difratogramas, para todas as amostras. Os dados experimentais são representados por $\times$ nos gráficos, os dados calculados por uma linha vermelha e as diferenças entre eles por uma linha azul.....	58

<b>Figura 6.10</b> – Possíveis efeitos de <i>strain</i> e suas respectivas respostas nas cartas de difração de pó. Adaptado de [Zak, 2011].....	<b>59</b>
<b>Figura 6.11</b> – Ajuste linear sobre os dados de $\beta \cos(\theta)$ e $\sin(\theta)$ retirados dos difratogramas para todas as amostras.....	<b>60</b>
<b>Figura 6.12</b> – Ajustes lineares da Equação de Sherrer para os dados da amostra $x = 0,05$ . Análise do método.....	<b>61</b>
<b>Figura 6.13</b> – Imagens de <i>MET</i> das amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$ .....	<b>63</b>
<b>Figura 6.14</b> – Distribuição dos diâmetros das partículas das amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$ .....	<b>64</b>
<b>Figura 6.15</b> – Imagens de <i>MET</i> de alta magnificação das amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$ .....	<b>65</b>
<b>Figura 6.16</b> – Espectros <i>FTIR</i> de todas as amostras. Bandas vibracionais catalogadas.....	<b>67</b>
<b>Figura 6.17</b> – Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita com modos vibracionais longitudinais $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ em destaque.....	<b>69</b>
<b>Figura 6.18</b> – Espectros <i>FTIR</i> para todas as amostras na região de $650 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Deslocamento das bandas vibracionais em destaque.....	<b>69</b>
<b>Figura 6.19</b> - Espectros de Reflectância Difusa de todas as amostras obtidos por espectroscopia UV-Vis.....	<b>72</b>
<b>Figura 6.20</b> – Resultados de $[F(R_\infty)h\nu]^2$ versus $h\nu$ de todas as amostras para a identificação dos valores de $E_g$ .....	<b>74</b>
<b>Figura 6.21</b> – Esquema representativo da redução do valor de $E_g$ devido à existência de defeitos do tipo $V_0$ na matriz cristalina.....	<b>75</b>
<b>Figura 6.22</b> - Valores de constantes dielétricas $\epsilon$ em função da concentração $x$ de <i>Co</i> dopante. ....	<b>78</b>
<b>Figura 6.23</b> - Resultados de $[F(R_\infty)h\nu]^{1/m}$ versus $h\nu$ da amostra $x = 0,05$ para os 4 tipos de transições.....	<b>80</b>
<b>Figura 6.24</b> - Resultados de $[F(R_\infty)h\nu]^{1/m}$ versus $h\nu$ da amostra $Co_3O_4$ para os 4 tipos de transições.....	<b>80</b>
<b>Figura 6.25</b> - Diagrama das transições eletrônicas da amostra $x = 0,05$ (a) e da amostra $Co_3O_4$ (b). (I) direta permitida, (II) indireta permitida, (III) direta proibida e (IV) indireta proibida. Adaptada de [Araújo, 2013].....	<b>81</b>
<b>Figura 6.26</b> – Curvas de magnetização $M$ versus $H$ aplicado à temperatura ambiente ( $22^\circ C$ ) para todas as amostras.....	<b>83</b>
<b>Figura 6.27</b> – Evolução no valor de $M_{18kOe}$ com a concentração $x$ do dopante <i>Co</i> .....	<b>84</b>
<b>Figura 6.28</b> – Curvas de $\chi$ versus $T$ da amostra $x = 0,05$ para três diferentes $H$ aplicados...	<b>84</b>

<b>Figura 6.29</b> – Curvas de $1/\chi$ versus $T$ da amostra $x = 0,05$ para três diferentes $H$ aplicados.	<b>85</b>
<b>Figura 6.30</b> – Disposição dos momentos de dipolo magnético $\mu_s$ e $\mu_l$ em relação a $H$ aplicado e submetidos a diferentes $T$ . Em (a) temperatura ambiente em (d) temperatura que promove toda a desordem dos ordenamentos paramagnético e ferromagnético.....	<b>86</b>
<b>Figura 6.31</b> – Medidas de $ZFC$ e $FC$ da amostra $x = 0,05$ .....	<b>87</b>
<b>Figura 6.32</b> – Curva de $1/\chi$ versus $T$ da amostra $x = 0,05$ .....	<b>88</b>
<b>Figura 6.33</b> – Volume $V_{Co}$ ocupado por um átomo $Co$ e distância $L_{Co}$ entre dois átomos mais próximos.....	<b>91</b>
<b>Figura 6.34</b> – Visão esquemática das distâncias $L_{Co}$ entre dois átomos de $Co$ presentes na estrutura wurtzita hexagonal do $ZnO$ .....	<b>92</b>
<b>Figura 6.35</b> – Curvas de histerese à $T$ baixas para a amostra $x = 0,05$ .....	<b>94</b>
<b>Figura 6.36</b> – Evolução no valor de $M_{85kOe}$ com a variação de $T$ .....	<b>94</b>
<b>Figura 6.37</b> – Ajustes das curvas de $M$ versus $H$ com a Equação (6.14). Os pontos são dados experimentais e as linhas contínuas os ajustes da Equação (6.14).....	<b>96</b>
<b>Figura 6.38</b> – Ajustes das curvas de $M$ versus $H$ com o modelo de interação magnética $BMP$ . Os pontos são dados experimentais e as linhas contínuas os ajustes da Equação (3.45).....	<b>98</b>
<b>Figura 6.39</b> - Resumo dos ordenamentos magnéticos existentes na amostra $x = 0,05$ em cada faixa de $T$ . Ordenamentos: DM – diamagnético, FM – ferromagnético, PM – paramagnético, e AFM – antiferromagnético .....	<b>101</b>
<b>Figura AI.1</b> – Solução gráfica do sistema de equações (*) e (**). As linhas retas são representações da equação (*) para $T_0 > T_c > T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ . [Guimarães. 1998]	<b>114</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Valores de números quânticos, momentos angulares e momentos de dipolo magnético para átomo <i>Co</i> .....	11
<b>Tabela 3.2</b> – Ordenamentos magnéticos segundo a faixa de valores de $\chi$ .....	12
<b>Tabela 4.1</b> – Propriedades do <i>ZnO</i> reportadas na literatura [Ozgur, 2005][Lide, 1992] [Morkoc, 2009].....	33
<b>Tabela 4.2</b> – Visão global cronológica dos resultados experimentais reportados na literatura que dizem respeito às propriedades magnéticas do <i>ZnO</i> dopado com <i>Co</i> no formato nanoestruturado. Adaptado de [Dedrej, 2000].....	38
<b>Tabela 6.1</b> – Quantidades em mols dos reagentes para a síntese do $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	48
<b>Tabela 6.2</b> – Quantidade em gramas dos reagentes para a síntese do $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	49
<b>Tabela 6.3</b> – Concentrações em porcentagem da presença de <i>Zn</i> e <i>Co</i> nas amostras.....	54
<b>Tabela 6.4</b> – Parâmetros obtidos por Refinamento Rietveld. Valores de $\chi^2$ resultantes de cada refinamento.....	57
<b>Tabela 6.5</b> – Diâmetros dos cristalitos obtidos por três métodos distintos e $\epsilon$ obtido pelo ajuste linear da equação de Willianson-Hall com dados do refinamento Rietveld.....	61
<b>Tabela 6.6</b> - Lista de estiramentos responsáveis pelas bandas observadas nos espectros <i>FTIR</i> . .....	68
<b>Tabela 6.7</b> – Valores das posições centrais das bandas referentes aos modos vibracionais $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ obtidos pelas derivadas primeiras das curvas de Transmitância Relativa de todas as amostras.....	70
<b>Tabela 6.8</b> – Valores estimados de menores distâncias $L_{Co}$ entre íons <i>Co</i> distribuídos homogeneamente na matriz de <i>ZnO</i> para as diferentes dopagens.....	92
<b>Tabela 6.9</b> - Valores de $M_0$ , $\mu_{eff(BMP)}$ e $\chi$ e obtidos do ajuste do modelo de interação magnética <i>BMP</i> nas “curvas virgens” e.....	99
<b>Tabela 6.10</b> – Valores de densidade de <i>BMPs</i> ( $\rho_{BMP}$ ) por $cm^3$ para cada <i>T</i> .....	99

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

*DRX* – Difração de Raios-X

*EDS* – Espectroscopia de Dispersão de Energia

*MEV* – Microscopia Eletrônica de varredura

*VSM* – Magnetometria de Amostra Vibrante

*PPMS* – Sistema de Medidas de Propriedades Físicas

*MET* – Microscopia Eletrônica de Transmissão

*FTIR* – Espectroscopia de Infra-Vermelho com transformada de Fourier

*BMP* – Bound Magnetic Polarons

*ZFC* – Zero Field Cooled

*FC* – Field Cooled

*UV-Vis* – Ultravioleta visível

$\vec{L}'$  - momento angular orbital de uma partícula

$\vec{L}$  - momento angular orbital

$l'$  – número quântico orbital de uma partícula

$l$  – número quântico orbital

$h$  – constante de Plank

$\hbar$  – constante de Plank dividida por  $2\pi$

$\vec{\mu}_l$  – momento de dipolo magnético orbital

$g$  – fator de Landé

$e$  – carga do elétron

$m_e$  – massa do elétron

$\mu_B$  – magneton de Borh

$m_l$  – número quântico magnético orbital

$m_s$  – número quântico magnético de *spin*

$\vec{S}'$  - momento angular de *spin* de uma partícula

$\vec{S}$  - momento angular de *spin*  
 $s'$  – número quântico orbital de *spin* de uma partícula  
 $s$  – número quântico orbital de *spin*  
 $\mu_s$  – momento de dipolo magnético de *spin*  
 $\vec{J}$  – momento de dipolo magnético total de uma partícula  
 $\vec{J}$  – momento de dipolo magnético total  
 $j'$  – número quântico total de uma partícula  
 $j$  – número quântico total  
 $\mu_j$  – momento de dipolo magnético total  
 $\vec{M}$  – magnetização  
 $\vec{H}$  – campo magnético aplicado  
 $\vec{B}$  – campo magnético total  
 $\mu$  – permeabilidade magnética  
 $\chi$  – susceptibilidade magnética  
 $M_s$  – magnetização de saturação  
 $H_c$  – campo coercitivo  
 $M_r$  – magnetização de remanescência  
 $T_c$  – temperatura de Curie  
 $T_N$  – temperatura de Néel  
 $m_j$  – número quântico azimutal  
 $B_j(x)$  – função de Brillouin  
 $L(x)$  – função de Langevin  
 $\vec{H}_m$  – campo magnético molecular médio  
 $J_{nm}$  – integral de troca  
 $J_{troca}$  – integral de troca total  
 $\mu_s(d, f)$  – momento de dipolo magnético de *spin* de elétrons presentes no orbital  $d$  ou  $f$   
 $\mu_s(s)$  – momento de dipolo magnético de *spin* de elétrons presentes no orbital  $s$   
 $\Phi_e$  – relação elementar entre oxidantes ( $O$ ) e redutores ( $C$ )  
 $\alpha_i$  – coeficientes molares dos oxidantes  
 $\beta_j$  – coeficientes molares dos redutores  
 $\delta_i$  – número de oxidação total do oxidante  $i$   
 $\delta_j$  – número de oxidação total do redutor  $j$

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
<b>TEORIA BÁSICA DO MAGNETISMO</b> .....	<b>7</b>
3.1 – Origens do magnetismo.....	7
3.2 – Ordenamentos magnéticos.....	12
3.2.1 – Diamagnetismo .....	13
3.2.2 – Paramagnetismo .....	13
3.3.3 – Ferromagnetismo .....	13
3.3.4 – Antiferromagnetismo.....	14
3.3.5 – Ferrimagnetismo .....	1
3.3 – Equações fundamentais do Magnetismo.....	16
3.3.1 - Paramagnetismo Quântico e Clássico.....	16
3.3.2 - Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo – Teoria do campo molecular.....	19
3.4 – Modelos de interação magnética.....	21
3.4.1 – Interação de troca direta.....	21
3.4.2 – Interação de supertroca (troca indireta).....	23
3.4.3 – Interação de dupla troca.....	24
3.4.4 – Interação de troca tipo <i>RKKY</i> .....	25
3.3.1 – Bound Magnetic Polarons ( <i>BMP</i> ).....	26
<b>SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS E A MATRIZ SEMICONDUTORA</b> <b>ZnO</b> .....	<b>28</b>

4.1 – Semicondutores Magnéticos Diluídos ( <i>DMS</i> ).....	28
4.2 – Matriz Semicondutora <i>ZnO</i> .....	30
4.3 – Dopagens do tipo $Zn_{1-x}(MT)_xO$ .....	34
4.3.1 - $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	35
<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>41</b>
5.1 – Introdução.....	41
5.2 – Reação de Combustão.....	41
5.3 – Cálculos estequiométricos para a Síntese.....	45
5.4 – Métodos de Caracterização.....	46
5.4.1 – Espectroscopia de dispersão de energia ( <i>EDS</i> ).....	46
5.4.2 – Difração de raios-X ( <i>DRX</i> ).....	46
5.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão ( <i>MET</i> ).....	46
5.4.4 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier ( <i>FTIR</i> ).....	46
5.4.5 – Espectroscopia Ultravioleta-Visível ( <i>UV-Vis</i> ).....	47
5.4.6 – Magnetometria de amostra vibrante ( <i>VSM</i> ).....	47
5.4.7 – Sistema de Medida de Propriedades Físicas ( <i>PPMS</i> ).....	47
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>48</b>
6.1 – Obtenção dos pós nanométricos.....	48
6.2 – <i>EDS</i> .....	52
6.3 – <i>DRX</i> .....	54
6.3.1 – Refinamento Rietveld.....	57
6.4 – <i>MET</i> .....	63
6.5 – Caracterização óptica e elétrica.....	67
6.5.1 – <i>FTIR</i> .....	67
6.5.2 – <i>UV-Vis</i> .....	72
6.6 – Caracterização magnética.....	83
6.6.1 – <i>VSM</i> .....	83
6.6.2 – Medidas a <i>T</i> baixas – <i>ZFC</i> e <i>FC</i> .....	87
6.6.3 – Histereses a <i>T</i> baixas.....	93
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>102</b>
<b>ANEXO I</b> .....	<b>112</b>
AI.1 – Paramagnetismos quântico e clássico.....	112
AI.1.1 - Paramagnetismo Quântico.....	112
AI.1.2 - Paramagnetismo Clássico.....	114

AI.2 – Teoria do campo molecular.....	116
<b>ANEXO II.....</b>	<b>119</b>
AII.1 Metodo Rietveld de refinamento de estruturas.....	119

## INTRODUÇÃO

A origem da ciência do magnetismo e suas aplicações é datada da antiguidade com a descoberta do minério Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) encontrado inicialmente na região da Magnésia na Turquia. Há também relatos na Grécia antiga da existência de uma pedra com “alma” de origem divina. Esse material era capaz de atrair fragmentos de ferro naturalmente. Os fenômenos magnéticos foram os primeiros a despertar a curiosidade do homem sobre o interior da matéria. O primeiro dispositivo construído utilizando-se da ciência do magnetismo foi a bússola, atribuída aos chineses na antiguidade [Guimarães, 2011].

As contribuições dos físicos Oesterd, Ampère, Faraday e Henry para a compreensão da relação entre eletricidade e magnetismo bem como a descrição matemática destas teorias realizada por Maxwell foram de fundamental importância para o início da produção de equipamentos como gerador elétrico, motores, transformadores com base no eletromagnetismo. Atualmente propriedades magnéticas dos materiais são exploradas em diversos dispositivos eletrônicos e assume uma relevância significativa quando se trata de dispositivos gravadores como *HDs*, fitas e cartões magnéticos. “A gravação magnética é a melhor tecnologia para armazenamento não volátil de informação que permite regravação” [Rezende, 2002].

Outros materiais de grande relevância devido as suas propriedades elétricas peculiares são os semicondutores. Eles ganharam destaque especial desde o advento do transistor que marcou a Revolução da Eletrônica (1960), e são utilizados na quase totalidade dos dispositivos eletrônicos modernos [Lojek, 2007]. Com o aperfeiçoamento do transistor iniciou-se o processo de miniaturização dos dispositivos eletrônicos dando origem à chamada microeletrônica.

Dentre os semicondutores, uma classe que vem ganhando bastante destaque são os chamados Semicondutores Magnéticos Diluídos (sigla em inglês *DMSs*). Consistem de matrizes semicondutoras convencionais onde uma pequena fração dos íons não magnéticos são substituídas por íons magnéticos (metais de transição ou terras-raras) podendo emergir propriedades magnéticas diferenciadas sem que isto prejudique as propriedades elétricas da matriz, formando assim, um material mais versátil [Ohno, 1998].

Esses novos materiais são de grande interesse para a chamada *spintrônica*, ciência que se dedica ao estudo, manipulação e aplicação do momento angular intrínseco do elétron, o *spin*, e seus graus de liberdade [Wolf, 2001]. A eletrônica convencional utiliza-se do bloqueio ou passagem de correntes elétricas para o transporte de informações. Com a necessidade de se criar dispositivos cada vez menores esta ciência enfrenta o problema do surgimento de fenômenos quânticos devido a miniaturização dos transistores. Nesse ponto a *spintrônica* aparece com grande vantagem em relação a eletrônica pois é de interesse a utilização de dispositivos com fenômenos em nível quântico, já que, o desdobramento e manipulação do momento angular de *spin* são procedimentos puramente quânticos. Desta forma os possíveis dispositivos *spintrônicos* podem ter dimensões muito menores que os eletrônicos e com eficiência muito maior.

Os *DMSs* oferecem a possibilidade de modificar e selecionar os estados de *spin* mediante aplicações de campos magnéticos podendo assim manipular as propriedades elétricas do material e vice-versa, gerando um material multifuncional [Wolf, 2001]. Uma das exigências para que eles sejam aplicáveis à *spintrônica* é que apresentem ferromagnetismo à temperatura ambiente.

São diversas as técnicas de preparação/fabricação de *DMS*. Elas variam desde síntese direta pela mistura de precursores contendo metais da matriz e dopantes para a obtenção de materiais policristalinos até a preparação de filmes pela deposição dos íons metálicos em substratos semicondutores. De acordo com os relatos na literatura os diferentes métodos de síntese produzem *DMSs* com diferentes propriedades magnéticas. Além disso ainda não existe uma teoria geral de interação magnética que explique ou justifique a origem do ferromagnetismo, principalmente a temperatura ambiente nesses materiais preparados por diferentes métodos.

O presente trabalho tem como proposta a síntese da matriz semicondutora *ZnO* (óxido de zinco) dopado com íons de metal de transição *Co* (cobalto) a fim de obter um material que apresente além da propriedade de semicondutividade, a propriedade de ferromagnetismo e entender o mecanismo da origem deste comportamento.

Para o melhor entendimento esta monografia foi escrita da seguinte forma:

**Capítulo 1 – Introdução** – Aborda de forma resumida a origem do estudo do magnetismo e a importância dos materiais semicondutores na atualidade. Faz comparação da spintrônica e da eletrônica e apresenta os *DMS* como materiais promissores, versáteis e de grande interesse na tecnologia em geral.

**Capítulo 2 – Objetivos** – Apresenta os objetivos do trabalho de forma geral e específica enfatizando o que poderá ser analisado em cada método de caracterização.

**Capítulo 3 – Teoria básica do magnetismo:** O capítulo faz uma abordagem geral a respeito da origem do magnetismo nos materiais e os possíveis ordenamentos magnéticos existentes. Apresenta também as equações fundamentais do paramagnetismo e ferromagnetismo e os modelos de interação magnética que podem justificar a existência dos ordenamentos ferromagnético e antiferromagnético nos materiais.

**Capítulo 4 – Semicondutores magnéticos diluídos e o *ZnO*:** O capítulo apresenta uma abordagem geral dos semicondutores magnéticos diluídos e os métodos de síntese mais usadas para a obtenção dos mesmos. Enfatiza a matriz semicondutora de *ZnO* como grande promissora para obtenção de ferromagnetismo à temperatura ambiente. Apresenta também uma revisão bibliográfica a respeito da dopagem de *ZnO* com metais de transição, principalmente com *Co*, e as propriedades magnéticas emergentes.

**Capítulo 5 – Métodos Experimentais:** O capítulo aborda a reação de combustão como rota de síntese eficaz para obtenção de nanopartículas de *ZnO*. Apresenta também as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização do material sendo essas: Difração de Raios-X (*DRX*), Microscopias Eletrônicas de Transmissão (*MET*) e Varredura (*MEV*), Espectroscopia de Infra-Vermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), Espectroscopia *UV-Vis*, Magnetometria de Amostra Vibrante (*VSM*) a temperatura ambiente e a altas temperaturas e Magnetometria em um Sistema de Medida de Propriedades Físicas (*PPMS*) à baixas temperaturas.

**Capítulo 6 – Resultados e Discussões:** O capítulo detalha a sequência de procedimentos experimentais realizados para a obtenção das nanopartículas de *ZnO* via reação de combustão.

Apresenta os resultados obtidos das técnicas de caracterização estruturais, morfológicas, ópticas e magnéticas bem como a discussão desses resultados levando em conta os objetivos preliminares do trabalho.

**Capítulo 7 – Conclusões** – O capítulo apresenta um resumo dos resultados mais importantes obtidos dos métodos de caracterização e suas correlações.

**OBJETIVOS****2.1 – Objetivos**

Os objetivos gerais deste trabalho são: sintetizar via reação de combustão a matriz semicondutora de  $ZnO$  dopada com  $Co$  ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ) nas proporções molares de  $x = 0,00, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$  e  $0,09$  de  $Co$ , realizar a caracterização estrutural, morfológica, óptica, elétrica e magnética dessas amostras bem como interpretar e comparar os efeitos nas propriedades físicas causados pelas dopagens.

**2.2 – Objetivos Específicos**

**2.2.1** – Identificar as concentrações dos elementos químicos presentes nas amostras por meio de Espectroscopia de Dispersão de Energia (*EDS*) obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*).

**2.2.2** – Realizar as caracterizações estruturais e morfológicas por meio de Difração de Raios-X (*DRX*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*) podendo identificar as fases cristalinas formadas bem como os tamanhos e formatos médios das partículas.

**2.2.3** – Identificar via Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (*FTIR*) as bandas vibracionais existentes nos materiais. Observar a presença ou não de espécies orgânicas e as possíveis variações no espectro vibracional das ligações  $Zn-O$  devido a dopagem.

**2.2.4** – Identificar por meio de Espectroscopia *UV-Vis* as transições eletrônicas possíveis nas amostras podendo com esses resultados, identificar o sítio de ocupação do  $Co$  na

estrutura cristalina e confirmar ou não a substituição do *Zn* por *Co* nos sítios tetraédricos. Determinar os valores de *bandgap* ( $E_g$ ) para o estudo da variação desta grandeza em função do método de síntese e a dopagem. Calcular os valores das constantes dielétricas estáticas dos materiais.

**2.2.5** – Estudar as propriedades magnéticas das amostras à temperatura ambiente e em altas temperaturas ( $T_{maxima} = 973 K$ ) por meio de Magnetometria de Amostra Vibrante (*VSM*).

**2.2.6** – Realizar a caracterização do comportamento magnético das amostras à baixas temperaturas ( $T_{minima} = 5 K$ ) através de medidas realizadas no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*PPMS*).

**2.2.7** – Desenvolver o estudo da origem dos comportamentos magnéticos identificados nas amostras por meio de ajustes de modelos teóricos já abordados na literatura.

## TEORIA BÁSICA DO MAGNETISMO

### 3.1 – Origens do magnetismo

O magnetismo que emerge da matéria é atribuído basicamente a duas “fontes” que estão diretamente relacionadas com os movimentos e estados energéticos dos elétrons nas camadas incompletas dos átomos. A primeira fonte vem dos constantes movimentos de rotação e translação que os elétrons dos átomos executam, classicamente aproximados para a região de uma “órbita”. Assim como qualquer outro sistema em movimento circular a cada elétron é atribuída uma grandeza vetorial chamada de momento angular  $\vec{L}'$  direcionada perpendicularmente ao plano de circulação do elétron, cujo módulo é dado por

$$L' = \sqrt{l'(l'+1)}\hbar, \quad (3.1)$$

com  $\hbar = h/2\pi$  onde  $h$  é a constante de Plank ( $h = 6,63 \times 10^{-27}$  erg.s no CGS) e  $l'$  é o número quântico orbital do elétron e depende do orbital ocupado por ele no átomo ( $l = 0$  para orbital  $s$ ,  $l' = 1$  para orbital  $p$ ,  $l' = 2$  para orbital  $d$ , e assim por diante). O momento de dipolo magnético orbital  $\vec{\mu}_{l'}$  do elétron é definido como

$$\vec{\mu}_{l'} = -\frac{e}{2m_e c} g \vec{L}', \quad (3.2)$$

onde  $e$  é a carga do elétron ( $e = 4,80 \times 10^{-10}$  esu),  $m_e$  a massa ( $m_e = 9,11 \times 10^{-28}$  g),  $c$  a velocidade da luz no vácuo ( $2,99 \times 10^{10}$  cm/s) e  $g$  o fator de Landé. O módulo do  $\vec{\mu}_{l'}$  é obtido substituindo a Equação (3.1) no módulo da Equação (3.2) da seguinte forma

$$\mu_{l'} = \frac{|e|\hbar g}{2m_e c} \sqrt{l'(l'+1)}, \quad (3.3)$$

ou

$$\mu_{l'} = g\mu_B \sqrt{l'(l'+1)}, \quad (3.4)$$

com,

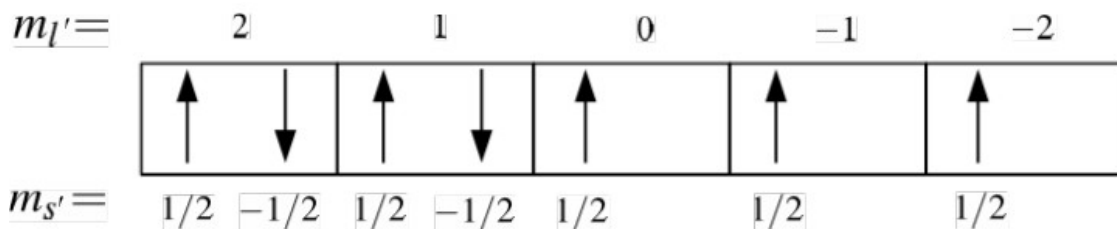
$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c} \quad (3.5)$$

onde  $\mu_B$  é chamado de magneton de Bohr cujo valor no sistema de medidas CGS é

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg/Oe} \quad (3.6)$$

O magnéton de Borh  $\mu_B$  é uma constante física e é considerada o momento magnético fundamental para o qual o elétron se encontra no estado de energia mais baixo, ou seja, em seu estado mais fundamental, aproximadamente seu estado livre.

Para encontrar o valor de  $\mu_{l'}$  de um conjunto de elétrons, como no caso de um átomo, se faz necessária a utilização de adição de momento angular. No caso do átomo *Co* ( $[Ar]3d^7 4s^2$ ) os elétrons presentes no orbital semipreenchido ( $3d^7$ ), que são os que contribuem para as propriedades magnéticas nos materiais, são caracterizados pelo número quântico orbital  $l' = 2$ . Seguindo o Princípio de Exclusão de Pauli a distribuição dos elétrons no orbital *d* fica na forma apresentada esquematicamente na Figura 3.1 onde  $m_l$  e  $m_s$  são os números quânticos magnéticos orbital ( $m_{l'} = -l', -l' + 1, \dots, l'$ ) e de *spin* ( $m_{s'} = -s', -s' + 1, \dots, s'$ ) respectivamente.



**Figura 3.1** – Distribuição eletrônica do orbital  $3d^7$  do átomo *Co*. Números quânticos magnéticos orbital e de *spin* indexados. Note que existem três orbitais semipreenchidos.

Observando a distribuição dos elétrons no orbital *d* do *Co* e usando a segunda regra de Hund [Kittel, 2006]<sup>1</sup>, o número quântico orbital *l* do átomo é obtido da seguinte forma

---

1 **1ª Regra de Hund** – Os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar a componente z do *spin* total  $s = \sum m_s$ , sem violar o princípio de Pauli.  
**2ª Regra de Hund** – Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de  $l = \sum m_l$ , consistente com a regra 1 e com o princípio de exclusão Pauli.  
**3ª Regra de Hund** – O valor do número quântico da magnitude do momento angular total é  $j = |l - s|$  quando a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta, e  $j = l + s$  quando tem mais da metade do número de elétrons.

$$l = \sum m_l = 2 + 2 + 1 + 1 + 0 - 1 - 2,$$

$$l = 3.$$

Com  $l = 3$  o momento angular orbital do átomo  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  (Equação (3.1)) assume valor  $3,46 \hbar$  e o momento de dipolo magnético orbital do átomo  $\mu_l = g\mu_B\sqrt{l(l+1)}$  (Equação (3.4)), com  $g = 1$ , assume valor  $3,46 \mu_B$ .<sup>2</sup>

A segunda fonte está relacionada com o conceito de *spin*. O *spin* é uma propriedade intrínseca da matéria, assim como a massa e a carga também o são mas não encontra análogo clássico. Tem dimensão de momento angular ( $\vec{S}'$ ) e seu módulo é dado por

$$S' = \sqrt{s'(s'+1)}\hbar, \quad (3.7)$$

onde  $s'$  é o número quântico de *spin* que caracteriza a partícula e pode assumir valores inteiros e seminteiros dependendo do tipo de partícula, por exemplo para férmions  $s'$  é seminteiro e bósons  $s'$  é inteiro. Toda partícula caracterizada por  $s'$  não nulo apresenta naturalmente um momento de dipolo magnético de *spin*  $\vec{\mu}_{s'}$ , que para o caso do elétron é dado por

$$\vec{\mu}_{s'} = -\frac{e}{2m_e c} g \vec{S}'. \quad (3.8)$$

O módulo de  $\vec{\mu}_{s'}$  é obtido substituindo a Equação (3.7) no módulo da Equação (3.8) da seguinte forma

$$\mu_{s'} = \frac{|e|\hbar g}{2m_e c} \sqrt{s'(s'+1)}$$

ou

$$\mu_{s'} = g\mu_B \sqrt{s'(s'+1)} \quad (3.9)$$

Novamente para o átomo de *Co* considerando a distribuição dos elétrons no orbital *d* apresentada na Figura 3.1 e as Regras de Hund citadas anteriormente, o número quântico de *spin*  $s$  do átomo é obtido da seguinte forma

$$s = \sum m_{s'} = -1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2,$$

$$s = 3/2.$$

Com  $s = 3/2$  o momento angular de *spin* do átomo  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$  (Equação (3.7)) assume valor  $1,94 \hbar$  e o momento de dipolo magnético de *spin* do átomo  $\mu_s = g\mu_B\sqrt{s(s+1)}$  (Equação (3.9)), com  $g = 2$ , assume valor  $3,87 \mu_B$ .

---

2 O valor de  $g$  é melhor entendido na Equação (3.10)

Agora considerando que o magnetismo é devido as duas fontes, o estado da partícula fica caracterizado pelo número quântico total  $j'$  dado por  $j' = |l' - s'|, \dots, l' + s'$ . O fator de Landé geral é expresso por

$$g = 1 + \frac{j'(j' + 1) + s'(s' + 1) - l'(l' + 1)}{2j'(j' + 1)} \quad (3.10)$$

Assim, para uma partícula que tenha contribuição puramente orbital em seu momento de dipolo magnético  $s' = 0$ ,  $j' = l'$  e  $g$  é igual a 1. No caso de uma partícula que tenha contribuição puramente de *spin*  $l' = 0$ ,  $j' = s'$  e  $g$  é igual a 2.

O momento de dipolo magnético total  $\vec{\mu}_{j'}$  da partícula que é resultante da soma dos momentos angulares orbital  $\vec{L}'$  e de *spin*  $\vec{S}'$  é dado por

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{j'} &= \vec{\mu}_{l'} + \vec{\mu}_{s'} = -\frac{e}{2m_e c} (\vec{L}' + 2\vec{S}'), \\ \vec{\mu}_{j'} &= -\frac{e}{2m_e c} g\vec{J}', \end{aligned} \quad (3.11)$$

com

$$\vec{J}' = \vec{L}' + 2\vec{S}',$$

onde  $\vec{J}'$  é o momento angular total. Seu módulo é análogo aos módulos de  $\vec{L}'$  e  $\vec{S}'$  mas agora considerando o número quântico total  $j$  da seguinte forma

$$J' = \sqrt{j'(j' + 1)}\hbar \quad (3.12)$$

então o módulo de  $\vec{\mu}_{j'}$  é obtido substituindo a Equação (3.12) no módulo da Equação (3.11)

$$\mu_{j'} = g\sqrt{j'(j' + 1)}\mu_B \quad (3.13)$$

No caso do átomo *Co* considerando a terceira Regra de Hund o valor do número quântico total  $j$  é  $j = l + s$ . Usando os valores de  $l$  e  $s$  totais obtidos para o átomo *Co* anteriormente, então  $j = 3 + 3/2$  e por fim  $j = 9/2$ .

Com  $j = 9/2$  o momento angular total do átomo  $J = \sqrt{j(j + 1)}\hbar$  (Equação (3.12)) assume valor  $4,97 \hbar$ , e o momento de dipolo magnético total do átomo  $\mu_j = g\sqrt{j(j + 1)}\mu_B$  (Equação (3.13)), com  $g = 1,27$ , assume valor  $6,32 \mu_B$ . Para o caso de sólidos extensos (dimensões muito maiores que a escala atômica) em geral as contribuições de  $\vec{\mu}_l$  se anulam devido as direções randômicas de  $\vec{L}'$  dos elétrons do material e apenas as contribuições de *spin* são relevantes [Kittel, 2006].

A Tabela 3.1 resume os valores de números quânticos, momentos angulares e momentos de dipolo magnético do átomo *Co* considerando contribuições puramente orbital, puramente de *spin* e a soma das duas contribuições.

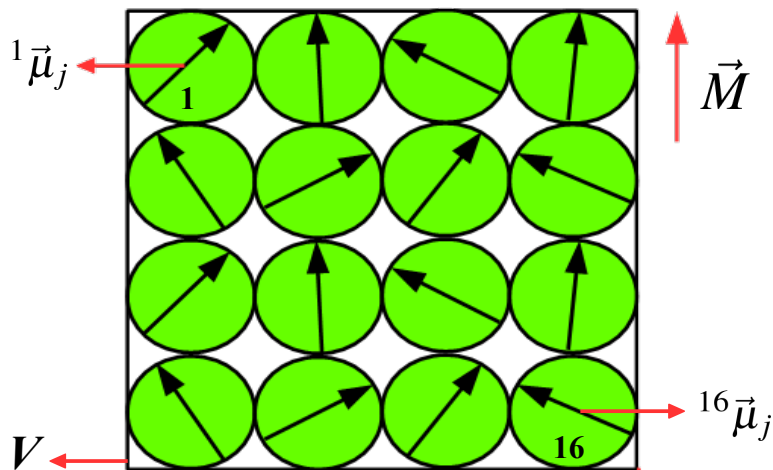
**Tabela 3.1** – Valores de números quânticos, momentos angulares e momentos de dipolo magnético para átomo *Co*.

Número quântico			Momento Angular ( $\times \hbar$ )			Momento de dipolo magnético ( $\times \mu_B$ )			Fator de Landé		
<i>l</i>	<i>s</i>	<i>j</i>	<i>L</i>	<i>S</i>	<i>J</i>	$\mu_{orb}$	$\mu_{spin}$	$\mu_j$	<i>g<sub>l</sub></i>	<i>g<sub>s</sub></i>	<i>g</i>
3	3/2	9/2	3,46	1,94	4,97	3,46	3,87	6,32	1	2	1,27

A magnetização  $\vec{M}$  de um conjunto de *i* partículas é a soma dos momentos de dipolo magnéticos totais  $\vec{\mu}_j$  de todas as partículas dividido pelo volume *V* que as contém. No sistema de medidas *CGS* essa grandeza é dada em *emu/cm<sup>3</sup>* onde *emu* = *erg/G*.

$$\vec{M} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \vec{\mu}_j}{V} \tag{3.14}$$

A Figura 3.2 apresenta um esquema representativo da composição de  $\vec{M}$  pela soma vetorial dos  $\vec{\mu}_j$  de um conjunto de 16 partículas (átomos ou corpos) caracterizadas pelo número quântico *j* e localizadas em um volume *V*.



**Figura 3.2** – Esquema representativo da composição de  $\vec{M}$  pela soma dos  $\vec{\mu}_j$  que constituem um material de volume *V*. As setas nas esferas representam as direções vetoriais dos  $\vec{\mu}_j$

Os diferentes comportamentos ou ordenamentos magnéticos dos materiais basicamente decorrem da forma como os elétrons estão dispostos nos arranjos atômicos e as possíveis interações entre seus momentos de dipolo magnético tanto orbitais quanto de *spin*.

Macroscopicamente esses comportamentos magnéticos são identificados segundo a resposta de  $\vec{M}$  dos materiais mediante a aplicação de um campo magnético externo  $\vec{H}$ . A relação entre  $\vec{M}$  e  $\vec{H}$  no CGS é dada por

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad (3.15)$$

onde  $\vec{B}$  é o campo magnético total medido no material. Dividindo o módulo da Equação (3.15) por  $H$  tem-se que

$$\frac{B}{H} = \frac{H}{H} + 4\pi\frac{M}{H},$$

definindo  $\mu = B/H$  e  $\chi = M/H$  obtem-se

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (3.16)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética e  $\chi$  é a susceptibilidade magnética do meio material [Chiczumi, 2002]. Fisicamente o valor de  $\mu$  representa a “facilidade” de penetração das linhas de campo magnético no material e o valor de  $\chi$  a capacidade que um material tem de magnetizar-se sobre a ação de campo magnético.

De acordo com os valores de  $\chi$  pode-se classificar os ordenamentos magnéticos como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Na Tabela 3.2 estão contidos as faixas de valores de  $\chi$  correspondentes a cada ordenamento magnético.

**Tabela 3.2** – Ordenamentos magnéticos segundo a faixa de valores de  $\chi$ .

Ordenamento magnético	$\chi$
Diamagnetismo	$< 0$ constante (entre $-10^{-9}$ e $-10^{-6}$ )
Paramagnetismo	$> 0$ constante (entre $10^{-5}$ e $10^{-1}$ )
Ferromagnetismo	$\gg 0$ (depende de $H$ )
Ferrimagnetismo	$\gg 0$ (depende de $H$ )

### 3.2 – Ordenamentos magnéticos

A seguir a classificação dos ordenamentos magnéticos bem como algumas de suas características quanto a distribuição dos  $\mu_l$  e  $\mu_s$  e as respostas à campos magnéticos aplicados. Em geral as propriedades de paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo são devidas apenas aos  $\mu_s$ .

### 3.2.1 - Diamagnetismo

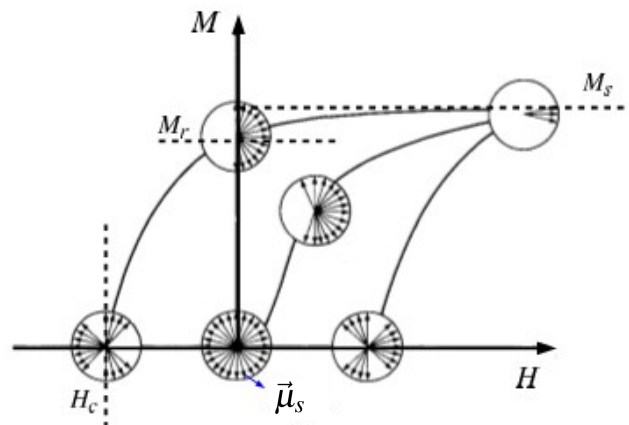
É uma forma fraca de magnetismo, aparece somente enquanto um campo magnético está sendo aplicado. As amostras que apresentam esta propriedade não possuem  $\vec{\mu}_s$  desemparelhados capazes de ser polarizados por  $H$ . Com isto a resposta magnética é devida somente à interação do  $\vec{\mu}_l$  com  $H$  aplicado. Segundo a lei de Lenz, um campo magnético variável quando aplicado sobre um circuito fechado de circulação de corrente faz com que seja produzido um campo magnético na direção oposta do campo aplicado. Esta propriedade gera uma resposta de magnetização macroscópica baixa linear e contrária a direção do campo magnético aplicado [Kittel, 2006].  $\chi$  nesses materiais é pequena e negativa. Em suma todos os materiais possuem propriedades de diamagnetismo pois todos possuem átomos, mas em alguns deles a magnetização  $M$  devido as interações dos  $\vec{\mu}_s$  é de ordem bem superior à resposta diamagnética e esta acaba não sendo perceptível.

### 3.2.2 - Paramagnetismo

Os materiais que apresentam esta propriedade possuem  $\vec{\mu}_s$  desemparelhados e distribuídos em direções aleatórias. Quando  $\vec{H}$  é aplicado esses  $\vec{\mu}_s$  tendem a se direcionar com o campo promovendo assim, uma magnetização resultante linear e na mesma direção do campo aplicado com  $\chi$  constante e positiva. Por não apresentarem interações entre os  $\vec{\mu}_s$  dos átomos, quando  $H$  é retirado forças magnéticas internas de cada átomo tendem a voltá-lo para o estado inicial de  $\vec{\mu}_s$ , desmagnetizando o material [Faria, 2005].

### 3.2.3 - Ferromagnetismo

Estes materiais possuem  $M$  espontânea que existe mesmo na ausência de  $H$  aplicado. Ao contrário da resposta paramagnética boa parte dos  $\vec{\mu}_s$  permanecem orientados na direção de  $\vec{H}$  quando esse é removido, gerando assim, uma magnetização remanescente  $M_r$ . Isto é devido ao fato de que a estrutura atômica nestes materiais permite a orientação paralela entre os  $\vec{\mu}_s$  que interagem entre si. A resposta de  $\vec{M}$  devido  $\vec{H}$  não apresenta comportamento linear, como pode ser visto na Figura 3.3, logo  $\chi$  não deve ser constante e varia para diferentes campos [Kittel, 2006][Faria, 2005].



**Figura 3.3** – Curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos. Adaptado de [Chiczumi, 2002].

A Figura 3.3 é a representação do primeiro e segundo quadrantes de uma curva de histerese característica de um material ferromagnético. Os  $\mu_s$  para  $H = 0$  estão posicionados aleatoriamente e a amostra está desmagnetizada ( $M = 0$ ), a medida que  $H$  aumenta os  $\mu_s$  vão se alinhando na direção do mesmo até atingir uma orientação máxima paralela a  $\vec{H}$  e  $M$  neste ponto é chamada de magnetização de saturação  $M_s$ . A partir de  $M_s$  se o campo aplicado for reduzido até  $H = 0$  os  $\mu_s$  ainda vão manter a orientação em uma direção preferencial e  $M$  neste ponto é chamada de magnetização remanescente  $M_r$ . O campo coercitivo  $H_c$  representa o campo necessário para desmagnetizar a amostra. Para o terceiro e quarto quadrantes ocorrem os mesmos comportamentos de magnetização em função de  $H$  descritos acima e desta forma a curva de histerese se completa.

Os modelos de interação existentes para explicar como estes  $\vec{\mu}_s$  interagem entre si serão melhor discutidos na Seção 3.4. O ordenamento ferromagnético é destruído com o aumento da temperatura  $T$  e o material passa a ser ordenado paramagneticamente a partir de uma certa temperatura  $T_c$  chamada de temperatura de Curie.

### 3.2.4 - Antiferromagnetismo

Os materiais que apresentam esta propriedade possuem uma estrutura que promove o alinhamento anti-paralelo dos  $\vec{\mu}_s$ , desta forma são formadas duas sub-redes com mesmo momento magnético mas que respondem em direções opostas a  $H$  aplicado resultando em uma  $M$  nula para qualquer campo aplicado. O ordenamento antiferromagnético é destruído com o aumento de  $T$  assim como nos materiais ferromagnéticos e o material passa a ser ordenado de forma paramagnética. A temperatura de transição é chamada de Temperatura de Néel  $T_N$  [Kittel, 2006]. Nesses materiais a  $\chi$  apresenta valores pequenos e variáveis com  $T$ .

3.2.5 - Ferrimagnetismo

Esta propriedade é intermediária entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo pois ocorre o mesmo processo que nos materiais antiferromagnéticos, porém as sub-redes possuem diferentes momentos magnéticos e  $\vec{M}$  que emerge do material não é mais nula. A dependência de  $M$  com  $H$  não é linear, e estes materiais também apresentam curvas de histerese. Assim  $\chi$  não é constante e varia para diferentes  $H$  aplicados [Chiczumi, 2002].

A Figura 3.4 apresenta esquematicamente a disposição qualitativa dos  $\vec{\mu}_l$  e  $\vec{\mu}_s$  em arranjos atômicos quaisquer, bem como a resposta de  $M$  e/ou o inverso da  $\chi$  com a variação de  $T$  para os tipos de ordenamentos magnéticos citados anteriormente.

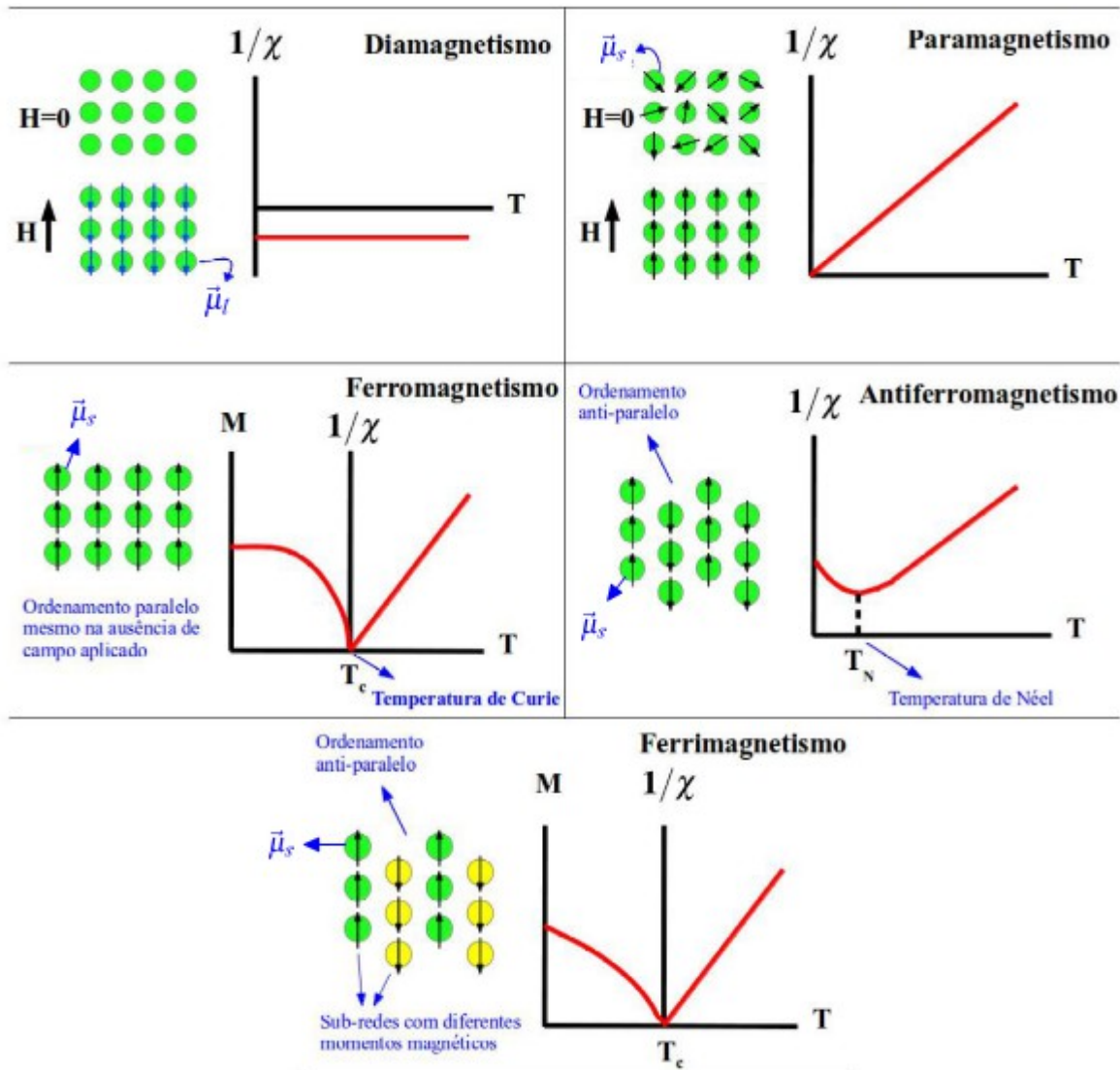


Figura 3.4 – Tipos de magnetismo segundo o ordenamento magnético. Adaptado de [Cullity, 2009]. Note a semelhança entre  $M(T)$  e  $1/\chi(T)$  nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

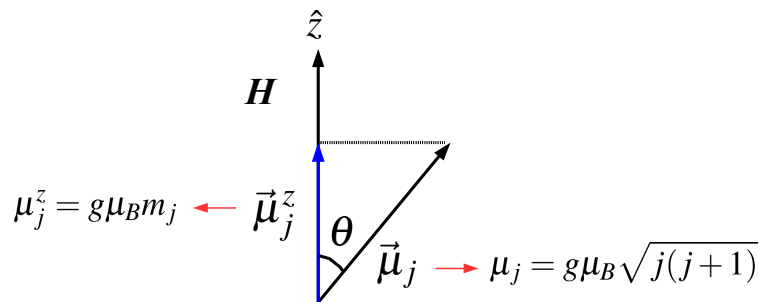
### 3.3 – Equações fundamentais do Magnetismo

#### 3.3.1 - Paramagnetismo Quântico e Clássico

A energia potencial ou energia de Zeeman devido a um  $\vec{\mu}_j$  na presença de  $\vec{H}$  aplicado é dada por:

$$E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{H} \quad (3.17)$$

A Figura 3.5 apresenta a interação entre  $\vec{\mu}_j$  e  $\vec{H}$  direcionado em  $\hat{z}$ , onde  $\vec{\mu}_j^z$  é a projeção de  $\vec{\mu}_j$  na direção do campo.



**Figura 3.5** – Desenho esquemático da projeção de  $\vec{\mu}_j$  ( $\vec{\mu}_j^z$ ) na direção do campo  $H \hat{z}$ .

Numa descrição quântica a projeção  $\vec{\mu}_j^z$  é discreta e a energia quantizada é dada por:

$$E = \mu_j^z H,$$

ou

$$E_{m_j} = g\mu_B m_j H, \quad (3.18)$$

onde  $m_j$  é o número quântico azimutal e pode assumir valores variando de  $-j, -j+1, \dots, j$ . Utilizando da Estatística de Boltzman<sup>3</sup> e levando em conta que a partícula caracterizada pelo número quântico total  $j$  submetida a ação de um campo magnético  $H\hat{z}$  pode assumir qualquer estado de energia  $E = g\mu_B m_j H$ , a média de  $\vec{\mu}_j$  na direção de  $\hat{z}$  ( $\langle \mu_j^z \rangle$ ) é dada por (demonstração Anexo I)

$$\langle \mu_j^z \rangle = g\mu_B j \left\{ \frac{2j+1}{2j} \coth \left( \frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{x}{2j} \right) \right\} \quad (3.19)$$

com

---

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

$$x = \frac{g\mu_B j H}{k_B T}, \quad (3.20)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman ( $k_B = 3,18 \times 10^{-16}$  erg/s) e  $T$  é a temperatura de equilíbrio térmico que se encontram os íons magnéticos [Buschow, 2003]. Fazendo

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right), \quad (3.21)$$

onde  $B_j$  é conhecida como função de Brillouin então

$$\langle \mu_j^z \rangle = g\mu_B j B_j(x). \quad (3.22)$$

A Equação (3.23) descreve a resposta de magnetização  $M$  de um material de densidade  $n$  de íons magnéticos com  $\vec{\mu}_j^z$  não interagentes (paramagnetismo) projetados na direção de  $H\hat{z}$ .

$$M = n \langle \mu_j^z \rangle = n g \mu_B j B_j(x) \quad (3.23)$$

ou

$$M = M_s B_j(x). \quad (3.24)$$

com

$$M_s = n g \mu_B j \quad (3.25)$$

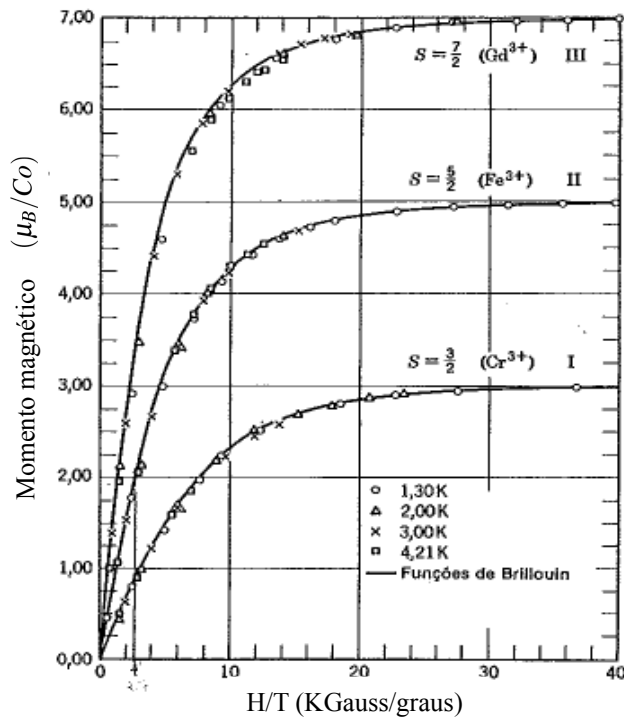
onde  $M_s$  é a magnetização de saturação do material.

Na Figura 3.5 estão alguns resultados experimentais de  $M$  versus  $H/T$  e os ajustes com a Equação (3.24) para alguns sais paramagnéticos contendo  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ . Mais de 99,5% da saturação magnética é atingida à baixas temperaturas sendo que nestes sais o magnetismo observado é devido apenas às contribuições de momento de dipolo magnético de *spin*  $\mu_s$ . Como o  $s$  teórico do  $Co^{2+}$  é igual ao do  $Cr^{3+}$  então a curva apresentada para o  $Cr$  na Figura 3.6 é condizente com a possível curva para o  $Co$ . A magnetização de saturação  $M_s$  de cada íon magnético de  $Co$  é calculada segundo a Equação (3.25) com  $j = s$  e  $s = 3/2$  (valor de  $s$  demonstrado na Seção 3.1).

$$M_s = g s \mu_B / Co = 2(3/2) \mu_B / Co,$$

ou

$$M_s = 3 \mu_B / Co.$$



**Figura 3.6** – Gráfico de  $M$  em função de  $H/T$  para amostras esféricas de alume de cromo e potássio (I), alume de amônio e ferro (II) e sulfato de gadolínio octahidratado. O valor de campo máximo usado convertido para o CGS foi de  $40kOe$ . Adaptado de [Henry, 1952].

A expressão para  $\chi$  pode ser determinada considerando  $T$  grande (por exemplo  $T > 300K$ ) ou  $H$  pequeno (comportamento inicial das curvas apresentadas na Figura 3.6) de forma que  $x \ll 1$  na Equação (3.24). Com isso as  $coth$  presentes na  $B_j(x)$  podem ser aproximadas pelos dois primeiros termos de suas expansões em série de Taylor de modo que  $M$  é reduzida à seguinte forma (demonstração Anexo I)

$$M \approx ng\mu_B j \frac{(j+1)}{3j} x, \tag{3.26}$$

substituindo  $x$  dado pela Equação (3.20) na Equação (3.26)

$$M = ng^2 \mu_B^2 H \frac{j(j+1)}{3k_B T} \tag{3.27}$$

Como  $\chi = M/H$ , então  $\chi$  é obtida dividindo a Equação (3.27) por  $H$

$$\chi = ng^2 \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T} \tag{3.28}$$

Definindo o momento magnético efetivo do átomo magnético como

$$\mu_{eff} = g^2 \mu_B^2 j(j+1), \quad (3.29)$$

e sendo

$$C = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B}, \quad (3.30)$$

então a expressão final para  $\chi$  em materiais paramagnéticos é:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.31)$$

Esta equação é conhecida como “Lei de Curie” onde  $C$  é a constante de Curie.

Fazendo  $j \rightarrow \infty$  para uma distribuição clássica de momentos angulares, a Equação (3.23) passa a ter o seguinte formato:

$$M = ng\mu_B j \left\{ \coth(x) - \frac{1}{x} \right\}, \quad (3.32)$$

fazendo

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}, \quad (3.33)$$

e usando a Equação (3.25) tem-se que

$$M = M_s L(x), \quad (3.34)$$

onde  $L(x)$  é conhecida como função de Langevin. Este é o resultado do tratamento clássico do paramagnetismo e esta expressão também pode ser demonstrada fazendo a consideração inicial que a energia de Zeeman da interação entre  $\vec{H}$  e o momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  total do átomo não é quantizada e é dada por  $E = -\mu H \cos(\theta)$  onde  $\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{H}$  e  $\vec{\mu}$  e pode assumir qualquer valor entre 0 e  $\pi$  (demonstração Anexo I).

Fazendo a mesma aproximação citada anteriormente (aproximação para  $x \ll 1$ ) na Equação (3.34) a magnetização  $M$  é obtida da mesma forma como na Equação (3.26) (demonstração Anexo I) e assim a Lei de Curie (Equação (3.31)) permanece com o mesmo formato. Ambos tratamentos quântico e clássico do paramagnetismo levam à mesma lei de Curie.

### 3.3.2 - Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo – Teoria do campo molecular

Em 1907 Weiss postulou que os materiais ferromagnéticos apresentavam  $M$

espontânea devido à existência de um “campo molecular” relativamente intenso e proporcional à  $M$  de forma que, o campo magnético médio que age sobre um átomo devido aos seus vizinhos é dado por

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M}, \quad (3.35)$$

onde  $\lambda$  é a constante de proporcionalidade e está relacionada com o arranjo dos átomos que constituem o material e as interações existentes entre eles. Usando a expressão geral para  $M$  apresentada na Equação (3.23) o campo molecular de Weiss pode ser escrito por

$$H_m = \lambda n \langle \mu_j^z \rangle. \quad (3.36)$$

A expressão de  $M$  é obtida como no caso do paramagnetismo quântico para uma densidade  $n$  de átomos mas agora considerando que o campo magnético total sentido por um átomo do material ( $H_{total}$ ) deve ser a soma do campo aplicado  $H$  e do campo molecular de Weiss  $H_m$ . Usando a Equação (3.23) e fazendo  $H \rightarrow H_{total} = H + H_m$  na Equação (3.20) então:

$$M = gn\mu_B j B_j \left( g\mu_B j \frac{H + H_m}{k_B T} \right) \quad (3.37)$$

ou

$$M = gn\mu_B j B_j \left( g\mu_B j \frac{H + \lambda n \langle \mu_j^z \rangle}{k_B T} \right). \quad (3.38)$$

Com um pouco de álgebra e fazendo as aproximações citadas anteriormente  $\chi$  é obtida no seguinte formato (demonstração Anexo I):

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (3.39)$$

ou

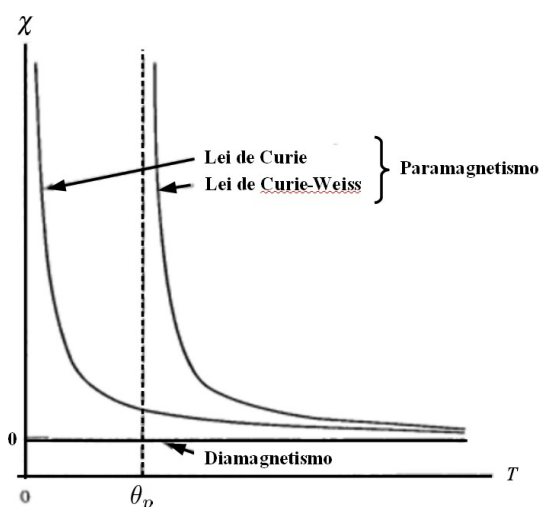
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

onde:

$$\theta_p = C\lambda = \frac{g^2 \mu_B^2 n \lambda J(J+1)}{3} k_B \quad (3.40)$$

A Equação (3.39) é conhecida como Lei de Curie-Weiss.  $\theta_p = T_c$  de forma que a  $\chi$  nos materiais ferromagnéticos passa a ter um comportamento igual ao dos materiais paramagnéticos para temperaturas acima de  $\theta_p$ . A figura a seguir apresenta as curvas de  $\chi$

versus  $T$  aplicada para materiais que obedecem a Lei de Curie e a Lei de Curie-Weiss ou são diamagnéticos para comparação.



**Figura 3.7** – Curvas de  $\chi$  versus  $T$  para materiais que obedecem a Lei de Curie, a Lei de Curie-Weiss ou são diamagnéticos.

O modelo de Weiss proposto inicialmente para materiais ferromagnéticos explica também o comportamento dos materiais antiferro e ferrimagnéticos contudo não informa a origem do campo molecular. São vários os modelos de interação magnética entre os átomos ou íons usados para tentar descrever a origem deste campo, estes modelos são abordados na Seção 3.4 a seguir.

### 3.4 – Modelos de interação magnética

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

#### 3.4.1 - Interação de troca direta

Descrita pelo acoplamento dos  $\vec{S}$  de elétrons pertencentes ao mesmo íon ou de íons adjacentes. A energia associada a este tipo de interação é descrita pela Hamiltoniana de Heisenberg<sup>4</sup>

4 A Hamiltoniana de Heisenberg é usada para descrever a energia de qualquer interação de troca.

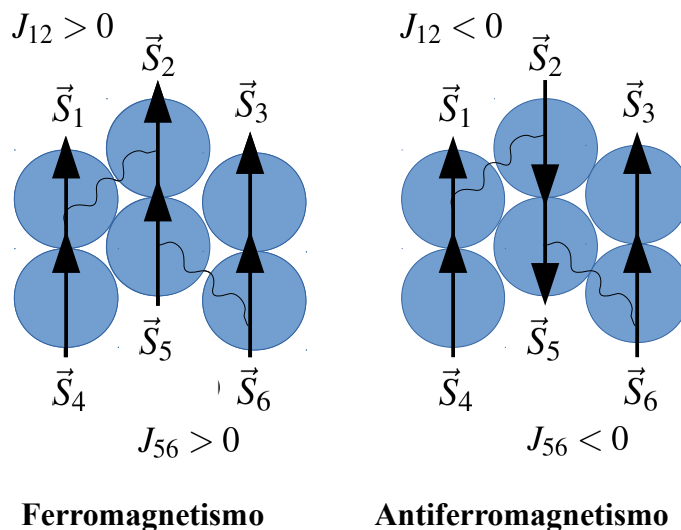
$$\mathbf{H} = - \sum_{nm} 2J_{nm} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m \quad (3.41)$$

onde  $J_{nm}$  é chamada de integral de troca e os índices  $n$  e  $m$  representam os íons adjacentes com momentos angulares de *spin*  $\vec{S}_n$  e  $\vec{S}_m$ . O termo 2 vem da manipulação da Hamiltoniana de interação dipolo-dipolo que resulta na Hamiltoniana de Heisemberg. A interação direta entre os  $\vec{S}$  pode promover dois tipos de ordenamento magnético:

- (i) se  $\vec{S}_n$  e  $\vec{S}_m$  se acoplarem paralelamente esta interação será ferromagnética, onde ocorrerá uma soma vetorial positiva dos momentos magnéticos e  $J_{nm} > 0$ .
- (ii) se  $\vec{S}_n$  e  $\vec{S}_m$  se acoplarem antiparalelamente esta interação será antiferromagnética, onde ocorrerá vetorialmente o anulamento dos momentos magnéticos e  $J_{nm} < 0$ .

Nesse modelo o estado mais estável de interação é o ferromagnético já que  $J_{nm} > 0$  e com isto a Hamiltoniana, que é a descrição energética do sistema, fica a menor possível.

A Figura 3.8 ilustra esta interação onde  $\vec{S}_1, \vec{S}_2 \dots \vec{S}_6$  são os momentos angulares de *spin* referentes às seis partículas. No caso de  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$  adjacentes estarem em uma configuração paralela entre si ocorre acoplamento ferromagnético e  $J_{12} > 0$ , já no caso de  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$  adjacentes estarem em uma configuração antiparalela entre si ocorre acoplamento antiferromagnético e  $J_{12} < 0$ .



**Figura 3.8** – Interação de troca direta entre momentos angulares de *spin*  $\vec{S}$  adjacentes.

No modelo de interação de troca direta a interação ocorre entre íons adjacentes sendo também possíveis acoplamentos tanto ferromagnético quanto antiferromagnético, por exemplo, entre  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_5$  mas não entre  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_3$ .

Considerando que os íons magnéticos interagentes estejam em um mesmo estado de

*spin* caracterizado por  $s$  e que não haja  $H$  aplicado de forma que a amostra esteja apenas sobre a ação do campo molecular  $H_m$ , a integral de troca  $J_{nm}$  presente na Hamiltoniana de Heisenberg, agora de forma geral para o material extenso  $J_{troca}$ , assume a seguinte expressão

$$J_{troca} = \frac{3k_B\theta_p}{2zs(s+1)}, \quad (3.42)$$

onde  $\theta_p$  é descrito pela Equação (3.40),  $z$  é o número de primeiros vizinhos dos átomos magnéticos com mesmo momento magnético e  $k_B$  a constante de Boltzman [Cullity, 1978].

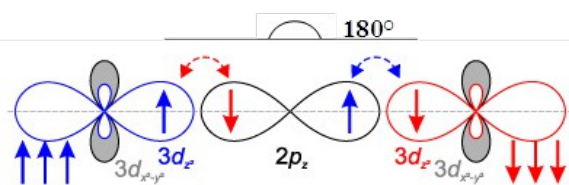
### 3.4.2 - Interação de supertroca (troca indireta)

Interação entre  $\vec{\mu}_s$  não adjacentes onde a interação é mediada por um íon não magnético pertencente à rede. Em geral este tipo de interação ocorre entre orbitais  $d$  (metais de transição) ou  $f$  (terras-raras) mediada pelos orbitais  $p$  do íon não magnético da estrutura, normalmente o ânion. A interação é comum em óxidos onde os elétrons do  $O^{2-}$  que estão no orbital  $p$  fazem o papel de mediadores. Essa interação depende, de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais  $d$  ou  $f$  e do ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos. A seguir são apresentadas as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson [Anderson, 1950] que descrevem algumas condições da interação de supertroca e a propriedade magnética emergente.

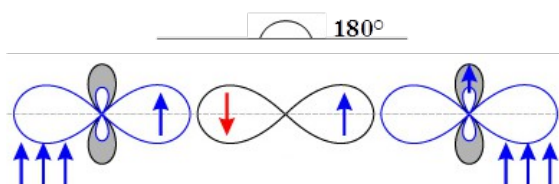
#### Regras de Goodenough-Kanamori-Anderson

- 1ª - A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de  $180^\circ$  é relativamente forte e antiferromagnética.
- 2ª - Quanto a interação é devida a superposição entre orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de  $180^\circ$  o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético.
- 3ª - A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de  $90^\circ$  é relativamente fraca e ferromagnética [Anderson, 1950]

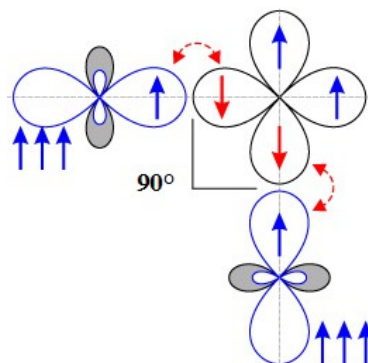
A Figura 3.9 apresenta esquematicamente três diferentes acoplamentos entre íons metais de transição (orbital semipreenchido  $d$ ) e o ânion  $O^{2-}$  (distribuição eletrônica  $[He]2s^22p^4$ ) que resultam em interação de supertroca segundo cada uma das regras de Goodenough-Kanamori-Anderson [Anderson, 1950].



a) Interação de supertroca  
Antiferromagnética



b) Interação de supertroca  
Ferromagnética.



c) Interação de supertroca  
Ferromagnética.

**1ª Regra de Goodenough-Kanamori-Anderson**

**2ª Regra de Goodenough-Kanamori-Anderson**

**3ª Regra de Goodenough-Kanamori-Anderson**

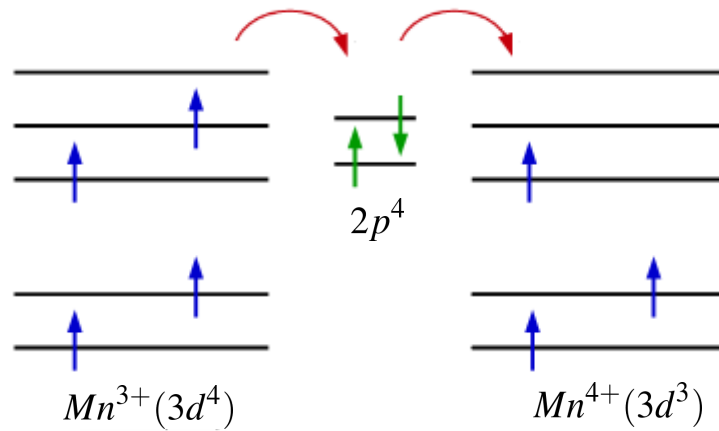
**Figura 3.9** – Desenho representativo da dependência do ângulo de ligação e da ocupação dos orbitais para a interação de supertroca entre elétrons  $d$  intermediada pelo orbital  $p$ . Adaptado de [Opel, 2011].

### 3.4.3 - Interação de dupla troca

Assim como na interação de supertroca basicamente os orbitais  $p$  de um íon não magnético da matriz promovem a interação entre os orbitais  $d$  dos íons magnéticos. A grande diferença se dá pelo fato de que este tipo de interação ocorre quando os íons magnéticos se apresentam na matriz com valência mista. A Figura 3.10 mostra um exemplo da interação de dupla troca entre elétrons das camadas de valência de íons  $Mn$ . Os elétrons estão dispostos com a configuração de  $spin$  segundo a 1ª regra de Hund [Blundell, 2004].

Para este exemplo o mecanismo da dupla troca consiste na oscilação do elétron de mais alta energia do íon  $Mn^{3+}$  para o íon  $Mn^{4+}$  por intermédio do orbital  $p$  do ânion  $O^{-2}$  que

se encontra entre eles. O ânion intermediador recebe um elétron do íon  $Mn^{3+}$  e cede um elétron ao íon  $Mn^{4+}$ , daí o nome de dupla troca.

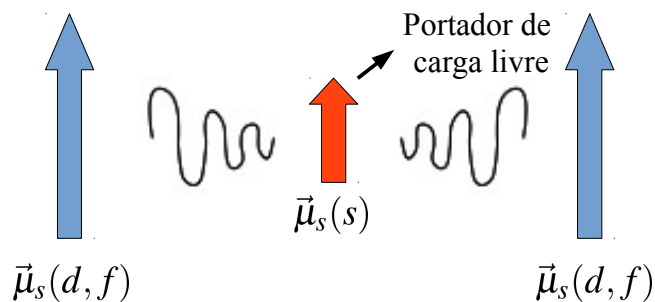


**Figura 3.10** – Esquema de interação de dupla troca entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  mediada por um íon não magnético [Blundell, 2004].

Para que esta interação promova ferromagnetismo é necessário que os  $\vec{\mu}_s$  dos íons magnéticos já estejam direcionados paralelamente.

### 3.4.4 – Interação de troca tipo *RKKY* (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida)

Esse tipo de interação pode ser inicialmente definida como uma interação de supertroca entre os  $\vec{\mu}_s$  localizados, mas com a diferença de que os mediadores da interação são portadores de carga livres (elétrons e buracos). Segundo este modelo, os  $\vec{\mu}_s(d, f)$  dos elétrons das camadas incompletas  $d$  ou  $f$  se acoplam fortemente com os  $\vec{\mu}_s(s)$  dos elétrons das camadas  $s$  presentes na banda de condução. Os  $\vec{\mu}_s(s)$  dos elétrons das camadas  $s$  carregam a informação e promovem o alinhamento dos  $\vec{\mu}_s$  dos outros elétrons das camadas  $d$  ou  $f$ . O alinhamento pode ser paralelo ou antiparalelo. A Figura 3.11 apresenta de forma esquemática essa interação.



**Figura 3.11** - Esquema da interação *RKKY*. Interação entre os  $\vec{\mu}_s(d, f)$  dos íons magnéticos mediada pelos  $\vec{\mu}_s(s)$  dos portadores de carga com polarização não uniforme. Adaptado de [Zener, 1951].

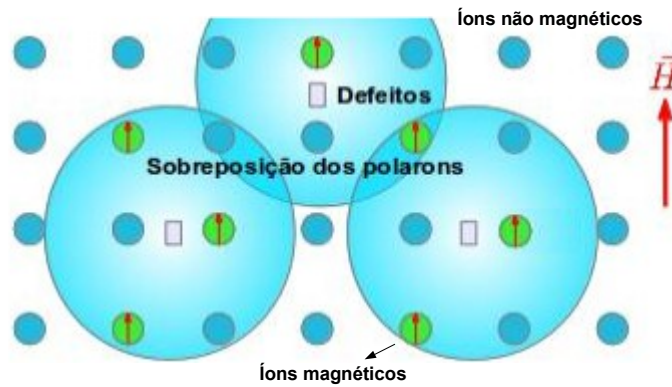
O modelo inicial foi proposto por Zener e foi chamado de *Zener Carrier-Mediate Exchange* [Zener, 1951]. O problema do modelo era considerar a polarização uniforme dos  $\vec{\mu}_s(s)$  dos elétrons de condução, ou seja, desconsiderar que a medida que os elétrons de condução se afastam dos momentos  $\vec{\mu}_s(d, f)$  localizados nas camadas  $d$  ou  $f$  a polarização desses  $\vec{\mu}_s(s)$  diminui. Para incluir este efeito Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (*RKKY*) agregaram ao modelo de Zener uma perturbação de segunda ordem de modo que a integral de troca  $J_{mn}$  (Equação 3.41) apresenta uma dependência oscilatória com a distância  $r$  entre os  $\vec{\mu}_s(d, f)$  localizados, e com o vetor de onda da superfície de Fermi  $k_F$ . A equação 3.43 descreve esta dependência.

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (3.43)$$

De forma geral um primeiro íon magnético com  $\vec{\mu}_s(d, f)$  é responsável por imprimir a polarização do  $\vec{\mu}_s(s)$  do portador de carga livre e esse então leva a informação a um segundo íon magnético, alinhando o  $\vec{\mu}_s(d, f)$  desse. A polarização de  $\vec{\mu}_s(s)$  é repetida todas as vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos com  $\vec{\mu}_s(d, f)$ , com isto a polarização de  $\vec{\mu}_s(s)$  ao longo de seu percurso pelo material apresenta um comportamento oscilatório. O sinal de  $\cos(2k_F r)$  indicará se o acoplamento se processa antiferro ou ferromagneticamente. Os portadores de carga podem ser introduzidos pela dopagem ou mesmo através de defeitos na matriz como é o caso das vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ) que existem naturalmente no *ZnO*. As vacâncias  $V_o$  são de forma geral buracos na rede cristalina formados, normalmente em óxidos, pela falta de oxigênio em um sítio aniônico. Esse modelo tem sido utilizado amplamente nos estudos de propriedades magnéticas em semicondutores (*DMSs*).

### 3.4.5 - *BMP* (Bound Magnetic Polarons)

Consiste na interação entre aglomerados de  $\vec{\mu}_s$ . Estes aglomerados, chamados de *polarons*, são possivelmente formados via interação de supertroca entre os íons magnéticos mediados pelos defeitos da matriz, ou mesmo através do modelo *RKKY*. Nesse modelo além da resposta magnética que surge devido aos *polarons* isoladamente ocorre a interação ferromagnética entre eles se esses estiverem suficientemente próximos. A Figura 3.12 apresenta a ideia básica do modelo. Os círculos pequenos azuis representam os íons não magnéticos, os círculos verdes os íons magnéticos e os quadrados os defeitos da matriz. Os círculos grandes azuis são os *polarons* que podem se sobrepor numa espécie de interação de troca direta.



**Figura 3.12** - Representação do modelo de *BMP*. Formação e sobreposição de três *polarons*. Adaptado de [Song, 2006].

O modelo de interação *BMPs* prevê dois ordenamentos magnéticos conjuntos sendo  $M$ , medida como função de  $H$ , composta de dois termos. O primeiro termo está relacionado com o ordenamento ferromagnético resultante da interação do tipo troca direta entre os *BMPs*, o segundo com a contribuição paramagnética devido a interação de  $H$  com os *BMPs* isoladamente. A Equação (3.43) descreve  $M$  devido a interação via *BMPs*.

$$M = M_0 L(x) + \chi H \quad (3.43)$$

onde  $M_0$  é a magnetização de saturação apenas da fase ferromagnética,  $L(x)$  é a função de Laggevin e  $\chi$  a susceptibilidade magnética devida a fase paramagnética.  $M_0$  e  $x$  são expressos da seguinte forma:

$$M_0 = N m_s, \quad (3.44)$$

$$x = \frac{\mu_{eff(BMP)} H}{k_B T}, \quad (3.45)$$

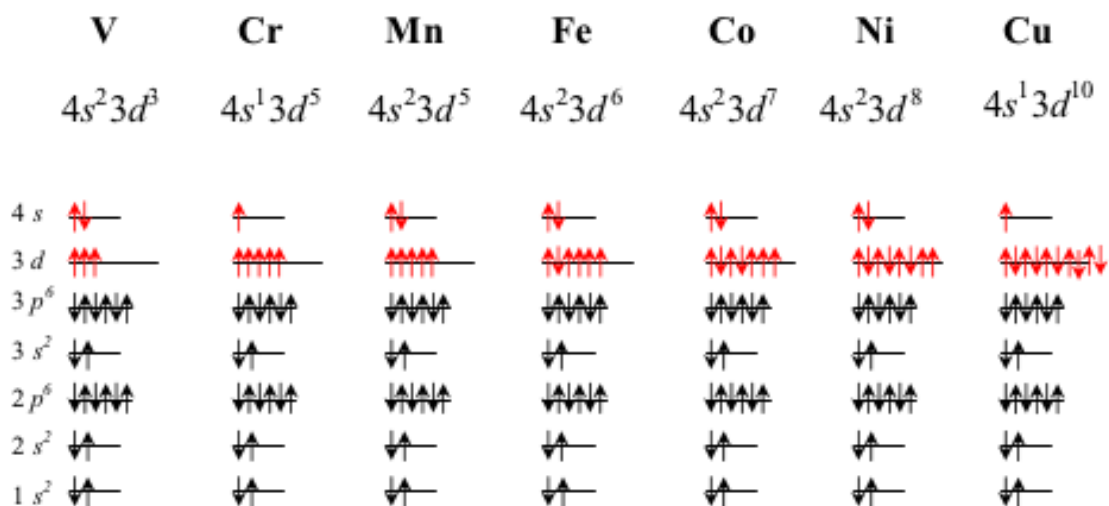
sendo  $N$  o número de *BMPs* envolvidos,  $m_s$  a magnetização de saturação devido a cada *BMP* e  $\mu_{eff(BMP)}$  o momento magnético efetivo por *BMP*.

Existe um limite de separação entre os *polarons* para que esta interação promova o acoplamento ferromagnético. Para a estrutura do *ZnO* o raio efetivo de Borh ou raio hidrogeniônico de um *BMP* formado devido a interações entre íons magnéticos mediadas por defeitos de  $V_O$  da matriz cristalina é de no máximo  $0,76 \text{ nm}$  [Coey, 2005]. O trabalho de Coey *et al.* [Coey, 2005] prevê, para esse valor de raio, a necessidade de que a concentração de *BMPs* seja  $\sim 10^{20} \text{ BMP/cm}^3$  para que os *BMPs* estejam suficientemente próximos de forma que ocorra a interação.

**SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS E A  
MATRIZ SEMICONDUTORA ZnO**

**4.1 – Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)**

Uma classe dos semicondutores extrínsecos muito estudada na atualidade são os DMSs (no inglês *Diluted Magnetic Semiconductores*). Nestes materiais íons magnéticos são diluídos homogeneamente na matriz semicondutora por dopagem, normalmente com metais de transição ou terras-raras. Além do carácter semicondutor, propriedades magnéticas como o ferromagnetismo podem surgir devido a existência de *spins* desemparelhados em orbitais semipreenchidos (*d* para metais de transição e *f* para terras-raras) que podem interagir entre si ou com a rede. A Figura 4.1 apresenta a estrutura eletrônica de alguns metais de transição.



**Figura 4.1** – Estrutura eletrônica de alguns metais de transição. Neste caso os elétrons responsáveis pelos momentos magnéticos de *spin* desemparelhados estão nos orbitais 3d [Morkoc, 2005].

Quando íons magnéticos estão homogeneamente dispersos na matriz semicondutora, ou seja, quando não ocorre formação de *clusters*, a interação entre os *spins* desemparelhados

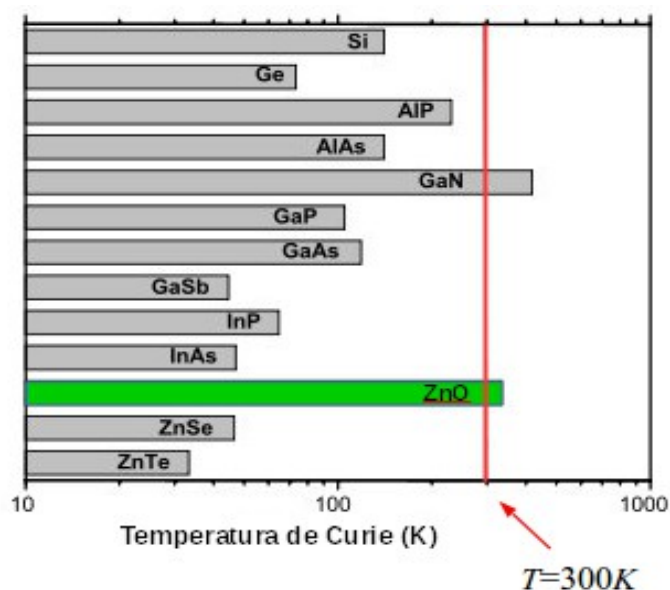
que resulta em ferromagnetismo nos *DMSs* não pode ser explicada por simples troca direta, como no caso dos clássicos ferromagnetos. Como estes íons se encontram normalmente dispersos na matriz semicondutora em baixas concentrações, os orbitais semipreenchidos (*d* ou *f*) podem estar muito distantes uns dos outros para se acoplarem diretamente necessitando assim de intermediadores da interação. Vale a pena salientar que ainda não existe uma teoria geral que explique o ferromagnetismo em *DMSs* todavia os dois modelos de interação *RKKY* e *BMP* apresentados na Seção 3.4 são os mais utilizados para explicar este comportamento.

Os *DMSs* são estudados desde a década de 60, inicialmente os do grupo III-V devido ao fato de serem de fácil dopagem. São compostos por íons pertencentes às famílias 3A (III) e 5A (V) da tabela periódica como *InSb*, *GaAs* e *(Ga, In)Sb* (Ver Figura 4.2). Porém a temperatura de Curie  $T_c$  (temperatura de transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética) desses materiais quando dopados se mostrava muito abaixo da temperatura ambiente dificultando possíveis aplicações tecnológicas [Furdyna, 1998]. Nas últimas décadas os *DMSs* do grupo II-VI passaram a ser mais estudados como em estruturas ternárias  $Cd_{(1-x)}Mn_{(x)}Te$ , onde a matriz semicondutora é composta por íons pertencentes às famílias 2B (II) e 6A (VI) da tabela periódica.

							8A	
							2	
			3A	4A	5A	6A	7A	He
		5	6	7	8	9	10	
		B	C	N	O	F	Ne	
		13	14	15	16	17	18	
	1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
29	30	31	32	33	34	35	36	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
47	48	49	50	51	52	53	54	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
79	80	81	82	83	84	85	86	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

**Figura 4.2** – Região da tabela periódica para visualização da localização dos elementos que constituem os semicondutores intrínsecos do tipo II-VI e III-V.

Dietl *et al* [Dietlh, 2000], num estudo teórico, fez previsões de  $T_c$  para vários semicondutores como pode ser visto na Figura 4.3. Esse estudo foi baseado no modelo de interação de Zenner [Zener, 1951] simulando a dopagem com 5% de *Mn* e utilizando o valor de concentração de portadores de carga livres de  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figura 4.3** - Valores previstos de  $T_c$  para vários semicondutores dopados na proporção de 5% de Mn e com valor estimado de concentração de portadores de carga livres de  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [Dietlh, 2000].

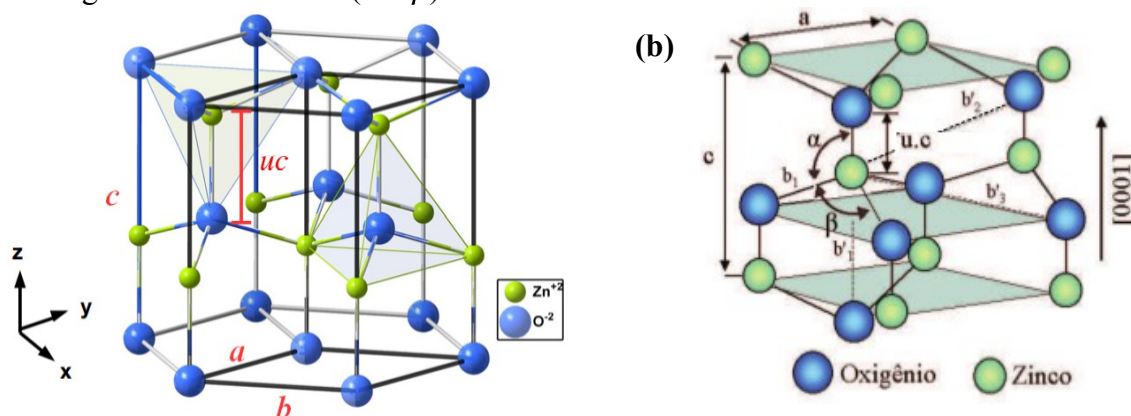
Como pode ser visto as matrizes mais promissoras para a obtenção de ferromagnetismo à temperatura ambiente são o *ZnO* (II-VI) e Nitreto de Gálio *GaN* (III-V) pois ambos podem apresentar  $T_c$  ligeiramente acima da temperatura ambiente quando dopados com 5% de *Mn* e que os tornam de grande interesse para aplicações tecnológicas. O presente trabalho se concentrou no estudo da matriz semicondutora *ZnO* dopada com o metal de transição cobalto *Co*, com concentrações de dopante variando de 0,5 a 9%.

## 4.2 – Matriz Semicondutora *ZnO*

O *ZnO* apresenta variadas aplicações como em: pigmentos de tintas, catalizadores, fertilizantes, lubrificantes, produção de varistores, protetores solar de absorção *UV*, produção de borracha, etc. [Coleman, 2006]. Devido a sua eficácia única em eletrônica, óptica e fotônica o *ZnO* tem sido de grande interesse científico e tecnológico [Ozgun, 2005]. Na forma nanoestruturada as possibilidades são diversas, por exemplo, a fabricação de filmes finos flexíveis para dispositivos ópticos-eletrônicos [Weintraub, 2008] e sensores [Mitzner, 2003] bem como a possibilidade de suas aplicações sendo um promissor *DMS*. Na forma monocristalina e multicamadas tem aplicação como detectores e *LEDs* [Bayram, 2008], transdutores e nanogeradores piezoelétricos [Wang, 2006]. O fato de ser altamente resistente à radiação eletromagnética torna-o de grande interesse para o segmento aeroespacial [Coskun, 2004].

O ZnO se cristaliza em três diferentes estruturas: hexagonal tipo wurtizita, cúbica tipo “rock-salt” e cúbica tipo “zinc-blend” sendo a primeira estável e encontrada às condições normais de temperatura e pressão e as outras duas metaestáveis e necessitam de condições especiais para cristalização e equilíbrio da fase cristalina.

A estrutura hexagonal tipo wurtizita pertence ao grupo espacial  $P6_3mc$  ( $C_{6v}$ ) onde cada átomo de  $Zn^{2+}$  se encontra no centro de um tetraedro com vértices formados por  $O^{2-}$  e vice-versa. Esses tetraedros estão dispostos de forma que a estrutura fica caracterizada pela presença de duas subredes hexagonal-close-packed (*hcp*) de Zn e O interpenetradas mas deslocadas sobre o eixo z, como pode ser visto na Figura 4.4a [Ozgur, 2005]. A Figura 4.4b apresenta os componentes cristalográficos dessa estrutura como parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e os ângulos característicos ( $\alpha$  e  $\beta$ ).



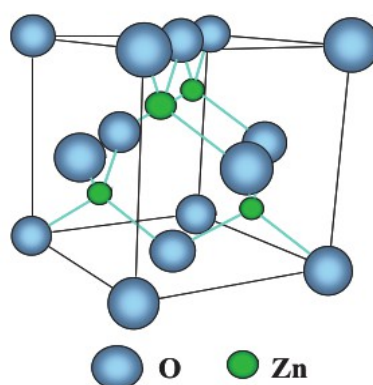
**Figura 4.4** - a) Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtizita característica do ZnO à pressão e temperatura ambientes [Escudero, 2011]. b) Componentes cristalográficos [Ozgur, 2005]

Na estrutura hexagonal a célula unitária é caracterizada por parâmetros de rede  $a = b$  com valores experimentais obtidos via Difração de Raios-X (*DRX*) variando entre 3,2475 Å e 3,2501 Å e o parâmetro de rede  $c$  variando entre 5,2042 Å e 5,2075 Å [Ozgur, 2005]. Para uma estrutura ideal sem defeitos ou distorções na rede, o comprimento das ligações entre Zn e O paralelas ao eixo  $c$  em termos do tamanho  $c$  é dado por  $u$  da seguinte forma:

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \tag{4.1}$$

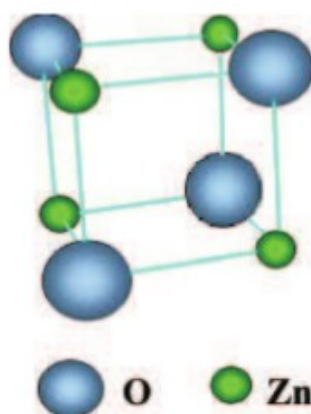
Para os parâmetros  $a = 3,2498$  Å e  $c = 5,2066$  Å da carta padrão JCPDS#36-1451 (utilizada neste trabalho) obtêm-se  $u = 0,380$  (adimensional). Em sua estrutura wurtizita o ZnO é considerado e estudado como semicondutor apesar de apresentar um *bandgap* ( $E_g$ ) de valor 3,37eV [Morkoc, 2009]. Recebe então o nome de semicondutor de banda larga.

A fase cúbica do tipo “*zinc-blend*” pertence ao grupo espacial  $F34m$  e é caracterizada pela interpenetração de duas subredes, uma de *Zn* e outra de *O*, cúbicas de face centrada e deslocadas de  $1/4$  na diagonal principal. Cada átomo de *Zn* é tetraedricamente coordenado com quatro átomos de *O* e vice-versa como na fase wurtzita. É uma fase cristalina metaestável e pode ser obtida via crescimento em substratos cúbicos como *ZnS* e *GaS*. O parâmetro de rede para esta estrutura varia de  $4,37 \text{ \AA}$  a  $4,41 \text{ \AA}$  segundo medidas experimentais de *DRX* e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*). A célula unitária do *ZnO* cúbica tipo “*zinc-blend*” pode ser vista na Figura 4.5 [Ozgur, 2005].



**Figura 4.5** - Célula unitária de *ZnO* cúbica do tipo “*zinc-blend*” [Ozgur, 2005].

A fase conhecida como cúbica tipo “*rock-salt*” somente pode ser cristalizada por transição da fase hexagonal wurtzita quando submetida à altas pressões da ordem de  $10 \text{ GPa}$  ( $\sim 100 \text{ atm}$ ). Sua estrutura cristalina pertencente ao grupo espacial  $Fm3m$  é caracterizada pela presença de duas subredes cúbicas de face centradas interpenetradas onde *Zn* tem seis átomos *O* vizinhos equidistantes e vice-versa. O parâmetro de rede para esta estrutura varia de  $4,217 \text{ \AA}$  a  $4,294 \text{ \AA}$  segundo as medidas experimentais de *DRX* e sua célula unitária pode ser vista na Figura 4.6. [Ozgur, 2005]



**Figura 4.6** – Célula unitária de *ZnO* cúbica do tipo “*rock-salt*” [Ozgur, 2005].

Como a maioria dos materiais do grupo II-VI a ligação *Zn – O* é largamente iônica o que pode resultar em forte propriedade de piezoeletricidade<sup>5</sup>. Os polimorfos hexagonais de *ZnO* e o “*zinc blend*” não são caracterizados com a simetria de inversão<sup>6</sup> e a falta desta simetria juntamente a outras propriedades de simetria resultam em piezoeletricidade. Desta forma o *ZnO* hexagonal e o “*zinc blend*” são piezoelétricos .

A fase cristalina wurtzita hexagonal é a mais estável em condições normais de pressão e temperatura e neste trabalho o *ZnO* foi sintetizado e estudado nesta estrutura. A tabela a seguir apresenta algumas propriedades relevantes do *ZnO* hexagonal do tipo wurtzita.

**Tabela 4.1** – Propriedades do *ZnO* reportadas na literatura [Ozgur, 2005][Lide, 1992][Morkoc, 2009].

Propriedade	Valor
Densidade	5,606(1) <i>g.cm</i> <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	1975°C
Condutividade Térmica	0,46(5) a 1,44 (8) <i>W/cm.K</i>
Capacidade Térmica	9,6 <i>cal/mol.K</i>
Coefficientes lineares de expansão	$\alpha : 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\beta : 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Constante dielétrica ( $\epsilon_r$ )	8,36 à 8,91
Índice de Refração	2,008 – 2,029
<i>Band gap</i> de Energia (300K)	3,37 <i>eV</i>
Mobilidade Eletrônica Hall (tipo- <i>n</i> )	131 - 298 <i>cm</i> <sup>2</sup> · <i>V</i> <sup>-1</sup> · <i>s</i> <sup>-1</sup>
Mobilidade Eletrônica Hall (tipo- <i>p</i> )	5 - 50 <i>cm</i> <sup>2</sup> · <i>V</i> <sup>-1</sup> · <i>s</i> <sup>-1</sup>
Massa efetiva de Elétrons	0,20 <i>m<sub>e</sub></i>
Massa efetiva de “Buracos”	5,47 <i>m<sub>e</sub></i>
Energia de ligação excitônica	60 <i>meV</i>

O *ZnO* wurtzita mesmo sendo um semicondutor intrínseco possui naturalmente muitos defeitos como vacâncias de oxigênio (*V<sub>o</sub>*) e oxigênios intersticiais (*O<sub>i</sub>*) na estrutura cristalina. Estes defeitos promovem a existência de portadores de carga livres (no caso elétrons) não necessariamente advindos da transição entre as bandas de valência e condução e por esse motivo o *ZnO* não dopado é considerado um semicondutor do tipo *n* [Ozgur, 2005]. Obter o *ZnO* como um semicondutor do tipo *p* é muito difícil devido a baixa solubilidade de dopantes do tipo *p* na matriz e a abundância de defeitos naturais na matriz cristalina.

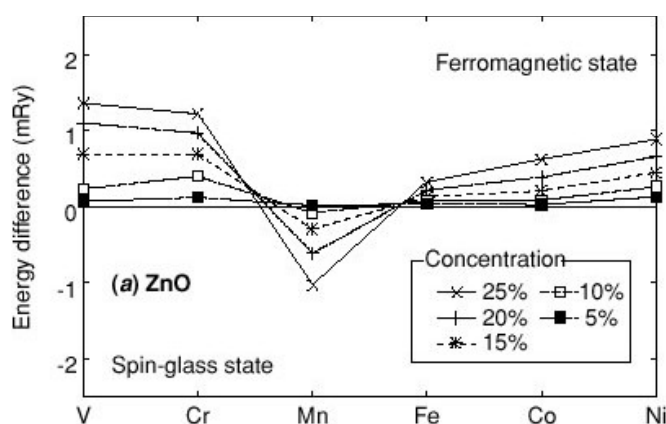
5 Piezoeletricidade – propriedade que alguns dielétricos têm de desenvolver uma polarização elétrica quando submetidos a uma tensão mecânica ou vice e versa [Rezende, 2004].

6 Simetria de inversão - Para qualquer ponto de um objeto com simetria de inversão existe outro ponto do objeto situado à mesma distância do centro, diametralmente oposto.

### 4.3 – Dopagens do tipo $Zn_{1-x}(MT)_xO$

Existe uma enorme gama de trabalhos que tratam de dopagens da matriz semicondutora de  $ZnO$ , abrangendo uma variedade de metais de transição ( $MT$ ) e terras-raras ( $TR$ ) sempre com objetivo de entender como a dopagem afeta em geral as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas com o intuito de produzir materiais multifuncionais cada vez mais eficientes.

Uma previsão teórica, via método computacional “ab initio”, dos estados de  $spin$  de do semicondutor do tipo II-VI  $ZnO$  dopado com metais de transição foi realizada por Sato *et al.* [Sato, 2002]. Nesse estudo foi utilizado o modelo de interação de Zener [Zener, 1951]<sup>7</sup> para explicar a origem do ferromagnetismo. O trabalho de Sato *et al.* apresenta a possibilidade de obtenção de ferromagnetismo sem a necessidade de adição de portadores de cargas. A Figura 4.7 representa os resultados da simulação obtidos para o semicondutor  $ZnO$  onde as “diferenças de energia” positivas preveem o estado ferromagnético como o mais estável, já as “diferenças de energia” negativas preveem o estado de “vidro de  $spin$ ” como o mais estável. Nota-se que somente quando  $ZnO$  é dopado com  $Mn$  há, além do estado ferromagnético, o de vidro de  $spin$ .



**Figura 4.7** – Previsão dos estados de  $spin$  do semicondutor  $ZnO$  quando dopado com diferentes metais de transição [Sato, 2002].

Os trabalhos experimentais de dopagem do  $ZnO$  por sua vez não apresentam ainda uma teoria geral com respeito ao comportamento magnético e a origem do ferromagnetismo. Como exemplo nanopartículas de  $ZnO$  dopado com  $Fe$  (ferro), aproximadamente na mesma porcentagem de dopagem mas preparados por diferentes métodos, podem apresentar comportamento superparamagnético [Wang, 2010], ferromagnético à temperatura ambiente [Franco Jr., 2013], estado de “vidro de  $spin$ ” à baixas temperaturas [Barbosa, 2011] e

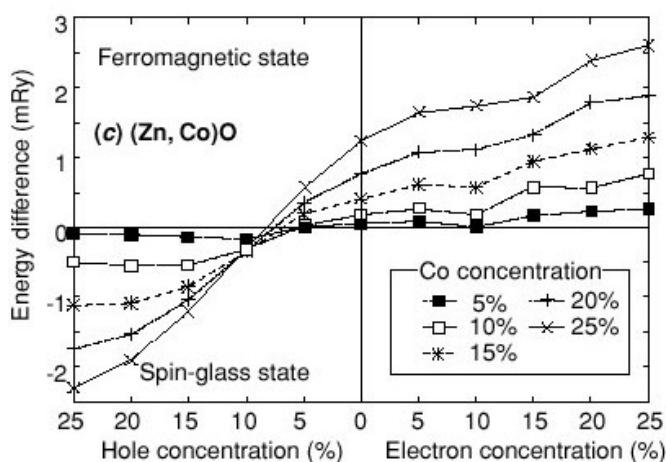
<sup>7</sup> Este modelo foi abordado na Seção 3.4.4.

ferromagnético somente à baixas temperaturas [Anh, 2006], e estas diferenças são apenas devido ao fato das amostras serem sintetizadas por diferentes métodos. O mesmo ocorre para dopagens com o íon *Mn* (manganês) podendo apresentar comportamento ferromagnético à temperatura ambiente para baixas concentrações de dopantes [Wang2, 2006], paramagnético com  $T_c \sim 250K$  [Cong, 2006] e paramagnético com forte acoplamento antiferromagnético à baixas temperaturas [Luo, 2005]. Até este momento foram citados trabalhos apenas com amostras no formato de nanopartículas, quando são levados em consideração outros tipos de amostras (filmes finos, nanorods...) a variedade de resultados para as propriedades magnéticas se torna ainda maior. A seguir será apresentada uma revisão teórica específica do material ZnO dopado com o metal de transição *Co*, que é foco de estudo do presente trabalho.

### 4.3.1 – $Zn_{1-x}Co_xO$

Os elementos *Co* e *Zn* apresentam, em geral, estados de oxidação  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  e  $Zn^{2+}$  com raios iônicos de  $0,74 \text{ \AA}$ ,  $0,61 \text{ \AA}$  e  $0,72 \text{ \AA}$  respectivamente [Group, 2014]. A semelhança entre os raios iônicos dos íons  $Co^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  facilita a substituição do *Co* no lugar do *Zn* provavelmente no centro ou nos vértices dos tetraedros da estrutura wurtzita com alto grau de solubilidade sem formação de *clusters* ou fases espúrias. O *Co* inserido na matriz de ZnO contribui para o aumento da concentração de portadores de carga livres, no caso elétrons, já que o orbital  $3d^7$  é parcialmente preenchido, e isto pode ser uma fonte de magnetismo.

A previsão teórica da estabilidade das fases ferromagnéticas e de “vidro de spin” para dopagem da matriz ZnO com o íon *Co* com variadas concentrações de dopante e de portadores de cargas livres também é apresentada por Sato *et al.* [Sato, 2002] e se encontra na Figura 4.8.



**Figura 4.8** - Previsão dos estados de *spin* do DMS  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da concentração de portadores e de *Co* dopante [Sato, 2002].

Por esta previsão quanto maior a concentração de elétrons e maior a dopagem mais estável se mostra o estado ferromagnético. Abaixo serão apresentados alguns resultados experimentais de propriedades magnéticas do  $ZnO$  dopado com  $Co$  bem como as justificativas dadas, com base em modelos de interação magnética, para a ocorrência ou não de ferromagnetismo.

Em 2001 Ueda *et al.* [Ueda, 2001] produziu filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  via deposição por laser pulsado em substratos de safira com  $x = 0,05, 0,15$  e  $0,25$  sem formação de fases extras. Estes filmes apresentaram ferromagnetismo à  $T = 6K$  com  $H_c \sim 50Oe$ . A amostra  $x = 0,05$  apresentou  $T_c = 280 K$  e  $M_s = 1,8 \mu_B/Co$  e a amostra  $x = 0,15$   $T_c = 300 K$  e  $M_s = 2 \mu_B/Co$ . O modelo de interação magnética utilizado para explicar o ferromagnetismo nessas amostras foi o *RKKY* (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). Já no estudo feito por Risbud *et al.* [Risbud, 2003] pós nanométricos foram sintetizados via precipitação da mistura de acetatos metálicos homogenizados em ácido oxálico. Os pós apresentaram limite de solubilidade de 20% e comportamento paramagnético à temperatura ambiente sendo identificado um forte acoplamento antiferromagnético à baixas temperaturas. O valor máximo encontrado de  $M_s$  à  $T = 2 K$  foi  $M_s = 2 \mu_B/Co$  para  $x = 0,05$ .  $M_s$  diminui com a dopagem e este fato é explicado no trabalho pela formação de pares de *spins* que se acoplam antiferromagneticamente e são cada vez mais frequentes com acréscimo de dopagem, devido o fato das distâncias entre primeiros vizinhos ficarem cada vez menores.

Outro trabalho envolvendo a síntese de filmes finos realizado por Park *et al.* [Park, 2004] aponta um limite de solubilidade de 10% ( $x = 0,10$ ) sendo caracterizado paramagnetismo para as amostras com dopagem até o limite de solubilidade e ferromagnetismo com  $H_c = 200 Oe$  para as amostras dopadas com  $x = 0,15$  e  $x = 0,20$ . O ferromagnetismo foi associado à formação de *clusters* de  $Co$ . Já Martínez *et al.* [Martínez, 2005] utiliza o método de vaporização-condensação para sintetizar nanobastões com  $x = 0,02, 0,05$  e  $0,1$  de  $Co$ . As amostras submetidas à baixas pressões apresentam ferromagnetismo à baixas temperaturas e as submetidas à altas pressões paramagnetismo. Uma fase antiferromagnética à baixas temperaturas também é verificada em todas as amostras e ela cresce com a dopagem. A medida que a dopagem aumenta mais próximos se encontram os íons de  $Co$  e mais forte se mostra o acoplamento antiferromagnético. O modelo de interação utilizado para justificar o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo à baixas temperaturas foi o *RKKY*.

Rubi *et al.* [Rubi, 2007] sintetiza pelo método de polimerização em acrilamida pós

dopados com  $x = 0,10$ . Ocorre a formação da fase espúria de  $(ZnCo)_3O_4$  mas as amostras recém-preparadas apresentam comportamento paramagnético à temperatura ambiente. Após tratamento térmico à  $600^\circ\text{C}/40\text{h}$  sobre o fluxo de  $N_2$  emerge o ferromagnetismo com  $M_s = 0,01 \mu_B/Co$ . Os autores associaram o ferromagnetismo ao modelo de interação magnética *BMP* reforçado pela promoção de defeitos pontuais e/ou eletrônicos sobre uma fina camada da superfície das partículas devido o aquecimento sobre o fluxo de gás. No estudo feito por Shi *et al.* [Shi, 2007] pós nanométricos foram sintetizados pelo método de reação sol-gel (utilizando álcool polivinílico como solvente). Esse método de síntese promoveu formação da fase adicional de  $Co_3O_4$  para todas as amostras, desde  $x = 0,02$  a  $x = 0,20$ . As amostras se apresentaram paramagnéticas à temperatura ambiente e este comportamento foi atribuído à fase de óxido encontrada.

Giri *et al* [Giri, 2010] obtêm pós nanométricos pela moagem conjunta dos precursores comerciais  $ZnO$  e  $Co$  metálico nas proporções de  $x = 0,03$  e  $0,05$  com dois diferentes tamanhos de partículas iniciais de  $ZnO$  ( $NP1 = 80 \text{ nm}$  e  $NP2 = 40 \text{ nm}$ ). Os valores obtidos de  $M_s$  e  $H_c$  variaram de  $4 \leq M_s(\text{emu/g}) \leq 6$  e  $204 \leq H_c(\text{Oe}) \leq 268$  e a origem do ferromagnetismo foi atribuído à interação dos íons de  $Co$  dispersos na rede mediada por defeitos promovidos pela dopagem. Os autores propuseram que defeitos chamados de *strain* (tensão) são induzidos pelo tipo de método experimental utilizado (moagem) e estes reforçam a interação de  $Co$  com os outros defeitos da rede como vacâncias de oxigênio, gerando assim, o ferromagnetismo à temperatura ambiente. O *strain* foi verificado via Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão e é caracterizado pela variação no tamanho das distâncias interplanares de alguns planos cristalinos na estrutura sintetizada em comparação com os tamanhos padrões para esta mesma estrutura.

Recentemente Kulriya *et al.* [Kulriya, 2012] apresentou amostras sintetizadas também pelo método de sol-gel (utilizando 2-methoxymethanol como solvente) nas proporções de  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,06$  sem formação de fase espúria com fraco ferromagnetismo ( $H_c \sim 70 \text{ Oe}$  e  $M_s \sim 10^{-2} \text{ emu/g}$ ). O modelo utilizado para justificar o ferromagnetismo é o de *BMPs*.

Além dos trabalhos citados, muitos outros são reportados na literatura apresentando diferentes rotas de síntese e o estudo das propriedades magnéticas, mas assim como nas dopagens com  $Fe$  e  $Mn$ , ainda não existe uma teoria geral quanto a origem do ferromagnetismo nem um padrão de resultados quando se leva em conta mesma quantidade de dopante. Uma visão geral das referências citadas e de outras referências de  $ZnO$  dopado com  $Co$  no formato nanoestruturado pode ser visto na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Visão global cronológica dos resultados experimentais reportados na literatura que dizem respeito às propriedades magnéticas do ZnO dopado com Co no formato nanoestruturado. Adaptado de [Dedrej, 2000]

Método de preparação	Morfologia obtida	Estado Magnético	Observações
Precipitação da mistura de acetatos metálicos homogenizados em ácido oxálico	Pós nanométricos	Paramagnético à temperatura ambiente com forte acoplamento antiferromagnético à baixas temperaturas	<i>M<sub>s</sub></i> diminui com a dopagem. Ocorre formação de pares de spin que se acoplam antiferromagneticamente e são cada vez mais frequentes com o acrecimo de Co devido o encurtamento das distâncias entre primeiros vizinhos [Risbud, 2003]
Método de vaporização-condensação	Nanobastões	Ferromagnetismo $p = 10 \text{ Torr}$ Paramagnetismo $p = 70 - 100 \text{ Torr}$ à baixas temperaturas	Os defeitos da estrutura contribuem para a formação de áreas mais enriquecidas de Co dentro da matriz de ZnO, a medida que a dopagem aumenta as distâncias Co-Co diminuem fortalecendo as interações antiferromagnéticas [Martínez, 2005]
Método do Precursor polimerizado	Aglomerado irregular de nanopartículas 20 – 100 nm	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	A magnetização específica varia com o tamanho da partícula e o parâmetro de rede <i>c</i> . [Measeri, 2006]
Método Hidrotermal	Nanorods (nanobastões) $D = 100 - 200 \text{ nm}$ $L = 200 - 500 \text{ nm}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Defeitos interfaciais nas interfaces partícula/ partícula atuando como grandes polarons que levam ao acoplamento dos spins [Measeri2, 2006]
Síntese solvotermal	Nanocristais ~ 50 nm Core-shell	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Partículas com núcleo ferromagnético recobertas por uma camada paramagnética. Modelo BMPs. [Wang3, 2006]
Método de autocombustão	Nanopartículas 15 – 40 nm	Paramagnetismo ou ferromagnetismo	Ferromagnetismo atribuído à formação de aglomerados de Co metálico [Deka, 2006].
Polimerização em acrilamida	Nanopartículas ~ 40 nm	Ferromagnetismo à temperatura ambiente.	São gerados na superfície das partículas defeitos pontuais como vacâncias de O durante o tratamento térmico sobre fluxo de gás nitrogênio e estes defeitos promovem interações do tipo supertroca. [Rubi, 2007]
Método sol-gel	Nanocompósito	Comportamento paramagnético	Paramagnetismo é interpretado como resultado da baixa efetividade na dopagem já que boa parte do Co substituinte forma fase de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [Shi, 2007]
Método Hidrólise Térmica	Nanopartículas ~ 10 nm	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Interação de supertroca entre os estados 3 <i>d</i> dos íons Co mediada pelo estado 2 <i>p</i> do O [Liao, 2007].
Síntese solvotermal	Nanopartículas, nanobastões e nanofios	Ferromagnetismo à temperatura ambiente e antiferromagnetismo	Ferromagnetismo justificado com o modelo de Zener. [Clavel, 2007] [Clavel2, 2007]

Síntese solvotermal na presença de 12T aplicado	Nanobastões $L = 50 - 200 \text{ nm}$	$0 \text{ T}$ – comportamento paramagnético $12 \text{ T}$ – comportamento ferromagnético	O campo magnético externo afeta no crescimento e no comportamento magnético final dos nanobastões [Chu, 2007].
Decomposição térmica	$6 \text{ nm}$ nanocristais	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	A magnetização aumenta com a dopagem .[Kshirsagar, 2007]
Decomposição térmica	Nanofios $D = 35 \text{ nm}$ $L = 2 - 6 \mu\text{m}$	Fraco comportamento ferromagnético	[Yuhas, 2007]
Rotina de microemulsão modificada	Nanobastões $D = 80 - 100 \text{ nm}$ , $L = 1.5 - 2 \mu\text{m}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente ( $T_c > 380 \text{ K}$ )	[Che, 2008]
Técnica hidrotermal assistida por surfactante	Nanobastões $D = 200 - 500 \text{ nm}$ $L = \text{vários } \mu\text{m}$	Fraco ferromagnetismo à temperatura ambiente mais contribuição paramagnética	A origem do ferromagnetismo é provavelmente devido a interação de dupla troca que ocorre entre $d-d$ dos cátions de valência mista [Wang4, 2008].
Método sol-gel	Não reportado	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Tratamentos térmicos à altas temperaturas resultam em alto ferromagnetismo. [Zhou, 2008]
Método de autocombustão	Nanopartículas $\sim 40 \text{ nm}$	Ferromagnetismo embebido em uma matriz paramagnética* ou comportamento paramagnético**	*[Duan, 2008] **[Duan2, 2008]
Hidrotermal mais processo eletroquímico	Anéis no formato hexagonal formados por nanobastões $100 - 400 \text{ nm}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	As vacâncias de oxigênio evidenciadas pelo experimento são a fonte do estado Ferromagnético estável [Li, 2008].
Hidrólise e Condensação ativados em meio alcalino	Nanopartículas esféricas $20 \text{ nm}$ imersas em meio coloidal	Comportamento paramagnético	[White, 2008]
Método Hidrotermal	Nanobastões $D = 200 \text{ nm}$ $L = 1 - 6 \mu\text{m}$	Fraco ferromagnetismo à temperatura ambiente	[Lin, 2009]
Método Sol-gel	Nanopartículas esféricas $20 \text{ nm}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Ferromagnetismo induzido pelo processo de hidrogenização [Li, 2009]
Método Sol-gel	Nanopartículas $140 \text{ nm}$	Comportamento paramagnético e ferromagnético à baixa temperatura ( $150 \text{ K}$ )	O comportamento magnético é explicado pelo modelo de campo-médio de Zener [Yang, 2009].
Método sol-gel modificado	Nanobastões $D = 100 - 200 \text{ nm}$ $L = 200 - 1000 \text{ nm}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	[Maenseri, 2009]
Decomposição termal	Nanofios $D = 45 \text{ nm}$ $L = 2 - 6 \mu\text{m}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Ordenamento ferromagnético causado por vacâncias de Zn geradas pela dopagem com Co reforçado pelo efeito da dimensão $1D$ dos nanofios [Yao, 2009]
Ball-milling com precursores metálicos ZnO e Co	Nanopartículas $40 - 80 \text{ nm}$	Ferromagnetismo à temperatura ambiente	Ferromagnetismo justificado pelo modelo de interação $RKKY$ facilitado pela existência de <i>strain</i> na matriz devido ao método de preparação [Giri, 2010]
Método sol-gel	Nanopartículas	Fraco ferromagnetismo à temperatura ambiente	Ferromagnetismo justificado pelo modelo de $BMPs$ [Kulriya, 2012]

Como pode ser notado na Tabela 4.2 as propriedades magnéticas variam de método para método de síntese. Ainda não existe um modelo geral que explique a origem do ferromagnetismo no *ZnO* dopado com metais de transição ou terras raras mas para o *ZnO* os dois modelos de interação ferromagnética mais citados são o *RKKY* e o *BMP*, todavia na maioria das publicações não é claro o modelo usado.

A busca pela interpretação da origem do ferromagnetismo emergente do semicondutor *ZnO* dopado com metais de transição motivou o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia de síntese via reação de combustão foi escolhida devido a sua eficiência e boa reprodutibilidade dos resultados na preparação de nanopartículas a base de óxidos.

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 5.1 – Introdução

Existe um grande número de métodos de preparação de amostras utilizados na síntese de  $ZnO$ , entre eles destacam-se, síntese do estado sólido [Shu, 2003], reação sol-gel [Srivastava, 2009], deposição de laser pulsado [Tabata, 2001], spray pirólise [Li, 2005], método de síntese por co-precipitação de íons [Gao, 2009], deposição química de vapor metálico e orgânico (MOCVD) [Bian, 2008], e reação de combustão [Wu, 2004] [Franco Jr., 2013].

Neste trabalho o método de reação de combustão foi utilizado para sintetizar nanopartículas de  $ZnO$  dopadas com íons metal de transição  $Co$ . A seguir o método de reação de combustão é descrito com mais detalhes.

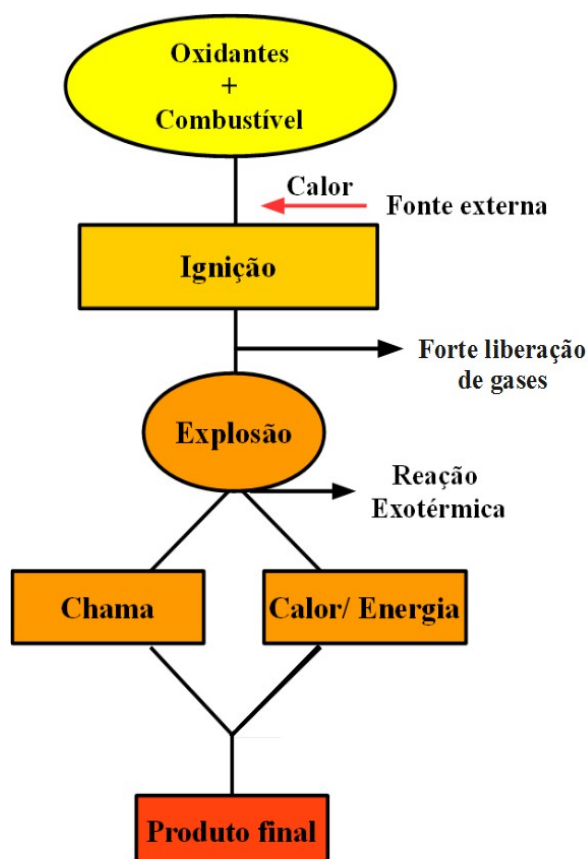
### 5.2 – Reação de Combustão

O método de reação de combustão está incluído na química dos propelentes e explosivos. Já bastante consolidado para a síntese de óxidos, é utilizado para a síntese de diversos materiais com diversas aplicações tecnológicas. Esse método tem as vantagens de ser extremamente simples do ponto de vista da rota de síntese, rápido, de baixo custo e permite alto controle na estequiometria das amostras. Alguns problemas como, dificuldade no controle da síntese e baixa homogeneidade dos produtos dificultaram por algum tempo a utilização da combustão como método de síntese. Com o desenvolvimento do método conhecido como síntese por combustão de solução (*solution combustion synthesis* – SCS) e do estudo do processo termodinâmico da reação ocorreu uma revolução no controle destes processos [Patil, 1988].

No trabalho pioneiro de Patil *et al.* [Patil, 1988] a alumina  $Al_2O_3$  foi sintetizada pela reação de combustão entre nitrato de alumínio  $Al(NO_3)_3$  e ureia homogeneizados em água e

posteriormente levados ao forno para aquecimento rápido até 500°C. Foi observada a liberação de muitos gases e posteriormente a produção de uma forte chama, liberando uma enorme quantidade de calor e resultando em uma espécie de espuma que já era o pó de alumina formado.

Segundo Merzhanov [Merzhanov, 1999] essa reação, também conhecida como síntese auto-propagante, consiste basicamente na mistura de oxidantes, combustível (que tem o papel de redutor) e algum solvente não explosivo de baixo ponto de ebulição. Quando levados à aquecimento liberam grande quantidade de gases geram calor, luz, aumento considerável de temperatura (reação exotérmica) e cinzas, que são o produto final da reação. Termodinamicamente o combustível absorve energia ocorrendo a ignição que gera calor suficiente para a decomposição do oxidante na forma do óxido desejado [Patil, 1988]. O processo de reação de combustão está resumido na figura abaixo.



**Figura 5.1** – Resumo das principais características de uma reação de combustão ou síntese autopropagante.

Para uma boa síntese via reação de combustão, se faz importante a proporção correta entre os oxidantes (precursores metálicos) e o combustível. No trabalho de Jain *et al* [Jain, 1981] foi proposto um método simples para o cálculo do número de *mols* de combustível com

base no que eles chamaram inicialmente de “soma das valências”. A Equação (5.1) apresenta a relação elementar ( $\Phi_e$ ) entre oxidantes ( $O$ ) e redutores ( $C$ ) proposta como

$$\Phi_e = \frac{\sum_i^n \alpha_i \delta_i}{(-1) \sum_j^n \beta_j \delta_j} = \frac{O}{C} \quad (5.1)$$

onde  $\alpha_i$  representa os coeficientes molares dos oxidantes,  $\beta_j$  os coeficientes molares dos redutores e  $\delta_i$  e  $\delta_j$  os números de oxidação ( $nox$ ) total de cada reagente. O valor de  $nox$  de cada material está diretamente relacionado com a quantidade de ligações possíveis do átomo com a vizinhança. Para que não ocorra nem excesso nem carência de combustível esta relação deve ser equilibrada fazendo  $\Phi_e = 1$ . Com isto a Equação (5.1), considerando o sinal oposto entre os termos do oxidante e do combustível, fica da seguinte forma:

$$\sum_i^n \alpha_i \delta_i + \sum_j^n \beta_j \delta_j = 0 \quad (5.2)$$

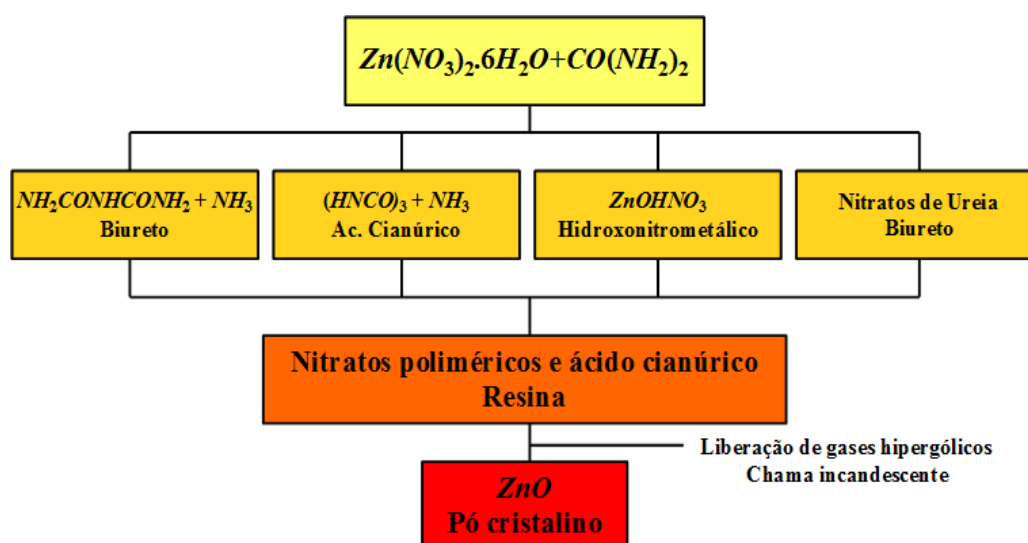
A proposição de cálculo feita por Jain *et al.* é de natureza empírica e algumas considerações foram feitas para que as equações fossem pertinentes para o grande número de combustíveis. Foram propostos alguns  $nox$  baseados na química dos propelentes e explosivos para elementos normalmente envolvidos neste tipo de reação. Como exemplo, para o nitrogênio que pode apresentar valências  $N^{2+}$  e  $N^{3+}$ , ou seja,  $nox +2$  ou  $+3$ , é atribuído  $nox$  nulo.

O tipo de combustível utilizado também influencia drasticamente na forma como se propaga a reação. Dois pontos devem ser analisados segundo a termodinâmica do processo: a temperatura de chama durante a ignição e a quantidade de gases liberados. A temperatura de chama influencia na fase cristalina obtida e no crescimento das partículas, já os gases podem dissipar parte do calor e promover uma não homogeneidade de calor sobre a solução precursora e com isto uma síntese incompleta.

Atualmente a ureia  $CH_4N_2O$  e a glicina  $C_2H_5NO_2$  são os combustíveis comerciais mais utilizados para a obtenção de óxidos. Existem também combustíveis como hidrazida maleica ( $C_4H_4N_4O_2$ ), carboidrazida ( $CH_6N_4O$ ) e Tetraformol Triazina ( $C_4H_{16}N_6O_2$ ).

A ureia, em particular, já foi utilizada em diversos trabalhos como combustível para a obtenção de diversas estruturas como ferritas [Franco Jr., 2009] [Souza, 2000], titanatos [Segadães, 1998], aluminatos [Ravindranathan, 1993] [Fumo, 1996], mulitas [Ravindranathan, 1993], cromitas [Manoharan, 1992], perovskitas [Fumo, 1997] e mesmo

ZnO [Franco Jr.2, 2014] [Souza, 1999]. Fumo *et al.* [Fumo<sup>2</sup>, 1997] afirma que os melhores oxidantes a serem utilizados em reações de combustão são os nitratos, pois esses apresentam baixos pontos de fusão e alta solubilidade favorecendo a homogeneidade no meio reacional. O trabalho de Manoharam *et al.* [Manoharan,1992] apresenta os passos existentes em uma reação de combustão que se utiliza de ureia como combustível e nitratos metálicos. A Figura 5.2 apresenta estes passos utilizando como nitrato precursor o de zinco hidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) [Alves, 2009].



**Figura 5.2** – Passos da decomposição e reação de combustão da mistura ureia e nitrato de zinco Baseado em [Manoharan,1992] [Alves, 2009].

O nitrato de zinco  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e a ureia  $CO(NH_2)_2$  se dissociam inicialmente em uma solução com água e na etapa inicial de aquecimento ocorrem decomposições em outros compostos semiestáveis sendo eles o biureto, o ácido cianúrico, hidroxonitrometálico de zinco e nitratos de ureia ou ureatos. Após uma grande redução no volume de solução devido a evaporação da água, a solução passa a ser composta por nitratos poliméricos e ácido cianúrico sendo que boa parte dos elementos orgânicos já foram eliminados em forma dos gases amônia ( $NH_3$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). A mistura continua a liberar gases hipergólicos e após certa absorção de energia o restante do combustível entra em ignição produzindo uma forte chama e a queima da solução. Com os cálculos estequiométricos corretos o calor da chama é suficiente para promover a cristalização dos materiais inorgânicos presentes na mistura, formando assim o pó cristalino.

A ureia foi escolhida neste trabalho como combustível pelo fato de ter demonstrado

maior eficiência, baixo custo e menor eliminação de gases durante a reação de combustão. A síntese de  $ZnO$  com íons dopantes  $Fe$  e  $Eu$  com as mesmas proporções de dopante e combustível já foi realizada com bons resultados [Franco Jr., 2013] [Franco Jr.2, 2014].

### 5.3 – Cálculos estequiométricos para a Síntese

As amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com  $x = 0,00, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$  e  $0,09$  foram sintetizadas via reação de combustão utilizando os nitratos hexahidratados de Zinco  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e Cobalto  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  como oxidantes e Ureia  $CO(NH_2)_2$  como combustível redutor, todos da marca *Vetec*.

A seguir são apresentados os valores de  $nox$  total para cada reagente ( $\delta_{Reagente}$ ) com base na soma dos  $nox$  dos elementos constituintes do reagente e utilizando os valores propostos na referência [Jain, 1981] sendo eles, +2 para  $Co$  e  $Zn$ , nulo para  $N$ , +4 para  $C$  e +1 para  $H$ , levando em conta que o  $nox$  da água é nulo.

$$\delta_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 2 + 2(0 + 3(-2)) = -10$$

$$\delta_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 2 + 2(0 + 3(-2)) = -10$$

$$\delta_{CO(NH_2)_2} = 4 - 2 + 2(0 + 2(1)) = +6$$

Então para o composto  $Zn_{1-x}Co_xO$  o número de mols ( $n$ ) de ureia pode ser determinado segundo a Equação (5.2) a seguir, onde  $\alpha_{Zn}$  e  $\alpha_{Co}$  são os coeficientes molares dos metais para cada estequiometria.

$$\alpha_{Zn} \delta_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} + \alpha_{Co} \delta_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} + n \delta_{CO(NH_2)_2} = 0$$

Substituindo os  $nox$  dos reagentes calculados anteriormente e os coeficientes molares dos metais na equação anterior,  $n$  é calculado da seguinte forma:

$$(1-x)(-10) + x(-10) + 6n = 0,$$

$$-10 - 10x - 10 - 10x + 6n = 0$$

$$n = \frac{10}{6} = 1,6666 \text{ mols.}$$

Nota-se que para qualquer valor  $x$  (estequiometria) o número de mols de Ureia é o mesmo. Sabendo a concentração molar de cada reagente e usando os respectivos valores de massas molares se obtém os valores (em g) a serem pesados para a produção das amostras.

## 5.4 – Métodos de Caracterização

### 5.4.1 – Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A fim de saber se as estequiometrias nominais calculadas foram realmente obtidas as medidas de composição química das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol, modelo JSM-6610: Tóquio - Japão) operando no modo *EDS* no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (Labmic). As amostras foram inicialmente pastilhadas de forma a obter um material compacto e posteriormente metalizadas com uma fina camada de ouro.

### 5.4.2 – Difração de raios-X (DRX)

As análises das estruturas cristalinas foram feitas por meio de *DRX* em um difratômetro (Shimadzu, modelo XRD-6000: Tóquio, Japão) na Central Analítica do Instituto de Química - UFG, utilizando o método do pó. As amostras foram submetidas à radiação com comprimento de onda  $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$  produzida pelo choque de elétrons acelerados em uma placa de cobre. As varreduras foram realizadas no modo “*continuous scan*” com intervalo de ângulo de Bragg de  $25^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ , passo  $0,02^{\circ}$  e tempo de aquisição de  $0,6 \text{ s}$ . Posteriormente as amostras foram misturadas a uma amostra padrão de *Si* e as medidas foram realizadas no modo “*step scan*” com intervalo de ângulo de  $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$ , passo  $0,02^{\circ}$  e tempo de aquisição de  $3 \text{ s}$  a fim de verificar de forma mais criteriosa a posição angular dos picos de difração com a dopagem e também a possível formação de fases espúrias.

### 5.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os tamanhos e morfologias das partículas bem como suas estruturas e planos cristalinos foram verificadas em imagens de alta resolução obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão (Jeol, modelo JEM-2100: Tóquio, Japão) no Labmic – UFG com energia do feixe de elétrons de  $200 \text{ kV}$ . As amostras foram inicialmente dispersas em álcool etílico e sonicadas por 5 minutos. As dispersões foram depositadas sobre pequenas telas de cobre revestidas com carbono e levada a secagem à temperatura ambiente.

### 5.4.4 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de analisar as bandas vibracionais do *ZnO* e suas modificações com a dopagem os espectros vibracionais de absorção das amostras foram obtidos por espectroscopia *FTIR* em um espectrofotômetro (Perkin Elmer, modelo Spectrum 400:

Beaconsfield, Inglaterra) na Central Analítica do Instituto de Química – UFG, operando na faixa de varredura de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram diluídas a 1% em pastilhas de *KBr* com janela óptica na faixa de varredura.

#### 5.4.5 – Espectroscopia Ultravioleta-Visível (*UV-Vis*)

Os espectros de transição eletrônica das amostras foram obtidos via Reflectância Difusa (*RD*) em um Espectrômetro UV/Vis/NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda 1050: Beaconsfield, Inglaterra) no Instituto de Física - UFG operando na faixa de varredura de comprimento de onda de  $800 - 250 \text{ nm}$ , adaptado com o acessório *Praying Mantis*. O *BaSO<sub>4</sub>* (sulfato de bário) foi usado como referência de máxima *RD* e as medidas foram feitas com os pós secos.

#### 5.4.6 – Magnetometria de amostra vibrante (*VSM*)

A caracterização magnética das amostras à temperatura ambiente e em mais altas temperaturas foi realizada em um magnetômetro de amostra vibrante (ADE Magnetics, modelo EV-9, Massachusetts, EUA) no Instituto de Física – UFG utilizando porta amostra e vareta de vidro. Foram obtidas curvas de histerese das amostras à temperatura ambiente varrendo o campo magnético de  $-18 \leq H(\text{kOe}) \leq 18$ . Também foram obtidas curvas de Magnetização (*M*) versus Temperatura (*T*) para a amostra com  $x = 0,05$  no intervalo de temperatura de  $25 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 600$ , com campos aplicados de  $1,5 \text{ kOe}$ ,  $5 \text{ Koe}$  e  $10 \text{ KOe}$ .

#### 5.4.7 – Sistema de Medida de Propriedades Físicas (*PPMS*)

A caracterização magnética das amostras à baixas temperaturas foi realizada em um *PPMS* (Quantum Design, modelo MultiVu 6000: San Diego, EUA) no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE em colaboração (Projeto CNPq Casadinho, nº552526/2011-8). Foram realizadas medidas de *ZFC* (Zero Field Cooling) e *FC* (Field Cooling) na faixa de varredura de temperaturas de  $5 \leq T(\text{K}) \leq 350$ , com campo aplicado de  $500 \text{ Oe}$ . Também foram obtidas curvas de histerese na mesma faixa de temperatura com campo  $-85 \leq H(\text{kOe}) \leq 85$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 – Obtenção dos pós nanométricos

As quantidades dos reagentes em *mols* calculadas para cada estequiometria são apresentadas na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1** – Quantidades em mols dos reagentes para a síntese do  $Zn_{1-x}Co_xO$

Amostra	Zn(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O (mols)	Co(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O (mols)	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mols)
$x = 0,00$	1,0000	0,0000	1,6666
$x = 0,005$	0,9950	0,0050	1,6666
$x = 0,01$	0,9900	0,0100	1,6666
$x = 0,03$	0,9700	0,0300	1,6666
$x = 0,05$	0,9500	0,0400	1,6666
$x = 0,07$	0,9300	0,0700	1,6666
$x = 0,09$	0,9100	0,0900	1,6666

Como já foi mencionado na Seção 5.3 estes cálculos são empíricos e neste caso a quantidade de ureia prevista não foi suficiente para que a reação de combustão fosse completa, apresentando uma fase amorfa<sup>8</sup> no material ao final da primeira etapa de síntese. Por este motivo foram testados excessos de 100 e 200% de ureia. A quantidade de combustível afeta a temperatura da chama e a quantidade de gases liberados durante a reação, os gases dissipam calor e podem modificar os processos termodinâmicos envolvidos. Neste trabalho o excesso de 200% de ureia foi escolhido por apresentar melhores resultados.

A Tabela 6.2 contém os valores de massas de cada reagente segundo cada estequiometria. Para cada estequiometria os reagentes em suas devidas proporções foram

<sup>8</sup> Fase verificada por análises de difração de raios-X (DRX)

misturados com adição de  $\sim 30\text{ ml}$  de água deionizada em cápsulas de porcelana de  $95\text{ ml}$ . A adição de água deionizada facilita a homogeneização dos nitratos e da ureia e como seu nox é nulo e o ponto de ebulição baixo em relação às temperaturas típicas da reação de combustão ela não afeta no composto final.

**Tabela 6.2** – Quantidade em gramas dos reagentes para a síntese do  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Amostra	Zn(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O (g)	Co(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O (g)	*CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (g)
$x = 0,00$	3,7185	0,0000	3,7537
$x = 0,005$	3,6999	0,0182	3,7537
$x = 0,01$	3,6813	0,0364	3,7537
$x = 0,03$	3,6069	0,1091	3,7537
$x = 0,05$	3,5326	0,1819	3,7537
$x = 0,07$	3,4582	0,2547	3,7537
$x = 0,09$	3,3838	0,3274	3,7537

\* Valor com excesso de 200%.

Em seguida a cápsula de porcelana contendo a mistura líquida ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + CO(NH_2)_2 + \text{Água deionizada}$ ) é posta numa manta térmica pré-aquecida com temperatura de aproximadamente  $400^\circ C$ . Após 20 minutos de aquecimento observa-se o início da ebulição da água da solução. Por volta de 30 minutos de aquecimento toda a água já foi evaporada e a mistura apresenta aparência viscosa, que continua a liberar gases provavelmente provenientes da decomposição de nitratos e ureia em amônia ( $NH_3$ ). Após esta etapa a mistura diminui a quantidade de gases liberados ocorrendo secagem e o produto final é uma resina sólida. A combustão da mistura não é verificada durante esta 1ª etapa, mesmo após  $1h$  de secagem.

Esta resina é então retirada da cápsula de porcelana e macerada em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino de coloração branca para a amostra pura ( $x = 0,00$ ) e roxa para as amostras dopadas com  $Co$ . Esta resina é amorfa<sup>9</sup> sendo necessários tratamentos térmicos a fim de que ocorra a cristalização. Foram testados três tratamentos térmicos com temperaturas de  $450^\circ C$ ,  $500^\circ C$  e  $550^\circ C$  num patamar de 10 minutos em forno mufla pré-aquecido. Não houve explosão característica das reações de combustão e sim uma reação exotérmica caracterizada pela forte liberação de gases seguida de uma chama branda. O tratamento de  $500^\circ C$  foi escolhido como padrão para a síntese de todas as estequiometrias por promover formação da fase cristalina de  $ZnO$  sem formação de fases espúrias até a

9 Verificado por análises de difração de raios-X (DRX)

concentração de mols de  $Co$  dopante. Para as amostras dopadas verificou-se a mudança da coloração de roxa para verde.

A fim de uma melhor visualização, a Figura 6.1 apresenta o fluxograma do processo da reação desde a mistura dos reagentes precursores até a obtenção do produto final. A Figura 6.2 apresenta as imagens do processo de reação para melhor visualização das etapas. Nota-se que esse processo de reação de combustão é ligeiramente modificado em relação ao método convencional.

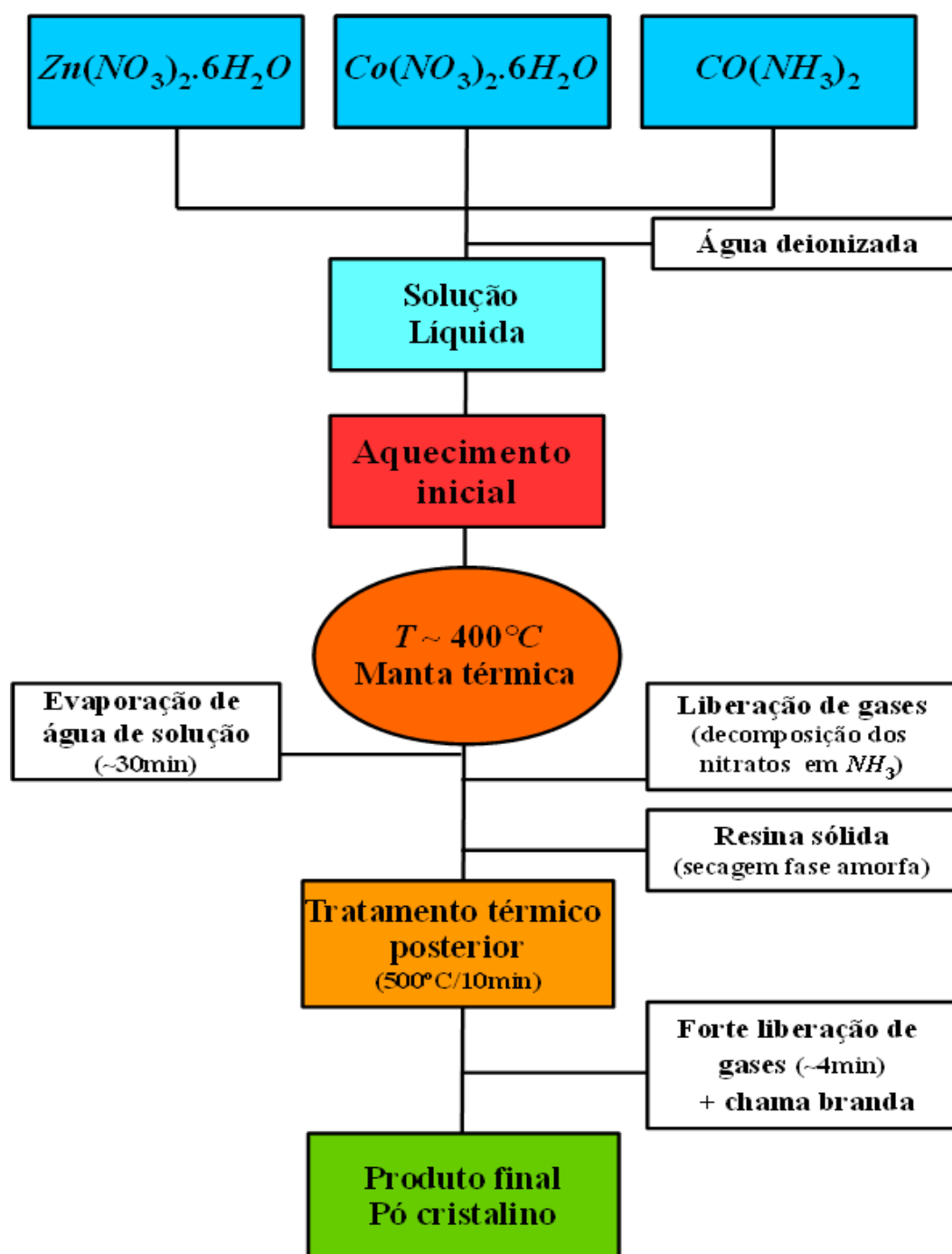


Figura 6.1 – a) Fluxograma das etapas do processo de síntese via reação de combustão



Figura 6.2 – Imagens do processo de síntese via reação de combustão.

Após todo o processo de reação descrito anteriormente os produtos finais obtidos são pós com colorações que variam com a dopagem como pode ser visto na Figura 6.3, evidenciando que o acréscimo de  $Co$  afeta drasticamente a coloração das amostras.

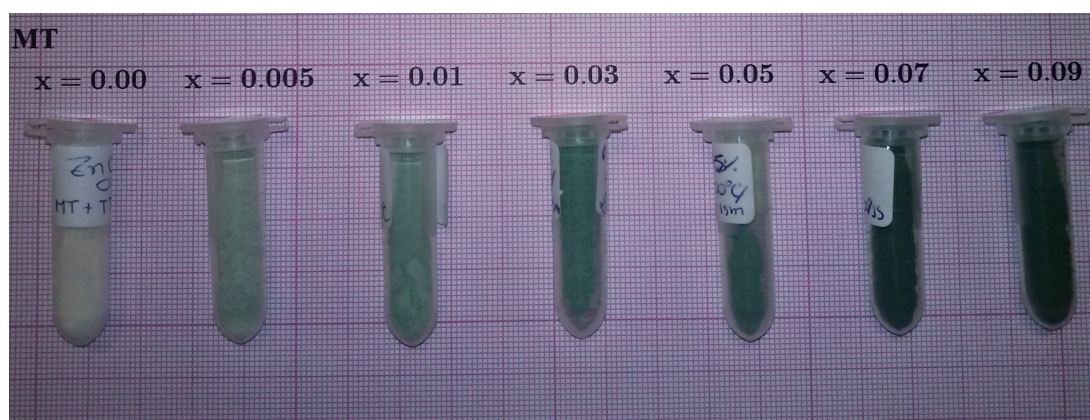
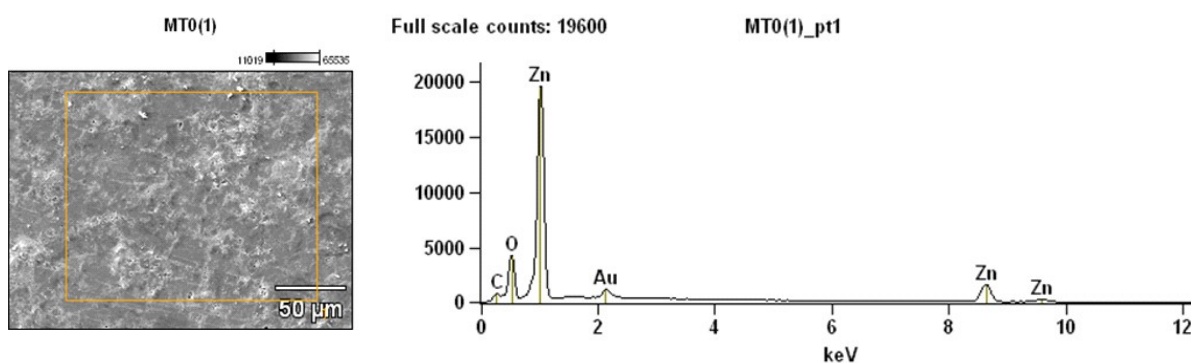


Figura 6.3 – Evolução na coloração das amostras devido o aumento da dopagem.

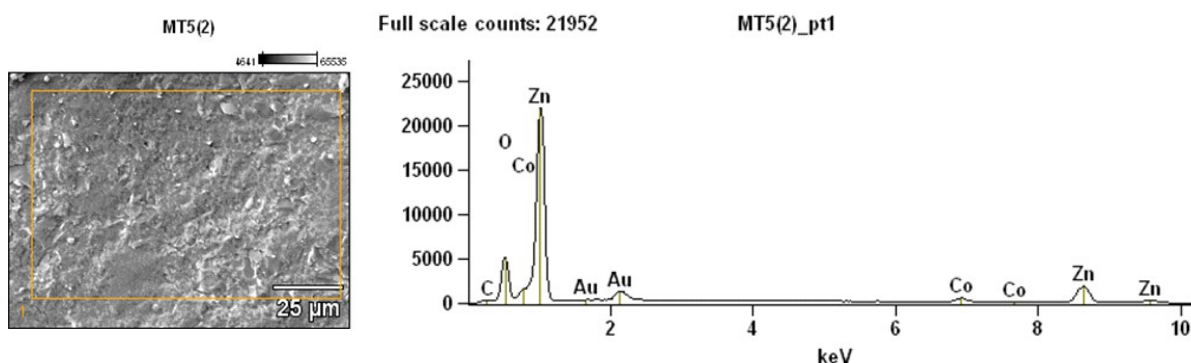
### 6.2 – EDS

Uma região de aproximadamente  $0,002 \text{ mm}^2$  sobre a área total de cada amostra pastilhada foi selecionada para a medida de composição química como pode ser visto na Figura 6.4 (esquerda). Essa espectroscopia é realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e um feixe de elétrons acelerados incide sobre a região selecionada gerando elétrons espalhados e ondas eletromagnéticas decorrentes da interação. Para análise da composição química por EDS são estudados os Raios-X característicos detectados. O padrão gerado pelo software do equipamento apresenta picos em certas regiões energéticas que dizem respeito às transições eletrônicas em cada elemento de forma que quanto mais intenso o pico maior a concentração do elemento na região da amostra selecionada. Um exemplo deste padrão pode ser visto na Figura 6.4 (direita) onde a amostra em análise é a  $x = 0,00$ .



**Figura 6.4** – Esquerda – Área selecionada para a realização da medida de EDS na amostra  $x = 0,00$ . Direita – Padrão resultante da medida de EDS.

Já nas amostras que possuem *Co* em suas composições são acrescentados os picos devido a esse elemento nos padrões de EDS como apresentado na Figura 6.5 (direita) para amostra  $x = 0,05$ .



**Figura 6.5** – Esquerda - Área selecionada para a realização da medida de EDS na amostra  $x = 0,05$ . Direita - Padrão resultante da medida de EDS.

Os picos de *Au* (ouro) que aparecem em ambas as medidas apresentadas acima dizem respeito à fina camada depositada sobre a amostra para torná-la condutora. Na Tabela 6.3 estão contidos os valores, em porcentagem, das concentrações de *Zn* e *Co* calculados e obtidos via *EDS* para todas as amostras.

**Tabela 6.3** – Concentrações em porcentagem da presença de *Zn* e *Co* nas amostras.

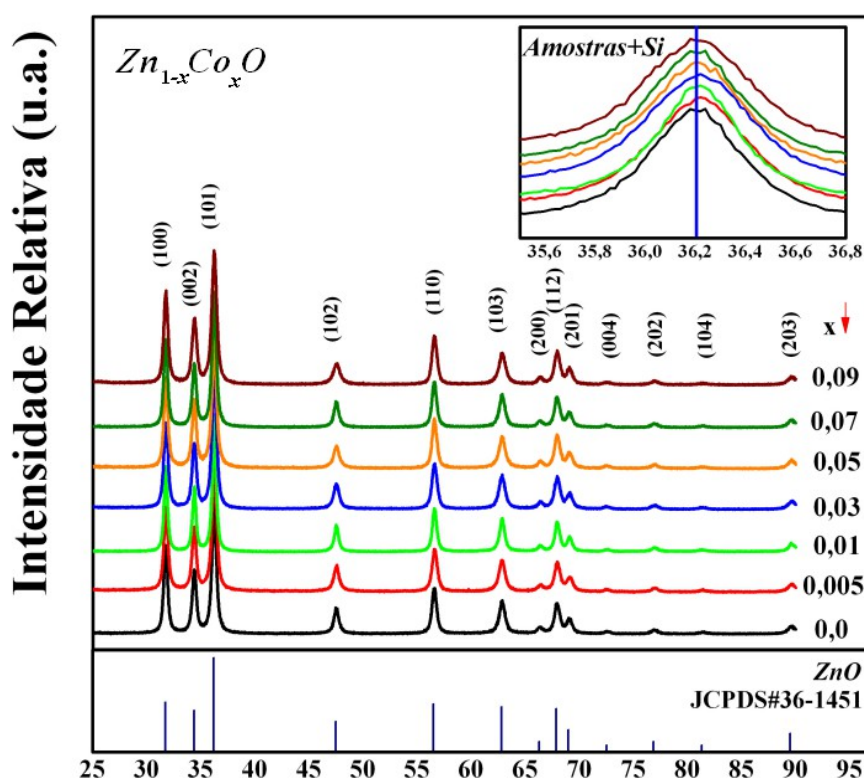
Amostra	Calculados	Obtidos ( <i>EDS</i> )	
	Estequiometria	<i>Zn (mol)</i>	<i>Co (mol)</i>
$x = 0,00$	$Zn_{1,00}Co_{0,00}O$	1,000	0,000
$x = 0,005$	$Zn_{0,995}Co_{0,005}O$	0,993	0,007
$x = 0,01$	$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	0,987	0,013
$x = 0,03$	$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$	0,967	0,033
$x = 0,05$	$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	0,943	0,057
$x = 0,07$	$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$	0,924	0,076
$x = 0,09$	$Zn_{0,91}Co_{0,09}O$	0,905	0,095

Segundo a tabela em todas as amostras dopadas ocorreu um pequeno desvio das concentrações de metais em comparação com os valores propostos estequiometricamente. Estes desvios podem estar relacionados com vários fatores como grau de pureza e procedência dos reagentes, procedimento de pesagem, reação incompleta e ao fato de que reagentes nitratos são normalmente higroscópicos, ou seja, absorvem água do meio (ar) com facilidade. No caso desse último as massas pesadas para composição da solução precursora podem não conter a quantidade de metal necessário para compor a estequiometria.

Ainda assim os desvios são baixos. O método de reação de combustão tem a vantagem de permitir alto grau de controle das estequiometrias, com isto a eficiência na reprodutibilidade dos resultados das amostras sintetizadas por este método é muito grande.

## 6.3 – DRX

Os difratogramas resultantes das medidas de DRX são apresentados na Figura 6.6. A carta JCPDS #36-1451 ( $a = b = 3,2498 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2066 \text{ \AA}$  e  $V = 47,62 \text{ \AA}^3$ ) do banco de dados ICSD, referente à estrutura do ZnO hexagonal wurtizita se encontra na parte inferior do gráfico e foi utilizada para comparação. A região em destaque no canto direito superior da imagem diz respeito às medidas realizadas com a mistura Amostra+Si que tem, por fim, corrigir os possíveis erros instrumentais, já que, as posições angulares dos picos do Si são bem conhecidas.



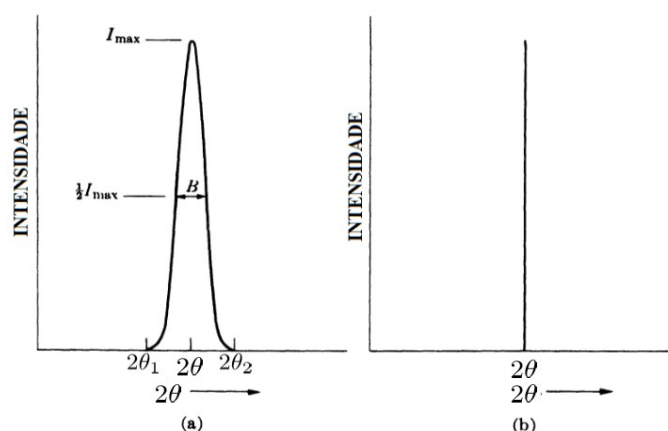
**Figura 6.6** – Resultados das medidas de DRX de todas as amostras com carta de referência JCPDS#36-1451 a título de comparação. Medidas Amostras+Si em destaque acima.

Os picos de difração observados em todas as amostras condizem com os da carta de referência JCPDS #36-1451 então pode-se afirmar que as amostras foram obtidas com fase cristalina wurtizita hexagonal característica do ZnO sem formação de fases espúrias para todas as concentrações de dopante. Não ocorreu deslocamento angular dos picos devido o acréscimo de Co como pode ser visto nas medidas da mistura Amostra+Si<sup>10</sup>. Esse fato está relacionado com a proximidade dos valores de raios iônicos do Co (0,74 Å) e Zn (0,72 Å) de

<sup>10</sup> O espectro de difração da medida Amostra+Si revela tanto os picos da amostra quanto os picos do Si. As posições angulares dos picos do Si são identificadas e comparadas com as posições da carta de referência e os pequenos desvios nos valores das posições, possivelmente devido a erros instrumentais, são corrigidos no difratograma.

forma que o *Co* entra na matriz no lugar do *Zn* nos sítios tetraédricos sem promover distorções cristalinas consideráveis.

Na Figura 6.6 também é possível observar que os picos dos difratogramas apresentam certa abertura de linha e esta abertura está inicialmente relacionada com a dispersão dos Raios-X no contorno dos cristalitos do material de forma que quanto menor os cristalitos mais dispersão ocorre. A Figura 6.7 apresenta dois picos de difração, em (a) ocorre o fenômeno de dispersão e o pico mostra abertura de linha com largura  $\beta$  no ponto onde a intensidade é a metade da máxima ( $I_{max}/2$ ) e no pico (b) não ocorre o fenômeno de dispersão porque o tamanho da partícula é grande.



**Figura 6.7** – (a) Efeito do alargamento de um pico de difração comparado ao sinal de uma amostra padrão (b) sem este tipo de efeito [Cullity, 1978]

Através dos dados de largura a meia altura  $\beta = 1/2(2\theta_2 - 2\theta_1)$  dos picos e dos valores  $2\theta$  de posicionamento angular dos mesmos é possível calcular os diâmetros médios dos cristalitos  $D$  das amostras pela Equação (6.1) conhecida como Equação de Sherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_w \cos(\theta)} \tag{6.1}$$

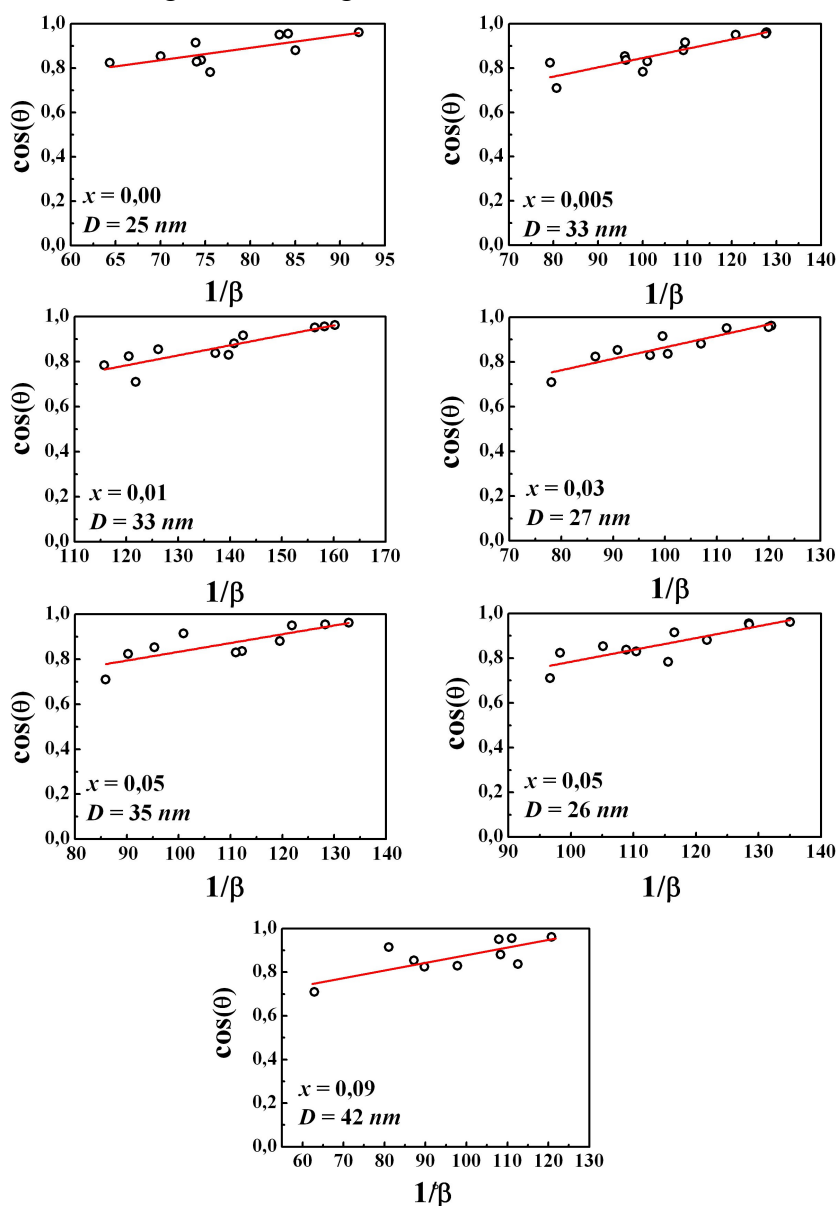
$$\beta_w = \sqrt{\beta^2 - \beta_{ref}^2} \tag{6.2}$$

onde  $k$  é chamado de fator de forma e está relacionado com o formato das partículas, neste caso assumindo valor 0,89 para partículas esféricas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $\beta_w$ , conhecida como correção de Warren, é a largura a meia altura do pico do difratograma  $\beta$  corrigida com o valor  $\beta_{ref}$  de uma amostra de referência, (com tamanhos de partículas normalmente da ordem de micrômetros) neste caso o *Si*, a fim de ajustar possíveis desvios experimentais [Clearfield, 2008].

É importante ressaltar que a Equação de Sherrer tem um certo limite de resolução. A

envoltória do pico é ajustada por uma curva chamada pseudo-voight que é a junção de uma lorentziana e uma gaussiana. A Equação de Sherrer é então deduzida destas funções de forma que quanto mais estreita a largura do pico mais o formato desse vai se distanciando de uma pseudo-voight. A Equação de Sherrer tem validade para dimensões de partículas com  $\sim 100nm$  ou menos, sendo que quanto menor a partícula mais largo é o pico de difração.

A Figura 6.8 apresenta os gráficos, para todas as amostras, dos dados de  $\cos(\theta)$  por  $1/\beta$  (já corrigidos com a correção de Warren) retirados dos difratogramas bem como os ajustes lineares segundo a Equação de Sherrer. Os coeficientes angulares retirados destes ajustes são compatíveis com  $\lambda k/D$  de onde é possível retirar os valores de  $D$ . Os valores de  $D$  também se encontram nos gráficos da Figura 6.8.



**Figura 6.8** – Ajuste linear sobre os dados de  $\cos(\theta)$  e  $1/\beta$  referentes aos difratogramas para todas as amostras. Os pontos são os dados experimentais e as linhas os ajustes lineares.

A dispersão na posição dos pontos (que em média formam uma reta) vem do fato de que também ocorre certa dispersão no tamanho das partículas. Como mostrado na Figura 6.8 os valores de  $D$  são na ordem de nanômetros e não é identificada uma evolução no diâmetro dos cristalitos com a dopagem. Outro procedimento utilizado para obter os valores de  $D$  foi a realização de uma média aritmética, segundo a Equação 6.3, sobre todos os valores de  $D$  obtidos devido a cada pico do difratograma separadamente

$$D_{md} = \frac{D_{(100)} + D_{(002)} + D_{(101)} + \dots}{N_{picos}} \quad (6.3)$$

Esses valores estão apresentados na Tabela 6.4 juntamente com os valores de diâmetros obtidos anteriormente pelo ajuste linear da equação de Sherrer e pelo ajuste linear da equação de Williamson-Hall que será abordada no próximo tópico.

### 6.3.1 – Refinamento Rietveld

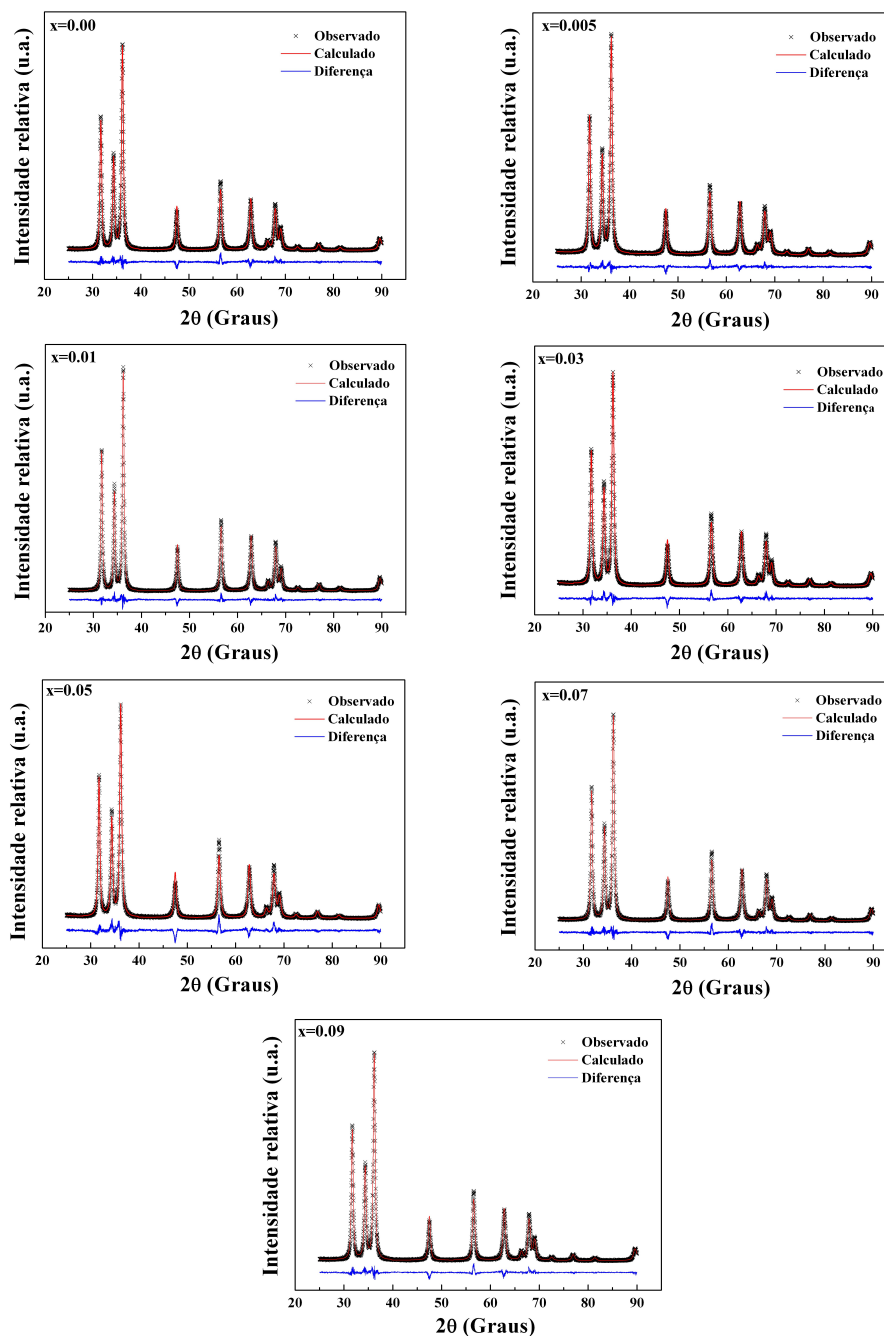
Para a realização do Refinamento Rietveld (ver Anexo II) dos dados de  $DRX$  foram utilizados os programas X'Pert HighScore Plus (PANalytical) e DBWSTools 2.4, sendo este último o programa mais usado para este tipo de estudo. A Figura 6.9 na página a seguir apresenta os gráficos resultantes dos refinamentos para todas as amostras.

Do refinamento foram retirados os valores de parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , os volumes das células unitárias  $V_{cel}$  e os valores de densidades  $\rho$  dos materiais. O valor de  $\chi_{red}^2$  está relacionado com a confiabilidade do refinamento e quanto mais próximo estiver de 1 melhor o refinamento (ver Anexo II). A Tabela 6.4 apresenta os dados obtidos do refinamento.

**Tabela 6.4** – Parâmetros obtidos por Refinamento Rietveld. Valores de  $\chi_{red}^2$  resultantes de cada refinamento.

Amostra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V_{cel}$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$u$	$\chi_{red}^2$
$x = 0,00$	$3,249 \pm 0,001$	$5,211 \pm 0,003$	$47,64 \pm 0,03$	1,604	5,674	0,380	1,42
$x = 0,005$	$3,249 \pm 0,001$	$5,210 \pm 0,002$	$47,63 \pm 0,01$	1,604	5,677	0,380	1,07
$x = 0,01$	$3,249 \pm 0,001$	$5,209 \pm 0,001$	$47,62 \pm 0,01$	1,603	5,678	0,380	1,15
$x = 0,03$	$3,250 \pm 0,001$	$5,209 \pm 0,002$	$47,65 \pm 0,01$	1,603	5,674	0,380	1,11
$x = 0,05$	$3,250 \pm 0,002$	$5,209 \pm 0,003$	$47,65 \pm 0,01$	1,603	5,676	0,380	1,52
$x = 0,07$	$3,250 \pm 0,001$	$5,207 \pm 0,001$	$47,63 \pm 0,01$	1,602	5,675	0,380	1,12
$x = 0,09$	$3,250 \pm 0,001$	$5,207 \pm 0,001$	$47,63 \pm 0,02$	1,602	5,675	0,380	1,08

Os refinamentos da estrutura foram obtidos com bom ajuste entre os dados observados e os dados calculados para todas as amostras como pode ser visto na Figura 6.12 e com valores de  $\chi_{red}^2$  apresentados na Tabela 6.4 muito próximos de 1.

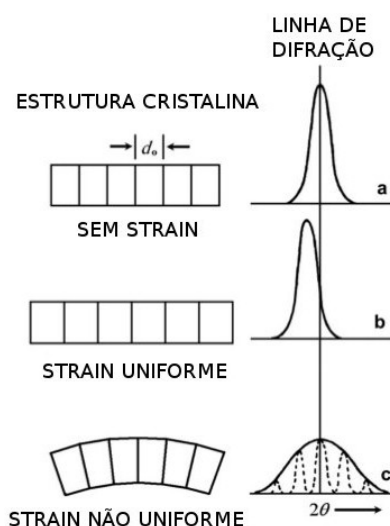


**Figura 6.9** – Resultados do Refinamento Rietveld sobre os difratogramas para todas as amostras. Os dados experimentais são representados por  $\times$  nos gráficos, os calculados por uma linha vermelha e as diferenças entre eles por uma linha azul.

Segundo a Tabela 6.4 os parâmetros  $a$  e  $c$ , os volumes das células unitárias  $V_{cel}$  a densidade  $\rho$  e os valores de  $u$  não variam consideravelmente com a dopagem e são constantes

dentro dos desvios experimentais. Estes resultados apresentam valores máximos de desvio quando comparados com os valores da carta de referência JCPDS#36-1451 (também usada no refinamento) de 0,01% para o parâmetro  $a$ , 0,1% para  $c$  e 0,02% para o volume  $V_{cel}$ .

Foi proposto em 1853, por Williamson e Hall, que o alargamento verificado nos picos de difração poderiam ser também devido à deformações ou tensões na rede cristalina possivelmente ocasionados pela inserção de impurezas ou mesmo por processos de síntese mais bruscos [Williamson, 1953]. Os valores de tensões ou *stains* ( $\epsilon$ ) são adimensionais e estão relacionados com estiramento ou compressão nos valores das distâncias interplanares ( $l$ ) de forma que  $\epsilon = \Delta l/l$ . A Figura 6.10 apresenta esquematicamente os efeitos de  $\epsilon$  nas redes cristalinas e suas respectivas respostas nas cartas de difração.



**Figura 6.10** – Possíveis efeitos de *strain* e suas respectivas respostas nas cartas de difração de pó. Adaptado de [Zak, 2011].

A Equação (6.4) apresenta a relação da contribuição do  $\epsilon$  no alargamento do pico

$$\beta_{\epsilon} = 4\epsilon t g(\theta) \tag{6.4}$$

A equação a seguir representa a largura a meia altura total  $\beta$  como sendo a soma da contribuição do *strain* ( $\beta_{\epsilon}$ ) e do tamanho das partículas ( $\beta_p$ ).

$$\beta = \beta_p + \beta_{\epsilon}$$

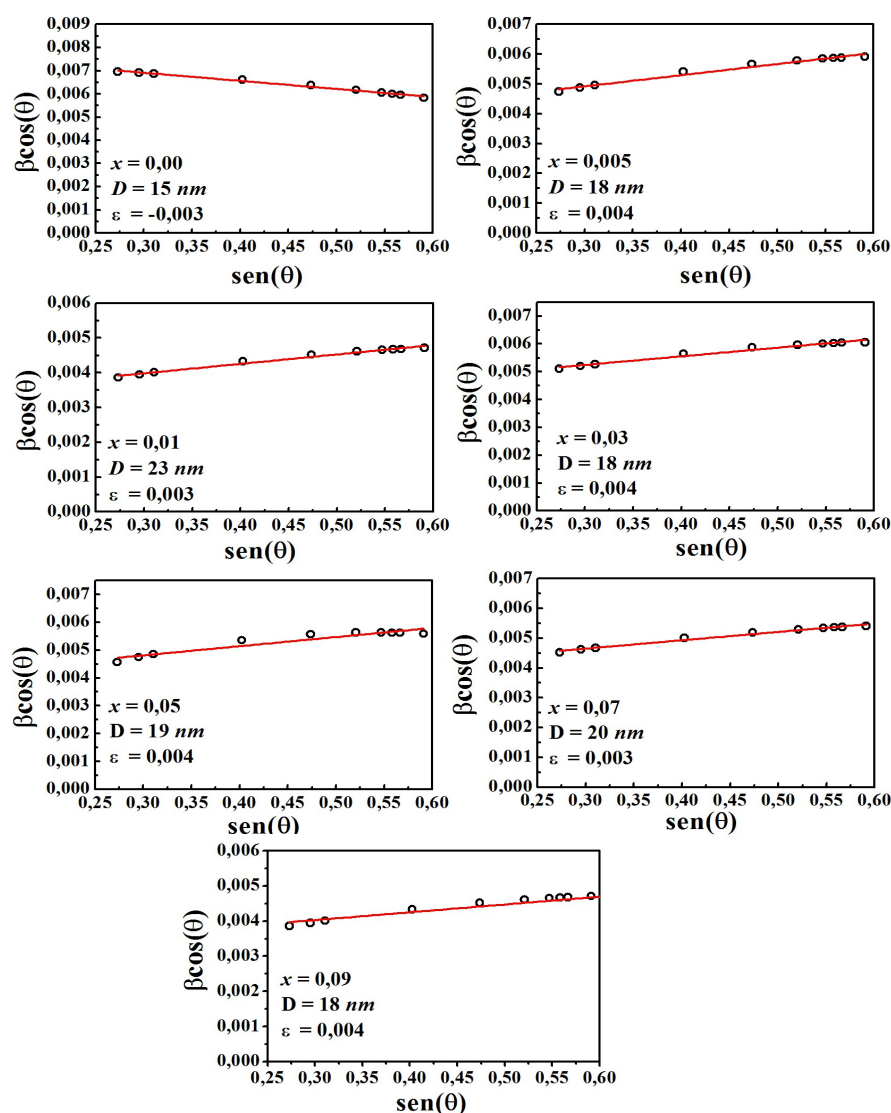
Substituindo na equação acima a Equação de Sherrer (6.1) e a Equação (6.4) então

$$\beta = \frac{0,89\lambda}{\cos(\theta)D} + 4\epsilon t g(\theta)$$

ou

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0,89\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (6.5)$$

A Equação 6.5 é conhecida como Equação de Williamson-Hall. Assumindo que  $\beta \cos(\theta) = y$  e  $4\sin(\theta) = x$  a Equação (6.5) torna-se uma equação linear onde o coeficiente angular é dado por  $\varepsilon$  e o linear dado por  $k\lambda/D$ . Para um conjunto de dados ( $\beta \cos(\theta)$  e  $\sin(\theta)$ ) obtidos do Refinamento Rietveld é possível, através deste procedimento, encontrar os valores  $D$  e  $\varepsilon$  das amostras. A Figura 6.10 apresenta os ajustes lineares segundo a equação de Williamson-Hall para os dados retirados do Refinamento Rietveld.



**Figura 6.11** – Ajuste linear sobre os dados de  $\beta \cos(\theta)$  e  $\sin(\theta)$  retirados dos difratogramas para todas as amostras. Os pontos são os dados experimentais e as linhas os ajustes lineares.

Por estes ajustes as amostras apresentaram valores de diâmetros médios dos cristalitos menores em comparação com os obtidos da Equação de Sherrer e não variaram

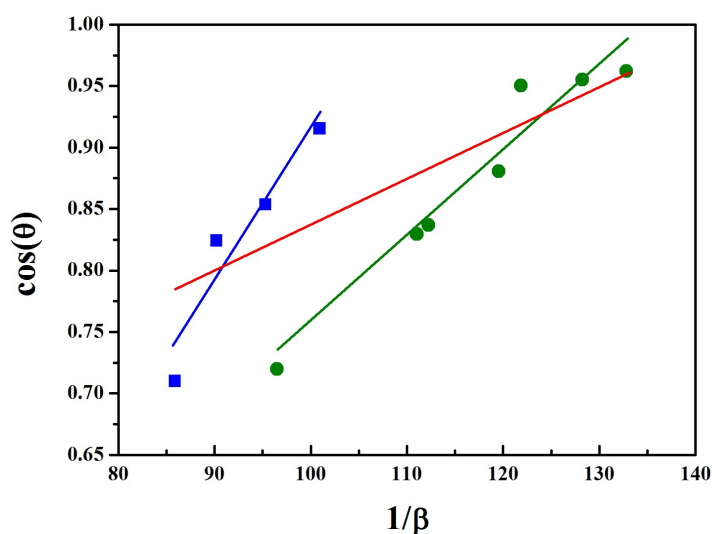
sistematicamente com a dopagem. O *strain*  $\varepsilon$  apresentou valores muito baixos e também não houve uma evolução sistemática destes valores com a dopagem.

A Tabela 6.5 apresenta os valores de diâmetros de cristalitos calculados pelos três métodos sendo eles, média direta através da Equação (6.3) ( $D_{md}$ ), ajuste linear da equação de Sherrer ( $D_{Sh}$ ) e ajuste linear da Equação de Willianson-Hall ( $D_{WH}$ ). A tabela também contém os valores de  $\varepsilon$  obtidos pelo ajuste da Equação de Willianson-Hall.

**Tabela 6.5** – Diâmetros dos cristalitos obtidos por três métodos distintos e  $\varepsilon$  obtido pelo ajuste linear da equação de Willianson-Hall com dados do Refinamento Rietveld

Amostra	$D_{md}$ (nm)	$D_{Sh}$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\varepsilon$
$x = 0,00$	$12 \pm 2$	$25 \pm 2$	$12 \pm 3$	-0,003
$x = 0,005$	$17 \pm 2$	$33 \pm 2$	$20 \pm 3$	0,004
$x = 0,01$	$22 \pm 2$	$31 \pm 2$	$23 \pm 3$	0,003
$x = 0,03$	$16 \pm 2$	$27 \pm 2$	$18 \pm 3$	0,004
$x = 0,05$	$17 \pm 2$	$35 \pm 2$	$19 \pm 3$	0,004
$x = 0,07$	$18 \pm 2$	$26 \pm 2$	$19 \pm 3$	0,003
$x = 0,09$	$15 \pm 2$	$42 \pm 2$	$18 \pm 3$	0,004

Analisando os valores de diâmetros dos cristalitos obtidos pelos três métodos observa-se uma maior coerência entre  $D_{md}$  e  $D_{WH}$ . Os valores de um método e de outro são iguais dentro das incertezas experimentais. Realizando uma análise mais minuciosa no método de ajuste linear da equação de Sherrer é possível entender onde está sendo agregado maior erro. A Figura 6.11 representa o estudo realizado.



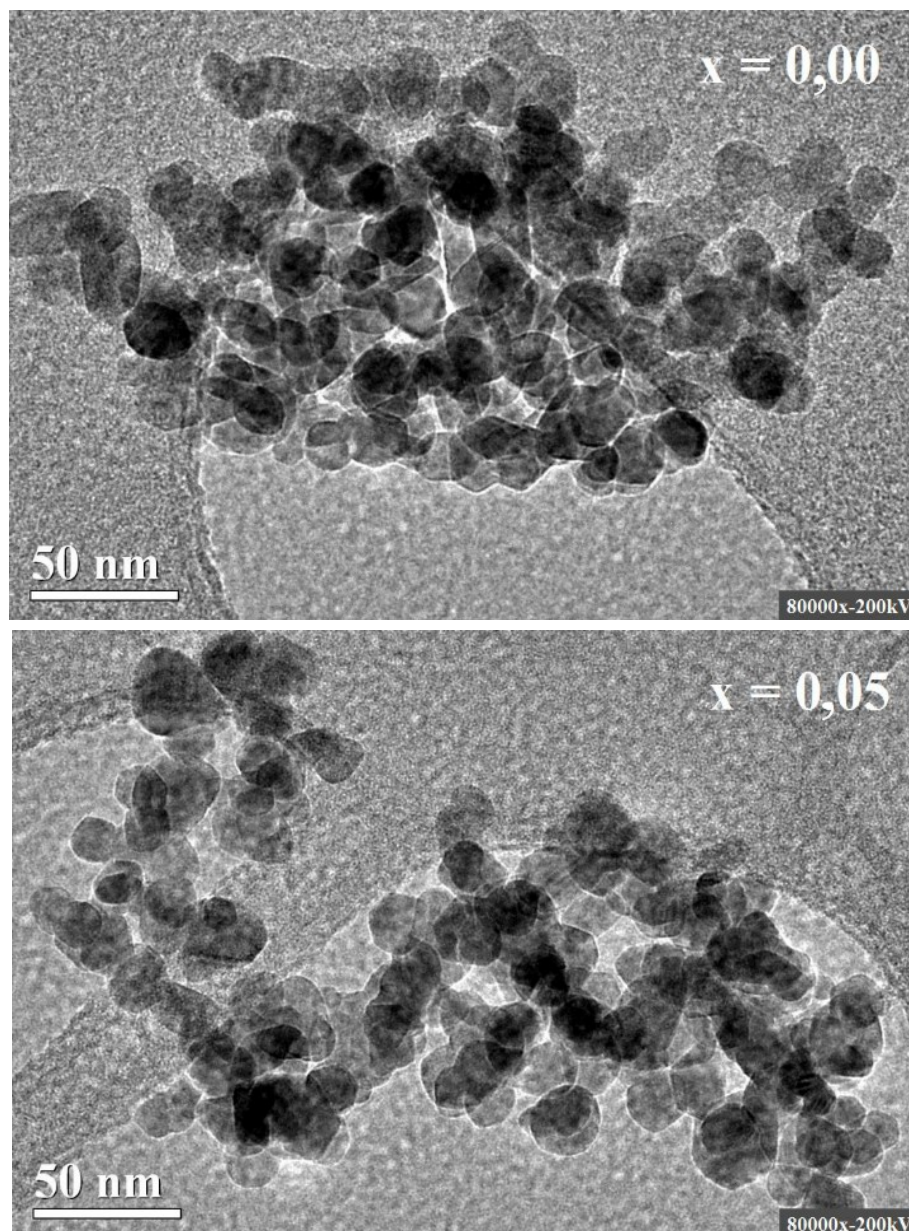
**Figura 6.12** – Ajustes lineares da Equação de Sherrer para os dados da amostra  $x = 0.05$ . Análise do método.

Os pontos azuis são referentes a dados de picos do difratograma que originam valores de diâmetros de cristalito entre 15,0 e 16,5 *nm* quando calculados separadamente. A linha azul é o ajuste linear apenas destes dados e resulta em um valor de diâmetro médio igual a 15,5 *nm*. Já os pontos verdes são referentes a dados de picos que originam valores de diâmetros de cristalitos entre 17,6 e 18,9 *nm* e o ajuste linear destes pontos resulta em um valor de diâmetro médio igual a 18,4 *nm*. A linha vermelha é o ajuste linear de todos os dados dos picos do difratograma (também apresentado na Figura 6.10). Por esta figura é possível observar que para incluir todos os dados no ajuste linear (em vermelho) o coeficiente angular deve assumir valor menor, convertido então em um diâmetro de cristalito maior, daí a origem do desvio.

Os valores de  $\varepsilon$  apresentados na Tabela 6.4 são muito baixos e não se modificam sistematicamente com a dopagem com *Co*, sendo mais prováveis as justificativas destas pequenas deformações devido ao método de síntese do que pela dopagem em si.

### 6.4 – MET

As microscopias realizadas nas amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  e as imagens com ampliação de  $80000\times$  se encontram na Figura 6.13.



**Figura 6.13** – Imagens de *MET* das amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$ .

O formato das partículas em ambas as amostras é em geral esférico ou ovalado e elas se encontram relativamente livres, ou seja, não há identificação da ocorrência de pré-sinterização.

O estudo do tamanho das partículas medidas através de imagens de *MET* foi realizado por meio de estatística de média aritmética de forma que os diâmetros de várias partículas

foram medidos nas imagens apresentadas na Figura 6.13 e em outras e a média aritmética realizada sobre estes valores. O software *Spectrum* que acompanha o microscópio foi utilizado para as medições dos diâmetros das partículas. Os histogramas de distribuição de tamanho das partículas para as amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  podem ser vistos na Figura 6.14.

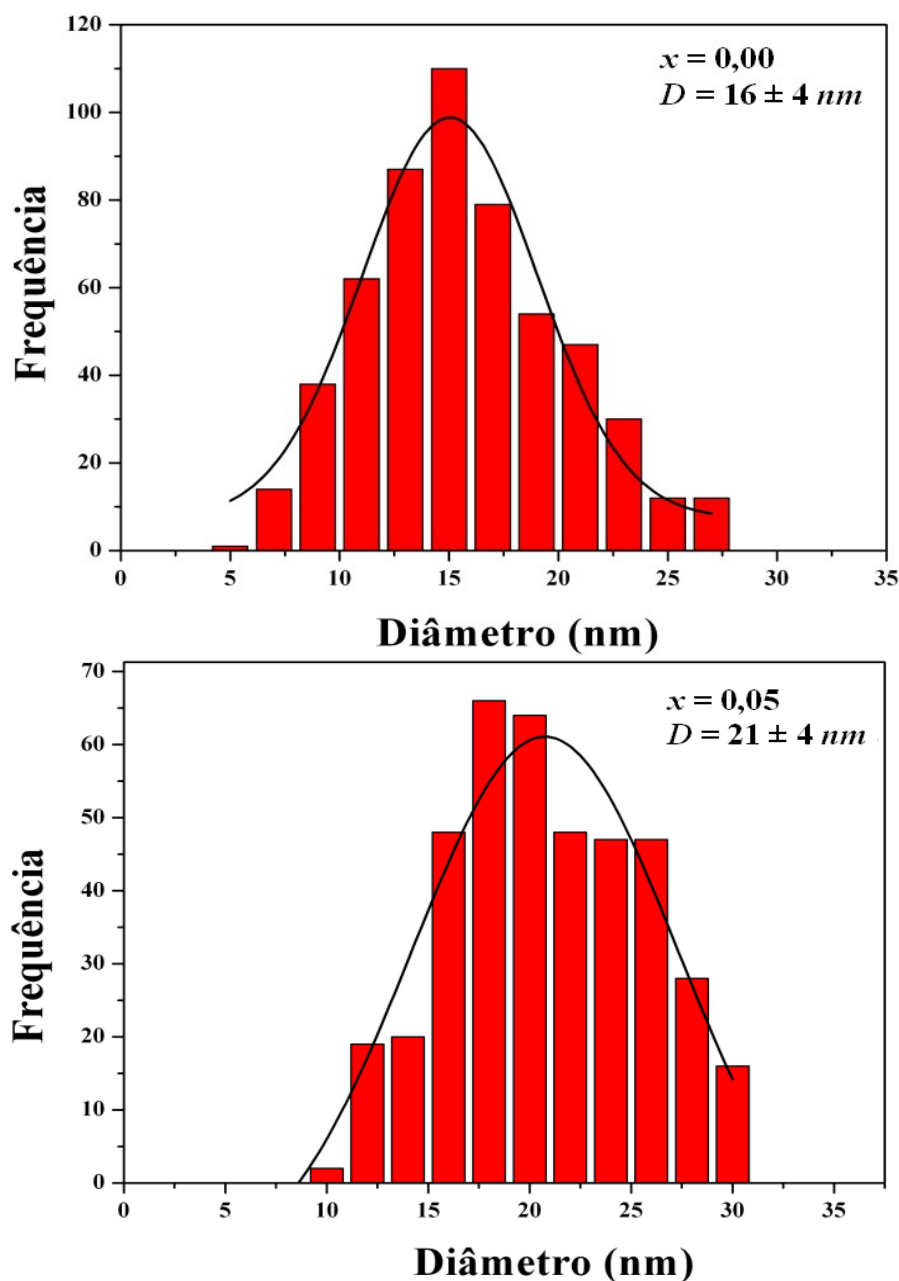
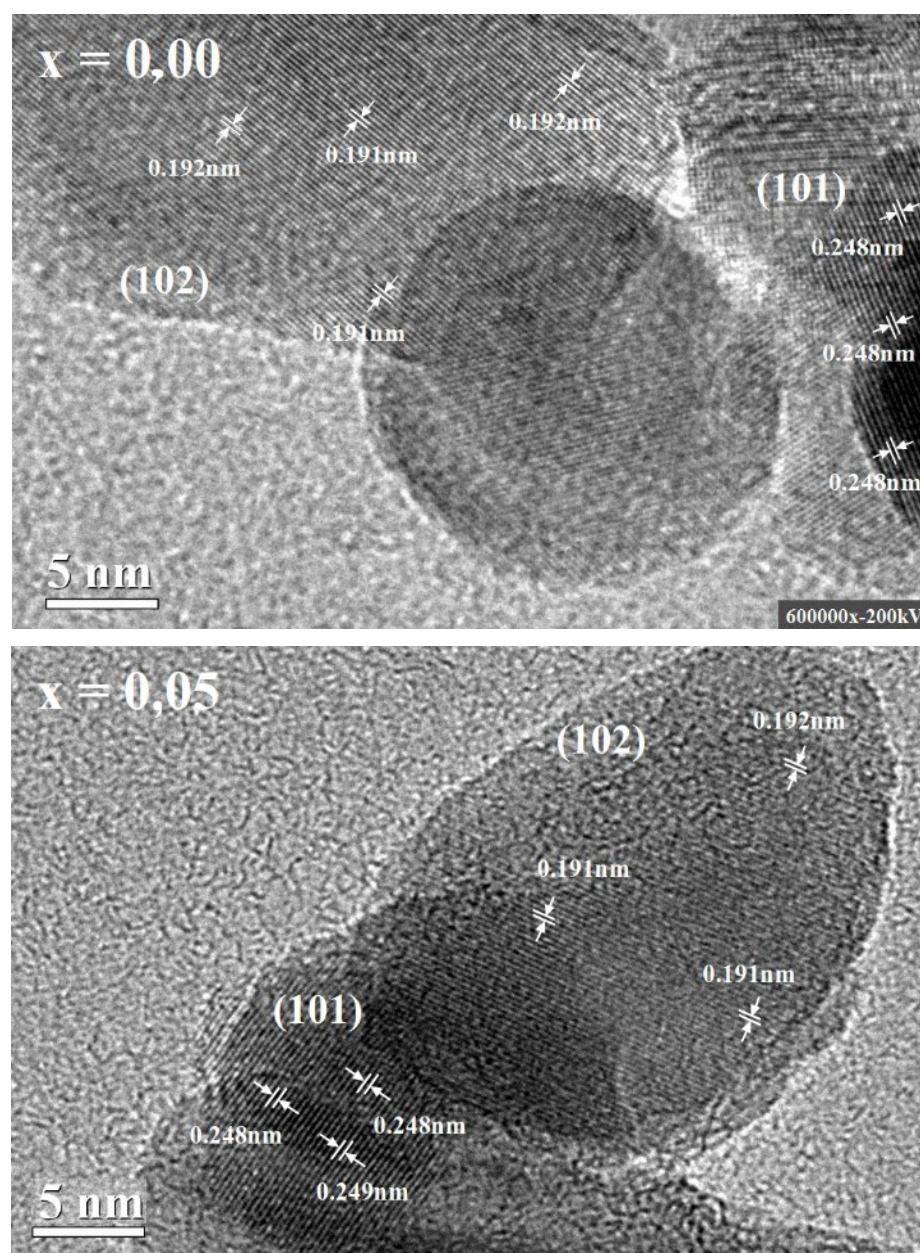


Figura 6.14 – Distribuição dos diâmetros das partículas das amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$ .

Os valores médios dos diâmetros das partículas obtidos por *MET* são  $16 \pm 4 \text{ nm}$  para  $x = 0,00$  e  $21 \pm 4$  para  $x = 0,05$ . Estes valores são ligeiramente maiores que  $D_{md}$  e  $D_{WH}$  obtidos das medidas de *DRX* e apresentados na Tabela 6.4.

Medidas de alta magnificação (*HRTEM*) também foram realizadas e são apresentadas

na Figura 6.15, neste caso a ampliação foi de  $600000\times$ .



**Figura 6.15** – Imagens de *MET* de alta magnificação das amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$ .

As imagens de alta magnificação possibilitam a visualização dos planos cristalinos das partículas evidenciando a boa cristalinidade das amostras. As distâncias interplanares foram medidas em várias regiões das partículas utilizando o software *Gatan Microscopy*. Para ambas as amostras, segundo estas e outras imagens, foi identificada a preferência de direção de crescimento das partículas nos planos com índices de Müller (101) e (102) observados na Figura 6.15 com distâncias interplanares com valores de aproximadamente 0,248 e 0,191 nm respectivamente. Estes planos cristalinos são referentes aos picos do difratograma verificados

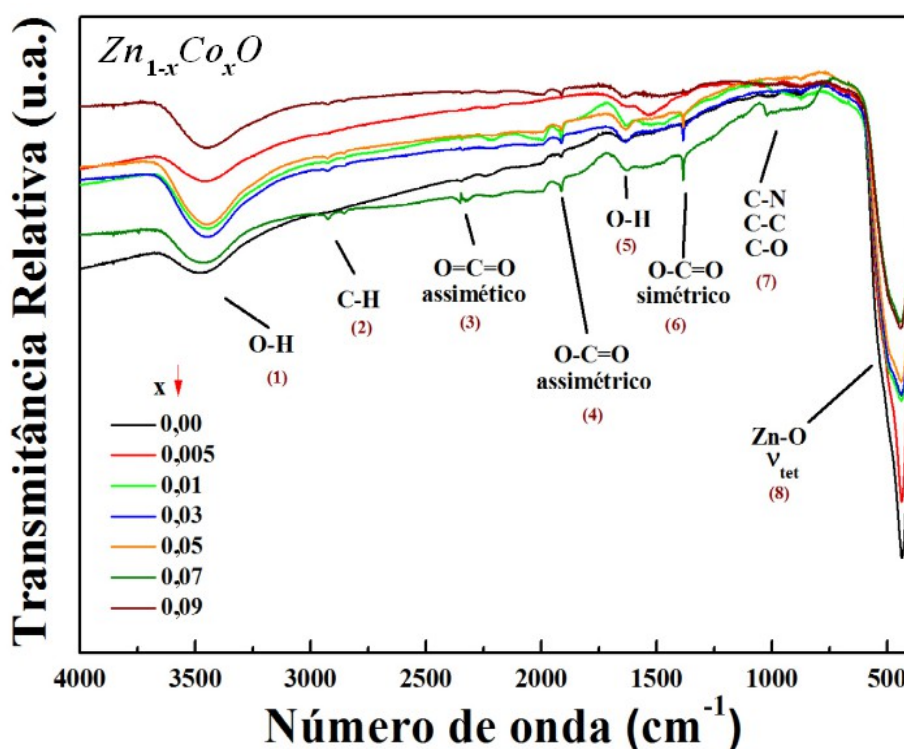
em  $2\theta = 36,211$  e  $2\theta = 45,520$ . Essa identificação foi feita por comparação com os valores de distâncias interplanares fornecidos na carta de referência JCPDS#36-1451 para todos os picos.

Os valores das distâncias interplanares medidos por microscopia (em média  $d_{(101)} = 0,249 \text{ nm}$  e  $d_{(102)} = 0,192 \text{ nm}$ ) e fornecidos pela carta de referência ( $d_{(101)} = 0,248 \text{ nm}$  e  $d_{(102)} = 0,191 \text{ nm}$ ) apresentaram desvios máximos de 0,5% em ambas as amostras. Variações no valor das distâncias interplanares estão diretamente relacionadas com a ocorrência de *strain*  $\varepsilon$  na rede cristalina, como neste caso estas variações são muito pequenas e os resultados de *strain*  $\varepsilon$  obtidos pelo ajuste linear segundo a Equação de Williamson-Hall (apresentados na Tabela 6.4) também são, pode-se afirmar que ocorre pequeno *strain* sobre a estrutura cristalina.

## 6.5 – Caracterização óptica e elétrica

### 6.5.1 – FTIR

Os espectros de Transmitância Relativa obtidos por *FTIR* são apresentados na Figura 6.16. Neste tipo de análise é incidida luz policromática, com todos os números de onda em estudo, sobre pastilhas de *KBr* puras (referência) e pastilhas de *KBr* com amostra diluída (*KBr*+1%Amostra). A radiação infra-vermelha age particularmente sobre os momentos de dipolo elétrico das moléculas ou átomos. Quando a frequência de vibração da onda de infravermelho que incide sobre uma molécula é compatível com alguma das frequências correspondentes à transições entre dois níveis vibracionais, a molécula absorve o fóton que modifica o momento de dipolo elétrico da ligação momentaneamente, parte da intensidade da onda é dissipada na vibração e o fóton é emitido. A relação entre as intensidades das ondas transmitidas pela pastilha de *KBr* pura e pela pastilha de *KBr*+1%Amostra é chamada de Transmitância Relativa. A Transformada de Fourier é feita sobre o sinal detectado a fim de separar as contribuições de cada número de onda para a intensidade total transmitida pela amostra.



**Figura 6.16** – Espectros *FTIR* de todas as amostras. Bandas vibracionais catalogadas.

Nos espectros de *FTIR* apresentados na Figura 6.16 foram identificadas oito bandas referentes à transições entre níveis vibracionais de ligações presentes nas amostras. As bandas

(1) e (5), que se encontram em torno de  $3445\text{ cm}^{-1}$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, são referentes a modos vibracionais das ligações  $H - O - H$ . A banda em  $3445\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um estiramento simétrico da ligação e está associado à absorção de moléculas de água na superfície das partículas de  $ZnO$  e a banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  diz respeito a um estiramento assimétrico da ligação. Já as bandas (2), (3), (4), (6) e (7) que aparecem na faixa de  $3250 - 1250\text{ cm}^{-1}$  evidenciam a existência, mesmo que em pouca quantidade, de espécies orgânicas no material. Pelos tipos de ligações identificadas todas estas bandas são oriundas dos reagentes empregados na reação não totalmente consumidos pela combustão. A banda (8) verificada em torno de  $435\text{ cm}^{-1}$  diz respeito à transições vibracionais da ligação  $Zn - O$ .

A Tabela 6.6 apresenta números de onda referentes à certos modos normais de vibração de algumas ligações, também chamadas de estiramentos, [Stuart, 2004]. Esses dados foram utilizados para a identificação das bandas vibracionais no gráfico na Figura 6.16.

**Tabela 6.6** - Lista de estiramentos responsáveis pelas bandas observadas nos espectros *FTIR*.

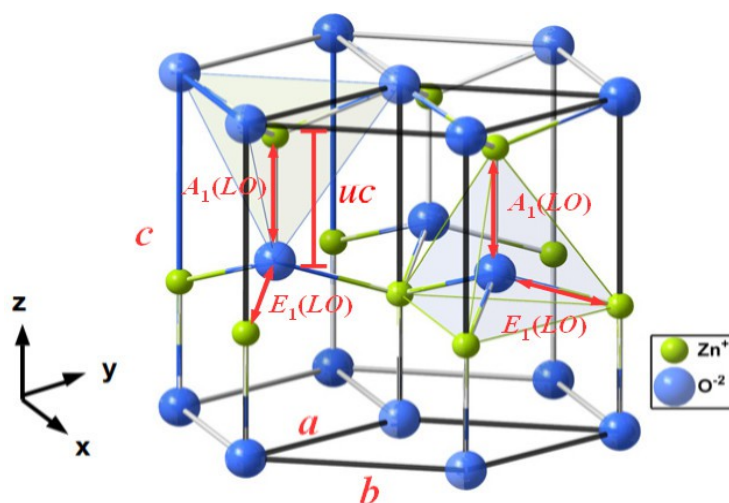
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estiramento
400 – 430	$R - O$ em ambiente octaédrico
430 – 700	$R - O$ em ambiente tetraédrico
825 – 1250	$C - C, C - O, C - N$
1380	$O = C - O$ (simétrico)
1550	$O = C - O$ (assimétrico)
2330	$O = C = O$ (assimétrico)
2800	$C - H$
1640 e 3400	$O - H$

\* $R$  são elementos tipo metais de transição.

O  $ZnO$  na forma wurtzita pertencente ao grupo espacial  $C_{6v}$  ( $P6_3mc$ ) apresenta no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin<sup>11</sup> oito modos vibracionais,  $\Gamma = 2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$ , onde um conjunto de modos  $A_1$  e  $E_1$  são pertencentes ao ramo acústico ( $\Gamma_{act} = A_1 + E_1$ ) e o restante ao ramo óptico ( $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ ). Os modos  $A_1, E_1$  e  $E_2$  do ramo óptico são Raman ativos sendo  $A_1$  e  $E_1$  também Infra-vermelho ativos. Os modos  $B_1$  são inativos (modos silenciosos) [Morkoc, 2009]. Os modos ópticos  $A_1$  e  $E_1$  são polares e podem se dividir em longitudinal ( $LO$ ) e transversal ( $TO$ ),  $A_1$  diz respeito à transições vibracionais da ligação  $Zn - O$  paralela ao eixo  $c$  do cristalito e  $E_1$  diz respeito à transições vibracionais da ligação  $Zn - O$  —————

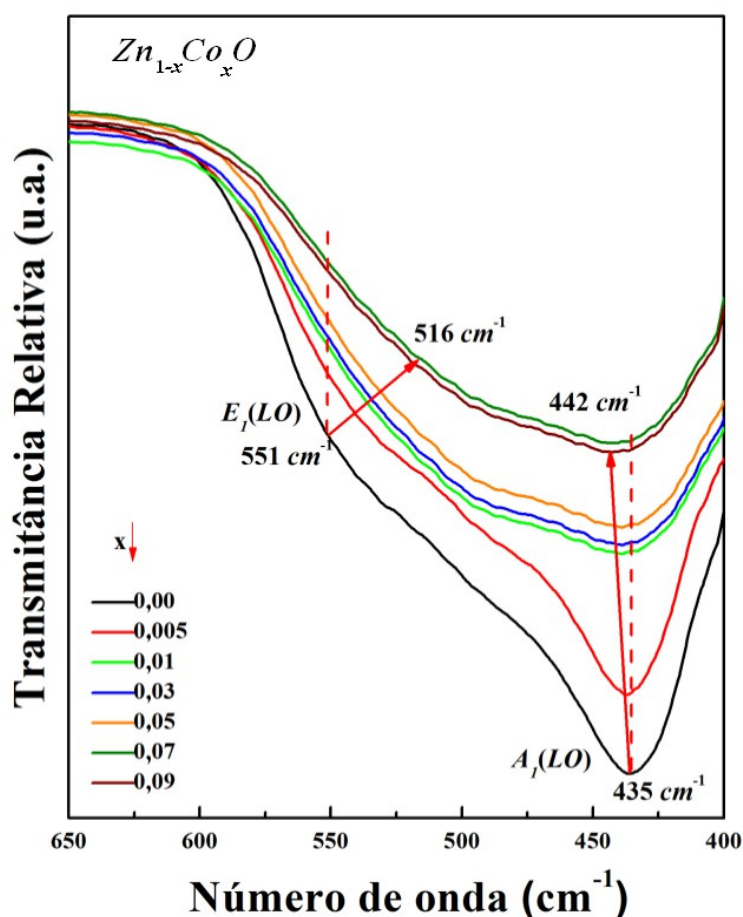
<sup>11</sup> Primeira zona de Brillouin – célula primitiva de Wigner-Sitz na rede recíproca. As células de Wigner-Sitz são construídas por segmentos de retas resultantes de interseções de retas perpendiculares aos planos cristalinos da rede [Kittel, 2006].

Zn – O perpendicular ao eixo *c* do cristalito como pode ser visto na Figura 6.17.



**Figura 6.17** – Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita com modos vibracionais longitudinais  $A_1(LO)$  e  $E_1(LO)$  em destaque.

A Figura 6.18 apresenta as espectroscopias *FTIR* com zoom na faixa de  $650 - 400 \text{ cm}^{-1}$  para melhor observação das bandas vibracionais da ligação Zn – O.



**Figura 6.18** – Espectros *FTIR* para todas as amostras na região de  $650 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Deslocamento das bandas vibracionais em destaque.

Observa-se na Figura 6.18 que existem duas bandas referentes a modos vibracionais da ligação  $Zn-O$ . A primeira localizada em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$  diz respeito ao modo vibracional  $E_1(LO)$  e a segunda em torno de  $435\text{ cm}^{-1}$  diz respeito ao modo vibracional  $A_1(LO)$ . Os modos vibracionais  $A_1(TO)$  e  $E_1(TO)$  também são infravermelho ativos mas são acionados em números de onda menores que  $400\text{ cm}^{-1}$  [Morkoc, 2009].

A Tabela 6.7 a seguir fornece os valores, em número de onda, das posições centrais das duas bandas para todas as amostras. Estas posições foram identificadas de forma mais correta através das derivadas primeiras das curvas apresentadas na Figura 6.18.

**Tabela 6.7** – Valores das posições centrais das bandas referentes aos modos vibracionais  $A_1(LO)$  e  $E_1(LO)$  obtidos pelas derivadas primeiras das curvas de Transmitância Relativa de todas as amostras.

Amostra	$A_1(LO)(\text{cm}^{-1})$	$E_1(LO)(\text{cm}^{-1})$
$x = 0,00$	435	551
$x = 0,005$	436	545
$x = 0,01$	438	520
$x = 0,03$	438	518
$x = 0,05$	438	518
$x = 0,07$	442	516
$x = 0,09$	442	516

A banda  $A_1(LO)$  se desloca para valores maiores de número de onda com a dopagem enquanto que a banda  $E_1(LO)$  se desloca para valores menores. Estes deslocamentos inicialmente são atribuídos à substituição de alguns íons  $Zn^{2+}$  por  $Co^{2+}$ . A frequência de oscilação  $\nu(\text{cm}^{-1})$  de uma ligação segundo a lei de Hooke é dada pela Equação (6.6), onde  $c$  é a velocidade da luz,  $m_a$  e  $m_b$  são as massas atômicas dos elementos envolvidos na ligação e  $k$  a constante de força que rege a ligação e depende do tamanho e do tipo de ligação (simples, dupla, etc) [Stuart, 2004].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\left[ \frac{k(m_a + m_b)}{m_a \times m_b} \right]} \quad (6.6)$$

Admitindo que  $k$  seja a mesma para as ligações  $Zn-O$  e  $Co-O$  já que os raios iônicos do  $Zn$  e  $Co$  são muito próximos, com valores de  $0,72$  e  $0,74\text{ \AA}$  respectivamente, a relação entre as frequências de oscilação destas ligações é dada por:

$$v_r = \frac{v_{Zn-O}}{v_{Co-O}} = \frac{(1/2\pi c)\sqrt{k(65,409 + 15,999)10^{-23}/[(65,409)(15,999) \times 10^{-46}]}}{(1/2\pi c)\sqrt{k(58,933 + 15,999)10^{-23}/[(58,933)(15,999) \times 10^{-46}]}}$$

$$v_r = 0,98$$

$$v_{Zn-O} = 0,98v_{Co-O}$$

Desta forma a frequência de vibração da ligação  $Zn-O$  deve ser menor que a da ligação  $Co-O$  quando estas ligações estão localizadas da mesma forma na estrutura cristalina. Portanto a adição de cobalto substituinte na matriz de  $ZnO$  deve deslocar as bandas vibracionais para regiões de número de onda maiores e este fato ocorre nos resultados experimentais apresentados na Figura 6.18 para a banda  $A_1(LO)$ . Já a banda  $E_1(LO)$  apresenta deslocamento considerável para números de onda menores com o aumento da concentração de  $Co$  dopante. Além da dopagem outras fontes podem induzir deslocamentos nas bandas vibracionais das ligações como variações nas distâncias interplanares dos planos cristalinos, defeitos de vacâncias de oxigênio  $V_O$  e entrada de impurezas ou mesmo  $O^{2-}$  nos interstícios da estrutura cristalina [Zheng, 2007].

A variação nas distâncias interplanares promove variação no tamanho da ligação e consequentemente nos valores da constante  $k$ . Como as medidas de  $DRX$  e  $MET$  não indicaram variações consideráveis nas distâncias interplanares devido a dopagem (com  $strain$   $\varepsilon \sim 10^{-3}$ ) esta hipótese pode ser descartada. Defeitos de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) são comuns na estrutura cristalina do  $ZnO$  [Morkoc, 2009] e a estrutura wurtzita hexagonal permite a entrada de  $O^{2-}$  intersticial ( $O_i$ ) sem promover distorções estruturais. Ambos os defeitos podem modificar a ligação e portanto o valor de  $k$  de forma que ambos podem ser a fonte do deslocamento da banda  $E_1(LO)$  na Figura 6.18. O estudo sobre a presença destes defeitos e deslocamentos nas bandas vibracionais nos espectros  $FTIR$  já foi realizado por exemplo no trabalho de [Zheng, 2007] onde o deslocamento do modo  $E_1(LO)$  para menores números de onda também foi atribuído à defeitos de oxigênio.

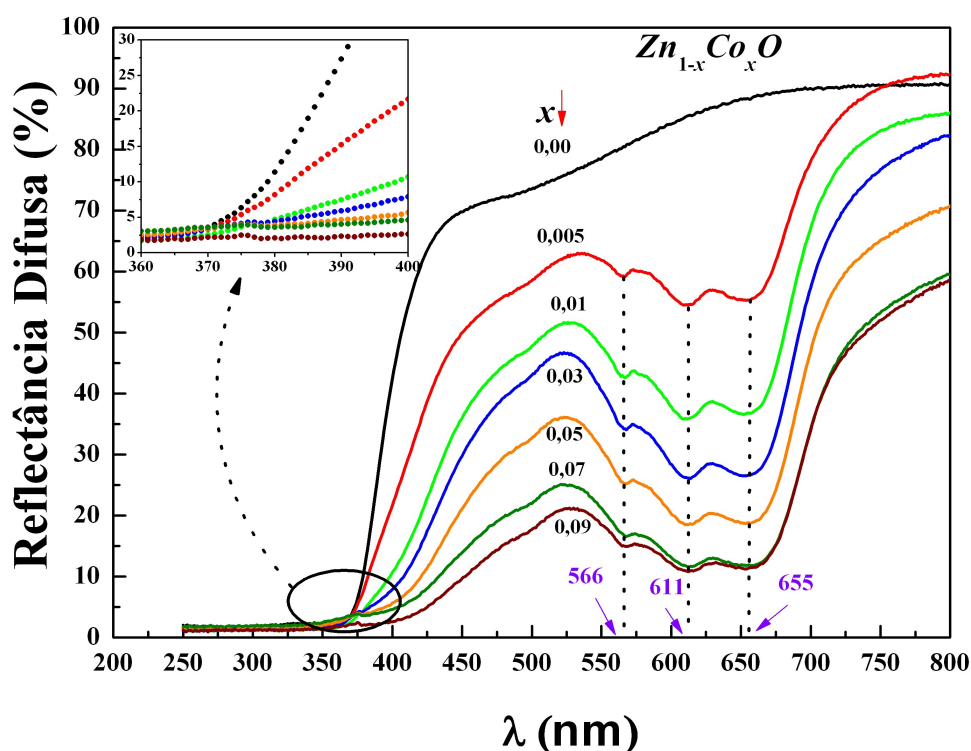
Os defeitos presentes na matriz cristalina também são inerentes ao método de preparação das amostras. Os processos termodinâmicos que ocorrem durante a reação de combustão estão diretamente relacionados com as entalpias de formação ( $\Delta H^o$ ) e fusão ( $\Delta H_f$ ) dos reagentes envolvidos. As entalpias de formação dos nitratos de  $Zn$  ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e  $Co$  ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) são diferentes, sendo elas  $\Delta H_{Zn}^0 = -551.30 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta H_{Co}^0 = -420.30 \text{ kJ/mol}$ . Para realizar a dopagem parte da quantidade de nitrato de  $Zn$  precursor é substituído por nitrato de  $Co$  e isso, com certeza, modifica a termodinâmica da reação e a temperatura de queima da combustão podendo promover maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina

do  $ZnO$  dopado com  $Co$ .

Assim os deslocamentos da banda  $E_1(LO)$  verificados na Figura 6.18 foram atribuídos à ocorrência de defeitos de oxigênio, podendo ser vacâncias  $V_O$  ou oxigênios intersticiais  $O_i$  mais frequentes com o aumento da dopagem devido as modificações nos processos termodinâmicos envolvidos. Os defeitos enfraquecem a força da ligação  $Zn-O$  do modo  $E_1(LO)$  diminuindo o valor de  $k$  da Equação (6.6) e conseqüentemente o valor de número de onda associado a essa ligação.

### 6.5.2 – UV-Vis

Os resultados das Espectroscopias  $UV-Vis$  realizadas sobre todas as amostras podem ser vistos na Figura 6.19. Como as amostras em questão são sólidas (pós) foi utilizado o método de reflectância difusa ( $RD$ ). A técnica consiste basicamente na incidência de luz monocromática sobre a amostra que a reflete difusamente como consequência dos processos de absorção e dispersão sobre o material. Estes feixes de luz refletidos em todas as direções são direcionados ao detector por um conjunto de espelhos contidos no aparato *Praying Mantis* utilizado. As intensidades das ondas refletidas pela amostra na faixa de comprimentos de onda estudada são comparadas às do material de referência (máxima reflectância), no caso o sulfato de Bário ( $BaSO_4$ ).



**Figura 6.19** - Espectros de Reflectância Difusa de todas as amostras obtidos por espectroscopia  $UV-Vis$ .

A intensidade dos espectros diminui à medida que a concentração de  $Co$  aumenta. Em geral as amostras se apresentam mais escuras com o aumento da concentração de  $Co$  e isto dificulta a reflectância. As bandas catalogadas em 566, 611 e 655  $nm$ , já reportadas na literatura, são referentes à transições eletrônicas  $d-d$  internas do íon  $Co^{2+}$  quando coordenado tetraedricamente, sendo elas  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$ ,  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  e  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4E_1({}^4G)$ , respectivamente [Koidl, 1977] [Liu, 2006]. A matriz cristalina exerce sobre o  $Co$  alocado um campo elétrico chamado de “campo cristalino” que gera efeitos de desdobramentos associados aos  $(2l+1)$  subníveis do momento angular orbital  $\vec{L}$  e as transições descritas anteriormente são entre esses subníveis desdobrados. Este resultado reafirma que a entrada dos  $Co^{2+}$  na matriz cristalina ocorre através da substituição dos  $Zn^{2+}$  nos sítios tetraédricos.

A banda verificada em torno de 375  $nm$  diz respeito à transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A teoria que torna possível a utilização de espectros de  $RD$  para a identificação dos valores de *bandgaps*  $E_g$  dos materiais foi proposta por Kubelka e Munk em 1931 [Kubelka, 1931]. Originalmente o trabalho propôs um modelo para descrever o comportamento da luz através de um material que a dispersasse. No caso limite quando a espessura da amostra é considerada infinita (sólido extenso) a teoria resulta na Equação (6.7) conhecida como função de Kubelka - Munk, onde  $K$  é o coeficiente de absorção da luz do material,  $R_\infty = R_{amostra}/R_{padrao}$  é a reflectância difusa relativa e  $F(R_\infty)$  é conhecida como reemissão.

$$K = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (6.7)$$

Em geral os espectros de absorção dos materiais, obtidos em faixas de energia condizentes com as de transições eletrônicas, podem ser usados para determinar os valores de  $E_g$ . A Equação (6.8) a seguir faz a relação entre as frequências  $\nu$  das ondas incidentes e o coeficiente de absorção  $K_\nu$  do material onde  $E_g$  é o *bandgap* óptico,  $m$ ,  $h$  e  $C$  são constantes.

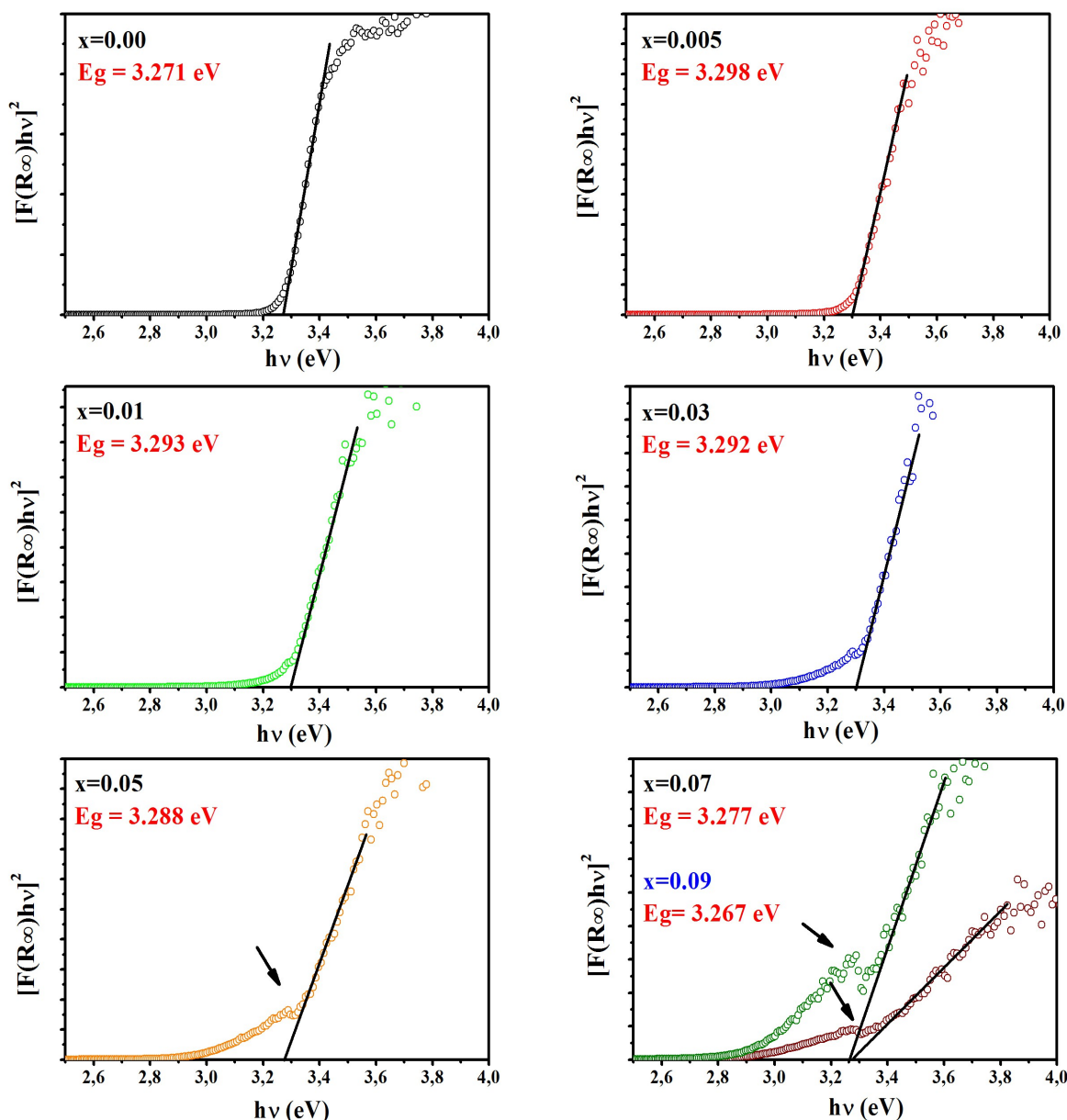
$$K_\nu = C \frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (6.8)$$

A constante  $m$  pode assumir certos valores dependendo da natureza da transição realizada pelo elétron, se for uma transição de banda direta permitida  $m = 1/2$ , se for direta proibida  $m = 3/2$ , já se a transição for indireta permitida  $m = 2$  e se for indireta proibida  $m = 3$ . As Equações (6.7) e (6.8) são equivalente e para  $K_\nu \approx K$  obtêm-se que:

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/m} = C'(h\nu - E_g) \quad (6.9)$$

de onde é possível identificar o valor de  $E_g$  do material através da extrapolação do gráfico de  $(F(R_\infty)h\nu)^{1/m}$  por  $h\nu$  quando  $F(R_\infty)$  tende a zero, de forma que  $E_g = h\nu$ .

A Figura 6.20 apresenta, para todas as amostras, os resultados de  $(F(R_\infty)h\nu)^2$  versus  $h\nu$  e os valores de  $E_g$  identificados para a transição direta permitida.

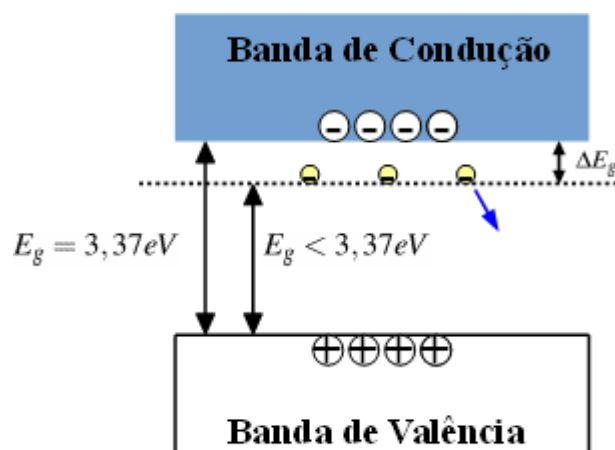


**Figura 6.20** – Resultados de  $[F(R_\infty)h\nu]^2$  versus  $h\nu$  de todas as amostras para a identificação dos valores de  $E_g$ .

Os valores de  $E_g$  na Figura 6.20 são, em geral, menores que o do material *bulk* ( $\sim 3,37 \text{ eV}$ ) até mesmo para o *ZnO* puro. A redução no tamanho das partículas deveria

umentar o valor de  $E_g$ <sup>12</sup>, mas como as partículas em questão são muito menores que as do *ZnO bulk* ( $\sim nm$ ) os efeitos causados pela existência dos defeitos de vacâncias de oxigênio  $V_O$  são mais expressivos e esta pode ser a justificativa da redução no valor do *bandgap* já que no *ZnO* ocorrem naturalmente esses defeitos na estrutura.

A Figura 6.21 apresenta um esquema de como estes defeitos podem reduzir o valor de  $E_g$ . A falta de um  $O^{2-}$  na estrutura faz com que ocorra excesso de elétrons advindos do  $Zn^{2+}$ . Esses elétrons são de valência e ficam relativamente livres sem a presença do  $O^{2-}$  sendo caracterizados como elétrons de condução. Como suas energias são menores que  $E_g$  a presença desses na estrutura cristalina modifica a estrutura geral de bandas reduzindo o valor da energia da superfície inferior da banda de condução.



**Figura 6.21** – Esquema representativo da redução do valor de  $E_g$  devido a existência de defeitos do tipo  $V_O$  na matriz cristalina

A Figura 6.20 também evidencia variação nos valores de  $E_g$  com a dopagem. Esses valores oscilam ocorrendo um leve acréscimo para a amostra  $x = 0,005$  em relação a  $x = 0,00$  e posteriormente os valores decrescem até a amostra  $x = 0,09$  evidenciando que a substituição do *Co* na matriz de *ZnO* modifica, mesmo que de forma sutil, esta propriedade. O fato do valor de  $E_g$  diminuir com o acréscimo de *Co* está relacionada com a modificação na estrutura de bandas do material devido à ocorrência de acoplamentos entre orbitais do tipo  $s-d$  ou  $p-d$ . Como discutido na Seção 3.4, em *DMSs* podem ocorrer acoplamentos entre os orbitais  $d$  dos íons metal de transição e os orbitais  $s$  dos portadores de carga livres (modelo *RKKY*) ou entre os orbitais  $d$  dos íons metal de transição e os orbitais  $p$  dos ânions da matriz (modelos de Supertroca e *BMP*) dependendo do tipo de interação magnética promovida. Esses

<sup>12</sup> Esta afirmativa será melhor discutida quando a Equação (6.11) for apresentada. Esta equação relaciona variações no valor de  $E_g$  com variações nos diâmetros das partículas e nas constantes dielétricas do material.

acoplamentos são mais frequentes quanto maior a concentração de metal de transição e com isto a variação no valor de  $E_g$  é maior.

Os trabalhos de Ghosh *et al.* [Ghosh, 2007] e Liu *et al.* [Liu, 2006] apresentam o mesmo fenômeno de redução do valor de  $E_g$  com a dopagem com *Co* e ambos justificam a variação devido à presença do acoplamento  $s-d$  já que o ferromagnetismo identificado foi atribuído ao modelo de interação magnética *RKKY*. Na Seção 6.7 serão discutidos os modelos de interação magnética presentes nas amostras.

Com os valores de  $E_g$  é possível se obter os valores das constantes dielétricas estáticas  $\epsilon$  dos materiais já que estas duas propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura eletrônica do material. Em 1986 Brus [Brus, 1986] propôs o modelo que descrevesse essa relação incluindo também o tamanho das partículas do material como fator decisivo no valor de  $E_g$ . O Hamiltoniano a seguir é o usado por Brus e descreve a energia relacionada com o movimento e interação de um par elétron-buraco.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad (6.10)$$

Os dois primeiros termos descrevem a energia cinética dos elétrons ( $e$ ) e dos buracos ( $h$ ) e o terceiro termo a interação de Coulomb entre eles. As funções de onda usadas por Brus para descrever os estados dos elétrons e dos buracos em um potencial periódico (rede cristalina) seguem o modelo de Bloch para orbitais moleculares [Kittel, 2006].

A Equação (6.11) descreve a solução do Hamiltoniano da Equação (6.10) com base nas funções de onda mencionadas.

$$E_g \simeq E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,876e^2}{\epsilon R} + \text{termos menores} \quad (6.11)$$

Esta expressão descreve a relação do valor de *bandgap*  $E_g$  de um material (normalmente nanoestruturado) em relação ao valor de  $E_g^{bulk}$  do seu respectivo *bulk* em termos dos diâmetros das partículas  $R$ , das massas efetivas<sup>13</sup> dos elétrons  $m_e^*$  e dos buracos  $m_h^*$ , da carga elétrica  $e$  e da constante dielétrica relativa do material  $\epsilon$ . O segundo termo é conhecido

<sup>13</sup> Massa efetiva – massa relativa à massa de repouso do elétron de um elétron ou buraco que se move dentro de uma matriz cristalina. A origem da massa efetiva encontra-se no comportamento dual da matéria no aspecto quântico, sendo os movimentos das partículas dentro dos cristais melhor descritos por ondas de matéria do que pelo clássico movimento de partículas em si [Kittel, 2006].

como termo de localização quântica e contribui para o aumento no valor de  $E_g$  com  $R^{-2}$ , já o terceiro termo, conhecido como termo de Coulomb, contribui para a redução no valor de  $E_g$  com  $R^{-1}$ .

As constantes dielétricas  $\epsilon$  das amostras foram calculadas com base na Equação (6.11) usando os valores de diâmetros dos cristalitos obtidos via *DRX*, os valores de *bandgap* obtidos por Espectroscopia *UV-Vis* (Figura 6.20) e as massas efetivas  $m_e^* = 0,20 m_e$  e  $m_h^* = 5,47 m_e$  (Tabela 4.1), onde  $m_e$  é a massa de repouso do elétron [Adachi, 2004]. Como a Equação (6.11) está escrita no sistema *CGS* de unidades onde  $\epsilon_0 = 1$ , então os valores de  $\epsilon$  obtidos estão diretamente relacionados com valores da constante dielétrica relativa  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  que é adimensional. O segundo termo da Equação (6.11) foi chamado de  $I_1$  e o terceiro de  $I_2$ . O cálculo de  $\epsilon$  para a amostra  $x = 0,00$  é desenvolvido a seguir.

(i) Valor de  $I_1$

$$I_1(erg) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right],$$

em termos de  $h$  é

$$I_1(erg) = \frac{h^2}{8R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right].$$

A conversão de unidades de *erg* para *eV* é realizada com a multiplicação do valor dado em *erg* pelo fator de conversão  $6,24 \times 10^{11}$  da seguinte forma:

$$I_1(eV) = I_1(erg)(6,24 \times 10^{11}).$$

Substituindo os valores das constantes  $h$ ,  $m_e$ ,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  e do diâmetro da partícula  $R$  encontrado por *DRX* ( $R = 12nm$ ) chega-se no valor de  $I_1$ .

$$I_1 = \frac{(6,63 \times 10^{-27})^2}{8(9,11 \times 10^{-28})(12 \times 10^{-7})^2} \left[ \frac{1}{0,20} + \frac{1}{5,47} \right] (6,24 \times 10^{11}) eV$$

$$I_1 = 0,014 eV$$

(ii) Valor de  $I_2$

$$I_2(erg) = \frac{1,876e^2}{R}$$

$$I_2(eV) = I_2(erg)(6,24 \times 10^{11})$$

Substituindo os valores da constante  $e$  e  $R$  do diâmetro da partícula encontrado por  $DRX$  ( $R = 12nm$ ) chega-se no valor de  $I_2$ .

$$I_2 = \frac{1,867(4,80 \times 10^{-10})^2}{12 \times 10^{-7}} (6,24 \times 10^{11}) eV$$

$$I_2 = 0,224 eV$$

(iii) Valor de  $\epsilon$

Isolando  $\epsilon$  da Equação (6.11) chega-se na seguinte equação

$$\epsilon = \frac{I_2}{I_1 - (E_g - E_g^{bulk})}$$

Usando  $I_1$  e  $I_2$  demonstrados na equação acima o valor de  $\epsilon$  para a amostra  $x = 0.00$  é obtido da seguinte forma

$$\epsilon = \frac{0,224}{0,014 - (3,271 - 3,37)}$$

finalmente

$$\epsilon = 1,98$$

Seguindo os mesmos cálculos apresentados anteriormente, os valores de  $\epsilon$  foram obtidos também para as amostras dopadas, porém, usando o valor de  $\epsilon$  da amostra  $x = 0,00$  como referência. A Figura 6.22 apresenta  $\epsilon$  em função de  $x$ .

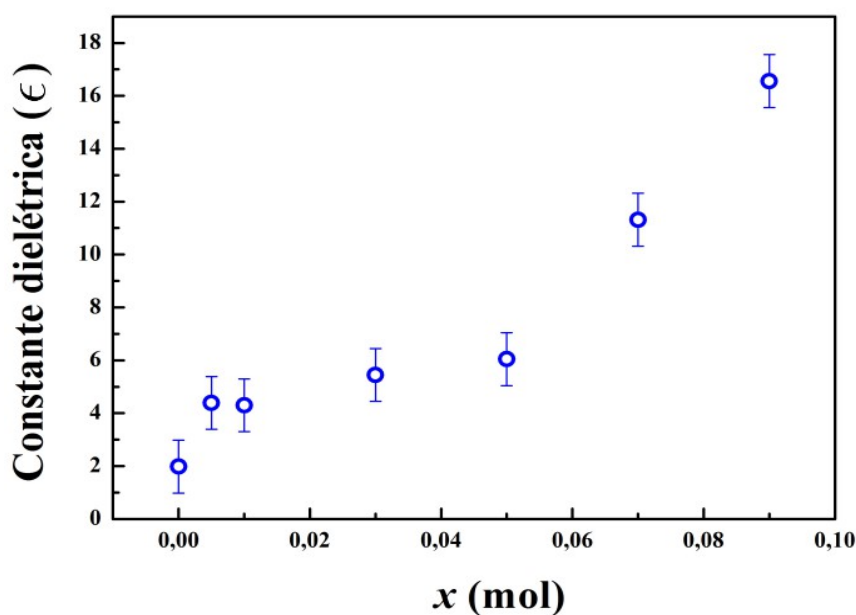


Figura 6.22 - Valores de constantes dielétricas  $\epsilon$  em função da concentração  $x$  de  $Co$  dopante.

Os valores de  $\epsilon$  em geral são menores que os do *ZnO bulk* ( $\epsilon = 8,36$  à  $8,91$ ) e reduzem ainda mais com a dopagem. A constante dielétrica indica a capacidade de armazenamento de carga do material de forma que  $\epsilon$  muito grande caracteriza materiais dielétricos (isolantes) e  $\epsilon$  pequeno caracteriza materiais condutores [Callister, 2002]. Como a presença de defeitos de  $V_O$  induz maior concentração de elétrons na banda de condução (mostrado na Figura 6.21) e o mesmo ocorre devido à presença de átomos de *Co* com orbital *3d* semipreenchido então os resultados experimentais para  $\epsilon$  são coerentes com o esperado, já que, quanto maior a concentração de elétrons na banda de condução menor deve ser  $\epsilon$ , ou seja, mais condutor é o material. O trabalho de Ghosh *et al.* [Ghosh, 2007] também apresenta redução nos valores de  $\epsilon$  com a dopagem com *Co* variando de  $\epsilon = 5,09$  para a amostra  $x = 0,005$  até  $\epsilon = 2,27$  para a amostra  $x = 0,02$ .

A Figura 6.20 também revela o surgimento de uma outra banda de transição mais evidente nas amostras  $x = 0,05$ ,  $x = 0,07$  e  $x = 0,09$  destacadas com uma seta. As energias de transição são respectivamente  $E = 3,03$ ,  $2,94$  e  $2,88$  eV. Estas bandas podem estar relacionadas com uma fase cristalina diferente do  $Zn_{1-x}Co_xO$  não identificada por DRX ou a defeitos cristalinos causados pela dopagem já que a banda aumenta com a concentração de *Co*. As fases cristalinas espúrias mais propensas de serem formadas na mistura são os óxidos de cobalto *CoO* e  $Co_3O_4$  e o óxido misto de zinco e cobalto  $ZnCo_2O_4$  sendo o  $Co_3O_4$  o que propicia uma configuração energética mais estável para o *Co* [Barreca, 2010].

Os óxido *CoO* e  $ZnCo_2O_4$  apresentam *bandgaps* diretos experimentais com valores em média de  $0,44$  eV e  $1,78$  eV respectivamente [Strehlow, 1973] [Kousik, 2006] que não são compatíveis com os observados nas amostras, então a ocorrência destas duas fases pode ser descartada. A fase do óxido  $Co_3O_4$  é mais facilmente obtida como fase espúria nas amostras por ser mais estável, e um estudo minucioso foi realizado a cerca desta fase. Para a realização deste estudo uma amostra de  $Co_3O_4$  foi sintetizada com a mesma rota de síntese utilizada para a produção do *ZnO*. A fase cristalina pura foi identificada por DRX e posteriormente a medida de Reflectância Difusa (RD) foi realizada.

Os dados de Transmitância relativa versus comprimento de onda  $\lambda$  das amostras  $x = 0,05$  e  $Co_3O_4$  foram tratados segundo a Equação 6.9 como feito anteriormente na Figura 6.20. Mas neste estudo foram consideradas as quatro transições eletrônicas possíveis sendo elas, direta permitida com  $m = 1/2$ , indireta permitida com  $m = 2$ , direta proibida com  $m = 1/3$  e indireta proibida com  $m = 3$ .

A Figura 6.23 apresenta as bandas referentes às quatro possíveis transições eletrônicas da amostra  $x = 0,05$ .

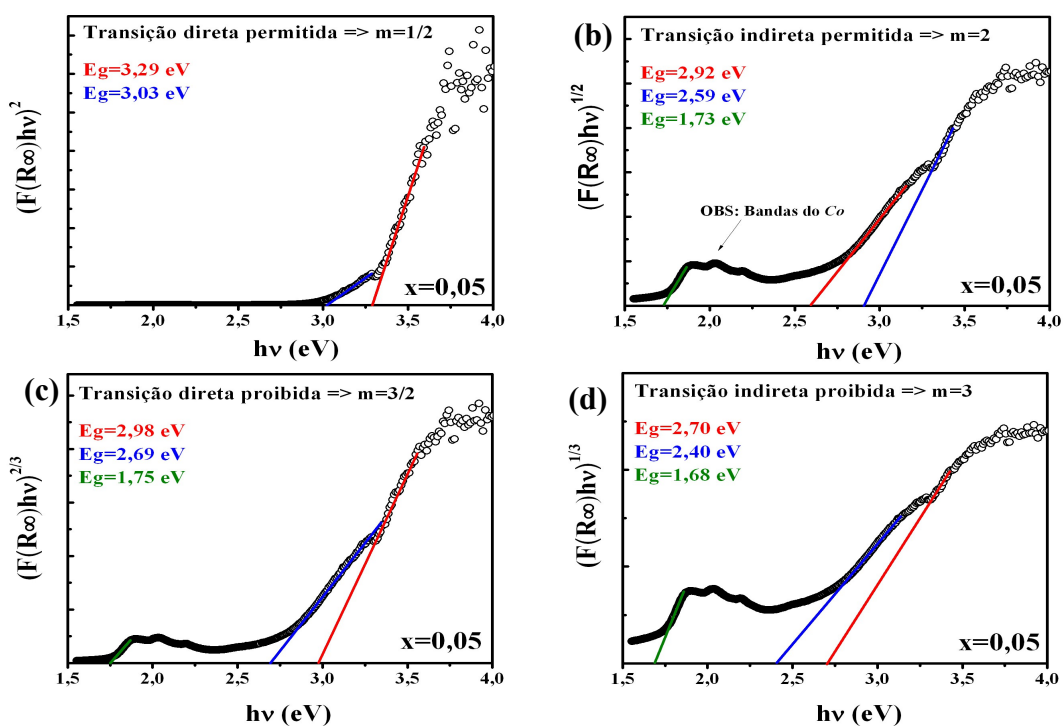


Figura 6.23 - Resultados de  $[F(R_\infty)hv]^{1/m}$  versus  $h\nu$  da amostra  $x = 0,05$  para os 4 tipos de transições.

Já a Figura 6.24 apresenta todas as possíveis transições eletrônicas do óxido  $Co_3O_4$  para comparação com as transições da amostra  $x = 0,05$ .

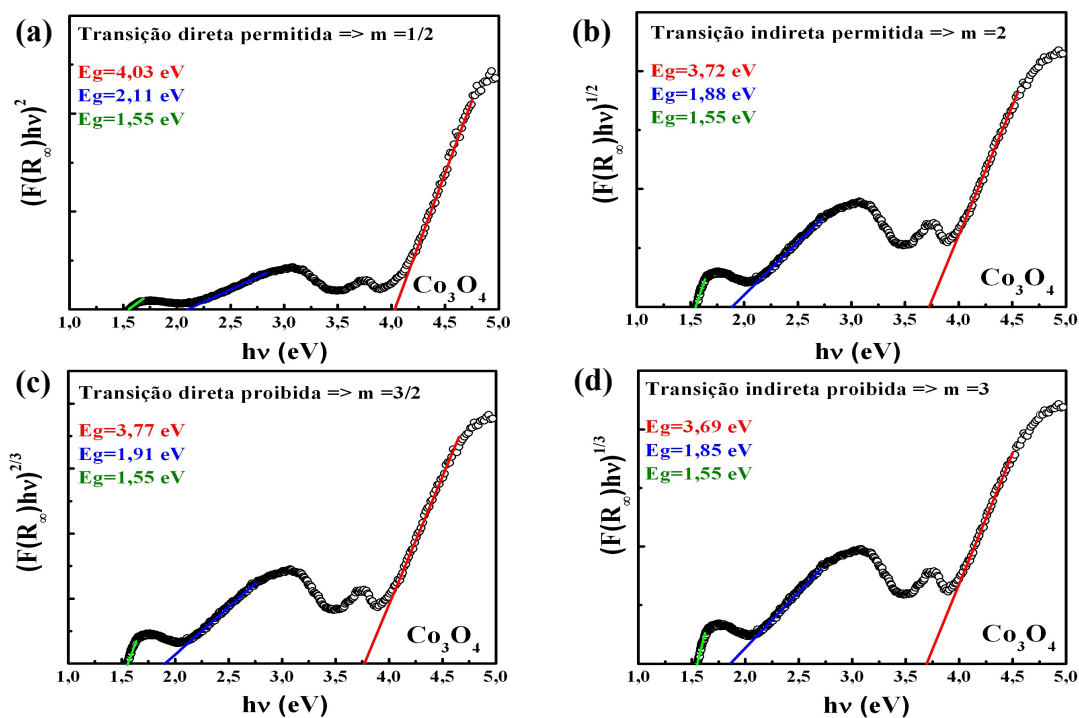
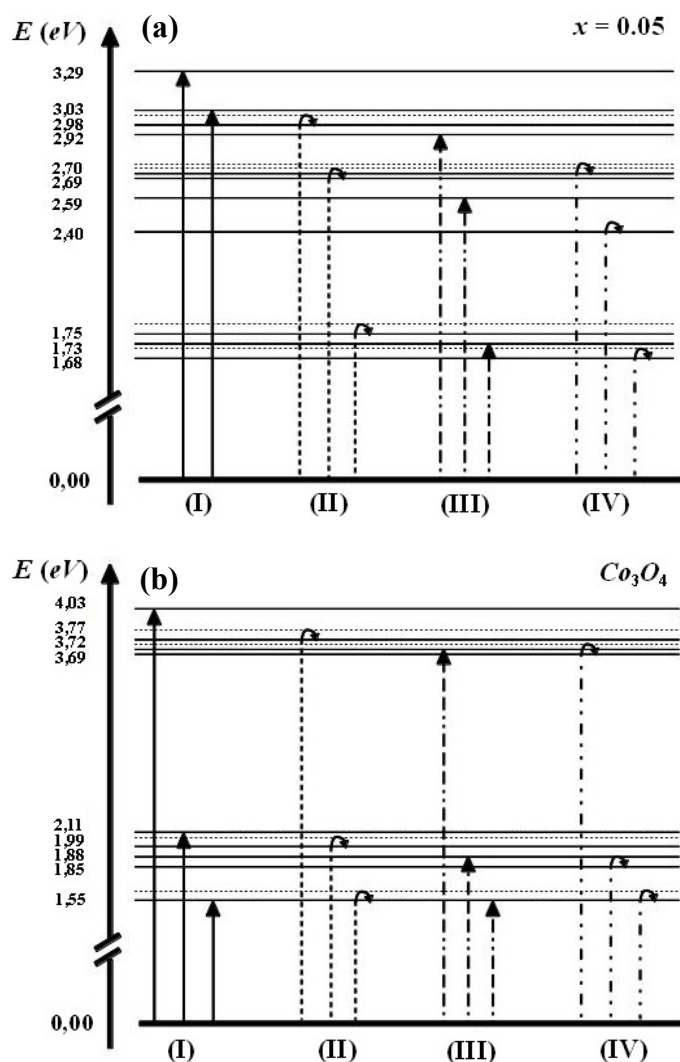


Figura 6.24 - Resultados de  $[F(R_\infty)hv]^{1/m}$  versus  $h\nu$  da amostra  $Co_3O_4$  para os 4 tipos de transições.

É interessante comparar como as bandas caracterizadas por energias menores que 3 eV (devidas à transições internas do  $Co^{2+}$ ) são diferentes na amostra  $x = 0,05$  e no  $Co_3O_4$ . Isto é devido ao fato da ocupação do  $Co$  ocorrer também em sítios octaédricos na estrutura *spinel*  $Co^{2+}Co_2^{3+}O_4$  do óxido  $Co_3O_4$ .

A Figura 6.25 apresenta os diagramas de transições eletrônicas da amostra  $x = 0,05$  e do  $Co_3O_4$  para melhor visualização e comparação das transições ocorridas onde (I) são transições diretas permitidas, (II) transições indiretas permitidas, (III) transições diretas proibidas e (IV) transições indiretas proibidas. Estes diagramas foram montados com base no modelo apresentado no trabalho [Araújo, 2013] e nos dados presentes nas Figuras 6.23 e 6.24 onde cada seta representa uma transição. Para a amostra  $x = 0,05$  por exemplo são observadas duas transições em (I) com energias de 3,29 e 3,03 eV e estas são referentes à transições diretas permitidas observadas na Figura 6.23a.



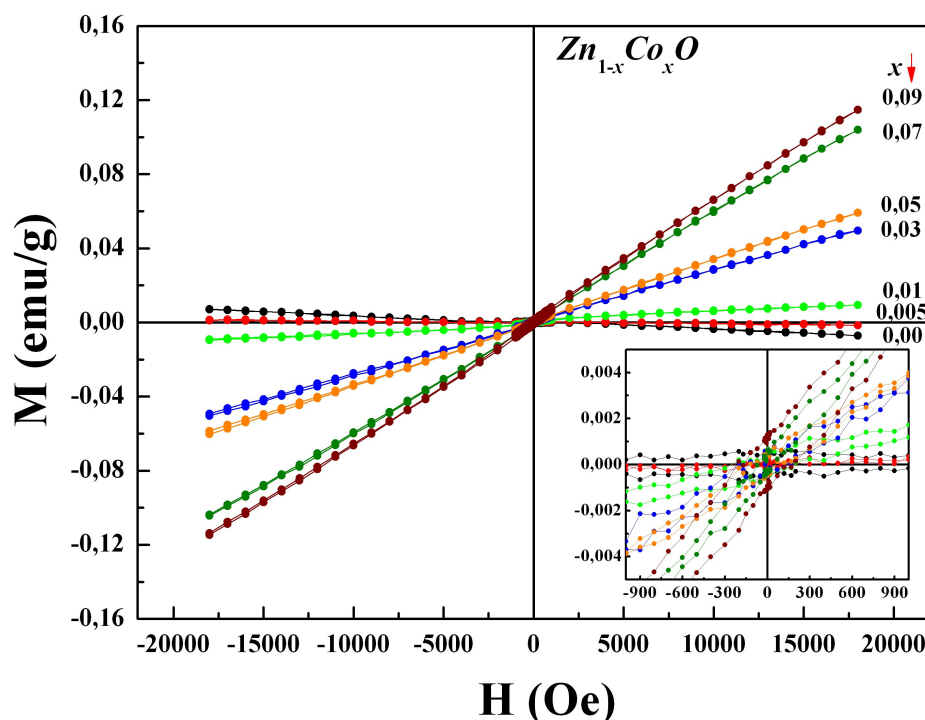
**Figura 6.25** - Diagrama das transições eletrônicas da amostra  $x = 0,05$  (a) e da amostra  $Co_3O_4$  (b). (I) direta permitida, (II) indireta permitida, (III) direta proibida e (IV) indireta proibida. Adaptada de [Araújo, 2013]

Por estes diagramas é possível afirmar que as transições eletrônicas que ocorrem na amostra  $x = 0,05$ , tanto diretas quanto indiretas, não condizem com nenhuma do  $Co_3O_4$ , o que exclui a possibilidade de existência desta fase nas amostras como mostrado pelos resultados de *DRX* inicialmente. Desta forma o surgimento da banda extra verificada na Figura 6.20 mais evidente nas amostras com  $x = 0,05, 0,07$  e  $0,09$  é atribuída à maior ocorrência de defeitos de oxigênio  $V_O$  e  $O_i$  na matriz cristalina do *ZnO* gerados pela dopagem já que quanto maior a concentração de *Co* maior a banda. A existência destes defeitos também gerou o deslocamento da banda vibracional  $E_1(LO)$  nas medidas de Espectroscopia *FTIR*.

## 6.6 – Caracterização magnética

### 6.6.1 - VSM

Os resultados de  $M$  versus  $H$  aplicado para todas as amostras, podem ser vistos na Figura 6.26. As medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante com  $-18 \leq H(kOe) \leq 18$  à temperatura ambiente ( $22^\circ C$ ).



**Figura 6.26** – Curvas de  $M$  versus campo  $H$  aplicado à temperatura ambiente ( $22^\circ C$ ) para todas as amostras.

As curvas apresentadas na Figura 6.26 indicam comportamento paramagnético com exceção das amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,005$  que apresentam comportamento diamagnético. O  $ZnO$  é um material caracterizado como diamagnético [Morkoc, 2009] e a dopagem com  $x = 0,005$  não foi suficiente para emergir outro ordenamento magnético.  $M$  aumenta com o acréscimo de  $Co$  e a Figura 6.27 apresenta a evolução dos valores de magnetização máxima  $M_{18kOe}$  a  $18 kOe$  com a dopagem. Nota-se que  $18 kOe$  não foi suficiente para promover a saturação magnética das amostras. O valor de  $M_{18kOe}$  cresce com o aumento da concentração molar  $x$  de forma aproximadamente linear.

O gráfico no canto direito inferior na Figura 6.26 revela que a baixos campos o campo coercitivo  $H_c$  e magnetização de remanescência  $M_r$  das amostras não são nulos, indício da existência de uma fase ferromagnética fraca além da paramagnética observada em altos campos.

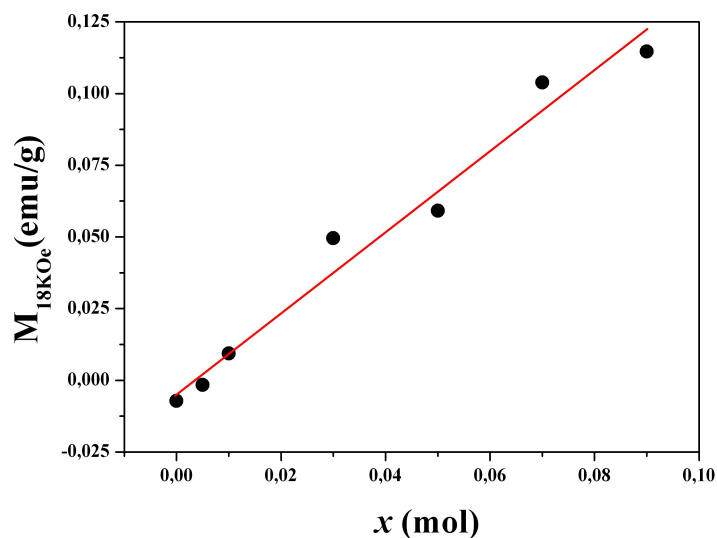


Figura 6.27 – Evolução no valor de  $M_{18kOe}$  com a concentração  $x$  do dopante  $Co$ .

Foram realizadas também medidas de  $M$  versus  $T$  sobre a amostra  $x = 0,05$  com três diferentes  $H$  aplicados ( $H = 10\text{ kOe}$ ,  $5\text{ kOe}$  e  $1,5\text{ kOe}$ ) e  $T$  variando de  $25 \leq T(^{\circ}C) \leq 600$ . As curvas de susceptibilidade magnética  $\chi = M/H$  versus  $T$  se encontram na Figura 6.28.

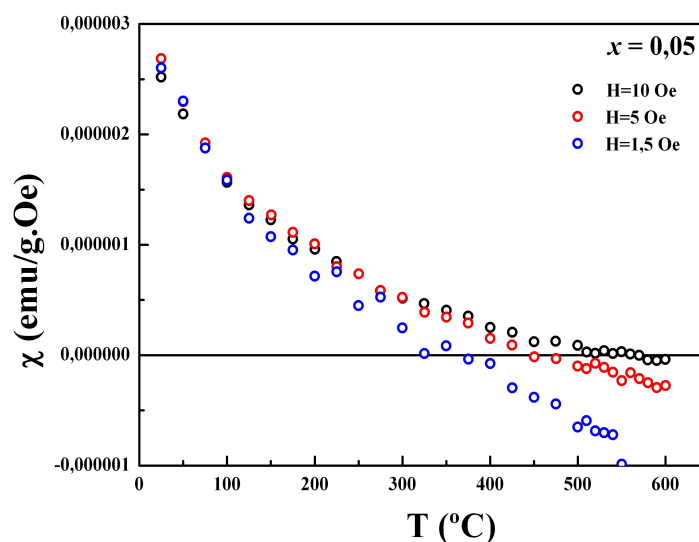
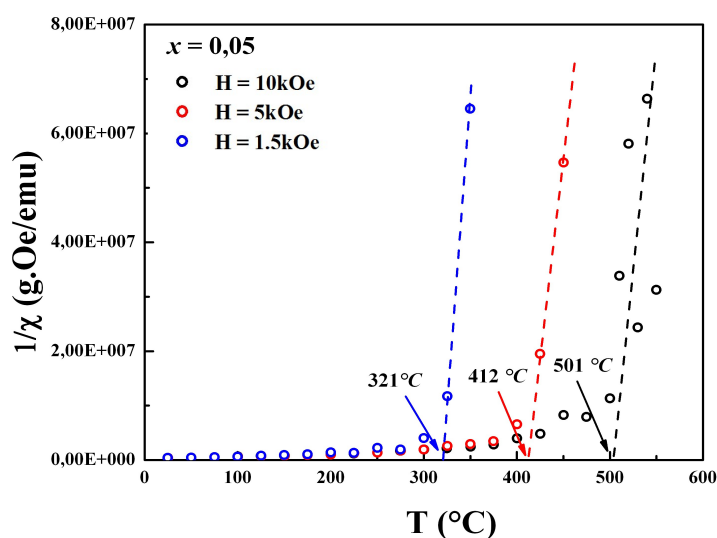


Figura 6.28 – Curvas de  $\chi$  versus  $T$  da amostra  $x = 0.05$  para três diferentes  $H$  aplicados.

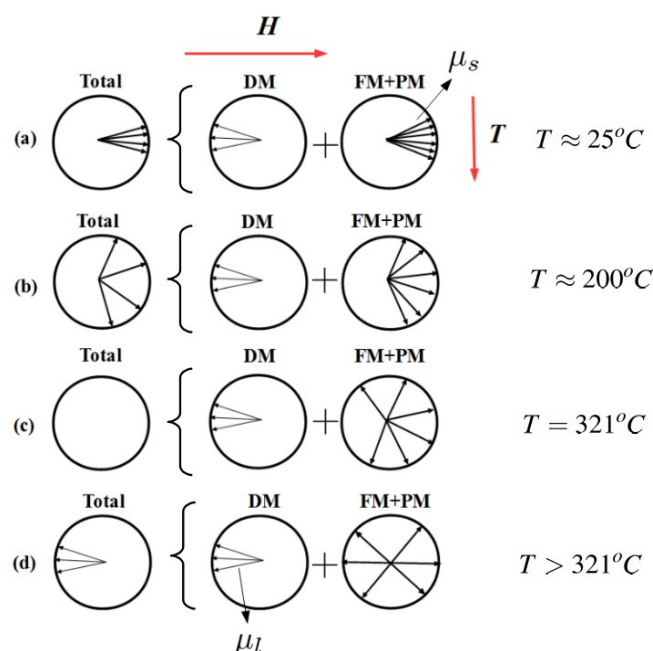
$\chi$  diminui com o aumento de  $T$  independentemente de  $H$  aplicado. Até aproximadamente  $100^{\circ}C$  as curvas  $\chi$  descrevem o mesmo comportamento, a partir de  $100^{\circ}C$  a agitação térmica promovida pelo aumento da temperatura afeta de forma diferente as curvas de  $\chi$  para os diferentes  $H$  aplicados. A Figura 6.29 apresenta as curvas de  $1/\chi$  versus  $T$  para identificação das temperaturas para as quais  $\chi = 0$  ou seja  $1/\chi$  tende a infinito.



**Figura 6.29** – Curvas de  $1/\chi$  versus  $T$  da amostra  $x = 0,05$  para três diferentes  $H$  aplicados.

As temperaturas para quais  $\chi = 0$  são diferentes nas medidas realizadas com  $H$  aplicados diferentes. Isto vem do fato de que campos magnéticos muito intensos “forçam” a orientação dos momentos de dipolo magnético dificultando a ação da agitação térmica na desordem dos mesmos. Nesse tipo de medida o ideal é que os momentos de dipolo magnético dos materiais estejam relativamente livres, com um campo aplicado baixo apenas com o fim de direcionar a orientação dos mesmos. Por isto o valor mais confiável de temperatura para o qual  $\chi = 0$  é  $321 \text{ K}$  obtida para o campo magnético aplicado mais baixo  $1,5 \text{ kOe}$ . Esta temperatura não pode exatamente ser chamada de temperatura de Curie  $T_c$  porque não ocorre uma transição magnética propriamente dita e sim a desordem dos momentos de dipolo magnético de *spin*  $\mu_s$  dos ordenamentos paramagnético e ferromagnético.

Em geral o magnetismo que emerge da amostra é devido a três ordenamentos magnéticos diferentes sendo eles: paramagnetismo e ferromagnetismo propostos segundo o resultado de *VSM* e diamagnetismo inerente ao *ZnO* mas que não é evidente na medida de *VSM* da amostra  $x = 0,05$  devido à coexistência dos outros ordenamentos. Nas curvas apresentadas na Figura 6.28 a redução no valor de  $\chi$  com o aumento de  $T$  corresponde a uma “competição” entre as respostas de magnetização de cada ordenamento. A Figura 6.30 apresenta uma proposta das disposições dos momentos de dipolo magnético de *spin*  $\mu_s$  das fases paramagnética (PM) e ferromagnética (FM) conjuntamente aos momentos de dipolo magnético orbital  $\mu_l$  da fase diamagnética (DM) submetidos a um  $H$  aplicado e ao aumento da temperatura ( $T_d > T_a$ ). Não é possível fazer um tratamento separado das contribuições dos ordenamentos paramagnético e ferromagnético.



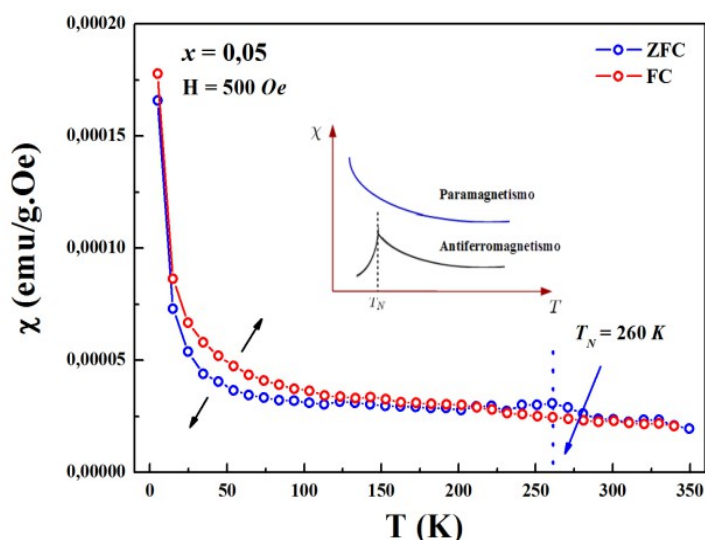
**Figura 6.30** – Disposição dos momentos de dipolo magnético  $\mu_s$  e  $\mu_l$  em relação a  $H$  aplicado e submetidos a diferentes  $T$ . Em (a) temperatura ambiente em (d) temperatura que promove toda a desordem dos ordenamentos paramagnético e ferromagnético.

Em (a) a temperatura é a ambiente e a  $\chi$  observada é praticamente devido apenas aos  $\mu_s$  dos ordenamentos PM+FM que resultam um valor maior na magnetização que do ordenamento DM. Em (b) a temperatura aumentou em relação a (a) e a agitação térmica promoveu desordem parcial dos  $\mu_s$  dos ordenamentos PM+FM. É importante lembrar que a  $\chi$  de materiais diamagnéticos é negativa e independe da temperatura, diferente dos paramagnéticos e ferromagnéticos que  $\chi$  é positiva e diminui com  $1/T$  segundo as leis de Curie e Curie-Weiss. Em (c)  $\chi = 0$  e nesse ponto a temperatura aplicada promove a desordem dos  $\mu_s$  de tal maneira que a soma dos  $\mu_s$  e dos  $\mu_l$  é nula e o material não apresenta nenhum ordenamento magnético. Já em (d) a temperatura aplicada promove a total desordem dos  $\mu_s$  e do material emerge apenas a propriedade de diamagnetismo e  $\chi$  é negativa. Na Figura 6.28 a temperatura máxima de  $600^\circ\text{C}$  aplicada ainda não foi suficiente para promover toda a desordem do ordenamento PM+FM já que  $\chi$  continua diminuindo, mas provavelmente para temperaturas maiores aplicadas seria possível observar a tendência a um comportamento negativo constante de  $\chi$  com a temperatura devido apenas à fase diamagnética como na Figura 3.7.

### 6.6.2 – Medidas a $T$ baixas – ZFC e FC

Os resultados das medidas de ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) da amostra  $x = 0,05$  são apresentados na Figura 6.31. O campo magnético utilizado durante todo o processo foi de  $500 \text{ Oe}$ .

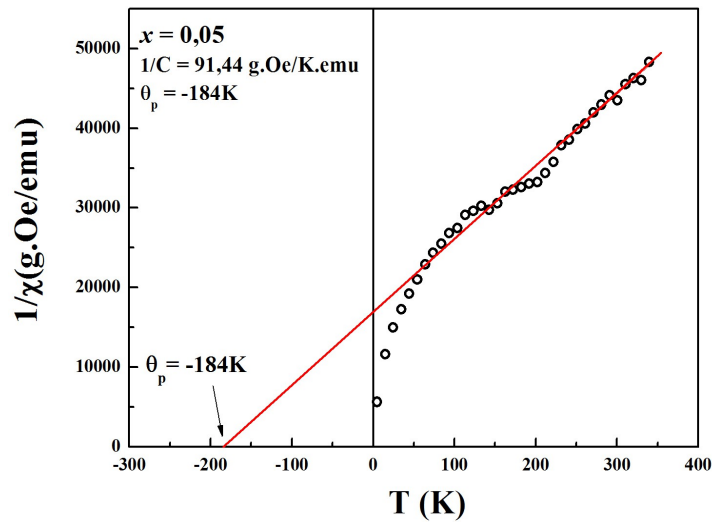
A medida de ZFC ocorre com o resfriamento inicial da amostra até  $\sim 5 \text{ K}$  sem aplicação de  $H$ . Após o resfriamento é aplicado um fraco  $H$  fixo e a amostra é aquecida. A magnitude de  $M$  é medida em intervalos de  $T$  escolhidos até atingir, no caso deste trabalho,  $T = 350 \text{ K}$ . Posteriormente a amostra é resfriada agora com  $H$  e  $M$  é medida em intervalos de  $T$  escolhidos até atingir  $\sim 5 \text{ K}$  novamente, este é o FC. Fenômenos que aparecem nas medidas de ZFC e FC são usados para concluir quais ordenamentos magnéticos estão presentes nas amostras à baixas temperaturas.



**Figura 6.31**– Medidas de ZFC e FC da amostra  $x = 0,05$ .

Quando as curvas de ZFC e FC são coincidentes em toda a faixa de varredura de  $T$  o material é dito puramente paramagnético. Isso não ocorre nas medidas apresentadas na Figura 6.29 evidenciando a existência de outros ordenamentos magnéticos. O evento identificado em  $T_N = 260 \text{ K}$  diz respeito a uma transição de ordenamentos paramagnético-antiferromagnético onde  $T_N$  é a Temperatura de Néel. Já a separação das curvas verificada para  $T < 125 \text{ K}$  indica uma transição de ordenamento magnético do tipo paramagnético-ferromagnético à baixas temperaturas. Até este momento pode-se concluir que a fase paramagnética verificada à temperatura ambiente dá origem a dois ordenamentos à baixas temperaturas, um antiferromagnético com  $T_N = 260 \text{ K}$  e outro ferromagnético com  $T_c = 125 \text{ K}$ .

A Figura 6.32 apresenta a curva de  $1/\chi \times T$  com os dados do FC.



**Figura 6.32** – Curva de  $1/\chi$  versus  $T$  da amostra  $x = 0,05$ .

Com o ajuste linear da parte linear desta curva segundo a lei de Curie-Weiss (Equação 3.39) se obtém o valor de  $\theta_p$  e da constante  $C$  relacionados com os coeficientes linear e angular da reta já que pela lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p},$$

invertendo a equação acima tem-se que

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C},$$

ou

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{1}{C}\right)T - \frac{\theta_p}{C}.$$

Nota-se na Figura 6.32 que  $\theta_p$  é negativo indicando a existência de um ordenamento antiferromagnético e a contante  $C$  é  $0,0109 \text{ emu.K/g.Oe}$ . Com base na Equação (3.30) o momento magnético efetivo  $\mu_{eff}$  por átomo de  $Co$  da fase paramagnética em unidades de  $\mu_B$  é

$$\mu_{eff} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3k_B C}{n}} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3k_B m' C}{N_A}} \quad (6.12)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $m'$  é a massa molar da estrutura  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  com valor  $81,08 \text{ g/mol}$ . Substituindo na equação acima as constantes  $k_B$ ,  $N_A$  e  $\mu_B$ , bem como os valores de  $m'$  e da constante  $C$  chega-se no valor de  $\mu_{eff}$  da fase paramagnética da amostra  $x = 0,05$

da seguinte forma

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3(1,38 \times 10^{-16})(81,08)(0,0109)}{6,02 \times 10^{23}}} \frac{1}{9,27 \times 10^{-21}}$$

$$\mu_{eff} = 2,66\mu_B$$

Assumindo que  $\mu_{eff}$  na Equação (3.29) é devido apenas a interações puramente de *spin* tem-se que

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{s(s+1)}$$

Então para  $\mu_{eff} = 2,66 \mu_B$  e  $g = 2$  o número quântico de *spin*  $s$  é calculado com valor

$$s = 0,92$$

O valor experimental encontrado para  $s$  é menor que o valor teórico  $s = 3/2$  do *Co* com base em sua distribuição eletrônica (Tabela 3.1). O valor do momento magnético efetivo experimental também é menor que o teórico  $\mu_s = 3,87 \mu_B$  do *Co* considerando interações puramente de *spin* (Tabela 3.1). Ambos os valores de  $s$  (0,92) e  $\mu_{eff}$  ( $2,66 \mu_B$ ) obtidos das curvas experimentais se apresentam menores que os teóricos e este é um indício de que nem todos os átomos de *Co* presentes na estrutura estão contribuindo para o momento magnético total. Mesmo sendo menor que o teórico o resultado de  $\mu_{eff}$  apresentado aqui é alto em comparação com outros trabalhos que consideram contribuições puramente de *spin* como  $0,1 \mu_B/Co$  no trabalho de Martinez *et al.* [Martínez, 2005] e  $0,005 \mu_B/Co$  no trabalho de Rubi *et al.* [Rubi, 2007].

O valor da razão da integral de troca pela constante de Boltzman  $J_{troca}/k_B$  foi calculado com base no valor de  $\theta_p$  e na Equação (3.42) do modelo de interação de troca, onde  $z$  é o número de sítios acessíveis ao átomo magnético.

$$J_{troca} = \frac{3k_B\theta_p}{2zs(s+1)}$$

Para o caso da estrutura de *ZnO* o número de primeiros vizinhos do átomo coordenado tetraedricamente é  $z = 12$ . Substituindo a constante  $k_B$  e os valores de  $\theta_p$ ,  $s$  e  $z$  na equação acima chega-se no valor de  $J/k_B$  da seguinte forma:

$$\frac{J_{troca}}{k_B} = \frac{3(-184)}{2(12)(0,92)(0,92+1)}$$

$$\frac{J_{troca}}{k_B} = -13 K.$$

A integral de troca é negativa pelo fato da existência da fase antiferromagnética à baixas temperaturas. No trabalho de Yoon *et al.* [Yoon, 2003] esta razão apresenta valor  $J_{troca}/k_B = -33 K$  para mesma concentração de dopante, com presença de fase antiferromagnética mais acentuada à baixas temperaturas, porém as amostras foram preparadas pelo método de síntese de reação de estado sólido.

Segundo o modelo de interação de troca apresentado na Sessão 3.3  $z$  é o número de primeiros vizinhos com momentos angulares de spin  $\vec{S}$  iguais ao do átomo central, desta forma considerar  $z = 12$  não é correto já que, como os  $Co^{2+}$  se encontram diluídos na estrutura do  $ZnO$ ,  $Co^{2+}$  não serão primeiros vizinhos. Para fazer a correção no valor de  $z$  foram estimadas as menores distâncias ( $L_{Co}$ ) entre íons  $Co$  homogeneamente dispersos no  $ZnO$ , calculadas com base no valor molar  $x$  de  $Co$  dopante e nos valores experimentais de densidades  $\rho(g/cm^3)$  e volumes  $V_{cel}(\text{Å}^3)$  das células unitárias obtidos por Refinamento Rietveld. A seguir é apresentado o cálculo de  $L_{Co}$  para a amostra  $x = 0,05$ .

A densidade da amostra  $x = 0,05$  obtida por Refinamento Rietveld é  $\rho = 5,676 g/cm^3$ . Dividindo  $\rho$  pela massa molar  $m'$  (81,08 g/mol) da estrutura de  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  chega-se na densidade em número de mols por  $cm^3$  ( $\rho_{mols}$ ).

$$\rho_{mols} = \rho / m'$$

$$\rho_{mols} = (5,67)(81,08)$$

ou

$$\rho_{mols} = 0,07 mols/cm^3$$

A densidade acima multiplicada por 0,05, que é a concentração de  $Co$  na estrutura  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ , é transformada em densidade molar de  $Co$  por  $cm^3$  ( $\rho_{mols}^{Co}$ ).

$$\rho_{mols}^{Co} = 0,05(0,07)$$

$$\rho_{mols}^{Co} = 0,0035 mols/cm^3$$

Agora multiplicando o valor da densidade  $\rho_{mols}^{Co}$  pelo número de Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  chega-se em uma densidade de átomos de  $Co$  por  $cm^3$

$$\rho_{atomos}^{Co} = N_A \rho_{mols}^{Co}$$

$$\rho_{atomos}^{Co} = (6,02 \times 10^{23})(0,0035),$$

ou

$$\rho_{\text{atomos}}^{\text{Co}} = 2,11 \times 10^{21} \text{ atomos/cm}^3.$$

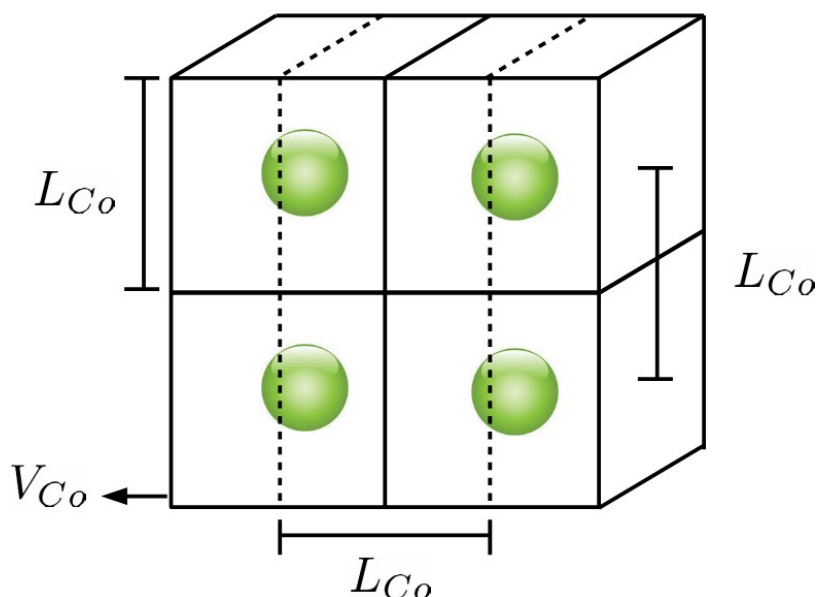
O volume dedicado a um átomo de *Co* é encontrado fazendo o inverso do valor apresentado acima.

$$V_{\text{Co}} = 1/\rho_{\text{atomos}}^{\text{Co}} = 1/(2,11 \times 10^{21})$$

ou

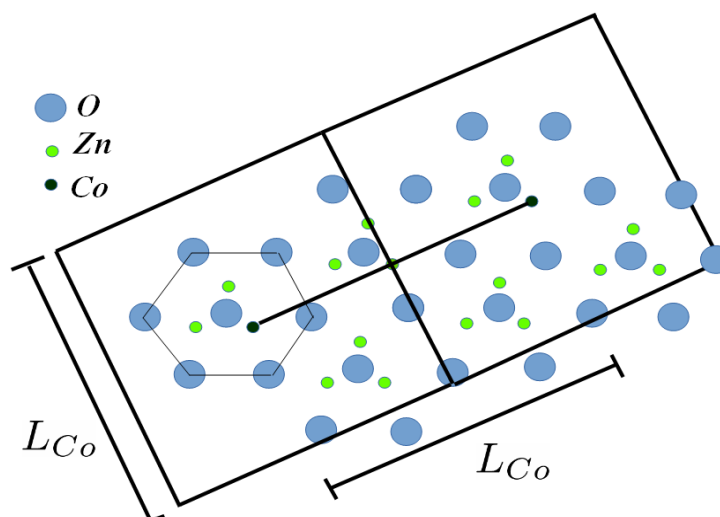
$$V_{\text{Co}} = 4,75 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

No modelo da estimativa o volume  $V_{\text{Co}}$  ocupado por um *Co* é aproximado para o volume de um cubo de forma que  $L_{\text{Co}}$  é ao mesmo tempo a aresta deste cubo e a distância entre os *Co* mais próximos como mostrado na Figura 6.33.



**Figura 6.33** – Volume  $V_{\text{Co}}$  ocupado por um átomo *Co* e distância  $L_{\text{Co}}$  entre dois átomos mais próximos.

O volume do cubo não tem relação com o volume da célula unitária hexagonal wurtzita do *ZnO*. Para melhor entendimento a Figura 6.34 apresenta a visão do plano basal de um conjunto de células unitárias do *ZnO*. Os pontos verdes mais escuros representam dois átomos de *Co* que substituíram o *Zn* na estrutura e estão  $L_{\text{Co}}$  distantes um do outro. Os quadrados grandes representam um dos lados do cubo de volume  $V_{\text{Co}}$ .



**Figura 6.34** – Visão esquemática das distâncias  $L_{Co}$  entre dois átomos de  $Co$  presentes na estrutura wurtzítico hexagonal do  $ZnO$ .

Se cada átomo de  $Co$  ocupa um volume dado por  $V_{Co} = (L_{Co})^3$  então a distância mínima, na amostra com  $x = 0,05$ , entre dois átomos  $Co$  sabendo o valor de  $V_{Co}$  é

$$L_{Co} = (V_{Co})^{1/3},$$

$$L_{Co} = (4,75 \times 10^{-22})^{1/3},$$

logo

$$L_{Co} = 7,81 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

A Tabela 6.8 apresenta estas distâncias  $L_{Co}$  em  $cm$  para todas as concentrações de  $Co$ :

**Tabela 6.8** – Valores estimados de menores distâncias  $L_{Co}$  entre íons  $Co$  distribuídos homogeneamente na matriz de  $ZnO$  para as diferentes dopagens.

Amostra	$L_{Co}$ (cm)
$x = 0,00$	$1,68 \times 10^{-7}$
$x = 0,005$	$1,34 \times 10^{-7}$
$x = 0,01$	$9,26 \times 10^{-8}$
$x = 0,03$	$7,81 \times 10^{-8}$
$x = 0,05$	$6,98 \times 10^{-8}$
$x = 0,07$	$6,42 \times 10^{-8}$

Quanto maior a concentração de  $Co$  menores são as distâncias entre eles.

Como a estrutura hexagonal  $hcp$  do  $ZnO$  é composta por duas subredes  $hcp$  de  $Zn$  e  $O$  interpenetradas e deslocadas sobre o eixo  $z$ , o empacotamento da estrutura faz com que a distância  $L_{Zn-Zn}$  entre os átomos de  $Zn$  mais próximos seja o valor do parâmetro de rede  $a$

$(3,2501 \times 10^{-8} \text{ cm})^{14}$ . Para a amostra  $x = 0,05$  a distância  $L_{Co} = 7,81 \times 10^{-8} \text{ cm}$  é maior que a distância  $L_{Zn-Zn}$  de forma que considerar  $z = 12$  não é correto. A razão entre as distâncias  $L_{Zn-Zn}$  e  $L_{Co}$  para a amostra  $x = 0,05$  é dada por

$$\frac{L_{Zn-Zn}}{L_{Co}} = 0,42,$$

desta forma o novo valor de  $z$  corrigido  $z'$  fica

$$z' = \frac{L_{Zn-Zn}}{L_{Co}} z,$$

$$z' = (0,42)(12),$$

ou

$$z' = 4,99.$$

Assim  $z'$  é menor do que  $z = 12$  normalmente usado. O novo valor de  $J_{troca}/k_B$  corrigido ( $J'_{troca}/k_B$ ) é dado por

$$\frac{J'_{troca}}{k_B} = \frac{3\theta_p}{2z's(s+1)}$$

$$\frac{J'_{troca}}{k_B} = \frac{3(-184)}{2(4,99)(0,92)(0,92+1)},$$

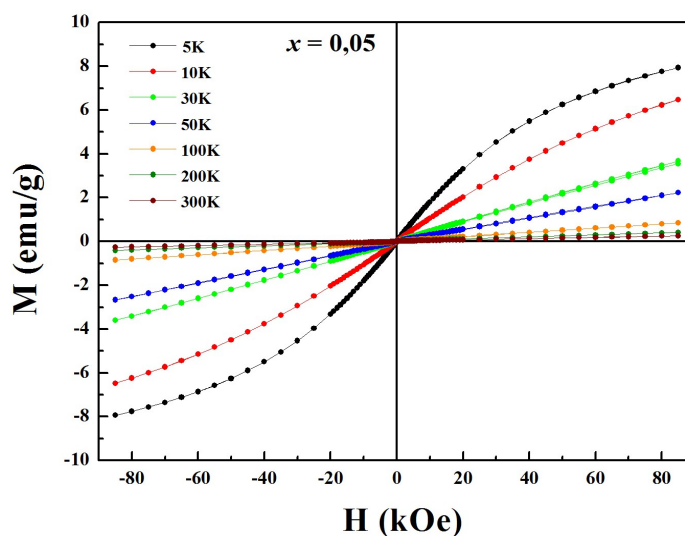
$$\frac{J'_{troca}}{k_B} = -31K.$$

O valor de  $J'_{troca}/k_B$  com  $z' = 4,99$  é menor que o de  $J_{troca}/k_B$  com  $z = 12$  e isto leva a interpretação de que a interação antiferromagnética entre os  $Co-Co$  é mais intensa do que previsto pelo modelo sem a correção. O trabalho [Yoon, 2003] obtém um valor de  $J_{troca}/k_B = -33 K$  para a mesma concentração de dopante mas utilizando de  $z = 12$ . Já o trabalho de Martínez *et al.* [Martínez, 2005] apresenta um de correção de  $z' = 0.3$  mas não justifica a correção utilizada

### 6.6.3 – Histereses a $T$ baixas

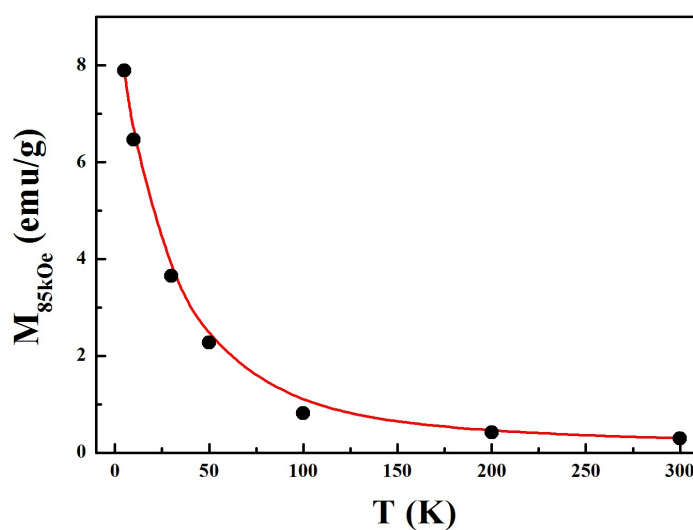
Os resultados de  $M(\text{emu/g})$  versus  $H(\text{Oe})$  aplicado com  $T$  aplicadas variando de  $5 \leq T(K) \leq 300$  se encontram na Figura 6.35. Este estudo foi realizado apenas sobre amostra com  $x = 0,05$ .

14 Como as medidas de espectroscopia *UV-Vis* confirmaram a substituição de  $Co$  por  $Zn$  nos sítios tetraédricos, as menores distâncias possíveis entre dois átomos de  $Co$  também seriam o valor  $L_{Zn-Zn}$ , por isso a correção de  $z$  leva em conta essa distância.



**Figura 6.35** – Curvas de histerese à  $T$  baixas para a amostra  $x = 0,05$ .

As curvas na Figura 6.35 indicam que  $M$  cresce a medida que  $T$  diminui, e este resultado está de acordo com os resultados de *ZFC* e *FC*. As curvas para  $T$  mais baixas apresentam um comportamento ferromagnético/paramagnético<sup>15</sup> e nas temperaturas mais altas apenas um comportamento paramagnético assim como proposto segundo os resultados de *ZFC* e *FC*. O campo magnético máximo aplicado de 85 kOe não foi suficiente para saturar  $M$  em nenhuma das temperaturas. A Figura 6.36 apresenta os valores de magnetização máxima  $M_{85kOe}$  para as diferentes temperaturas.



**Figura 6.36** – Evolução no valor de  $M_{85kOe}$  com a variação de  $T$ .

<sup>15</sup> Não é possível separar os comportamentos mas a medida de *ZFC* e *FC* indica esta coexistência

Como existe uma fase com ordenamento antiferromagnético na faixa de temperaturas em estudo (verificada pelas medidas de *ZFC* e *FC*) a saturação de  $3\mu_B$  característica do *Co*, demonstrada na Seção 3.3.1, não pode ser atingida, já que, parte dos íons *Co* estão acopladas antiferromagneticamente e a resposta de  $M \times H$  deste ordenamento é nula.

Em 1979 Gaj *et al.* [Gaj, 1979] propôs, para o caso de coexistência entre ordenamentos (paramagnético e antiferromagnético), que a Equação (3.5) de  $M \times H$  deduzida pelo paramagnetismo quântico deveria ser modificada de forma que se pudesse identificar a fração de  $M_s$  total do íon magnético apresentada realmente pela amostra. Com isso seria possível prever também a fração dos íons magnéticos que se acoplam antiferromagneticamente. A Equação (3.5) reescrita com base na proposta de Gaj *et al.* fica expressa da seguinte forma

$$M = M_s \bar{\sigma} B_j \left( \frac{g\mu_B j H}{k_B(T + T_0)} \right), \quad (6.13)$$

onde  $\bar{\sigma}$  é a fração de  $M_s$  total do átomo que a fase paramagnética apresenta e  $T_0$  o termo de correção de  $T$  medida devido à coexistência dos dois ordenamentos.

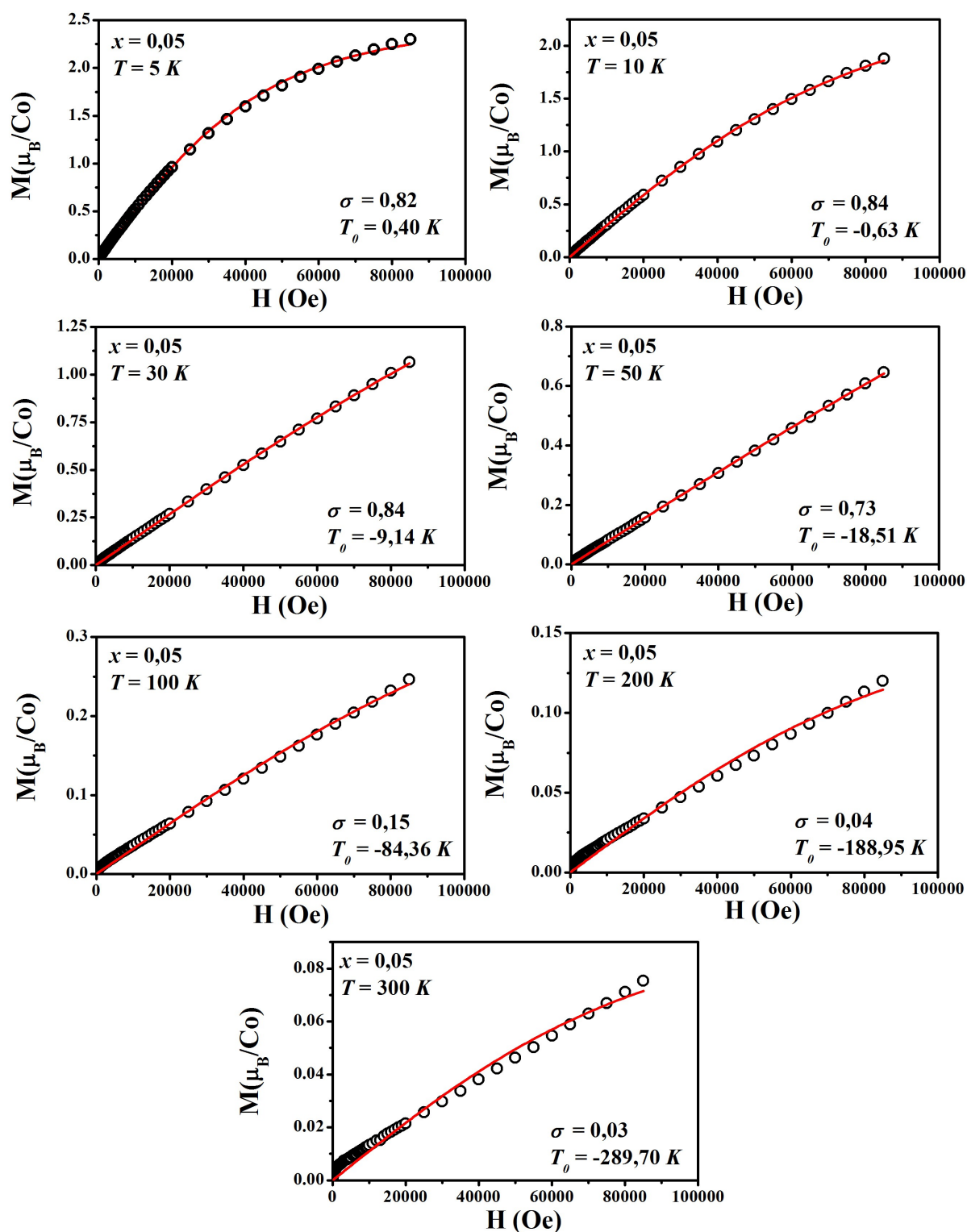
Para o presente estudo são consideradas interações puramente de *spin* de forma que  $j = s$ . No caso do íon magnético *Co* o número quântico de *spin* assume valor  $s = 3/2$  e magnetização de saturação do *Co*  $M_s = 3\mu_B$  conforme mostrado nas Seções 3.1 e 3.3.1, então a Equação (6.13) é escrita como

$$M = 3\mu_B \bar{\sigma} B_{3/2} \left( \frac{3\mu_B H}{k_B(T + T_0)} \right), \quad (6.14)$$

e a magnetização de saturação devido aos átomos que não interagem antiferromagneticamente ( $M_s^{PM/FM}$ ) pode ser calculada fazendo

$$M_s^{PM/FM} = 3\bar{\sigma}\mu_B. \quad (6.15)$$

A Equação (6.14) foi usada para ajustar os dados de  $M \times H$  e obter os valores de  $\bar{\sigma}$  e  $T_0$  para todas as temperaturas medidas. Para este estudo  $M$  dada na Figura 6.35 em *emu/g* foi convertida em  $\mu_B/Co$  para facilitar o entendimento dos resultados. A Figura 6.37 apresenta esses ajustes bem como os valores de  $\bar{\sigma}$  e  $T_0$ .



**Figura 6.37** – Ajustes das curvas de  $M$  versus  $H$  com a Equação (6.14). Os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas os ajustes da Equação (6.14).

Os ajustes são satisfatórios para  $T$  mais baixas e em geral  $\bar{\sigma}$  e  $T_0$  diminuem com  $T$ . Como a fase antiferromagnética diminui com o aumento de  $T$ , mostrado pelas medidas de  $ZFC$  e  $FC$ , o modelo proposto por Gaj *et al.* perde a validade conforme  $T$  aumenta.  $T_0$  assume

valores que não apresentam significado físico, já que,  $T_0$  é apenas um termo de ajuste em  $T$  devido à coexistência dos dois ordenamentos magnéticos.

Para as medidas à 5, 10 e 30 K o termo  $\bar{\sigma}$  apresentou valores altos de 0,82, 0,84 e 0,84 respectivamente, sendo o valor máximo possível 1 para o caso de não existir fase antiferromagnética. As magnetizações de saturação devido aos átomos que não interagem antiferromagneticamente para  $T = 5, 10$  e 30 K são calculadas a seguir com base na Equação (6.15).

**(i) Para de 5K**

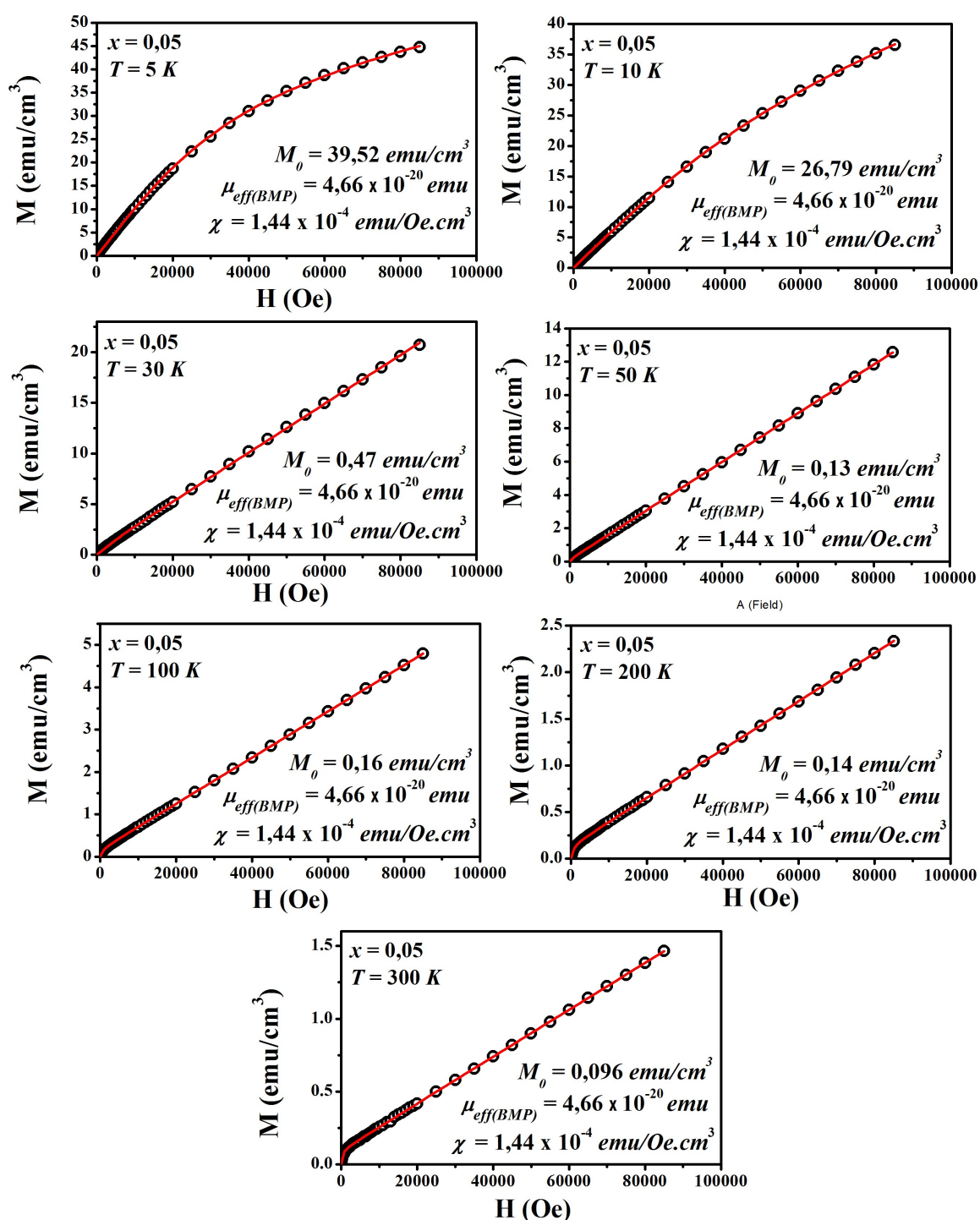
$$\begin{aligned} M_s^{PM/FM} &= \bar{\sigma}3\mu_B \\ M_s^{PM/FM} &= 0.82(3\mu_B) \\ M_s^{PM/FM} &= 2,46 \mu_B \end{aligned}$$

**(ii) No caso de 10 e 30K**

$$\begin{aligned} M_s^{PM/FM} &= \bar{\sigma}3\mu_B \\ M_s^{PM/FM} &= 0.84(3\mu_B) \\ M_s^{PM/FM} &= 2,52 \mu_B \end{aligned}$$

Este valor de  $M_s^{PM/FM}$  é alto, e representa 82% do valor da magnetização de saturação do *Co* para 5 K e 84% para 10 e 30 K. Com isto pode-se prever que em baixas temperaturas cerca de 20% dos íons *Co* se acoplam antiferromagneticamente e mais de 80% são responsáveis pelos ordenamentos paramagnético e ferromagnético também verificados à baixas  $T$ . Outros trabalhos também obtiveram os valores de  $M_s^{PM/FM}$  para a estrutura de *ZnO* dopado com *Co* no formato de nanopartículas mas com diferentes rotas de síntese. Para a mesma concentração de dopante ( $x = 0,05$ ) Martínez *et al.* [Martínez, 2005] apresentou o valor de  $M_s^{PM/FM} = 0,03 \mu_B$  e White *et al.* [White, 2008] o valor de  $M_s^{PM/FM} = 1,08 \mu_B$ , já Yoon *et al.* [Yoon, 2003] chegou ao valor de  $M_s^{PM/FM} = 1,59 \mu_B$ . Este tratamento teórico faz a separação das contribuições paramagnética/ferromagnética e antiferromagnética à baixas temperaturas mas não leva a nenhuma conclusão quanto ao modelo de interação magnética que origina o ferromagnetismo,

A fim de investigar a origem do ferromagnetismo na faixa de temperaturas medidas o modelo de interação magnética de *BMP* foi testado. As “curvas virgens” de  $M \times H$  foram ajustadas com a Equação (3.43) ( $M = M_0L(x) + \chi H$ ) referente ao modelo de interação *BMP* como pode ser visto na Figura 6.38. Para este estudo os valores de  $M$  (*emu/g*) foram convertidos em  $M(\text{emu}/\text{cmu}^3)$ .



**Figura 6.38** – Ajustes das curvas de  $M$  versus  $H$  com o modelo de interação magnética  $BMP$ . Os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas os ajustes do modelo de  $BMP$ .

A equação referente ao modelo de  $BMP$  se ajusta satisfatoriamente aos dados das curvas de  $M \times H$  para todas as temperaturas. Dos ajustes foram extraídos os valores de  $M_0$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  e  $\chi$  que representam respectivamente a magnetização de saturação da fase ferromagnética, o momento de dipolo magnético efetivo por  $BMP$  ( $\mu_{\text{eff}(BMP)}$ ) e a

susceptibilidade magnética da fase paramagnética e Tabela 6.9 a seguir apresenta estes valores retirados da Figura 6.34.

**Tabela 6.9** - Valores de  $M_0$ ,  $\mu_{eff}$  e  $\chi$  obtidos do ajuste do modelo de interação magnética *BMP* nas “curvas virgens” de  $M \times H$

$T$ (K)	$M_0$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$\mu_{eff(BMP)}$ (emu)	$\chi$ (emu/Oe.cm <sup>3</sup> )
5	39,58	$4,66 \times 10^{-20}$	$1,44 \times 10^{-4}$
10	26,79	$6,14 \times 10^{-20}$	$1,99 \times 10^{-4}$
30	0,47	$1,77 \times 10^{-18}$	$2,41 \times 10^{-4}$
50	0,13	$2,33 \times 10^{-17}$	$1,46 \times 10^{-4}$
100	0,16	$3,76 \times 10^{-17}$	$5,44 \times 10^{-5}$
200	0,14	$8,53 \times 10^{-17}$	$2,59 \times 10^{-5}$
300	0,096	$2,01 \times 10^{-16}$	$1,61 \times 10^{-5}$

Em geral  $M_0$ ,  $\mu_{eff(BMP)}$  e  $\chi$  diminuíram com o aumento da temperatura. A equação a seguir diz respeito a densidade  $\rho_{BMP}$  de *BMPs* por cm<sup>3</sup> (*BMPs/cm*<sup>3</sup>).

$$\rho_{BMP} = \frac{M_0}{\mu_{eff(BMP)}} \quad (6.16)$$

Como dito na Seção 3.4 para que o ferromagnetismo presente em *DMSs* formados com base na estrutura seja atribuído ao modelo de interação magnética *BMP* a densidade  $\rho_{BMP}$  deve assumir valores na ordem de  $10^{20}$  *BMPs/cm*<sup>3</sup>. A Tabela 6.9 apresenta os valores de  $\rho_{BMP}$  calculados com base na Equação (6.12) e nos valores de  $M_0$  e  $\mu_{eff(BMP)}$  da tabela acima.

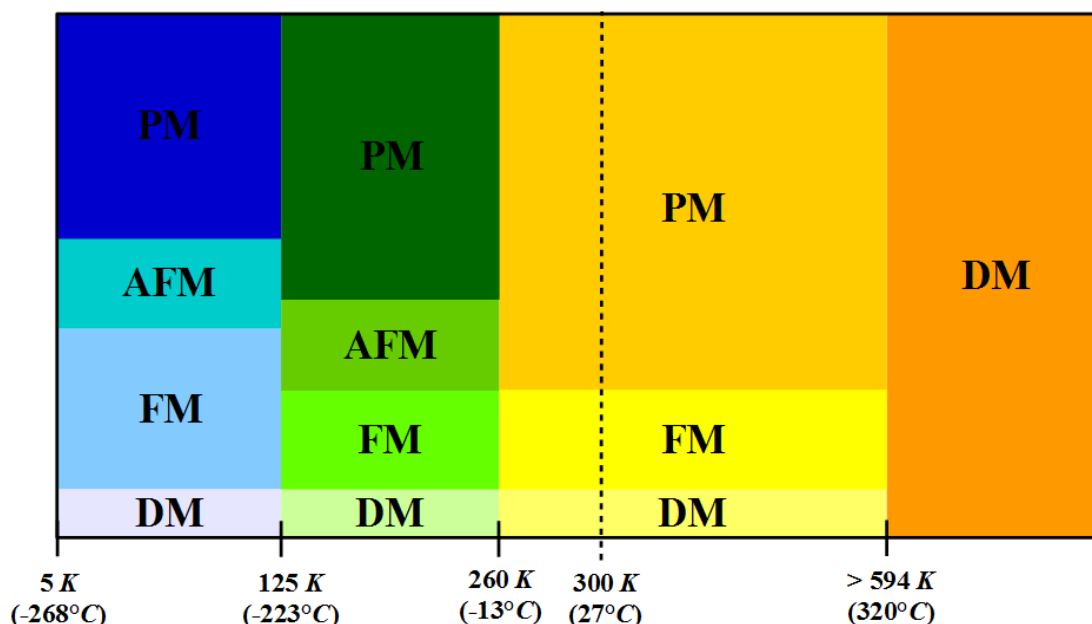
**Tabela 6.10** – Valores de densidade de *BMPs* ( $\rho_{BMP}$ ) por cm<sup>3</sup> em para cada  $T$ .

$T$ (K)	$\rho_{BMP}$ ( <i>BMPs/cm</i> <sup>3</sup> )
5	$8,49 \times 10^{20}$
10	$4,36 \times 10^{20}$
30	$2,65 \times 10^{17}$
50	$5,58 \times 10^{15}$
100	$4,26 \times 10^{15}$
200	$1,64 \times 10^{15}$
300	$4,78 \times 10^{14}$

Os valores de  $\rho_{BMP}$  diminuem consideravelmente com a temperatura, enquanto que

para as temperaturas de 5 e 10 K os valores são da ordem de  $10^{20} \text{ BMPs/cm}^3$  que condiz com o esperado para se considerar que o ferromagnetismo é devido ao modelo de interação magnética *BMP*. Como à temperatura ambiente ( $T = 300 \text{ K}$ ) a densidade  $\rho_{BMP}$  é seis ordens de grandeza inferior a  $10^{20} \text{ BMPs/cm}^3$  o ferromagnetismo apresentado nesta temperatura não pode ser atribuído a interações do tipo *BMP*.

A Figura 6.39 apresenta um resumo dos ordenamentos magnéticos encontrados em cada faixa de temperatura para a amostra  $x = 0,05$ . As cores mais escuras, em cada faixa de temperatura, indicam a fase magnética predominante. Os índices DM, FM, AFM e PM representam respectivamente os ordenamentos diamagnético, ferromagnético, antiferromagnético e paramagnético.



**Figura 6.39** - Resumo dos ordenamentos magnéticos existentes na amostra  $x = 0,05$  em cada faixa de  $T$ . Ordenamentos DM – diamagnético, FM – ferromagnético, PM – paramagnético e AFM - antiferromagnético

Na primeira região com faixa de temperatura de  $5 \leq T(K) \leq 125$  a amostra apresenta, além do diamagnetismo intrínseco do *ZnO*, mais três ordenamentos magnéticos sendo eles paramagnetismo, antiferromagnetismo e ferromagnetismo identificado pelos tons de azul na Figura 6.39. A ocorrência destes três ordenamentos foi verificada pelas medidas de *ZFC* e *FC* e o ferromagnetismo pode ser atribuído ao modelo de interação magnética *BMP* segundo os ajustes da Equação 3.43 nas curvas virgens das histereses à baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura a região com  $125 \leq T(K) \leq 260$ , apresenta os mesmos três

ordenamentos citados anteriormente mas o ferromagnetismo não pode ser mais atribuído ao modelo de interação *BMP*.

A temperatura  $T_N \approx 260 \text{ K}$  é a temperatura de Néel que caracteriza a transição da fase antiferromagnética para a paramagnética observada à temperatura ambiente através das medidas de *VSM*. Esta temperatura  $T_N$  foi identificada nas medidas de *ZFC* e *FC*. Na faixa de temperaturas  $260 \leq T(K) \leq 594$ , a amostra é caracterizada por dois ordenamentos magnéticos sendo o paramagnético, identificado pela cor laranja escuro, predominante em relação ao ferromagnético, identificado pela cor amarela na Figura 6.39. A ocorrência destes dois ordenamentos foi verificada pela medida de *VSM*. Na temperatura  $594 \text{ K}$  a amostra apresenta ordenamento magnético resultante nulo com  $\chi = 0$  e para  $T > 594 \text{ K}$   $\chi$  é negativo indicando a forte presença do ordenamento diamagnético identificado pela cor laranja.

Como o ferromagnetismo observado à  $T$  ambiente não pode ser atribuído ao modelo de interação *BMP* devido à baixa densidade de *BMPs/cm<sup>3</sup>* supõe-se que ele seja devido ou à interações tipo *RKKY* ou mesmo aos defeitos presentes na matriz como  $V_o$ .

## CONCLUSÕES

A síntese via reação de combustão se mostrou eficiente para a produção de nanopartículas de  $ZnO$  dopado com  $Co$  com fase cristalina wurtzita hexagonal sem formação de fases espúrias até a concentração molar 0,09 *mols* de  $Co$ . Medidas de *EDS* confirmaram boa coerência entre as estequiometrias calculadas e as presentes nas amostras reforçando a eficiência da reação de combustão na produção de partículas com alto controle da estequiometria. A formação da fase cristalina citada foi verificada por meio de *DRX* e estas medidas também mostraram uma constância na posição angular dos picos dos difratogramas com a dopagem indicando a possível substituição do  $Zn$  por  $Co$  nos sítios tetraédricos da matriz de  $ZnO$ , já que, os valores de raios iônicos dos íons  $Zn$  e  $Co$  são muito próximos. A confirmação deste fato veio através das medidas de Espectroscopia *UV-Vis* onde foram observadas bandas referentes à transições eletrônicas do  $Co$  quando coordenado tetraedricamente. Através do Refinamento Rietveld realizado sobre os difratogramas com boa confiabilidade ( $\chi^2 \approx 1$ ) foram obtidos os valores dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , volumes das células unitárias  $V_{cel}$  e densidades das amostras  $\rho$  e *strain* ( $\epsilon$ ) que permanecem relativamente constantes com a dopagem. As medidas de *MET* revelaram o formato geral esférico das partículas tanto da amostra pura como da dopada com  $x = 0,05$  e os diâmetros médios com valores de 16 e 21 *nm* que apresentam boa coerência com os valores de diâmetros obtidos pelos resultados de *DRX*. Os resultados de *MET* de alta resolução confirmaram a boa cristalinidade das amostras e a preferência de direção de crescimento das partículas nos planos com índices de Muller (101) e (102). Estas medidas não revelaram grandes distorções nos planos cristalinos nem em suas distâncias interplanares e este resultado está de acordo com os baixos valores de *strain* ( $\epsilon$ ) obtidos dos ajuste lineares da Equação de Williamson-Hall nos dados de *DRX*. A caracterização óptica por meio de medidas de *FTIR* indicou baixa concentração de orgânicos remanescentes da reação e a presença de duas bandas vibracionais referentes à ligação  $Zn - O$ . A primeira banda localizada em torno de  $551\text{ cm}^{-1}$  foi identifi-

cada como  $E_1(LO)$  e diz respeito à transições vibracionais da ligação  $Zn - O$  perpendicular ao eixo  $c$  do cristalito. Estas bandas foram deslocadas para regiões de número de onda menores com a dopagem e este fato foi relacionado com a promoção de defeitos de oxigênio ( $V_O$  ou  $O_i$ ) devido a dopagem já que, a substituição de nitrato de zinco por nitrato de cobalto na reação modifica os processos termodinâmicos envolvidos na síntese da amostra. A segunda banda localizada em torno de  $435\text{ cm}^{-1}$  diz respeito à transições vibracionais da ligação  $Zn - O$  paralela ao eixo  $c$  do cristalito e foi deslocada para regiões de número de onda maiores. Esse deslocamento foi atribuído à substituição do  $Zn$  por  $Co$  que é caracterizado por uma massa molar menor que a do  $Zn$ . Além de revelar a coordenação tetraédrica do átomo de  $Co$  das Espectroscopias  $UV-Vis$  também foi possível obter os valores de bandgap  $E_g$  e esses valores se apresentaram relativamente menores que os do referente material *bulk* e diminuíram com a dopagem. Esta redução foi atribuída a existência de defeitos de  $V_O$  na matriz cristalina que promovem uma modificação na estrutura de bandas do material reduzindo o valor de  $E_g$ , a dopagem com  $Co$  também promove elétrons com mais baixas energias à banda de condução e faz com que a estrutura de bandas também se modifique. A caracterização magnética das amostras realizada por meio de  $VSM$  apresentou, exceto para as amostras  $x = 0,00$  e  $0,005$  (diamagnéticas), a coexistência dos ordenamentos paramagnético e ferromagnético à temperatura ambiente. A amostra  $x = 0,05$  apresentou ordenamento magnético nulo ( $\chi = 0$ ) na temperatura de  $321\text{ K}$  e para temperaturas maiores que esta, apenas o ordenamento diamagnético característico do  $ZnO$ . Já a caracterização magnética à baixas temperaturas revelou a ocorrência de ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel de  $T_N = 260\text{ K}$  e ferromagnético com temperatura de Curie  $T_C = 125\text{ K}$  sendo que esses dois ordenamentos são originados das transições magnéticas da fase paramagnética observada à temperatura ambiente. Também à baixas temperaturas a amostra  $x = 0,05$  apresentou valores altos de momento de dipolo magnético efetivo ( $2,66\ \mu_B$ ) e magnetização de saturação da fase ferromagnética ( $2,52\ \mu_B$ ) sendo que os cálculos mostraram que 84% dos átomos de  $Co$  à baixas temperaturas estão ordenados paramagneticamente ou ferromagneticamente, mas esses valores são obtidos somente à baixas temperaturas. A fase ferromagnética à baixas temperaturas foi atribuída ao modelo de interação magnética  $BMP$  já que a concentração de  $BMPs/cm^3$  apresentou valor na ordem de  $10^{20}\text{ BMPs}/cm^3$ . Já a fase ferromagnética à temperatura ambiente foi atribuída inicialmente ao modelo de interação  $RKKY$  pois a caracterização óptica indica grande concentração de portadores de carga livres (elétrons) na banda de condução devido a modificação na estrutura de bandas com a dopagem, mas ela também pode ser atribuída aos defeitos apresentados pela matriz.

## Perspectivas futuras

- 1) Fabricar cerâmicas de alta densidade (sinterização) utilizando dos pós sintetizados via reação de combustão.
- 2) Realizar as caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas, elétricas e magnéticas destes corpos cerâmicos por meio de *DRX*, *MET*, Espectroscopia *UV-Vis*, *VSM*, medida de quatro pontas entre outras.
- 3) Desenvolver o estudo da termodinâmica da reação a fim de entender de forma mais conclusiva como as diferentes temperaturas de aquecimento, quantidades de combustível e dopagens afetam a sintetização das amostras.

## BIBLIOGRAFIA

Adachi, S.; **Handbook on Physical Properties of Semiconductors**. 3<sup>a</sup> ed. Kluwer Academic: Dordrecht 2004.

Alves, T. E. P.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (0.00 < x < 0.09) produzido por reação de combustão**. IQ - UFG Dissertação de Mestrado: Goiânia 2009.

Anderson, P. W.; **Antiferromagnetism, theory of superexchange interaction**. Physical Review 79 (1950) 350.

Anh, G. Y. et al.; **Ferromagnetic properties of Fe-substituted ZnO-based magnetic semiconductor**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) e498-e500.

Araújo, C. B.; **Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800nm**. Applied Physics B 11 (2013) 313-321.

Barbosa, G. F. et al.; **Ac magnetic susceptibility measurements in nanoparticulate powders of iron-doped ZnO**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 110 (2011) 1-5.

Barreca, D. et al.; **Controlled vapor-phase synthesis of cobalt oxide nanomaterials with tuned composition and spatial organization**. Crystal Engineering Communication 12 (2010) 2185-2197.

Bayram, C et al.; **A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/(InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN**. Applied Physics Letters 93 (2008) 08111.

Bian, J. et al.; **High quality p-type ZnO films grown by low pressure plasma-assisted MOCVD with Z2O rf plasma doping source**. Journal of materials processing technology 204 (2008) 481-485.

Blundell, S.; **Magnetism in Condensed Matter**. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: New York 2004.

Brus, L.; **Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory**. Journal of Physics and Chemistry 90 (1986) 2555-2560.

Buschow, K. H. J.; De Boer, F. R.; **Physics of magnetism and magnetic materials**. 1<sup>a</sup> ed. Kluwer Academic Publishers: New York 2003.

Callister, W.D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC: Rio de Janeiro 2002.

- Che, P. et al.; **High-temperature ferromagnetism in cobalt-doped ZnO single-crystalline nanorods**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2563–2566.
- Chiczumi, S.; **Physics of Ferromagnetism**. 2<sup>a</sup> ed. Oxford: New York 2002.
- Chu, D. et al.; **Synthesis of Room-Temperature Ferromagnetic Co-Doped ZnO Nanocrystals under a High Magnetic Field**. The Journal of Physical Chemistry 111 (2007) 5893–5897.
- Clavel, G. et al.; **Solvent Dependent Shape and Magnetic Properties of Doped ZnO Nanostructures**. Advanced Functional Materials 17 (2007) 3159–3169.
- Clavel, G. et al.; **Magnetic properties of cobalt and manganese doped ZnO nanowires**. Physica State Solid 204 (2004) 118-124.
- Clearfield, A. et al.; **Principles and Applications of Powder Diffraction**. 1<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons Ltd.: Chichester 2008.
- Coey, J. M. D.; **Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides**. Nature Publishing Group 4 (2005) 174.
- Coleman, V. A.; Jagadish, C.; **Zinc Oxide Bulk: Thin films and nanostructures**. 1<sup>a</sup> ed. Elsevier: Camberra 2006.
- Cong, C. J. et al.; **Effects of temperature on the ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles and Mn-related Raman vibration**. Nanotechnology 17 2006 1520-1526.
- Coskun, C. et al.; **Radiation hardness of ZnO at low temperatures**. Semiconductor Science Technology 17 (2004) 752-754.
- Cullity, B. D.; Graham, C. D.; **Introduction to Magnetic Materials**. 2<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons Inc: New Jersey 2009.
- Deka, S. et al.; **Experimental comparison of the structural, magnetic, electronic, and optical properties of ferromagnetic and paramagnetic polycrystalline Zn<sub>1-x</sub>CoxO, x= 0, 0.05, 0.1...** Physical Review B 74 (2006) 033201.
- Dietlh, T. et al.; **Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blend Magnetic Semiconductors**. Science 297 (2000) 1019-1022.
- Duan, L. B. et al.; **Structural and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>CoxO (0.0 < x < 0.30) nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 1573–1581.
- Duan, L. B. et al.; **Ferromagnetism of lightly Co-doped ZnO nanoparticles**. Solid State Communications 145 (2008) 525–528.
- Escudero, R. et al.; **Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles**. Solid State Communication 151 (2011) 97-101.
- Faria, R. N.; Lima, L. F. C. P.; **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. 1<sup>a</sup> ed. Livraria da

Física: são Paulo (2005).

Franco Jr., A. et al.; **Enhanced Magnetization of nanoparticles of  $Mg_xFe_{3-x}O_4$  ( $0.5 < x < 1.5$ ) synthesized by combustion reaction**. Applied Physics A: Materials Science and Processing 94 (2009) 131-137.

Franco Jr., A.; Alves, T. E. P.; **Room temperature ferromagnetism in combustion reaction prepared iron-doped zinc oxide nanoparticles**. Materials Science in Semiconductor Processing 17 (2013) 1804-1807.

Franco Jr, A. et al.; **Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 355 2014 325-330.

Fumo, D. A. et al.; **Combustion synthesis of calcium aluminates**. Materials Research Bulletin 31 (1996) 1243-1255.

Fumo, D. A. et al.; **Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites**. Materials Research Bulletin 32 (1997) 1459-1470'.

Fumo<sup>2</sup>, 1997: Fumo, D. A., Cimentos em Beteos Refratários LCC e ULCC: Síntese, Mecanismos de Hidratação e Interação com os Microenchedores, 1997

Furdyna, J. K.; **Diluted Magnetic semiconductors**. Journal of Applied Physics 64 (1998) R29.

Gaj, J. A. et al.; **Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of  $Mn^{2+}$  ions in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$** . Solid State Communication 29 (1979) 435-438.

GAO, D. et al.; **Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles**. Journal of Applied Physics 105 2009 113928.

Ghosh, C. K. et al.; **Effect of Co doping on the static dielectric constant of ZnO nanoparticles**. Journal of Applied Physics 101 (2007) 124811-1-6.

Giri, P. K. et al.; **High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles**. Journal of Applied Physics 108 (2010) 084322.

Group, A. S.; **Database of Ionic Radii**. Materials Department of Imperial College 2014. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, .

Guimarães, A. P.; **A pedra com alma: a fascinante história do magnetismo**. 1ª ed. Civilização Brasileira: Rio de Janeiro 2011.

Guimarães, A. P.; **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. 1ª ed. John Wiley & Sons: 1998.

Henry, W. E.; **Spin Paramagnetism of  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ , and  $Gd^{+3}$  at Liquid Helium Temperatures and in Strong Magnetic Fields**. Physical Review 88 (1952) 559.

Jain, S. R. et al.; **A new approach to thermochemical calculations condensed fuel-oxidizer**

**mixtures.** Combustion Flame 40 1981 71-79.

Kittel, C.; **Introdução à Física do Estado Sólido.** 8ª ed. LTC Editora: Rio de Janeiro 2006.

Koidl, P; **Optical absorption of Co<sup>2+</sup> in ZnO.** Physical Review B 15 (1977) 2493-2499.

Kousik, S. et al.; **Structural and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films.** Novel materials and electronics and Physical Review B 73 (2006) .

Kshirsagar, S. D.; **Formation of room-temperature ferromagnetic Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O nanocrystals.** Solid State Communications 143 (2007) 457-460.

Kubelka, P.; Munk, F.; **The Kubelka-Munk Theory of Reflectance.** Zeit Tech. Physik 12 (1931) 593.

Kulriya, P.K. et al.; **Room Temperature Ferromagnetism in sol-gel prepared Co-doped ZnO.** Materials Science in Semiconductor Processing 15 (2012) 314-318.

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 208 (2005) 495-501.

Li, Y-J et al.; **Electrodeposited Hexagonal Ringlike Superstructures Composed of Hexagonal Co-Doped ZnO Nanorods with Optical Tuning and High-Temperature Ferromagnetic Properties.** Crystal Growth and Design 8 (2008) 2598-2602.

Li, S. et al.; **Reproducible manipulation of spin ordering in ZnCoO nanocrystals by hydrogenmediation.** Applied Physics Letters 94 (2009) 212507.

Liao, Y.; **X-ray study of the structure and magnetic property of the co-doped ZnO nanoparticles prepared by thermal hydrolysis.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) e818-e820.

Lide, D. R.; **Handbook of Chemistry and Physics.** 73ª ed. : New York 1992.

Lin, C. Y. et al.; **Magnetophotoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods.** : Applied Physics Letters 94 (2009) 151909.

Lojek, B.; **History of Semiconductor Engineering.** 1ª ed. Springer: Colorado 2007.

Luo, J. et al.; **Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles.** Journal of Applied Physics 97 (2005) 086106.

Maenseri, S. et al.; **Structure and magnetic properties of Zn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O nanorods synthesized by a simple sol-gel method using metalacetylacetonate and poly(vinyl alcohol).** Applied Physics A 94 (2009) 601-606.

Manoharan, S. S. et al.; **Combustion synthesis of metal chromite powders.** Journal of the American Ceramic Society 75 (1992) 1012-1015.

- Measeri, S. et al.; **Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301 (2006) 422-432.
- Measeri, S. et al.; **A simple synthesis and magnetic behavior of nanocrystalline Zn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O powders by using Zn and Co acetates and polyvinyl pyrrolidone as precursors**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 305 (2006) 381-387.
- Merzhanov, A. G.; **SHS Research and development handbook**. 1<sup>a</sup> ed. Russian Academy of Sciences: Chernogolovka (1999).
- Mitzner, K. D. et al.; **Development of a micro-machined hazardous gas sensor array**. Sensors and Actuators B: Chemical 93 (2003) 92-93.
- Morkoc, H. et al.; **Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review**. Journal of Material Science: Materials and Electro 16 (2005) 555-597.
- Morkoc, H.; Ozgur, U.; **Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology**. 1<sup>a</sup> ed. Wiley VCH: Richmond 2009.
- Ohno, H.; **Making Nonmagnetic Semiconductores Ferromagnetic**. Science 281 (1998) 951-956.
- Opel, M.; **Spintronic oxides grown by lager-MBE**. Journal of Physics D: Applied Physics 45 (2011) 033001.
- Ozgur, U. et al. ; **A comprehensive review of ZnO materials and devices**. Journal of Applied Physics 98 (2005) 041301.
- Park, J. H. et al.; **Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films**. Applied Physics Letter 84 (2004) 1338.
- Patil, K. C.; Kingsley, J. J.; **A novel combustion process for the synthesis of fine particle alumina and related oxide materials**. Materials Letters 6 (1988) 427-432.
- Ravindranathan, P. et al.; **Synthesis of lithium aluminat, mulite and coloured zirconia by combustion process**. Journal of Materials Science Letters 12 (1993) 369-371.
- Rezende, S. M.; **Nanomagnetismo**. Comciencia Nanociência e nanotecnologia (2002). <http://comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano14.html>, acessado em 25/06/2013 às 15h00.
- Rezende, S. M.; **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2<sup>a</sup> ed. Editora Livraria de Física: São Paulo 2004.
- Rietveld, H.; **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography 2 1969 65-71.
- Risbud, A. S. et al.; **Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide**. Physical Review B 68 (2003) 205202.
- Rubi, D. et al.; **Reversible ferromagnetic switching in ZnO:(Co, Mn) powders**. Physical Review

B 75 (2007) 155322.

Santos, C. O. P.; **Aplicações do método de Rietveld e Potencialidade do método Scarlett-Madsen**. 1ª ed. Instituto de Química - UNESP: São Paulo 2009.

Sato, K.; Katayama-yoshida, H.; **First principles materials design for semiconductors spintronics**. Semiconductor Science Technology 17 (2002) 367.

Segadães, A. M. et al.; **Combustion synthesis of aluminium titanate**. Journal of European Ceramic Society 18 (1998) 771-781.

Shi, T. et al.; **Structures and magnetic properties of wurtzite Zn<sub>1-x</sub>CoxO dilute magnetic semiconductor nanocomposites**. Applied Physics Letters 90 (2007) 102108.

Shu, B. J. et al.; **Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors**. Journal of Applied Physics 93 (2003) 7879-7881.

Song, C. et al.; **Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped ZnO**. Physical Review B 73 (2006) 024405-1-6.

Souza, V. C. et al.; **Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics**. International Journal of Inorganic Materials 1 (1999) 235-241.

Souza, V. C. et al.; **Combustion process in the synthesis of ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Ceramics International 26 (2000) 561-564.

Srivastava, A. K.; **Influence of Fe doping on nanostructures and photoluminescence of sol-gel derived ZnO**. material Chemistry and Physics 114 (2009) 194-198.

Strehlow, W. H.; Cook, E. L.; **Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators**. Journal of Physics and Chemistry 2 (1973) 163-171.

Stuart, B. H.; . John Wiley e Sons 1 2004 .

Tabata, H. et al.; **Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method**. Physica B 302 (2001) 140-142.

Ueda, K. et al.; **Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films**. Applied Physics Letters 79 (2001) 988-990.

Wang, Z. L.; Song, J.; **Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays** . Science 312 (2006) 242-246.

Wang, J. B. et al.; **Facile**. Materials Letters 64 (2010) 2373-2375.

Wang<sup>2</sup>, J. B. et al.; **Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles**. Applied Physics Letters 88 (2006) 252502.

Wang<sup>3</sup>, X. F. et. al. ; **Imperfect oriented attachment: Direct activation of high-temperature ferromagnetism in diluted magnetic semiconductor nanocrystals**. Applied Physics

Letters 88 (2006) 223108.

Wang<sup>4</sup>, X. et al.; **Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods with hidden secondary phases**. Nanotechnology 19 (2008) 455702.

Weintraub, B. et al.; **Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer-by-layer polymer thin films for enhanced field emission**. Nanotechnology 19 (2008) 435302.

White, M. A. et al.; **Colloidal Nanocrystals of Wurtzite Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (0 < x < 1): Model of Spinodal Decomposition in an Oxide Diluted Magnetic Semiconductor**. Chemistry of Materials 20 (2008) 7107-7116.

Williamson, G. K.; Hall, W. H.; **X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram**. Acta Metallurgica 1953 22-31.

Wolf, S. A. et al.; **Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future**. Science 294 (2001) 1488-1495.

Wu, C. C. H.; Young, 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.

Yang, J. H. et al.; **Magnetic properties of Co-doped ZnO prepared by sol-gel method**. Materials Science and Engineering B 162 (2009) 143-146.

Yao, T. et al.; **Magnetic Property and Spatial Occupation of Co Dopants in Zn<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>O Nanowires**. The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 14114-14118.

Yoon, S. W. et al.; **Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors**. Journal of Applied Physics 93 (2003) 7879-7881.

Yuhas, B. D. et al.; **Probing the Local Coordination Environment for Transition Metal Dopants in Zinc Oxide Nanowires**. Nano Letters 7 (2007) 905-909.

Zak, A. K. et al.; **X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot**. Solid State Sciences 13 2011 251-256.

Zener, C.; **Interaction between the d shells in the transition metals**. Physical Review 81 (1951) 440.

Zheng, Y. et al.; **Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property**. Inorganic Chemistry 46 (2007) 6675-6680.

Zhou, X. et al.; **Effect of thermal treatment on room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO powders**. Physica B 403 (2008) 3336-3339.

## AI.1 – Paramagnetismos quântico e clássico

### AI.1.1 - Paramagnetismo Quântico

Para o tratamento quântico do paramagnetismo a energia de Zeeman devido a interação do momento de dipolo magnético total  $\mu_j$  com um campo magnético  $H$  aplicado na direção de  $z$  é

$$E_{m_j} = -\mu_j^z H = -g m_j \mu_B H. \quad (\text{AI.1})$$

De acordo com a estatística de Boltzman<sup>16</sup> a probabilidade  $P_{m_j}$  de encontrar um átomo com energia  $E_{m_j}$  é dada a seguir onde  $m_j = -j, -j+1 \dots +j$ .

$$P_{m_j} = \frac{e^{-E_{m_j}/k_B T}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{-E_{m_j}/k_B T}} = \frac{e^{g m_j \mu_B H / k_B T}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{g m_j \mu_B H / k_B T}}. \quad (\text{AI.2})$$

Usando esta probabilidade a média do momento de dipolo magnético  $\mu_j^z$  do átomo ou íon segundo essa mesma estatística é dada por

$$\langle \mu_j^z \rangle = \frac{\sum_{m_j=-j}^j \mu_j^z e^{-E_{m_j}/k_B T}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{-E_{m_j}/k_B T}} = g \mu_B \frac{\sum_{m_j=-j}^j m_j e^{g \mu_B m_j H / k_B T}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{g \mu_B m_j H / k_B T}}. \quad (\text{AI.3})$$

Fazendo  $x = g \mu_B j H / k_B T$  a equação acima pode ser simplificada da seguinte forma

$$\langle \mu_j^z \rangle = g \mu_B \frac{\sum_{m_j=-j}^j m_j e^{m_j x / j}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{m_j x / j}}. \quad (\text{AI.4})$$

---

16 Descreve a distribuição estatística de partículas materiais em vários estados de energia em equilíbrio térmico, quando a temperatura é alta o suficiente e a densidade é baixa suficiente para tornar os efeitos quânticos negligenciáveis. Ensemble canônico.

Usando a substituição de variáveis  $\sum_{-j}^j e^{m_j x/j} = \zeta$  a Equação AI.4 é levada em

$$\langle \mu_j^z \rangle = g\mu_B j \frac{d\zeta/dx}{\zeta}. \quad (\text{AI.5})$$

A somatória do termo  $\zeta$  representa uma série geométrica. A soma de uma progressão geométrica é dada por:

$$S_n = a_0 + a_0 r + a_0 r^2 + \dots = \frac{a_0(r^n - 1)}{r - 1} \quad (\text{AI.6})$$

Então a somatória de  $\zeta$  pode ser simplificada da seguinte forma usando  $r = e^{x/j}$ .

$$\begin{aligned} \sum_{m_j=-j}^j e^{m_j x/j} &= \sum_{m_j=-j}^j r^{m_j} = r^{-j}(1 + r + r^2 + \dots + r^{2j}) = r^{-j} \frac{r^{(2j+1)} - 1}{r - 1} \\ \zeta &= r^{-j} \frac{r^{(2j+1)} - 1}{r - 1} = \frac{r^{j+1} - r^{-j}}{r - 1} = \frac{r^{(j+1/2)} r^{1/2} - r^{(-j-1/2)} r^{1/2}}{r^{1/2} r^{1/2} - r^{-1/2} r^{1/2}} = \frac{r^{(j+1/2)} - r^{-(j+1/2)}}{r^{1/2} - r^{-1/2}}. \end{aligned}$$

Fazendo

$$r^{j+1/2} = \left( e^{x/j} \right)^{j+1/2} = e^{x+x/2j},$$

então

$$\zeta = \frac{e^{(1+1/2j)x} - e^{-1+1/2jx}}{e^{x/2j} - e^{-x/2j}} = \frac{\sinh[(1+1/2j)x]}{\sinh(x/2j)}$$

de forma que

$$\frac{d\zeta}{dx} = \frac{\sinh(x/2j)(1+1/2j)\cosh[(1+1/2j)x]}{\sinh^2(x/2j)} - \frac{\sinh[(1+1/2j)x](1/2j)\cosh(x/2j)}{\sinh^2(x/2j)}.$$

Substituindo as últimas duas equações na Equação (AI.4) tem-se que

$$\begin{aligned} \langle \mu_j^z \rangle &= g\mu_B j \left\{ \frac{(1+1/2j)\cosh[(1+1/2j)x]}{\sinh[(1+1/2j)x]} - \frac{(1/2j)\cosh(x/2j)}{\sinh(x/2j)} \right\} \\ \langle \mu_j^z \rangle &= g\mu_B j \left\{ \left( 1 + \frac{1}{2j} \right) \coth \left[ \left( 1 + \frac{1}{2j} \right) x \right] - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{x}{2j} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{AI.7})$$

Usando

$$B_j = \frac{2j+1}{2j} \coth \left( \frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{x}{2j} \right), \quad (\text{AI.8})$$

onde  $B_j(x)$  é conhecida como função de Brillouin, a média  $\langle \mu_j^z \rangle$  pode ser escrita de forma mais simplificada por

$$\langle \mu_j^z \rangle = g\mu_B j B_j(x).$$

A magnetização  $M$  para um conjunto de  $n$  átomos magnéticos por unidade de volume é

$$M = n \langle \mu_j^z \rangle, \quad (\text{AI.9})$$

ou

$$M = ng\mu_B j B_j(x) \quad (\text{AI.10})$$

Para encontrar a susceptibilidade magnética  $\chi$  considera-se  $T$  grande (por exemplo  $T > 300$  K) ou  $H$  pequeno (comportamento inicial da subida das curvas) de forma que  $x \ll 1$  e com isso as  $\coth$  presentes na  $B_j(x)$  podem ser aproximadas pelos dois primeiros termos de suas expansões em série de Taylor da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \coth(x) &= \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots, \\ B_j(x) &\approx \frac{2j+1}{2j} \left[ \frac{1}{(2j+1/2j)x} + \frac{(2j+1/2j)x}{3} \right] - \frac{1}{2j} \left[ \frac{2j}{x} + \frac{x}{6j} \right] = \frac{j+1}{3j} x. \end{aligned}$$

A magnetização  $M$  é obtida substituindo a expressão acima na Equação (AI.9) de forma que:

$$M \approx ng\mu_B j \frac{(j+1)}{3j} x = ng^2 \mu_B^2 H \frac{j(j+1)}{3k_B T}.$$

A susceptibilidade magnética  $\chi = M/H$  é então obtida dividindo a equação acima por  $H$ . A Equação (AI.11) é conhecida como “Lei de Curie” onde  $C$  é a constante de Curie e  $\mu_{eff}$  é chamado de momento magnético efetivo do átomo magnético.

$$\chi = ng^2 \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T} = \frac{n\mu_{eff}}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (\text{AI.11})$$

### AI.1.2 - Paramagnetismo clássico

A energia potencial ou energia de Zeeman neste caso não é mais quantizada e é dada pela equação a seguir onde  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético total do átomo ( $\mu$ ) e  $H$  podendo assumir qualquer valor.

$$E_\theta = -\mu H \cos\theta \quad (\text{AI.12})$$

A probabilidade  $\rho(\theta)d\theta$  do momento magnético estar em um ângulo entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é dada pela razão entre a área de um anel infinitesimal de raio  $\text{sen}\theta$  e espessura  $d\theta$  e a área da superfície de uma esfera de raio unitário. Portanto

$$\rho(\theta)d\theta = \frac{2\pi \text{sen}\theta}{4\pi(1)^2}d\theta = \frac{\text{sen}\theta}{2}d\theta.$$

O momento magnético tende a se alinhar com o campo a fim de minimizar a energia de Zeeman portanto todos os ângulos não podem ser igualmente prováveis e desta forma é preciso acrescentar o fator de Boltzman na probabilidade. O sinal de  $\propto$  e não de  $=$  na equação vem do fato de que  $\rho(\theta)d\theta$  deve ser normalizada sobre todos os espaços de configurações em  $\theta$  possíveis.

$$\rho(\theta)d\theta \propto e^{-E_\theta/k_B T} \frac{\text{sen}\theta}{2}d\theta$$

$$\int_0^\pi \rho(\theta)d\theta = 1$$

A média à temperatura fixa ( $T$ ) do momento magnético  $\mu$  de um átomo que pode formar qualquer ângulo  $\theta$  com o campo aplicado  $\vec{H} = H\hat{r}$  é dada por

$$\langle \mu_r \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \rho(\theta)d\theta}{\int_0^\pi \rho(\theta)d\theta},$$

$$\langle \mu_r \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta (1/2) e^{\mu H \cos\theta / k_B T} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^\pi (1/2) e^{\mu H \cos\theta / k_B T} \text{sen}\theta d\theta}.$$

Fazendo a transformação de variável

$$u = \frac{\mu H}{k_B T} \cos\theta \Rightarrow \left( \theta = 0 : u = \frac{\mu H}{k_B T} = x' \right) \text{ e } \left( \theta = \pi : u = -\frac{\mu H}{k_B T} = -x' \right),$$

$$du = -\frac{\mu H}{k_B T} \text{sen}\theta d\theta,$$

então

$$\langle \mu_r \rangle = \mu \frac{\int_{-x'}^{x'} u e^u du}{-\int_{-x'}^{x'} e^u du}. \quad (\text{AI.13})$$

Integrando o numerador por partes e usando  $e^x + e^{-x} = 2\cosh(x)$  e  $e^x - e^{-x} = 2\sinh(x)$  a Equação (AI.13) é levada em

$$\langle \mu_r \rangle = \frac{\mu}{x'} \left( \frac{x' \cosh(x') - \sinh(x')}{\sinh(x')} \right) = \mu \left( \coth(x') - \frac{1}{x'} \right),$$

$$\langle \mu_r \rangle = \mu L(x').$$

onde  $L(x')$  é a função de Langevin. A magnetização  $M$  devido a  $n$  átomos magnéticos por unidade de volume é dada por

$$M = n \langle \mu_r \rangle_T = n \mu L(x),$$

$$\frac{M}{M_S} = \coth(x') - \frac{1}{x'}, \quad (\text{AI.14})$$

com  $M_S = n\mu$  sendo a magnetização de saturação.

Fazendo a expansão de  $L(x)$  e a aproximação  $x \ll 1$  citada anteriormente a magnetização  $M$  é simplificada da seguinte forma

$$L(x') = \frac{x'}{3} - \frac{x'^3}{45} + \frac{2x'^5}{945} - \dots,$$

$$M = \frac{n\mu x'}{3}.$$

substituindo  $x'$  na equação acima

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T}.$$

Dividindo  $M/H$  chega-se na Lei de Curie

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \Rightarrow \text{Lei de Curie}$$

## AI.2 – Teoria do campo molecular

O campo molecular de Weiss é dado por

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M}$$

Usando a expressão geral para magnetização  $M$  Equação (AI.9) o campo molecular de Weiss pode ser escrito como:

$$H_m = \lambda n \langle \mu_j^z \rangle.$$

A magnetização  $M$  pode ser calculada como no caso do paramagnetismo quântico Equação (1.9) para um conjunto  $n$  de átomos mas agora julgando que o campo magnético sentido por um átomo do material deve ser a soma do campo aplicado  $H$  e do campo molecular de Weiss.

$$x'' = \frac{g\mu_B j H_{total}}{k_B T} = \frac{g\mu_B j (H + n\lambda \langle \mu_j^z \rangle_T)}{k_B T}$$

$$M = n \langle \mu_j^z \rangle = g\mu_B j B_j \left( g\mu_B j \frac{H + \lambda \langle \mu_j^z \rangle}{k_B T} \right)$$

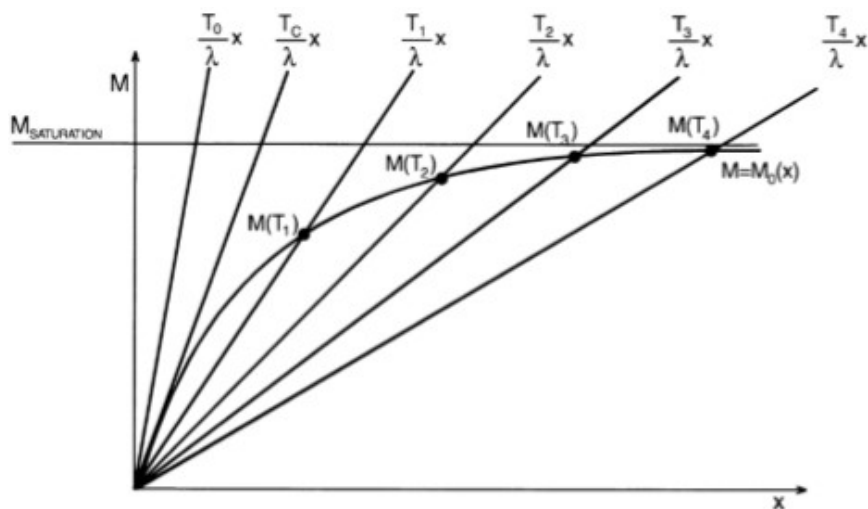
Assumindo que inicialmente  $H = 0$  então é possível encontrar as duas expressões transcendentais:

$$\langle \mu_j^z \rangle = \frac{k_B T}{ng\mu_B j \lambda} x'', \tag{*}$$

$$\langle \mu_j^z \rangle = g\mu_B j B_j(x''). \tag{**}$$

Para encontrar os valores de  $x''$  e  $\langle \mu_j^z \rangle$  é necessário utilizar o método gráfico encontrando os pontos de intersecção das possíveis retas da equação (\*) com a Função de Brillouin (\*\*) como mostrado na Figura AI.1. A temperatura na qual a reta coincide com a inclinação da parte inicial da função de Brillouin corresponde à temperatura de Curie ( $T_c$ ) pois é a temperatura na qual a magnetização se torna igual a zero.  $T_c$  pode ser encontrada igualando as duas equações acima e fazendo a expansão de  $B_j(x)$  para  $x$  muito pequeno.

$$\frac{k_B T_c}{ng\mu_B j} x'' = g\mu_B j \frac{(j+1)}{3j} x'' \Rightarrow T_c = \frac{g^2 \mu^2 n \lambda j(j+1)}{3k_B}$$



**Figura AI.1** – Solução gráfica do sistema de equações (\*) e (\*\*). As linhas retas são representações da equação (\*) para as temperaturas  $T_0 > T_c > T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ . [Guimarães. 1998]

A magnetização  $M$  com as aproximações anteriormente citadas pode ser encontrada da mesma maneira como feito no paramagnetismo quântico mas agora usando o campo  $\vec{H}_{total}$  no lugar de  $\vec{H}$ .

$$M = n\langle\mu_j^z\rangle = ng\mu_B j B_j(x'') \approx \frac{1}{3} ng\mu_B (j+1)x''$$

$$M \approx ng^2\mu_B^2(j+1) \frac{H + \lambda\langle\mu_j^z\rangle}{3k_B T}$$

Usando  $C = ng^2\mu_B^2 j(j+1)/3k_B$  da Lei de Curie a equação acima fica:

$$M = \frac{CH}{T} + \frac{C\lambda\langle n\mu_j^z \rangle_T}{T} \Rightarrow M = \frac{C}{T}(H + \lambda\langle\mu_j^z\rangle)$$

usando a expressão de  $M = n\langle\mu_j^z\rangle$  e isolando  $M$  da equação acima

$$M - \frac{C\lambda M}{T} = \frac{CH}{T}$$

$$M \left( \frac{T - C\lambda}{T} \right) = \frac{CH}{T}$$

$$M = \frac{C}{T - C\lambda} H$$

Então:

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - \theta_p} \tag{AI.15}$$

$$\theta_p = C\lambda = \frac{g^2\mu_B^2 n \lambda j(j+1)}{3} k_B$$

A Equação (1.13) é conhecida como Lei de Curie-Weiss.

### AII.1 Método Rietveld de refinamento de estruturas

O método conhecido como Refinamento Rietveld teve início com o trabalho desenvolvido por Rietveld publicado em 1969 [Rietveld, 1969] e sofreu uma série de melhorias nas décadas posteriores. É um método de refinamento de estruturas cristalinas aplicável em medidas de *DRX* ou de difração de nêutrons que usa o método do pó.

O Refinamento Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis se apresentem muito próximos dos perfis medidos. A função a seguir é conhecida como função minimização ( $S$ ) onde  $Y_{oi}$  é a intensidade medida no  $i$ -ésimo ponto do difratograma,  $Y_{ci}$  a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto e  $w_i$  a função peso ( $w_i = 1/Y_{oi}$ ) [Santos, 2009].

$$S = \sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (\text{AII.1})$$

O valor que deve ser analisado para verificação da convergência do refinamento é  $R_{wp}$  escrito em termos de  $S$ . Se esse estiver diminuindo, o refinamento está sendo bem sucedido. O final do refinamento é caracterizado pela invariância de  $R_{wp}$ , ou seja, mínimo atingido.

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |Y_{oi}|^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{AII.2})$$

O valor  $R_{esp}$  é calculado para o conjunto de dados de difração e corresponde ao melhor valor possível para  $R_{wp}$ , onde  $N$  é o número total de pontos do difratograma,  $P$  o número de parâmetros ajustados e  $C$  o número de correlações.

$$R_{esp} = 100 \left\{ \frac{N - P + C}{\sum_i Y_{oi}} \right\}^{1/2} \quad (\text{AII.3})$$

Como a intensidade de um ponto não afeta ou tem correlação com a intensidade de qualquer outro admite-se para este tratamento estatístico  $C = 0$ . O valor  $\chi_{red}^2$  ( $\chi^2$  reduzido) é usado para analisar a confiabilidade do refinamento. Um bom refinamento deve apresentar valor próximo a 1, ou seja,  $R_{wp}$  bem próximo de  $R_{exp}$ .

$$\chi_{red}^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{AII.4})$$

Ao longo do procedimento são refinados determinados parâmetros de modo a ajustar as intensidades  $Y_{ic}$  com  $Y_{oi}$  e a sequência escolhida para o refinamento é fundamental para bons resultados. No caso deste trabalho a seguinte sequência de parâmetros de refinamento foi utilizada:

- Linha de base (background)
- Fator de escala
- Parâmetros da largura a meia altura ( $\beta$  - FWHM)
- Parâmetros de rede
- Coordenadas atômicas fracionárias
- Temperatura Isotrópica
- Direção preferencial
- Novamente parâmetros da largura a meia altura ( $\beta$  - FWHM).