

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FERROMAGNETISMO DILUÍDO DE SEMICONDUTORES MISTOS

CeO₂-ZnO:M (M = Fe, Co, Ni)

TÂMARA SIBELE DOS SANTOS

São Cristóvão, fevereiro/2012

Ferromagnetismo Diluído de Semicondutores Mistos
CeO₂-ZnO:M (M = Fe, Co, Ni)

TÂMARA SIBELE DOS SANTOS

Tese apresentada como requisito para a obtenção do grau de Doutora em Física pelo Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe

Orientador: Prof^o. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

São Cristóvão, fevereiro /2012

Dedico esta tese

À Deus, minha família, amigos e orientador pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

Ninguém pode construir em teu lugar
as pontes que precisarás para atravessar o rio da vida.
(Friedrich Nietzsche)

Não há caminhos bem trilhados
Na direção para onde sigo.
Trago na minha mochila as pedras
Com que pavimento o caminho dos meus sonhos.
Assim, quanto mais ando nele,
Mais leve é o fardo que carrego
(desconhecido)

AGRADECIMENTOS

Neste momento expresso sinceros agradecimentos aos familiares e amigos - essenciais para o desenvolvimento deste trabalho - que me mostraram que as críticas são sementes que nos fortalece tornando-nos profissionais mais competentes.

Meus sinceros agradecimentos:

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo A. Macêdo pelo apoio, acompanhamento, pelos saberes transmitido, pela paciência e amizade demonstrada durante desenvolvimento do trabalho.

À minha família, em especial a minha avó Maria Puresa, minha tia Vera, minha irmã Jacqueline, a minha madrinha Elisângela, aos meus primos/sobrinhos Karen, Kaio e Kaic e ao meu querido e amado afilhado Kaian. Amo vocês!

Aos professores Dr. Marcos Couto, Dr Mário Reis, Dr. Rogério Machado e Dr. Stéphane Chaussedent que compuseram minha banca pelas sugestões valiosas.

Ao prof. Dr. Nelson Salazar por sempre me ajudar tirando minhas dúvidas e dando sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr Walter Folly sempre disposto a me ajudar e pela parceria na confecção de um artigo, fruto deste trabalho.

Ao prof. Dr. Mário Everaldo pelas revisões do inglês de meus artigos.

Ao prof. Dr. Marcos Couto pela amizade e carinho a mim dispensados desde a graduação, sempre me fazendo sorrir... Obrigada por **tudo!**

As minhas amadas amigas e “irmãs de coração” Carla Oliveira, Diany Bispo, Declair Oliveira, Luciana Marques e Talita Santos pelos 17 longos anos de amizade.

Aos companheiros da dança de salão, em especial, a prof. Cláudia Maia e Jucyara Oliveira.

Aos meus queridos amigos do doutorado, em especial, Ana Carolina, Denise de Jesus, Elisandro Andrade, Fernanda Ferreira, Hamona Novaes, Jeânderson Dantas, Nilson Ferreira e Raquel Aline estar com vocês é diversão garantida sempre!

Aos colegas de pesquisa que ganhei durante os seminários com o prof. Marcelo, em especial, Aline Nascimento, Bruna Andrade e Daniel Augusto.

Aos técnicos e secretários do DFI-UFS pelo auxílio.

A todos que eu não citei, mas que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À Deus por tudo isso e todos vocês.

RESUMO

Neste trabalho estudamos a caracterização estrutural e magnética das amostras de $Ce_{1-2x}Zn_xM_xO_{2-\delta}$ (Fe, Co e Ni) e $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ obtidas via processo sol-gel proteico que tem como precursor orgânico a água de coco. As soluções foram preparadas pela dissolução dos nitratos de cério e zinco para as amostras dopadas com Zn e nitratos de cério, zinco e cobalto ou ferro para as amostras dopadas com Zn, Fe ou Co e, posteriormente, foram levadas a estufa a 100°C/24 h para formação do xerogel. A seguir as amostras foram calcinadas a 400, 600, 800 e 1000 °C/2h hora em ar. Após calcinação foram feitas análises de difratometria de raios X (DRX) para identificação das fases e estimar o limite de solubilidade para os sistemas estudados. Através das medidas de espectroscopia Raman identificou-se a presença de lacunas de oxigênio que segundo a literatura induzem um comportamento ferromagnético, além de confirmar os resultados obtidos via DRX. As propriedades magnéticas também foram estudadas por magnetometria SQUID. De uma forma geral, as amostras apresentaram um comportamento ferromagnético a 2 K com valores muito baixos de campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_r) e apresentaram uma magnetização (M_s) que aumenta linearmente com a concentração de íons dopantes e da temperatura de calcinação. Foi observado também um fraco ferromagnetismo (FM) a temperatura ambiente. Os nossos resultados dão indícios de que a origem do ferromagnetismo está associada à formação de lacunas de oxigênio. As amostras da matriz mista dopada com ferro apresentaram uma interessante mudança de comportamento. Quando a concentração nominal dos íons dopantes foi $x \leq 0,04$ as amostras apresentaram-se ferromagnéticas quando a concentração foi $x \geq 0,05$ elas se mostraram antiferromagnéticas (AFM) com temperatura de Néel (T_n) aproximadamente igual a 12, 27 e 13 K para concentrações nominais de Fe $x = 0,05, 0,075$ e 0,1, respectivamente.

ABSTRACT

In this paper we study the structural and magnetic characterization of samples CeO₂, CeO₂-Zn and ZnO: M (Fe, Co, Ni) obtained via the proteic sol-gel process, where the organic precursor is coconut water. The solutions were prepared by dissolving cerium nitrate and nitrate zinc for samples doped with Zn and cerium nitrate, zinc and cobalt or iron in the samples doped with Fe or Co and were later brought to the muffle where they remained for 24 h at 100 °C to form the xerogel. Then the samples were calcined at 400, 600, 800 and 1000 °C for one hour in air. After calcinations the powders were analyzed in the X-ray diffraction to identify the phases formed and to infer a limit of solubility for the systems studied. By measuring the Raman spectroscopy identified the presence of oxygen vacancies according to the literature to induce a ferromagnetic behavior, in addition to confirming the results obtained using XRD. The magnetic properties were also studied by SQUID magnetometer. In general, the samples studied here showed a ferromagnetic behavior at 2 K with very low values of H_c and M_r and had a saturation magnetization (M_s) increases with increasing concentration of dopant ions and calcinations temperature. It was observed a weak ferromagnetism at room temperature too. Our results indicate that the origin of ferromagnetism is associated with formation of oxygen vacancies. Samples of mixed matrix doped iron showed an interesting change in behavior. When the concentration of dopant ions was $x \leq 0.04$ the samples were ferromagnetic when the concentration was $x \geq 0.05$ it showed antiferromagnetic with Néel temperature approximately equal to 12, 27 and 13 K for Fe with $x = 0.05, 0.075$ and 0.1, respectively.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 MAGNETISMO	25
2.1.1 UNIDADES E GRANDEZAS MAGNÉTICAS.....	26
2.1.2 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	28
2.1.4 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS E HISTERESE	33
2.1.5 MAGNETIZAÇÃO ZFC (ZERO FIELD COOLED) E FC (FIELD COOLED)	35
2.1.6 SEMICONDUTORES	36
2.1.7 APLICAÇÕES DO CeO ₂	38
2.1.8 APLICAÇÕES DO ZnO	41
3. ESTADO DA ARTE.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	50
4.1.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	50
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	54
4.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	54
4.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	56
4.2.3 MAGNETOMETRIA	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 MATRIZ CeO ₂ : Ce _{1-x} Zn _x O _{2-δ} E Ce _{1-2x} Zn _x M _x O _{2-δ} (M = Fe, Co e Ni).....	63
5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{1-x} Zn _x O _{2-δ}	63
5.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{1-2x} Co _x Zn _x O _{2-δ}	64
5.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{1-2x} Fe _x Zn _x O _{2-δ}	66
5.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{1-2x} Ni _x Zn _x O _{2-δ}	66
5.2 MATRIZ MISTA CeO ₂ -ZnO: Ce _{1-2x} Zn _x M _x O _{2-δ} (M = Fe, Co e Ni).....	68
5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{0,5(1-x)} Zn _{0,5(1-x)} Fe _x O _{2-δ} ...	68
5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{0,5(1-x)} Zn _{0,5(1-x)} Co _x O _{2-δ} ...	69
5.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce _{0,5(1-x)} Zn _{0,5(1-x)} Ni _x O _{2-δ} ...	70

5.3.1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$	71
5.3.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$	73
5.3.1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$	75
5.3.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Ni_xZn_xO_{2-\delta}$	78
5.3.2 MATRIZ MISTA CeO_2 -ZnO: $Ce_{0,5(1-x)}Fe_xZn_{0,5(1-x)}O_{2-\delta}$	79
5.3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN DA MATRIZ MISTA $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$	79
5.3.2.2 ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$	80
5.3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Co_xO_{2-\delta}$	81
5.3.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Ni_xO_{2-\delta}$	82
5.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	83
5.4.1.1 MEDIDAS MAGNÉTICAS DA MATRIZ CeO_2	83
5.4.1.2 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$	84
5.4.1.3 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$	89
5.4.1.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$	94
5.4.1.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$	101
5.4.2 MATRIZ MISTA: $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$	103
5.4.2.1 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$	103
5.4.2.2 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$	104
6. CONCLUSÕES	113
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE SIGLAS

AFM – Antiferromagnetismo

DM – Diamagnetismo

DMS - semicondutores magnéticos diluídos

DRX – Difração de Raios X

EM - Espectroscopia Mossbauer

EPR - Espectroscopia paramagnética eletrônica

FM – Ferromagnetismo

FC - Field cooled

Hc – Campo coercivo

M – Metais de transição

Mr – Magnetização remanente

Ms – Magnetização

PM – Paramagnetismo

RSO - *Reciprocating Sample Option*

RT-FM - Ferromagnetismo à temperatura ambiente

SPM – Superparamagnetismo

SPRT- *Self-propagating room-temperature*

SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*

Tc – Temperatura de Curie

Tirr – Temperatura de irreversibilidade

T_N – Temperatura de Néel

ZFC - Zero field cooled

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Unidades e grandezas magnéticas nos Sistemas Internacional (SI) e Gaussiano (CGS) (REZENDE, 1996).....	27
Tabela 5.1: Resumo das fases encontradas nas amostras do sistema $CeO_2:M$	68
Tabela 5.2: Resumo das fases encontradas nas amostras do sistema $CeO_2-ZnO:M$	71
Tabela 5.3: Valores da M_r e H_c a 2 e 300K para as amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ para $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 600 e 800°C/1h.	101
Tabela 5.4: Parâmetros de medidas das histereses a 2 K para as amostras $Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 400, 600 e 800°C.....	101
Tabela 5.5: Comportamento e parâmetros magnéticos dos sistemas CeO_2	110
Tabela 5.6: Comportamento e parâmetros magnéticos dos sistemas CeO_2-ZnO dopados com metais de transição.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1: Demonstração do momento magnético associado com (a) momento angular orbital do elétron e (b) momento angular do <i>spin</i> do elétron.	25
Figura 2. 2: Configuração de dipolo atômico para material diamagnético sem e com campo magnético externo (CALLISTER, 2001).	28
Figura 2. 3: Configuração de dipolo atômico sem e com campo magnético externo para um material paramagnético (CALLISTER, 2001).	29
Figura 2. 4: Ilustração esquemática do alinhamento mútuo dos dipolos atômicos para um material ferromagnético na ausência de campo magnético externo (CALLISTER, 2001).....	30
Figura 2. 5: Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos na ferrita (CALLISTER, 2001).	30
Figura 2. 6: a) Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos no MnO (CALLISTER, 2001).b) Dependência da temperatura com o inverso da susceptibilidade magnética de um material ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.....	31
Figura 2. 9: Ciclo de histerese de um material ferromagnético (LOWRIE, 1997).	34
Figura 2. 10: Diferença de band gap entre condutor, semicondutor e isolante a 0 K.	37
Figura 2. 11: Representação de impurezas do tipo n (átomo de As) e p (átomo de B), respectivamente.	37
Figura 2. 12: Esquema para banda de energia para um nível de impureza doador e aceitador, respectivamente.	38
Figura 2.13: Estrutura do CeO ₂ . Fonte: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Ceria-3D-ionic.png (wikmedia, 2010)	38
Figura 2. 14: Fluxograma de algumas aplicação.....	40
Figura 2. 15: Células unitárias do ZnO (a) <i>wurtzita</i> , (b) <i>rock-salt</i> , (c) <i>Zinc-blend</i> . (CORDEIRO, 2012).....	41
Figura 4. 1: Esquema do processo da preparação das amostras. As figuras do lado esquerdo ilustram parte da etapa de obtenção das amostras e correspondem ao processo de dissolução dos sais no solvente orgânico. Ao lado direito, de cima para baixo, amostras da matriz mista dopada com Fe, Co e Ni, respectivamente.	53
Figura 4. 2: Difratômetro Rigaku 2000/PC.	54
Figura 4. 3: Espectro raios X do molibdênio como uma função de voltagem aplicada (CULLITY, 1978).	55
Figura 4. 4: Representação da difração raios X em planos cristalinos.	56

- Figura 4. 5:** Espectrofotômetro Senterra da Bruker.56
- Figura 4. 6:** Diagrama mostrando as transições básicas envolvendo os mecanismos de espalhamento.58
- Figura 4. 7:** Movimento típico de um par de átomos pertencentes a uma célula unitária. Representação dos diferentes modos vibracionais: L longitudinal, T transversal, A acústico e O óptico.59
- Figura 4. 8:** Magnetômetro SQUID da *Quantum Design*.....59
- Figura 5 1:** Difratoograma das amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ para $x = 0, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a) 400, b) 600 e c) 800°C por uma hora. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250). Radiação $K\alpha Cu$64
- Figura 5 2:** Difratoograma das amostras $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) 400, b) 600 e c) 800°C. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), * representa o padrão do Co_3O_4 (ICDD-JCPDS 01-080-1535). Radiação $K\alpha Cu$65
- Figura 5. 3:** Difratoograma das amostras $Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) 400 e b) 600°C. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), # representa o padrão do Fe_2O_3 (ICDD-JCPDS 00-005-0637). Radiação $K\alpha Cu$66
- Figura 5. 4:** Difratoograma das amostras $Ce_{1-2x}Ni_xZn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ calcinadas a 400, 600 e 800°C por uma hora. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), ■ representa o padrão do NiO (ICDD-JCPDS 01-00-87108). Radiação $K\alpha Cu$67
- Figura 5. 5:** Difratoogramas das amostras $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 1000°C por uma hora com diferentes concentrações de íons dopantes. C (ICDD-JCPDS 01-15-6250 CeO_2) e Z (ICDD-JCPDS 01-15-4486) corresponde ao padrão do ZnO . Radiação $K\alpha Co$69
- Figura 5.6:** Difratoograma da amostra $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Co_xO_{2-\delta}$ calcinada a 1000°C por uma hora com diferentes concentrações de íons dopantes. C (ICDD-JCPDS 01-15-6250 CeO_2) e Z (ICDD-JCPDS 01-15-4486) corresponde ao padrão do ZnO . Radiação $K\alpha Co$70
- Figura 5.7:** Difratoograma da amostra $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Ni_xO_{2-\delta}$ calcinada a 1000°C por uma hora com diferentes concentrações de íons dopantes. CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), Z representa o padrão do ZnO (ICDD-JCPDS 01-15-4486) e ■ representa o padrão do NiO (ICDD-JCPDS 01-00-87108).70
- Figura 5. 8:** Espectro Raman das amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ calcinadas a) 600 e c) 800°C com diferentes concentrações dos íons dopantes. b) e d) Ampliação para visualização dos picos ao redor das bandas de 250 e 600 cm^{-1} . As linhas tracejadas são um guia para os olhos. 72
- Figura 5. 9:** Espectro Raman das amostras: a) $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 800°C com diferentes concentrações dos íons dopantes. b) Ampliação para visualização dos picos ao redor das

bandas de 250, 556, e 600 cm^{-1} . As linhas tracejadas são um guia para os olhos.
.....73

Figura 5. 10: Espectro Raman amostra de $\text{Ce}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) 600 e c) 800°C por uma hora (b) Ampliação para visualização das bandas em torno de 260, 600, 774 e 790 cm^{-1} e d) em torno de 270, 527, 600, 774, cm^{-1} para calcinações de 600 e 800°C, respectivamente. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.
.....74

Figura 5. 11: Espectro Raman amostra de $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a) 400 e b) 600°C por uma hora. c) Ampliação para visualização das bandas em torno de 260 e 600 cm^{-1} calcinadas a 400°C. d) bandas em torno de 261, 365, 465, 600 e 670 cm^{-1} calcinadas a 600°C. As linhas tracejadas são um guia para os olhos..... 76

Figura 5. 12: Espectro Raman da amostra de $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a) 800 e c) 1000°C por uma hora. c) Ampliação para visualização das bandas em torno de 250, 266, 465, 600, 671 cm^{-1} . d) das bandas em torno de 260, 364, 465, 600, 652 e 670 cm^{-1} . As linhas tracejadas são um guia para os olhos.
.....77

Figura 5.13: Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com a) $x = 0,05$ e c) $x = 0,1$ calcinadas a 400, 600 e 800°C por uma hora. Ampliação b) para $x = 0,05$ e d) para $x = 0,1$. As linhas verticais são um guia para os olhos.....78

Figura 5. 141: Espectro a) Raman da matriz mista $\text{Ce}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ calcinada a 1000°C. A banda principal está em torno de 464 cm^{-1} e tem a contribuição dos modos vibracionais F_{2g} (CeO_2) e E_2 (ZnO). Na parte interna do gráfico há uma ampliação para melhor visualização das bandas de menor intensidade. Do lado direito, espectro Raman do ZnO (ROMCEVIC *et al.*, 2008).79

Figura 5. 15: a) e b) Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, calcinadas a 1000°C e com diferentes concentrações de íons dopantes de Fe. c) Ampliação dos espectros Raman das amostras para $x = 0,005, 0,01, 0,02, 0,03$ e $0,04$. c) para $x = 0,005, 0,075$ e $0,1$. As linhas verticais são um guia para os olhos.....80

Figura 5. 16: a) Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinadas a 1000°C e com diferentes concentrações de íons dopantes de Co. b) Espectro Raman do Co_3O_4 /grafeno híbrido, as bandas em torno de 193, 482, 525, 615 e 686 são típicas do Co_3O_4 (HAEGYEOM KIM *et al.*, 2011).....81

Figura 5. 17: a) Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinadas a 1000°C e com diferentes concentrações de íons dopantes de Ni. b) Ampliação dos espectros Raman, as linhas verticais são um guia para os olhos para localizar as bandas de menor intensidade.
.....82

Figura 5. 18: a) Curva de magnetização $M \times H$ a 300 K para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0$ para a amostra calcinada a 800°C. b) Curva de $M \times H$ com remoção da contribuição diamagnética. c) Magnetização versus temperatura nos protocolos ZFC e FC para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0$ para a amostra calcinada a 800°C. Na parte interna do gráfico é mostrada a dependência com a

temperatura do inverso da susceptibilidade DC com campo magnético aplicado de 1000 Oe.
.....84

Figura 5.19: Magnetização versus temperatura nos protocolos ZFC e FC para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a a) 600 e b) $800^\circ C$.
.....85

Figura 5. 20: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) $600^\circ C$ e b) $800^\circ C$ em um campo magnético aplicado de $1000Oe$. A linha pontilhada indica o comportamento PM e a linha cheia o comportamento FM.86

Figura 5. 21: Curvas de magnetização $M \times H$ a (a) 2 e (b) 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $600^\circ C$ 87

Figura 5. 22: Curvas de magnetização $M \times H$ a (a) 2 e (b) 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $800^\circ C$ 88

Figura 5. 232: Curvas de magnetização $M \times T$ a 2 e 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ para as amostras calcinadas: (a) 600 e (b) $800^\circ C$.
.....90

Figura 5. 24: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 600 e $800^\circ C$ com a) $x = 0,01$, b) $0,05$ e c) $0,1$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe 91

Figura 5.25: Curvas de magnetização $M \times H$ à (a) 2 e (b) 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $600^\circ C$. Do lado direito dos gráficos há uma ampliação da parte interna das curvas de histerese.....92

Figura 5. 26: Curvas de magnetização $M \times H$ a a) 2 e b) 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $800^\circ C$93

Figura 5. 27: Curvas de magnetização $M \times T$ a 2 e 300 K com campo aplicado de 1000 Oe para $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05, 0,1$ para as amostras calcinadas: a) 400 , b) 600 e c) $800^\circ C$95

Figura 5.28: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com a) $x = 0,01$ e b) $x = 0,05$ calcinadas a $400, 600$ e $800^\circ C$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe.....96

Figura 5. 29: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ calcinadas a $400, 600$ e $800^\circ C$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe.....97

Figura 5. 30: Curvas de magnetização $M \times H$ a) 2 K para $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ $x = 0,01$ e $0,05$ e b) 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $400^\circ C$. Na parte interna do gráfico há uma ampliação da parte interna das histereses para baixos campos.....98

Figura 5. 31: Curvas de magnetização M x H (a) 2 K e (b) 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ para as amostras calcinadas a $600^\circ C$. Na parte interna dos gráficos há uma ampliação parte interna das histereses para baixos campos.....**99**

Figura 5. 32: Curvas de magnetização M x H (a) 2 K e (b) 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $800^\circ C$.na parte interna dos gráficos há uma ampliação da parte interna das histereses para baixos campos.....**100**

Figura 5.33: a) Curvas de magnetização M x T para a amostra $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e calcinada a $800^\circ C$. b) a dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. Curvas de magnetização M x H c) 2 e d) 300 K para a amostra $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e calcinada a $800^\circ C$.
.....**102**

Figura 5.34: a) Curvas de magnetização M x T a 2 e 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ para as amostra calcinada a $1000^\circ C$ com campo aplicado de 1000 Oe. b) Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra com campo magnético aplicado 1000 Oe.....**103**

Figura 5.35: Curvas de magnetização em função do campo (a) 2 K e (b) 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ para as amostra calcinada a $1000^\circ C$.
.....**104**

Figura 5. 36: Curvas de magnetização em função do tempo para $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ com a) $x = 0,005$ b) $x = 0,02$, d) $x = 0,03$ e e) $x = 0,04$ com campo aplicado de 1000 Oe. Na parte interna dos gráficos é mostrada a dependência com a temperatura da do inverso da susceptibilidade DC nas amostras.....**106**

Figura 5. 37: Curvas de magnetização em função do tempo para $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ com a) $x = 0,05$, b) $x = 0,075$ e b) $x = 0,1$ com campo aplicado igual a 100 Oe. Na parte interna do gráfico é mostrada a dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC nas amostras.....**107**

Figura 5.38: Magnetização em função do campo a (a) 2 e (b) 300 K para a amostra $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,005$ e $0,02, 0,03, 0,05, 0,075$ e $0,1$**109**

“Um caminho de mil quilômetros
começa com o primeiro passo”

(Lao Tsé)

1. INTRODUÇÃO

Semicondutores que apresentam ferromagnetismo à temperatura ambiente têm despertado o interesse da comunidade científica porque são a chave para a produção de dispositivos spintrônicos. A Spintrônica é um novo ramo da tecnologia que consiste na manipulação dos graus de liberdade de carga e de *spin* dos portadores em materiais metálicos e em semicondutores dopados com elementos magnéticos (IVANOV, *et al*, 2004). Devido à habilidade em controlar a densidade de portadores através do processo de dopagem e alterar as propriedades através de voltagens de controle, a spintrônica baseada em estruturas semicondutoras se mostra mais próxima a eletrônica moderna se comparada com a spintrônica baseada em metais (SAIKIN, *et al*, 2005).

É esperado que o controle de *spin* em semicondutores venha a conduzir avanços tecnológicos significativos como produção de dispositivos que apresentem processamentos mais rápidos de informações digitais, menor consumo de energia, armazenamento num mesmo chip, na computação quântica, na gravação e leitura magnéticas entre outras (ZUTIC, 2002) e para atingir tais objetivos é necessário uma injeção de *spin* eficiente, lenta relaxação de *spin*, e detecção de *spin* confiável e os DMS do inglês *Diluid Magnetic Semiconductor* (semicondutores magnéticos diluídos) que são uma classe de materiais promissora para atingir tais objetivos (SONG, *et al*, 2007, THURBER, *et al*, 2007).

As primeiras tentativas de produção dos DMS foram com semicondutores II-IV, no entanto, existe a dificuldade de controlar a condução no processo de dopagem nestes materiais o que constitui o maior obstáculo ao seu uso como materiais spintrônicos. Outra classe de materiais interessantes são os semicondutores do tipo III-V tendo como precursor o GaAs. Grande parte do sucesso do DMS de (Ga, Mn)As provém da substituição do Ga trivalente por Mn, onde Mn passa a ser ao mesmo tempo fonte de momento magnético e nível aceitador, mas quando o Mn ocupa uma posição intersticial ele passa a ser duplo doador e não contribui para o ferromagnetismo mediado por portadores, o que é um problema (ASHUTOSH *et al.*, 2006, THURBER, *et al*, 2007, MAUGER, *et al*, 1988).

Semicondutores que nunca foram usados na eletrônica começaram a despertar a atenção dos pesquisadores devido à facilidade de dopagem com metais de transição e por possuírem uma alta temperatura de Curie (acima da temperatura ambiente). Dentre muitos, pode-se citar o CeO₂ (FERNANDES, *et al*, 2007, WEN, *et al*, 2007, VODUNGBO, *et al*, 2007) e o ZnO (BORGES, *et al*, 2007, PEMMARAJU, *et al*, 2007, FOUCHÉ, *et al*, 2007). O

mecanismo de dopagem no CeO_2 e no ZnO é realizado pela substituição dos átomos de Ce e Zn por metais de transição. Devido à diferença de raios iônicos dos dopantes em relação à matriz, eles provocam lacunas de oxigênio o que favorece uma orientação nos metais de transição, fornecendo a amostra um momento magnético diferente de zero.

Existem várias técnicas de dopagem de um semiconductor com cátions metálicos. Dentre elas podem ser citadas o método de reação do estado sólido, a síntese por microondas, a mecanosíntese (*mechanical alloying*), a técnica sol-gel e sol-gel proteico. Esta última foi usada no desenvolvimento deste trabalho.

A proposta desta tese é obter através do processo sol-gel proteico (FORTES, *et al*, 2006, BRITO, 2006) nanopós de semicondutores mistos $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Fe, Co e Ni) e $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e fazer um estudo das possibilidades de dopagem dos metais de transição quanto ao limite de solubilidade e a possibilidade de formação do $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ (M = Fe, Co, Ni) contribuindo desta forma com o estudo de preparação de dispositivos spintrônicos que tenham um bom desempenho à temperatura ambiente. Na literatura, até o presente momento, não há um estudo do sistema que propomos neste trabalho. O estudo foi separado em duas etapas, na primeira estudamos o comportamento do CeO_2 dopado com metais de transição, onde observamos as propriedades cristalográficas e magnéticas do sistema. A segunda estudamos a matriz mista ZnO e CeO_2 e a inserção dos metais de transição (Fe, Ni e Co) com concentrações previamente calculadas e as propriedades cristalográficas e magnéticas do novo sistema.

“O pensamento predominante ou a atitude mental é o imã, e a lei é a de que o semelhante atrai semelhante; conseqüentemente atitude mental atrairá as condições que correspondam a sua natureza.”

(Charles Haanel)

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica acerca do magnetismo com apresentação dos conceitos básicos para entendermos tal fenômeno. Também será visto uma breve revisão acerca dos semicondutores e algumas aplicações do CeO_2 e ZnO , semicondutores estudados para o desenvolvimento desta tese.

2.1 MAGNETISMO

O primeiro material magnético conhecido pelo homem foi a magnetita (Fe_3O_4). William Gilbert (1540-1603) realizou o primeiro estudo verdadeiramente científico do magnetismo e publicou um livro chamado *De Magneto* em 1600. Ele fez experimentos com magnetos de ferro, formando uma imagem clara do campo magnético da Terra, e dissipou muitas superstições que havia sobre o assunto. Mais tarde, com a redução de minérios de ferro e a obtenção de ferro metálico, pode-se constatar que a magnetita pode atrair e repelir o ferro (CULLITY, 1972).

Características magnéticas estão presentes em todas as substâncias, sejam elas, sólidas líquidas ou gasosas em qualquer temperatura. As propriedades magnéticas macroscópicas de materiais são uma consequência de momentos magnéticos associados com os elétrons individuais. Do ponto de vista clássico, tais momentos são originados devido a dois tipos de movimento: momento angular orbital do elétron e o momento angular do *spin* do elétron como mostrado na Figura 2.1(CALLISTER, 2001).

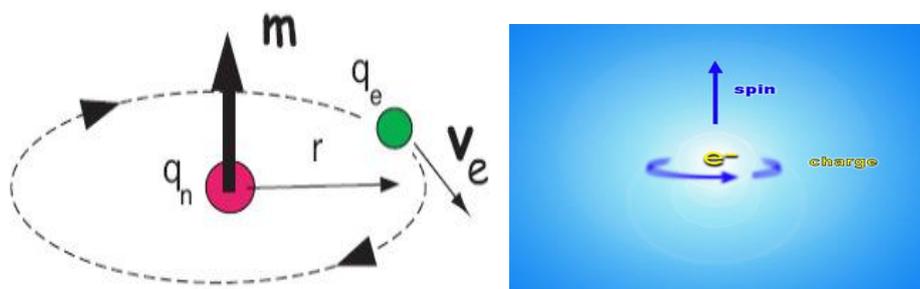


Figura 2. 1: Demonstração do momento magnético associado com (a) momento angular orbital do elétron e (b) momento angular do *spin* do elétron.

2.1.1 UNIDADES E GRANDEZAS MAGNÉTICAS

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza de interação entre eles. Utilizaremos uma combinação de tratamentos quântico e semi-clássico visando obter os resultados importantes na forma mais direta possível. Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização \vec{M} que é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (2.1)$$

onde o somatório é feito sobre todos os pontos i nos quais há dipolos de momentos $\vec{\mu}_i$, no interior de um volume V . V é escolhido suficientemente grande para que haja uma boa média macroscópica, porém pequeno em relação ao tamanho da amostra para que \vec{M} represente uma propriedade magnética local (REZENDE, 1996).

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas: o vetor indução magnética \vec{B} e o vetor intensidade de campo magnético \vec{H} . Enquanto \vec{H} está relacionado com a corrente que cria o campo, \vec{B} depende da corrente e da magnetização do meio. É o vetor \vec{B} que determina o fluxo magnético Φ através de uma superfície S .

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{a}, \quad (2.2)$$

onde $d\vec{a}$ é a diferencial da área orientada normal à superfície em cada ponto (REZENDE, 1996).

No sistema internacional de unidades (SI)

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ é a permeabilidade magnética do vácuo.

No sistema Gaussiano (CGS),

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}, \quad (2.4)$$

no vácuo $\vec{B} = \vec{H}$ e $\mu_0 = 1$.

A resposta do material a um campo aplicado \vec{H} , caracterizada pelo comportamento de M , é representada pela susceptibilidade magnética $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$ (2.5)

A resposta do material a um campo aplicado \vec{H} , caracterizada pelo comportamento de M , é representada pela susceptibilidade magnética $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$ (2.5)

A permeabilidade magnética μ é definida através da razão entre \vec{B} e \vec{H} ,

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.6)$$

A relação entre μ e χ , obtidas de (2.3) - (2.6), é nos dois sistemas de unidade:

$$\text{SI} \rightarrow \mu = \mu_0(1 + \chi); \quad (\text{CGS}) \rightarrow \mu = 1 + 4\pi\chi \quad e \quad M = \chi H \quad (2.7)$$

Os dois sistemas de unidades são bastante usados, por esta razão na tabela 2.1 são mostradas as unidades de grandezas magnéticas nos dois sistemas.

Tabela 2.1: Quantidades magnéticas. Relação entre os sistemas CGS e SI e fator de conversão. (REIS, 2012)

Quantidade	Símbolo	CGS	Conversão	SI
Indução magnética	B	G	10^{-4}	T
Campo magnético	H	Oe	$10^5/4\pi$	A/m
Momento magnético	H	erg/g (=emu)	10^{-3}	Am ²
Magnetização volumétrica	M	emu/cm ³	10^3	A/m
Magnetização em massa	M	emu/g	1	Am ² /kg
Susceptibilidade volumétrica	χ	adimensional	4π	adimensional
Susceptibilidade em massa	χ	emu/gOe	$4\pi \times 10^{-3}$	m ³ /kg
Permeabilidade magnética	μ_m	adimensional	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m
Fator de desmagnetização	N _d	adimensional	$1/4\pi$	Adimensional

2.1.2 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

De acordo com o comportamento magnético os materiais são classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. A susceptibilidade magnética é o critério que permite a classificação destes materiais. O seu valor é o quociente entre a intensidade de magnetização (M) e o campo magnético aplicado (H), como mostrado na equação: $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$. Vejamos uma breve descrição de cada um deles:

deles:

➤ DIAMAGNÉTICOS

É uma forma muito fraca de magnetismo que persiste apenas enquanto um campo externo está sendo aplicado. O momento magnético induzido tem magnitude extremamente pequena num sentido oposto ao do campo aplicado. Na ausência de campo externo, os átomos de um material diamagnético têm momento nulo como pode ser visto na Figura 2.2. A susceptibilidade magnética é negativa e não varia com a temperatura (PADILHA, 2000).

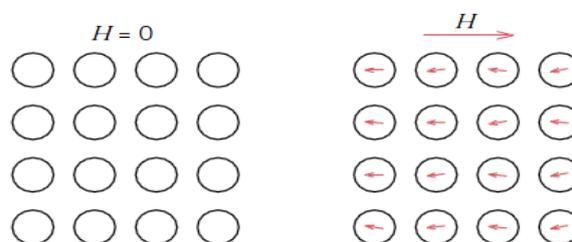


Figura 2. 2: Configuração de dipolo atômico para material diamagnético sem e com campo magnético externo (CALLISTER, 2001).

➤ PARAMAGNÉTICOS

Os átomos individuais de materiais paramagnéticos possuem momento de dipolo magnético permanentes, mas suas orientações ao acaso resultam em magnetização nula. Na Figura 2.3 é mostrada a configuração do dipolo atômico sem e com campo magnético externo para um material paramagnético.

Nestes materiais a susceptibilidade magnética é positiva e diminui com o aumento da temperatura segundo a relação: $\chi_m = \frac{C}{T}$ (lei de Curie), onde C é a constante de Curie e T a temperatura (PADILHA, 2000).



Figura 2. 3: Configuração de dipolo atômico sem e com campo magnético externo para um material paramagnético (CALLISTER, 2001).

➤ FERROMAGNETISMO

Os materiais ferromagnéticos apresentam momento magnético permanente na ausência de campo externa (ver Figura 2.4) e possuem magnetização muito grande e permanente que resulta de momentos magnéticos atômicos devidos ao *spins* de elétrons não cancelados como uma consequência da estrutura eletrônica. Há também uma contribuição do momento orbital que é pequena em relação à do momento do *spin*. Além disso, as interações de emparelhamento (*coupling*) fazem com que os momentos magnéticos totais de átomos adjacentes se alinhem entre si, mesmo na ausência de um campo externo. Esse alinhamento existe ao longo de volumes relativamente grandes dos cristais e são denominados domínios (PADILHA, 2000).

Outra característica importante dos materiais ferromagnéticos é que eles apresentam uma temperatura crítica chamada de temperatura de Curie (T_c), acima da qual perdem o ferromagnetismo e tornam-se paramagnéticos. Essa temperatura é típica de cada material. A susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura de acordo com a lei Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}, \text{ onde } C \text{ é uma constante e } \theta \cong T_c.$$

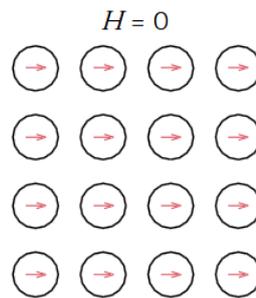


Figura 2. 4: Ilustração esquemática do alinhamento mútuo dos dipolos atômicos para um material ferromagnético na ausência de campo magnético externo (CALLISTER, 2001).

➤ FERRIMAGNETISMO

Alguns materiais cerâmicos apresentam uma forte magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. Estes materiais são chamados de ferritas, no sentido magnético, na Figura 2.5 é mostrada configuração de momentos magnéticos na ferrita. As diferenças entre o ferromagnetos e ferrimagnetos encontram-se na origem dos momentos magnéticos líquidos (PADILHA, 2000). Eles exibem o fenômeno de magnetização de saturação e histerese, o que os torna atraentes para aplicações industriais. Assim como os ferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos apresentam uma temperatura crítica chamada de temperatura de Curie (T_C).

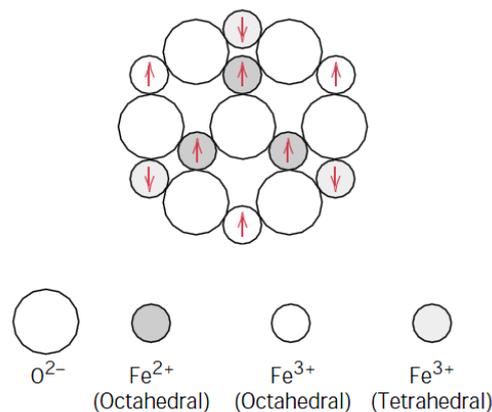


Figura 2. 5: Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos na ferrita (CALLISTER, 2001).

➤ ANTIFERROMAGNETISMO

O fenômeno de pareamento dos momentos magnéticos de átomos ou íons adjacentes, em materiais que normalmente não são ferromagnéticos, resultando em alinhamento antiparalelo (direções exatamente opostas), é chamado de antiferromagnetismo. O MnO exemplifica a configuração de momentos magnéticos de um material antiferromagnético e é mostrado na Figura 2.6a. O material como um todo não apresenta momento magnético. Esses materiais apresentam uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Néel (θ_n), têm susceptibilidade da mesma ordem de grandeza das dos materiais paramagnéticos, que diminui com o aumento da temperatura: $\chi_m \approx \frac{C}{T \pm \theta}$, Onde C é uma constante e $\theta \neq \theta_n$ (PADILHA, 2000). A dependência da temperatura pelo inverso da susceptibilidade para os materiais antiferro, ferri e ferromagnéticos citadas acima são mostradas graficamente na Figura 2.6b.

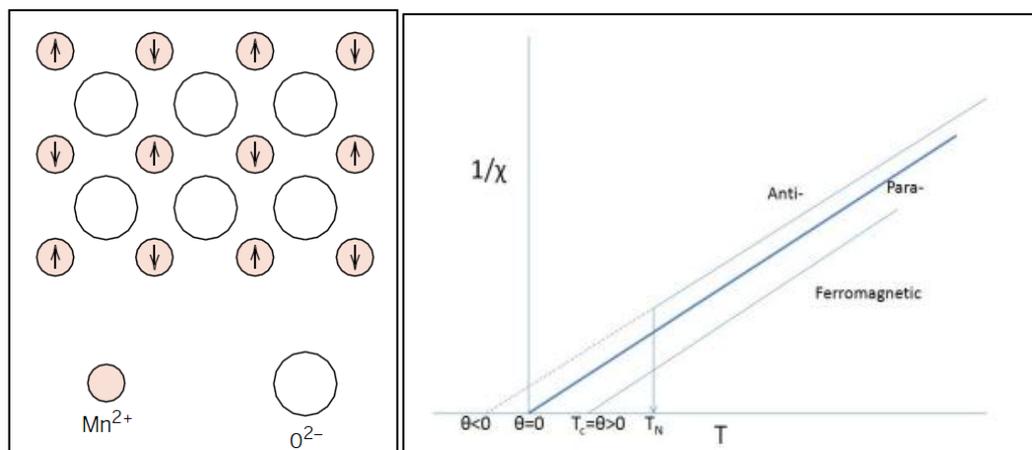


Figura 2. 6: a) Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos no MnO (CALLISTER, 2001).b) Dependência da temperatura com o inverso da susceptibilidade magnética de um material ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.

2.1.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

É sabido que o aumento da temperatura num sólido provoca o aumento da magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Como os momentos magnéticos dos átomos podem girar livremente, então, com aumento da temperatura e o conseqüente movimento térmico aumentado dos átomos, eles tendem a deixar aleatórias as direções de quaisquer momentos que podem estar alinhados.

Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação decresce gradualmente e a seguir cai abruptamente à zero no que é chamada a temperatura Curie (T_c). Nesta temperatura as forças mútuas de emparelhamento de *spin* são completamente destruídas de forma que para temperaturas superiores tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos se tornam paramagnéticos.

Um fato importante é que a T_c é característica de cada material. Os materiais antiferromagnéticos também são afetados pela temperatura, este comportamento desaparece na chamada temperatura de Néel (T_N). Em temperaturas superiores a T_N materiais antiferrimagnéticos comportam-se como paramagnéticos (CALLISTER, 2001).

➤ SUPERPARAMAGNETISMO

Consideremos um conjunto de partículas não interagentes e que cada entidade magnética (nanopartícula) possui um volume tão reduzido que pode ser comparado aos tamanhos típicos dos domínios magnéticos nos correspondentes materiais volumétricos (do inglês *bulk*). Logo, cada partícula pode ser considerada um monodomínio magnético em todos os momentos magnéticos dos átomos que constituem a partícula estão apontando para a mesma direção e eventualmente giram coerentemente mediante a aplicação de um campo magnético externo. A direção do momento magnético de cada partícula está determinada pela minimização da energia de anisotropia do sistema que, no caso de ser uniaxial, pode ser expressa da seguinte maneira (PIROTA, 2009):

$$E_a = K\alpha V \sin^2(\theta)$$

Em que, $K\alpha$ é a densidade de energia de anisotropia (constante de anisotropia), V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e o eixo de fácil magnetização, conforme arte interna da Figura 2.7.

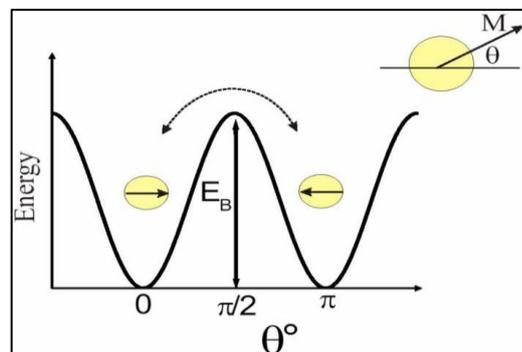


Figura 2.7: Gráfico representando os dois estados de mínima energia para uma partícula com anisotropia Uniaxial. Na parte interna é mostrada a magnetização de uma partícula esférica fazendo um ângulo θ com o eixo de fácil magnetização (horizontal). (PIROTA, 2009).

Se a temperatura do sistema aumenta, aumenta também a energia térmica $K_{\beta}T$. Para uma determinada temperatura, o valor da energia térmica pode vir a ser comparável ou mesmo maior que a barreira de energia $K\alpha V$. Quando isso acontece, a magnetização da partícula (em equilíbrio térmico) não estará mais bloqueada em uma direção e sim apresentará flutuações entre os dois estados de mínima energia de forma muito rápida (Figura 2.7). Neste caso dizemos que o sistema de nanopartículas está em um estado superparamagnético, pois poderá ser descrito por um modelo paramagnético efetivo onde os momentos magnéticos envolvidos são os de cada partícula como um todo (um “super” momento).

2.1.4 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS E HISTERESE

O conceito de domínio magnético foi introduzido em 1906 e 1907 por P. Weiss para explicar o comportamento dos materiais ferromagnéticos. Segundo ele, um material ferromagnético é dividido em regiões denominadas domínios dentro das quais a magnetização é igual ao valor de saturação. Na Figura 2.8 estão representados os domínios para um material ferro ou ferrimagnético. Tal valor é atingido quando os domínios são alinhados pela aplicação de campo magnético externo. A magnetização de diferentes domínios varia com a direção, de modo que a magnetização de um material ferromagnético pode ser pequena ou mesmo nula. A fronteira entre domínios vizinhos é uma região de transição, com espessura da ordem de 100 nm, na qual a direção de magnetização muda gradualmente. Esta fronteira pode ser considerada como sendo um defeito bidimensional e é denominada parede de Bloch, em homenagem ao físico F. Bloch (CALLISTER, 2001).

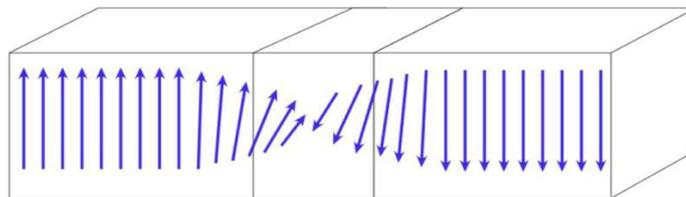


Figura 2. 8: Desenho esquemático de domínios num material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam dipolos magnéticos atômicos (PIROTA, 2009).

A curva de magnetização de um material ferromagnético é distinta dos materiais dia e paramagnéticos. Podemos dizer de uma forma geral, que o processo de magnetização de um

material ferromagnético sob influência de um campo externo se reduz ao crescimento dos domínios cujos momentos magnéticos formam o menor ângulo com a direção do campo e à rotação dos momentos magnéticos na direção do campo externo.

A Figura 2.8 mostra uma curva de magnetização em função do campo aplicado (histerese) de um material ferromagnético inicialmente sem magnetização. Somente com a aplicação de campos muito baixos a curva é reversível (parte *a* da curva, em vermelho). À medida que um campo H é aplicado (parte *b* da curva em azul) a magnetização correspondente aumenta até que um campo de saturação é atingido.

A partir deste ponto um aumento do campo não mais produzirá um aumento da magnetização, ou seja, a amostra atingiu a saturação e a magnetização correspondente é denominada magnetização de saturação (M_s). Mas o que acontece se diminuirmos o campo aplicado? Nos materiais ferromagnéticos a curva não volta mais pelo mesmo caminho (parte *c* da curva, em amarelo). Quando o campo se iguala a zero, a amostra retém um a magnetização residual chamada de magnetização remanente de saturação (M_r) devido à magnetização ter atingido a saturação anteriormente.

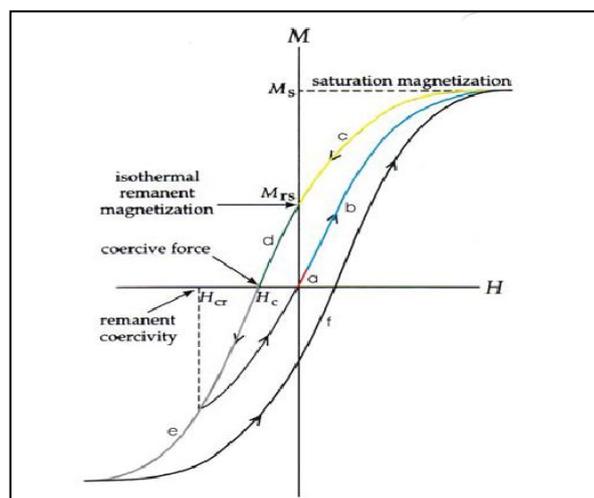


Figura 2. 7: Ciclo de histerese de um material ferromagnético (SUNG E RUDOWIC, 2010).

Mas o que acontece se um campo for aplicado no sentido oposto (parte *d* da curva, em verde)? A magnetização será nula com a aplicação do campo coercivo H_c que define a coercitividade associada ao material ferromagnético. Se neste ponto o campo aplicado for reduzido à zero, a amostra apresentará magnetização remanente. H_c depende fortemente da temperatura, pois para uma partícula reverter seu momento magnético é necessária energia térmica suficiente para superar a barreira de energia $\Delta E = KV$ (K = constante de anisotropia).

À temperaturas elevadas, as partículas possuem maior energia térmica, portanto um campo menor é necessário para reverter a magnetização.

O campo H_c ilustrado na Figura 2.9, denominado de coercitividade de remanência, corresponde ao campo em que a magnetização remanente da amostra é nula após a retirada do campo e depende do tamanho da partícula e das interações na amostra. É sempre maior ou igual ao campo coercivo. A magnetização de saturação M_s (parte *e* da curva, em cinza) pode ser atingida aumentando o campo ate o campo de saturação no sentido oposto. Este parâmetro é dependente somente da magnitude dos momentos magnéticos atômicos \mathbf{m} e do número de átomos por unidade de volume, n . Portanto, M_s depende apenas dos materiais presentes na amostra, não sendo sensível à estrutura. Com a diminuição do campo ate zero e invertendo novamente o sentido do campo, construímos a parte *f* da curva (em preto). De modo que completamos o ciclo de histerese do material ferromagnético (SUNG E RUDOWIC, 2010).

2.15 MAGNETIZAÇÃO ZFC (ZERO FIELD COOLED) E FC (FIELD COOLED)

O procedimento ZFC (Figura 2.10a) consiste em resfriar a amostra na ausência de campo magnético. Em seguida, aplica-se um campo magnético e mede-se o momento magnético aumentando a temperatura com uma taxa constante, que neste caso foi mantida igual a 2 K/min. No procedimento FC (Figura 4.10b), a amostra é resfriada na presença de um campo magnético enquanto são realizadas as medidas do momento magnético.

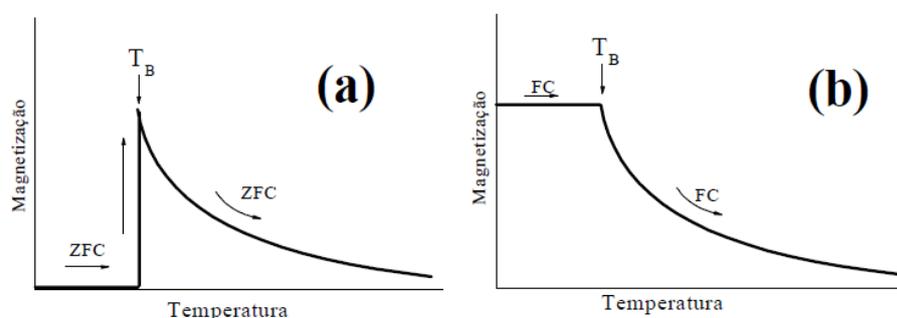


Figura 2. 10: Gráfico ilustrando as curvas (a) magnetização ZFC e (b) magnetização FC (SOLOZARNO, P.M, 2006)

Quando se examinam as curvas ZFC e FC, Nota-se que abaixo de certa temperatura (denominada temperatura de irreversibilidade) T_{irr} ($<T_c$), que é função do campo aplicado, o

material exibe um comportamento magnético não reversível. Na região $T > T_{irr}$, as curvas ZFC e FC convergem em um comportamento reversível. O fenômeno surpreendente é a existência deste regime reversível na região $T_{irr} < T < T_c$, uma vez que o aprisionamento dos vértices por defeitos no material (*pinning*) poderia fazer com que T_{irr} e T_c fossem praticamente coincidentes, tal como ocorre nos supercondutores de baixa temperatura crítica.

As medidas magnéticas de magnetização em função do campo e da temperatura $M(H,T)$ podem fornecer informações importantes acerca das características nanoestruturais das amostras estudadas. Isto pode ser afirmado devido ao efeito do tamanho nanométrico das partículas, que se comportam como monodomínios magnéticos abaixo de uma dada temperatura T_B , chamada de temperatura de bloqueio. Acima desta temperatura, o sistema apresenta comportamento superparamagnético (SPM), onde as curvas de $M(T)$ exibem características de sistemas paramagnéticos com valores de momento magnético excessivamente altos. (GOUVEIA, *et al.*, 2005)

2.1.6 SEMICONDUTORES

Quando os átomos não estão isolados, mas juntos em um material sólido, as forças de interação entre eles são significativas. Isso provoca uma alteração nos níveis de energia acima da banda de valência. Podem existir níveis de energia não permitidos, logo acima da banda de valência. Conforme a Figura 2.10, em um material condutor quase não existem níveis ou banda de energia proibidos entre a condução e a banda de valência e, portanto, a corrente flui facilmente sob a ação do campo elétrico. Um material isolante apresenta uma banda proibida de grande extensão entre a banda de valência e de condução. Por isso, dificilmente há condução da corrente. Os semicondutores possuem bandas proibidas com larguras intermediárias. Isso significa que podem apresentar alguma condução, melhor que a dos isolantes, mas pior que a dos condutores (FEELT.UFU.BR, 2011).



Figura 2. 8: Diferença de band gap entre isolante, condutor e semicondutor a 0 K (FEELT.UFU.BR, 2011).

Os semicondutores são divididos em intrínsecos, que são aqueles cujo comportamento elétrico baseia-se na estrutura eletrônica inerente ao material puro. E extrínsecos, cujas características elétricas são ditadas por átomos de impurezas (dopantes) e podem ser do tipo n ou p conforme Figura 2.11.

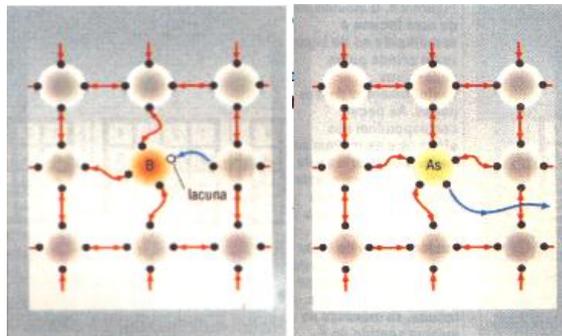


Figura 2. 9: Representação de impurezas do tipo n (átomo de As) e p (átomo de B), respectivamente.

A dopagem do tipo n é assim chamada porque os elétrons são os portadores de carga majoritários. Nela o nível de Fermi é deslocado do gap para dentro da vizinhança do estado doador; sua posição exata é uma função tanto da temperatura quanto da concentração de doador. A dopagem do tipo p tem como portadores majoritários de carga os buracos. O nível de Fermi está posicionado dentro da lacuna de banda e perto do nível do aceitador como é mostrado na Figura 2.12.

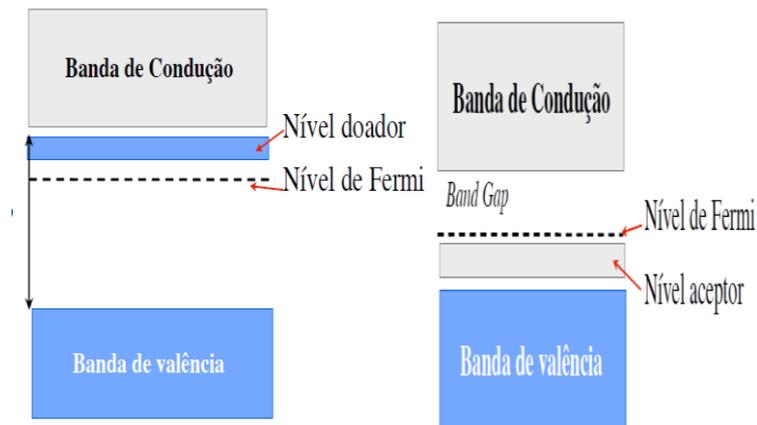


Figura 2. 10: Esquema para banda de energia para um nível de impureza doador e aceitador, respectivamente.

2.1.7 APLICAÇÕES DO CeO_2

O CeO_2 possui a estrutura da fluorita, CaF_2 , grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, com quatro cérios e oito oxigênios por célula unitária como mostrado na Figura 2.12.

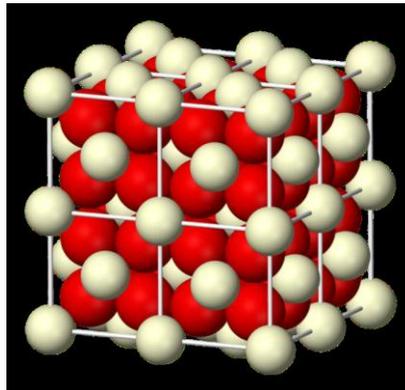


Figura 2. 11: Estrutura do CeO_2 . Fonte: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Ceria-3D-ionic.png> (WIKIMEDIA, 2010).

Ele também é conhecido por ser uma reserva de lacunas de oxigênio, ou seja, tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução. Isso se deve a uma transformação contínua e reversível entre o sesquióxido (Ce_2O_3) e o dióxido (CeO_2) de Cério. Estas lacunas desempenham um papel fundamental na mudança das propriedades do material e podem ser a origem do ferromagnetismo no material, ou contribuir para o mesmo (FERNANDES, 2010)

O CeO_2 também apresenta transparência na região do espectro visível, alta constante dielétrica, boa epitaxia em silício e é um candidato a substituir o dióxido de silício em aplicações eletrônicas como barreira isolante (SKORODUMOVA *et al.*, 2001, PATSALAS,

2003, HAN. Y, *et al* 2009). O dióxido de cério tem sido muito estudado por apresentar ampla utilização em catálise, como material para polimento, aditivo cerâmico e como eletrólito sólido, entre outras aplicações (TSUZUKI *et al.*, 2001).

Segundo Martins *et al.*,2007, O CeO_2 é um semicondutor de *gap* 3.2 eV o que possibilita a sua excitação fotônica em comprimentos de onda menos energéticos, próximos a região do espectro visível. Tecnicamente a confecção de reatores sem a necessidade de utilização de lâmpadas de luz ultravioleta e materiais transparentes a esta radiação pode facilitar a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea na degradação de compostos poluentes (CORONADO *et al.*, 2002). No fluxograma a seguir (Figura 2.13) são mostradas algumas das aplicações do CeO_2 .

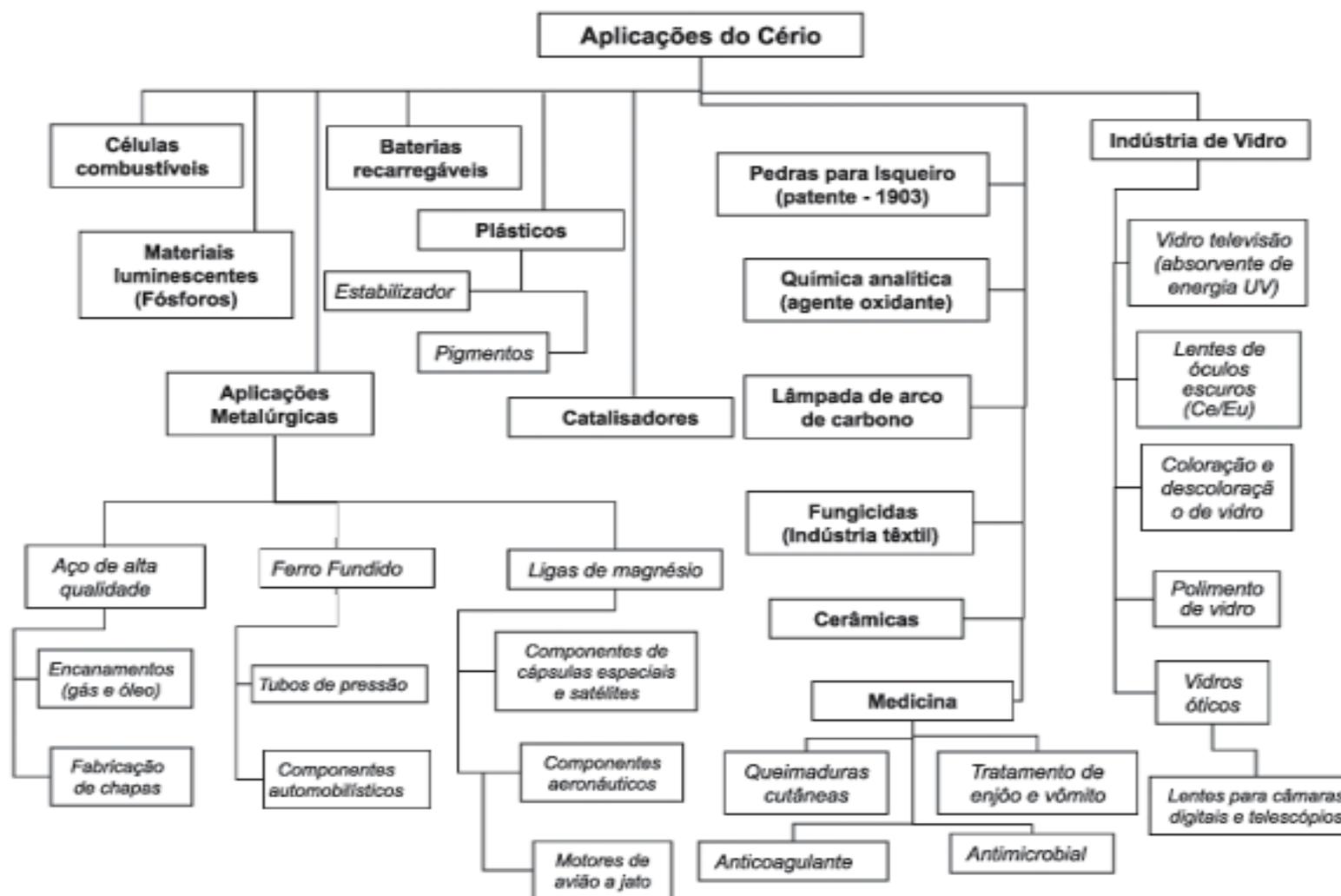


Figura 2. 12: Fluxograma de algumas aplicações dos compostos de cério (MARTINS, *et al*, 2007)

2.1.8 APLICAÇÕES DO ZnO

O ZnO possui uma fase estável, com estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita de grupo espacial $P6_3mc$. Na estrutura Wurtzita, cada átomo de Zn está no centro de um tetraedro formado por átomos de O nos vértices e vice-versa. Pode apresentar a fase cúbica *rock-salt* pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, onde cada átomo de Zn possui como vizinhos seis átomos de oxigênio equidistantes e vice-versa, além da fase metaestável *zinc-blend* pertencente ao grupo espacial $F\bar{4}3m$ que pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos (ZnS, Si), cada uma dessas estruturas são mostradas na Figura 2.15.

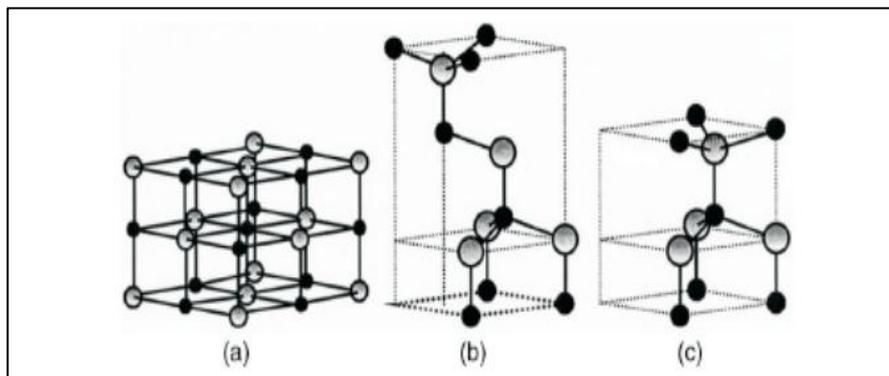


Figura 2. 13: Representação das possíveis estruturas para o ZnO. a) *Rocksalt*. b) *Zinc-blend*. c) *Wurtzita*. As esferas cinza e preta correspondem aos átomos de Zn e O, respectivamente (CORDEIRO, 2012).

Por ser um semicondutor intrínseco do tipo n (devido ao excesso de Zn em sua estrutura) e de *gap* direto de 3,37 eV a 300 K, tornou-se um lucrativo material apropriado para dispositivos optoeletrônicos na região entre azul e ultravioleta e para dispositivos piezelétricos (SRIVASTAVA, *et al.*, 2009, URITA, *et al.*, 2005, BAHADUR *et al.*, 2008).

Destaca-se por suas notáveis propriedades tais como relativa alta condutividade elétrica devido à fácil ionização de Zn^0 que aumenta a concentração dos portadores de cargas, além de boa estabilidade química e baixo custo. O ZnO é amplamente usado para diversas finalidades como em borracha, cerâmicas, vidros, tintas, revestimentos, fertilizantes, cosméticos, medicamentos e lubrificantes. Há a possibilidade de aplicação na spintrônica (PEARTON *et al.*, 2006).

“Quando você acha que sabe todas as
respostas vem a vida e muda todas as
perguntas ”

Bob Marley.

3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo apresentaremos um breve histórico a respeito das tentativas de produção de materiais para uso em dispositivos spintrônicos, quais são as perspectivas e o que há de concreto na literatura a respeito desse fascinante ramo da Física.

A manipulação do *spin* ao invés da carga do elétron tem aberto novas rotas para o armazenamento e processamento de informações. Um dos desafios que têm atraído a comunidade científica no novo campo de pesquisa conhecido como spintrônica é o computador quântico que opera em *qubits* de *spin* eletrônico (NIELSEN *et al.*, 2006). Os cientistas têm buscado obter novos materiais com propriedades magnéticas melhoradas e inusitadas (elevada magnetização de saturação, elevada anisotropia magnética, alta polarização de *spin* através de densidade de estados com elevada assimetria de ocupação das populações de *spin* para uso nos processos industriais (FERNANDES, 2007).

A realização com êxito da manipulação de *spin* em estruturas semicondutoras abrirá o caminho para vários domínios totalmente novos de aplicações, incluindo o processamento de informação quântica (ZUTIC, *et al.* 2004). Por isso, os semicondutores magnéticos diluídos (DMS) tornaram-se foco bastante interessante nos últimos anos.

Há atualmente uma incessante busca na síntese de novos materiais que apresentem ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. Alguns pesquisadores estenderam suas linhas de pesquisa em direção a filmes finos de materiais semicondutores e óxidos. Os óxidos magnéticos diluídos (DMO) são obtidos pela dopagem da matriz do óxido com uma pequena quantidade de íons de metais de transição magnéticos (FERRARI *et al.*, 2010). Desde o trabalho pioneiro de Dietl *et al.*, 2000 prevendo altas temperaturas de Curie em diversos semicondutores do tipo p, o ferromagnetismo a temperatura ambiente tem sido observado em vários óxidos dopados com íons de metais de transição com diferentes concentrações de dopagem (DIETL *et al.*, 2000).

Duas abordagens teóricas para explicar o ferromagnetismo em alta temperatura nos óxidos ferromagnéticos puros e nos DMOs têm sido propostas. A primeira sugere um ferromagnetismo intrínseco (COEY, 2005, PAMMARAJ, SANVITO, 2005) induzido por defeitos na estrutura cristalina dos óxidos, que devido à ausência de elétrons de caráter d, é conhecida ferromagnetismo d^0 . A segunda é conhecida por ferromagnetismo de bandas de

impurezas e estados de defeitos, sendo as interações mediadas pela percolação de pólarons magnéticos (LIU *et al.*, 2005, LEE *et al.*, 2007).

O ferromagnetismo em temperatura ambiente (RT-FM - *Room Temperature Ferromagnetism*, em óxidos semicondutores se diferencia do quadro estabelecido do magnetismo em óxidos magnéticos, em que os momentos residem nas camadas 3d, 4d ou 4f e o acoplamento é de super-troca entre primeiros vizinhos. Alguns trabalhos informam que estas interações convencionais são incapazes de explicar a ordem magnética de longo alcance quando as concentrações de cátions magnéticos estão abaixo do limiar de percolação. Neles é proposto que a troca ferromagnética é mediada por elétrons doadores de camadas mais externas, ou seja, a origem desse comportamento é devido a uma percolação de pólarons magnéticos confinados, que poderia ser correlacionada à presença de lacunas de oxigênio e defeitos na rede do material (COEY, 2006), (KAMINSKI, 2002).

Há vários estudos na literatura que relatam o comportamento ferromagnético a temperatura ambiente do ZnO dopado com cobalto por diferentes técnicas tais como: epitaxia por feixe molecular (LIU *et al.*, 2007) deposição pulsada a laser (COEY *et al.*, 2005) *magnetron sputtering* (HSU *et al.*, 2006) sol-gel (PARK *et al.*, 2004), sol-gel proteico (SANTOS, 2010) entre outros. Além disso, inúmeros experimentos têm como resultado o ferromagnetismo induzido por lacunas de oxigênio e ou *clusters* de cobalto em DMSs (LIU *et al.*, 2007).

Segundo Yuhas *et al.* 2007, DMSs homogêneos com baixa desordem estrutural dentro da matriz do óxido devem apresentar um fraco ferromagnetismo. O grau de desordem local da estrutura tanto ao redor do dopante quanto no semicondutor pode influenciar nas propriedades magnéticas (BERCIU e BHATT, 2001)

Os estudos das estruturas de DMSs indicam que os íons de cobalto são totalmente dissolvidos no ZnO do tipo wurtzita para concentrações de 5% (PEARTON, 2006) para concentrações acima de 10% partes dos íons de Co não substituem os sítios de Zn formando um precipitado (PARK *et al.*, 2004). He Wei *et al.*, 2009, estudaram o sistema $Zn_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,02, 0,05, e 0,10$) para filmes finos e constataram o ferromagnetismo a temperatura ambiente em todos eles. Concluíram também que os clusters de Co formados eram superparamagnéticos e que a distorção local da malha e as lacunas de oxigênio em torno dos átomos de Co desempenham um papel fundamental no ferromagnetismo intrínseco observado no filme de $Zn_{0,98}Co_{0,02}$.

Estudos teóricos feitos por Chanier *et al.*, 2006 têm mostrado que para sistemas de ZnO o estado magnético favorável na presença de uma vacância catiônica neutra é um estado

de *spin* tripleto ferromagnético, enquanto que a vacância aniônica leva a um estado de *spin* singleto antiferrimagnético (CHANIER *et al.*, 2008) Estudos teóricos baseados na teoria de densidade funcional local (LSDA) + Hubbard U prevêem um antiferromagnetismo isolante no estado fundamental para sistemas de Zn: Fe e ZnO:Co (GOPAL e SPALDIN, 2006), (CHANIER *et al.*, 2006).

Para o sistema de ZnO:Fe a presença de lacunas aniônicas e catiônicas provocam significativos efeitos na densidade de portadores, conseqüentemente nas propriedades magnéticas (RUBI *et al.*, 2007). Sistemas do tipo ZnO:Fe também têm sido estudados, D. Karmakar *et al.*, 2007 estudaram nanocristais de óxido de zinco dopado com ferro apresentando ferromagnetismo com elevada temperatura de Curie (T_c).

O magnetismo local foi provado através de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia Mossbauer (EM) indicando a presença de Fe nos estados de valência Fe²⁺ e Fe³⁺. A coexistência desses dois estados de valência é muito importante para o ordenamento ferromagnético no material. A presença do Fe³⁺ é possivelmente devido à dopagem pelo cátion (Zn). Tais lacunas sugerem que os defeitos têm um papel importante na promoção do ferromagnetismo nestes sistemas (KARMAKAR, 2007).

Estudos recentes mostram que CeO₂:Co é ferromagnético a temperatura ambiente. (ASHUTOSH, *et al.*, 2006), (Vodungbo, 2008), (FERNANDES *et al.*, 2007). Vodungbo *et al.* (2007), mostram que filmes finos de CeO₂:Co crescidos por epitaxia em substrato de SrTiO₃ e Si se mostraram ferromagnéticos com T_c acima de 400 K, verificaram também que a presença de oxigênio durante o crescimento ou (*annealing*) tratamento térmico reduz drasticamente o ferromagnetismo, sugerindo que as lacunas de oxigênio são a chave no acoplamento magnético entre os íons de Co.

Shah *et al.* (2009), fizeram um estudo comparativo do bulk de ZnO:Co (semicondutor magnético diluído) e CeO₂:Co (isolante magnético diluído). O papel dos defeitos doadores foi investigado pela criação de zinco intersticial no ZnO e lacunas de oxigênio no CeO₂:Co. A presença das lacunas de oxigênio (V_O) foram confirmadas através da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do cério na região 3d das amostras de CeO₂:Co devido a redução do Ce⁴⁺ para Ce³⁺. Ambas as amostras apresentaram RT-FM.

Qi-Ye Wen *et al.*, 2007 estudaram o RT-FM em pós de CeO₂ puro e dopado com cobalto e tiveram uma forte evidência de que as lacunas de oxigênio induziram o ordenamento ferromagnético neste óxido supostamente não magnético. O pó puro de CeO₂ exibiu um fraco RT-FM de origem comprovada experimental e teoricamente originada das

lacunas de oxigênio. A dopagem com Co aumentou o magnetismo na ordem de duas grandezas aproximadamente para 0,47 emu/g comparada com a amostra pura. A origem deste forte magnetismo foi interpretada pelo mecanismo acoplamento de troca nos centros F em que ambos, lacunas e íons magnéticos estão envolvidos. Dohčević-Mitrović *et al.*, (2010) sintetizaram pós nanocristalinos de $\text{CeO}_2:\text{Fe}^{2+(3+)}$ pelo método de auto-propagação em temperatura ambiente (SPRT- *self-propagating room-temperature*). As amostras exibiram RT-FM que aumentou bastante com a mudança da valência de estado do dopante Fe. Os resultados por eles obtidos indicam que o RT-FM nas amostras dopadas com Fe é mediado por lacunas de oxigênio e que o FM depende fortemente da valência de estado do dopante, no caso Fe (DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, 2010). Ainda em relação ao ferro, Brito *et al.* (2010), estudaram o sistema $\text{CeO}_2:\text{Fe}$ nas concentrações de (1, 2 e 5%). Tais amostras apresentaram um comportamento ferromagnético tanto em baixa como em alta temperatura que, segundo eles, está associado ao íon dopante e aos defeitos de lacunas de oxigênio intrínsecos e extrínsecos devido a dopagem, estabelecendo a interação de troca.

Através das medidas de reflectância e de absorção ótica em torno de 346 nm, devido aos íons de Ce^{4+} , foi identificada uma banda de absorção ótica em torno e 247 nm relacionada a defeitos de Ce^{3+} na rede do material, indicando a existência de lacunas de oxigênio criadas para compensar a carga dos íons Ce^{3+} presentes (BRITO *et al.*, 2010).

Estudos recentes têm demonstrado, com sucesso, a obtenção de óxidos metálicos com propriedades magnéticas pelo processo sol-gel proteico, que é um método prático de produção destes materiais (BRITO, 2005), (SILVA, 2004). Aqui propomos um estudo das propriedades estruturais e magnéticas de partículas de $\text{CeO}_2:\text{Zn}$ e $\text{ZnO-CeO}_2:\text{M}$ (M = Co, Fe) obtidas via processo sol-gel proteico.

“Não se preocupe em entender.

Viver ultrapassa todo entendimento.

Mergulhe no que você não conhece.”

(Clarice Lispector)

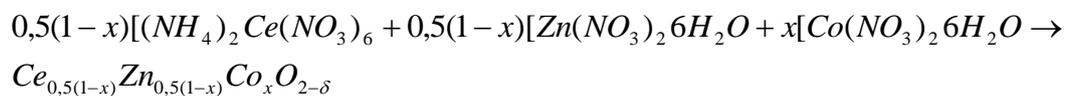
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descrevemos detalhadamente a preparação das amostras via processo sol-gel proteico e os cálculos usados para a quantificação das concentrações desejadas, bem como a teoria das técnicas utilizadas para caracterizar e analisar os respectivos resultados. As amostras foram preparadas no laboratório de preparação de materiais (LPM) do departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

4.1.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Os nanopós foram obtidos via processo sol-gel proteico que consiste de uma solução sol que é uma mistura de sais, cloretos e nitratos de água de coco verde (cocos nucifera), resultando numa suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (Menezes, 2004). Neste trabalho, os materiais usados como precursores na preparação do CeO_2 -ZnO:M (M=Co, Ni, Fe) foram nitrato de cério amônio $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ como fonte de íons Ce^{4+} ; e o nitrato de zinco hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato férrico nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como fonte de íons Fe^{3+} , nitrato de cobalto hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fonte de íons Co^{2+} , $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fontes de íons Ni^{2+} e água de coco verde filtrada.

Para a matriz mista (CeO_2 -ZnO) os cálculos estequiométricos para calcular a massa de cada composto, tomando como exemplo a dopagem com Co, são mostrados a seguir. As massas molares (MM) dos precursores são conhecidas: $MM_{Ce} = 140,12$, $MM_{Zn} = 65,37$, $MM_{Co} = 58,93$ g/mol foram utilizadas para calcular a massa molar do composto quisto, como é mostrado abaixo:



Desta forma, para obtermos 10g de $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Co_xO_{2-\delta}$, antes é necessário calcular a massa molar deste produto final como faremos a seguir:

$$0,5 - 0,5x \text{ _____ } 1\text{mol}$$

$$X_2 \text{ _____ } \frac{10}{37,38 - 43,68x}$$

$$X_2 = \frac{(0,5 - 0,5x)10}{37,38 - 43,68x} \text{mol}$$

$$297,48\text{g} \text{ _____ } 1\text{mol}$$

$$m\text{Zn} \text{ _____ } \frac{(0,5 - 0,5x)10}{37,38 - 43,68x} \text{mol}$$

$$m\text{Zn} = \frac{(5 - 5x)297,48}{37,38 - 43,68x} \text{g}$$

Para o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$x \text{ _____ } 1\text{mol}$$

$$X_3 \text{ _____ } \frac{10}{37,38 - 43,68x}$$

$$X_3 = \frac{10x}{37,38 - 43,68x} \text{mol}$$

$$291,04\text{g} \text{ _____ } 1\text{mol}$$

$$m\text{Co} \text{ _____ } \frac{10x}{37,38 - 43,68x} \text{mol}$$

$$m\text{Co} = \frac{291,04x}{37,38 - 43,68x} \text{g}$$

Para as amostras de nitrato de cério amônio dopadas com nitrato de zinco hexahidratado, nitrato de cobalto hexahidratado e nitrato de ferro nonahidratado o cálculo é semelhante ao anterior. As quantidades calculadas dos sais foram dissolvidas em 5 ml de água de coco filtrada, em atmosfera aberta e à temperatura ambiente, para formação do sol que foi aquecido a 100°C por 24 h para gelificação, desidratação e formação do xerogel. Conforme fluxograma da Figura 4.1.

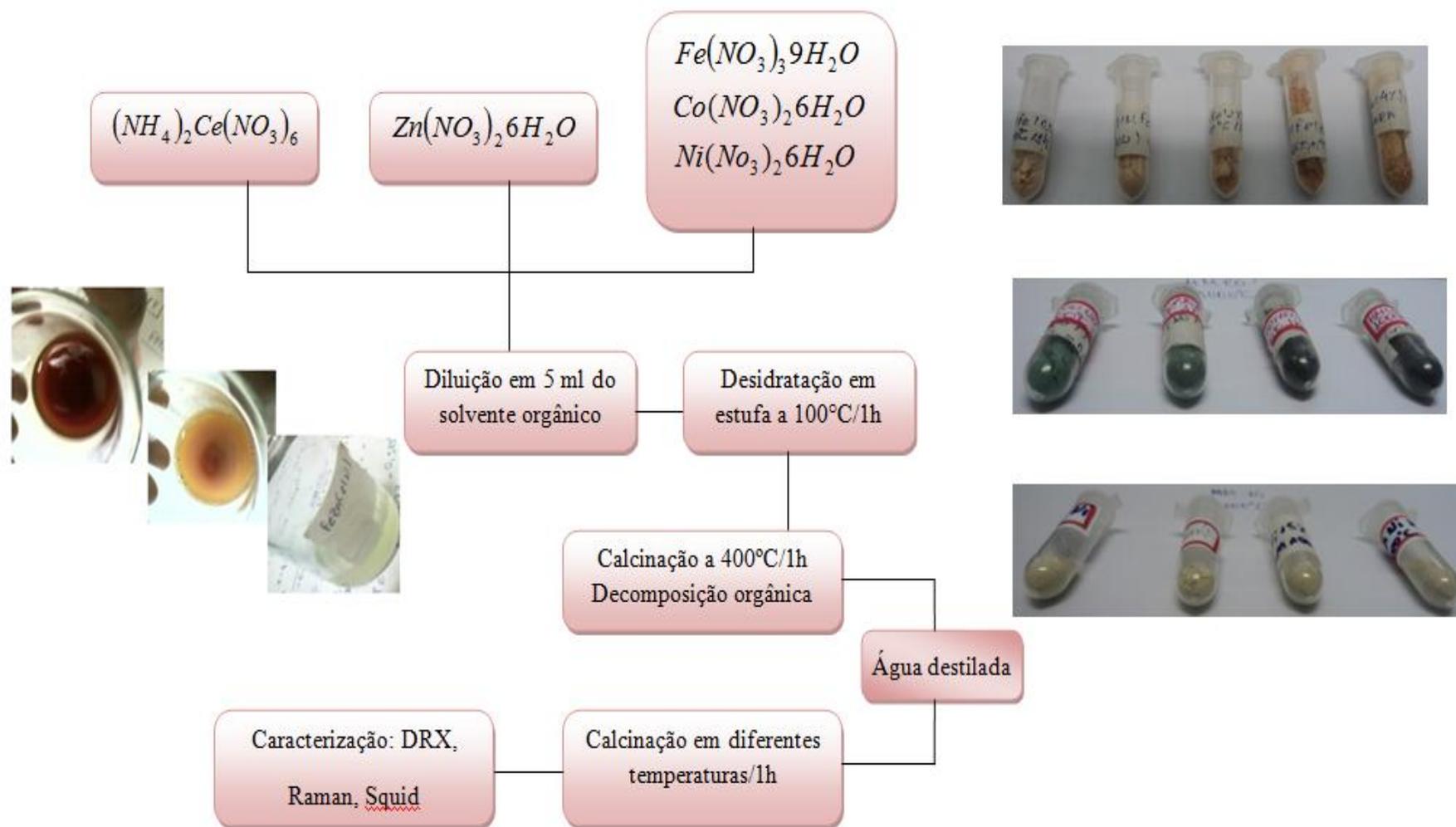


Figura 4. 1: Esquema do processo da preparação das amostras. As figuras do lado esquerdo ilustram parte da etapa de obtenção das amostras e correspondem ao processo de dissolução dos sais no solvente orgânico. Ao lado direito, de cima para baixo, amostras da matriz mista dopada com Fe, Co e Ni, respectivamente.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Para a caracterização estrutural das amostras foi usado um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, mostrado na Figura 4.2, do Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe. O tubo de raios X com alvo de cobre operou com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA à temperatura ambiente e no modo de varredura *step scan* (passo a passo). Este equipamento possui um monocromador para supressão da radiação K_{β} .

O passo usado foi de $0,02^{\circ}$ com tempo de contagem de 5s entre os ângulos $25-75^{\circ}$ para as amostras de $\text{CeO}_2:\text{ZnO}$ e $\text{CeO}_2-\text{ZnO}:\text{Co}$ de $25-85^{\circ}$ para as amostras de $\text{CeO}_2-\text{ZnO}:\text{Fe}$ utilizando a geometria de Bragg-Bretano. A fenda de divergência foi de 5 mm e a de recepção foi de 0,6 mm, ambas fixas em todo o intervalo, a radiação usada foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}}=1,5418 \text{ \AA}$) sendo que no desenvolvimento da segunda parte deste trabalho, ou seja, a partir da obtenção da matriz mista CeO_2-ZnO pura e dopada a fonte de radiação usada foi a de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Co}} = 1,789010 \text{ \AA}$).

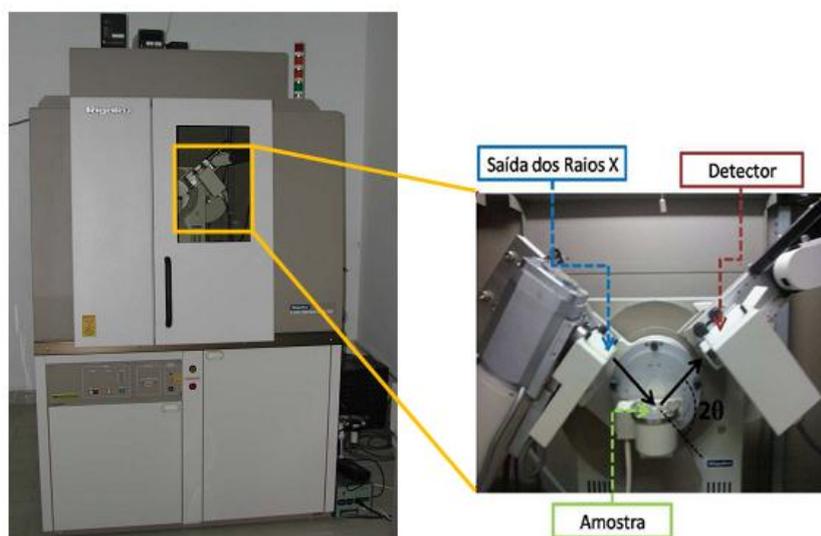


Figura 4. 2: Difratômetro Rigaku 2000/PC.

A técnica de DRX é de suma importância, pois através dela é possível determinar a estrutura cristalina e o grau de cristalinidade da amostra, identificar e analisar

quantitativamente as fases; determinar os parâmetros de célula unitária, textura e o tamanho dos cristallitos.

Os raios X são produzidos no alvo (anodo) de um tubo de raios X, quando um feixe de elétrons de alta energia, emitidos termicamente por um filamento aquecido e acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts (kV), é freado ao atingir o alvo, produzindo um espectro contínuo e outro discreto (Figura 4.3) (CULLITY, 1978).

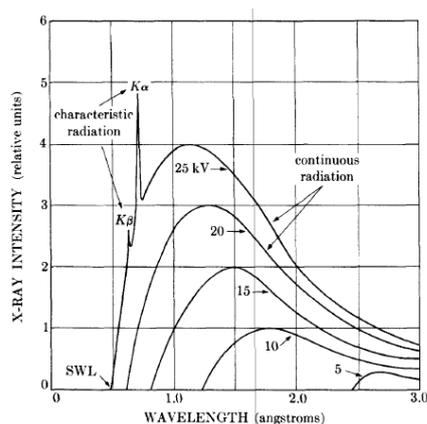


Figura 4. 3: Espectro raios X do molibdênio como uma função de tensão aplicada (CULLITY, 1978).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina (ver Figura 4.4), as condições para que ocorra difração de raios X (interferência construtiva) vão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin\theta$, $n = (1, 2, \dots)$ Cada plano cristalográfico hkl (índice de Miller) do sólido cristalino se comporta como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. O caminho que o raio difratado percorre, a partir do segundo plano, é duas vezes à distância $d\sin\theta$, em que θ é o ângulo de incidência. Essa distância corresponde a números inteiros do comprimento de onda (λ) dos raios incidentes (CULLITY, 1978).

$$\left. \begin{array}{l} \overline{12} + \overline{23} = n\lambda \\ \overline{12} = d\sin\theta \\ \overline{23} = d\sin\theta \end{array} \right\} 2d\sin\theta = n\lambda \quad 4.1$$

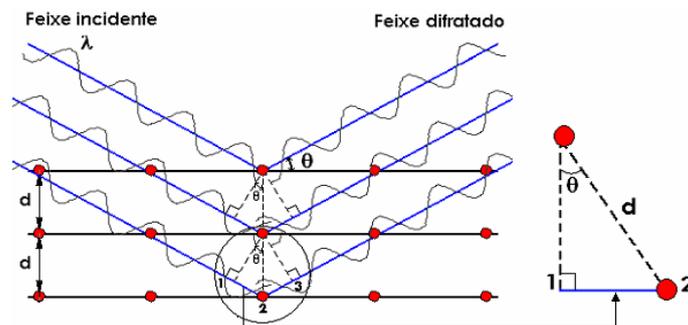


Figura 4. 4: Representação da difração raios X em planos cristalinos.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nossas medidas foram feitas com um Espectrofotômetro Senterra da Bruker (Figura 4.6) de resolução igual a 3 cm^{-1} usando uma fonte de excitação em 633 nm e potência de 10 mW (é desejável que a potência colocada na amostra seja da ordem de mW de modo a evitar que a amostra sofra algum tipo de degradação induzida pelo laser no intervalo de 200 a 800 cm^{-1} e todas as aquisições foram efetuadas à temperatura ambiente.



Figura 4. 5: Espectrofotômetro Senterra da Bruker.

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada em espalhamento inelástico de luz monocromática, geralmente de uma fonte de laser. Pode ser usada para estudar sólidos, líquidos e amostras gasosas.

Os fótons da luz do laser são absorvidos pela amostra e, em seguida reemitidos. A frequência dos fótons reemitidos é deslocada para cima ou para baixo, em comparação com a frequência monocromática original, o que é chamado de efeito Raman. Essa mudança proporciona informações sobre os modos vibracionais, rotacionais e outras transições de baixa frequência nas moléculas. O efeito Raman é baseado na deformação molecular no campo elétrico \mathbf{E} determinado pela polarizabilidade molecular α . O feixe do laser pode ser considerado como uma onda eletromagnética oscilante com o vetor elétrico \mathbf{E} .

Após a interação com a amostra, o campo elétrico \mathbf{E} induz momento de dipolo elétrico $\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E}$ que deforma moléculas. Por causa da deformação periódica, as moléculas começam a vibrar com uma frequência característica ν_m , ou seja, a luz laser monocromática com frequência ν_0 excita as moléculas e as transforma em dipolos oscilantes. Esses dipolos oscilantes emitem luz de três diferentes frequências quando (Figura 4.7):

1. Uma molécula sem modos Raman ativos absorve um fóton com a frequência ν_0 . A molécula volta ao mesmo estado vibracional fundamental e emite luz com a mesma frequência ν_0 como se fosse uma fonte de excitação. Temos então o espalhamento Rayleigh elástico.
- 2- Um fóton com frequência ν_0 é absorvido pela molécula com modo Raman ativo, que no momento da interação está no estado vibracional fundamental. Parte da energia do fóton é transferida para o modo Raman ativo com frequência ν_m , e a frequência resultante da luz espalhada é reduzido para $\nu_0 - \nu_m$. Esta frequência é chamada frequência Raman e temos o chamado espalhamento Raman Stokes, ou apenas *Stokes*.
- 3- Um fóton com frequência ν_0 é absorvido por uma molécula com modo Raman ativo, que, no momento da interação, já está no estado vibracional excitado. O excesso de energia de modo Raman excitado ativo é liberado, e retorna ao estado molécula fundamental de vibração e a frequência resultante da luz espalhada será $\nu_0 + \nu_m$ e temos o chamado espalhamento Raman anti-*Stokes* (MACÊDO, 2010).

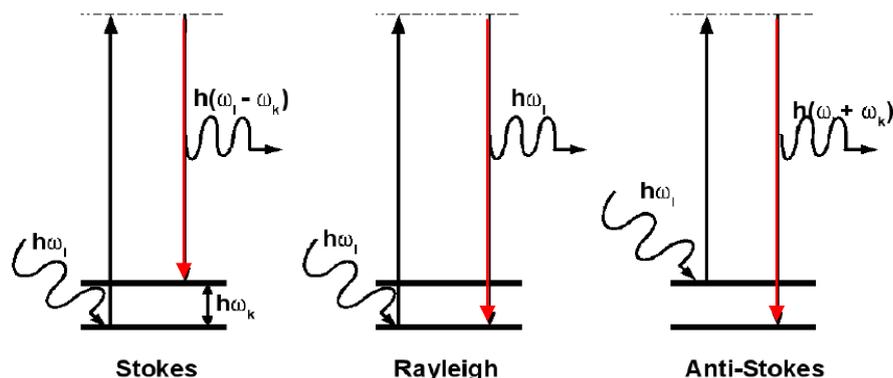


Figura 4. 6: Diagrama mostrando as transições básicas envolvendo os mecanismos de espalhamento.

Os modos normais de vibração de um sistema podem ser entendidos como ondas elásticas no sólido. A quantização da energia destes modos normais de vibração da rede cristalina conduz ao que se denominam fônons de rede, caracterizados por um quantum de energia. O estado quântico de uma rede cristalina pode ser especificado pelos fônons presentes.

Para baixas temperaturas, um sólido pode ser considerado como um volume contendo fônons não-interagentes. O espectro de fônons possui, em geral, diversas componentes associadas à ativação dos diferentes modos vibracionais característicos da rede cristalina. A componente dos fônons óticos existe em todos os cristais que possuem mais que um átomo por célula unitária primitiva. Nestes cristais, a distorção elástica caracteriza-se pela ativação de dois tipos de modos vibracionais.

No modo acústico (como acústico longitudinal, LA e acústico transversal, TA), todos os átomos na célula unitária movem-se essencialmente em fase, resultando em uma deformação da rede. No modo ótico (como ótico longitudinal, LO e ótico transversal, TO), os átomos movem-se dentro da célula unitária em oposição de fase, deixando a célula inalterada em intervalos de tempo de observação macroscópicos (RÖSSLER, 2004, BRITO, 2010). Na Figura 4.8 estão representados os modos óticos e longitudinais supracitados.

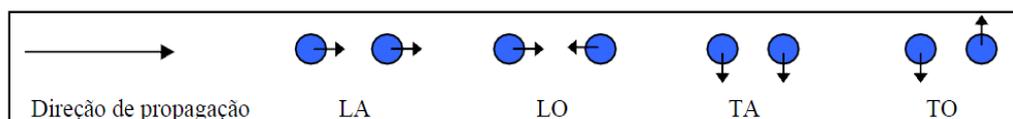


Figura 4. 7: Movimento típico de um par de átomos pertencentes a uma célula unitária. Representação dos diferentes modos vibracionais: L longitudinal, T transversal, A acústico e O óptico.

4.2.3 MAGNETOMETRIA

Medidas de magnetização em função do campo e temperatura foram realizadas utilizando um magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference device*) da Quantum Design (Figura 4.8).

Magnetização em função do campo com temperatura constante: inicialmente um campo magnético de 7 T foi aplicado na amostra desmagnetizada e a magnetização da mesma foi medida enquanto o campo variou de 7 T até -7 T e de -7 T até 7 T, num ciclo de histerese, com temperatura constante.



Figura 4. 8: Magnetômetro SQUID da *Quantum Design*.

Magnetômetro usando foi o *Superconducting Quantum Interference Device* - dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID) como elemento detector. Atualmente é o sistema mais sensível para medidas de campos magnéticos extremamente fracos (da ordem de 10^{-15} T). O termo SQUID se aplica a dispositivos constituídos de um anel

supercondutor e pelo menos uma junção Josephson. Em 1962, Brian Josephson propôs que uma corrente elétrica que flui através de dois supercondutores separados por uma película de material isolante, formava uma junção, hoje conhecida como junção Josephson e a corrente que a atravessa é chamada de corrente Josephson. De acordo com Josephson, nesta junção, pares de *Cooper* podem passar por tunelamento de um supercondutor para outro.

Na prática, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção é supercondutora devido ao tunelamento de pares de elétrons chamados de pares de *Cooper*. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula e mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão em seus terminais é nula. Como o fluxo é quantizado, ao tentarmos aumentar o fluxo magnético através da espira, a corrente na espira se modificará a fim de manter o fluxo constante. Entretanto, quando a corrente na junção de Josephson atinge um limite crítico, este deixa de ser supercondutor, permitindo uma variação no fluxo criando uma descontinuidade. Para correntes superiores à corrente crítica, a junção transita para o estado normal e um valor não nulo de tensão é detectado. Esta corrente é função do fluxo magnético aplicado e tem periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, em que h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A variação do fluxo que atravessa o dispositivo pode ser determinada pela medida de variação da corrente crítica com alta resolução. Estas variações podem ser ampliadas e detectadas. (ARAÚJO, 2002)

A opção RSO (*Reciprocating Sample Option*), para medir momentos magnéticos é um método de medida AC alternativo ao DC. Ela utiliza um motor para movimentar a amostra, e um processador digital que permite uma coleta de dados muito mais rápido que o método DC. Na medida RSO, a amostra é movida oscilatoriamente (com frequência fixada pelo usuário) por uma região da bobina detectora e os dados de saída resultantes do SQUID são analisados para obter o momento magnético da amostra (MENEZES, 2010).

"Embora nós, seres humanos, sejamos muito limitados fisicamente, nossas mentes estão livres para explorar todo o universo e para avançar audaciosamente para onde até mesmo a ficção teme seguir."

(Stephen Hawking).

-

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados resultados e as discussões de difratometria de raios X, espectroscopia Raman e magnetometria para as amostras de CeO₂ sem dopante e dopadas com metais de transição (Zn, Co, Ni e Fe) e para as amostras da matriz mista CeO₂-ZnO sem dopantes e dopada com metais de transição supracitados. Foram utilizados os softwares *Philips X'Pert HighScore Plus* versão 2006TM e o *Jade*TM para obtenção dos padrões das fases identificadas. Os resultados foram divididos em duas etapas: a primeira, apresentada na sessão 5.1, se refere aos resultados do estudo da matriz do CeO₂ sem dopante e dopada. Na segunda parte, sessão 5.2, são apresentados os resultados da matriz mista CeO₂-ZnO sem dopante e dopada. Escolhemos trabalhar com apenas uma temperatura e continuarmos variando a consideração dos íons dopantes bem como da matriz mista. A temperatura escolhida foi 1000°C porque percebemos que na primeira parte as amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas apresentavam uma melhor resposta magnética.

5.1 MATRIZ CeO₂: Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} E Ce_{1-2x}Zn_xM_xO_{2-δ} (M = Fe, Co e Ni)

5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ}

Nas Figuras 5.1 são apresentados os difratogramas das amostras de Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} para x = 0, 0,05 e 0,1 calcinadas às temperaturas de 400, 600 e 800°C durante uma hora, respectivamente. As amostras dopadas apresentaram o mesmo padrão da amostra de CeO₂ pura de estrutura cúbica do tipo fluorita (com grupo espacial Fm3m). Os picos foram identificados usando o padrão ICDD-JCPDS 01-15-6250 referente ao CeO₂.

As linhas verticais vermelhas correspondem ao padrão do ZnO (ICDD-JCPDS 01-15-4486). Pode-se verificar que os principais picos do ZnO não coincidem com os picos das amostras, excluindo-se a formação desta fase. Com o aumento da temperatura de calcinação houve um estreitamento dos picos com uma alta intensidade indicando uma maior cristalinidade das amostras. Dos difratogramas podemos estimar que o limite de dopagem é superior a 10%, uma vez que nesta concentração a amostra apresentou fase única.

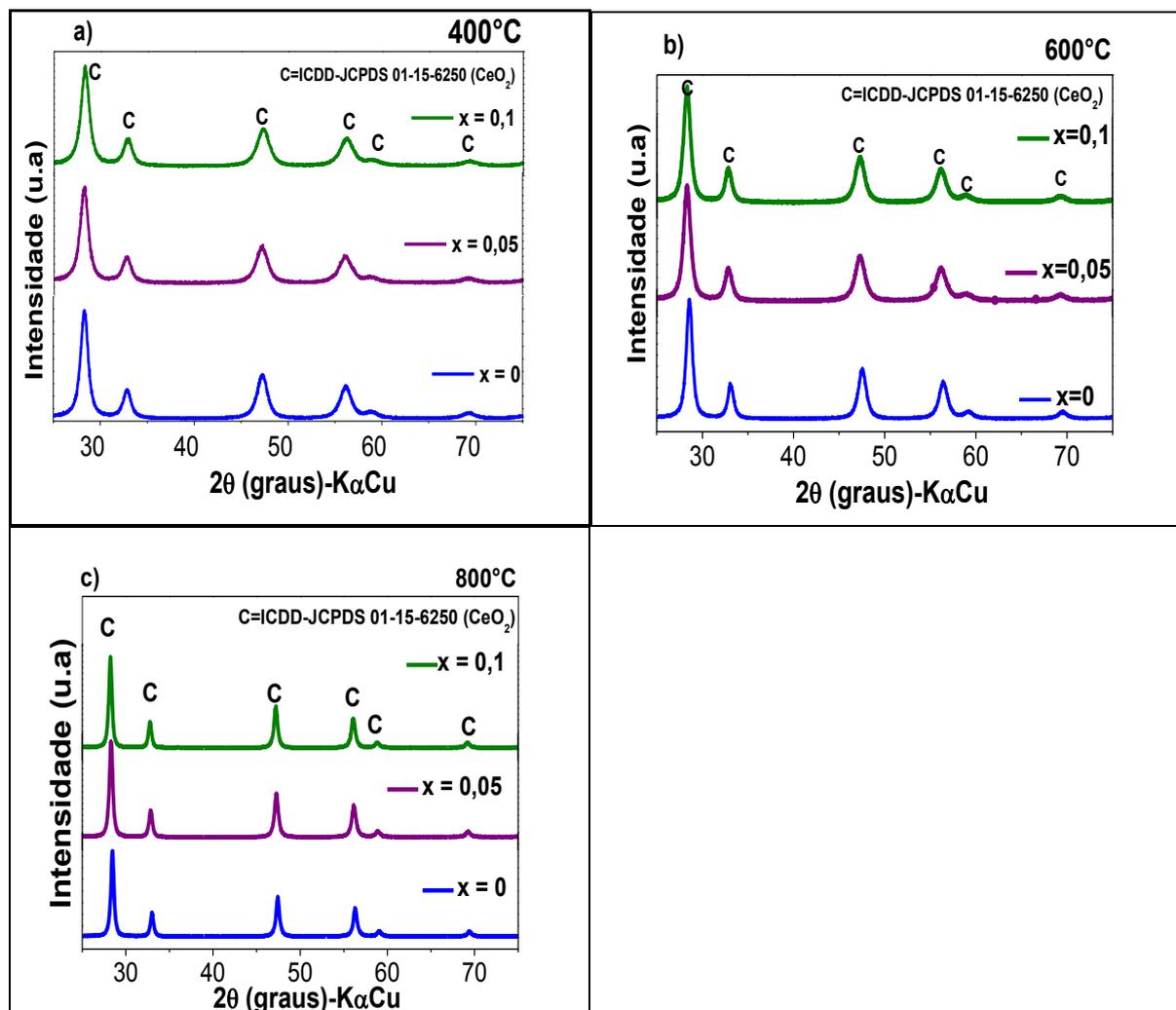


Figura 5.3: Difratoograma das amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ para $x = 0, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a) $400^\circ C$, b) $600^\circ C$ e c) $800^\circ C$ por uma hora. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250). Radiação $K\alpha Cu$.

5.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$

Os difratogramas das amostras de $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a $400, 600$ e $800^\circ C$ são mostrados nas Figuras 5.2, respectivamente. Neste caso, os íons dopantes de Co podem ser inseridos tanto na matriz do CeO_2 quanto na matriz do ZnO havendo desta forma uma competição entre as duas matrizes.

As amostras calcinadas a $400, 600$ e $800^\circ C$ com concentração dos íons dopantes $x \leq 0,05$ apresentaram o padrão da amostra de CeO_2 pura de estrutura cúbica do tipo fluorita (com grupo espacial $Fm\bar{3}m$), que no difratograma está representado pelas linhas verticais pretas.

Com o aumento da temperatura de calcinação as amostras apresentaram uma maior cristalinidade, como esperado.

As amostras de $Ce_{1-2x}Co_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ apresentaram fases espúrias (picos em 31 e 37°) que pode ser atribuída ao Co_3O_4 (ICDD-JCPDS 01-080-1535) de estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial Fd-3m e esta representado pela linhas verticais laranjas. É notável que com o aumento da temperatura de calcinação os picos da fase espúria tiveram sua intensidade diminuída o que nos faz acreditar que se aumentarmos a temperatura de calcinação esses picos vão desaparecer e, desta forma, obteremos apenas a fase do CeO_2 .

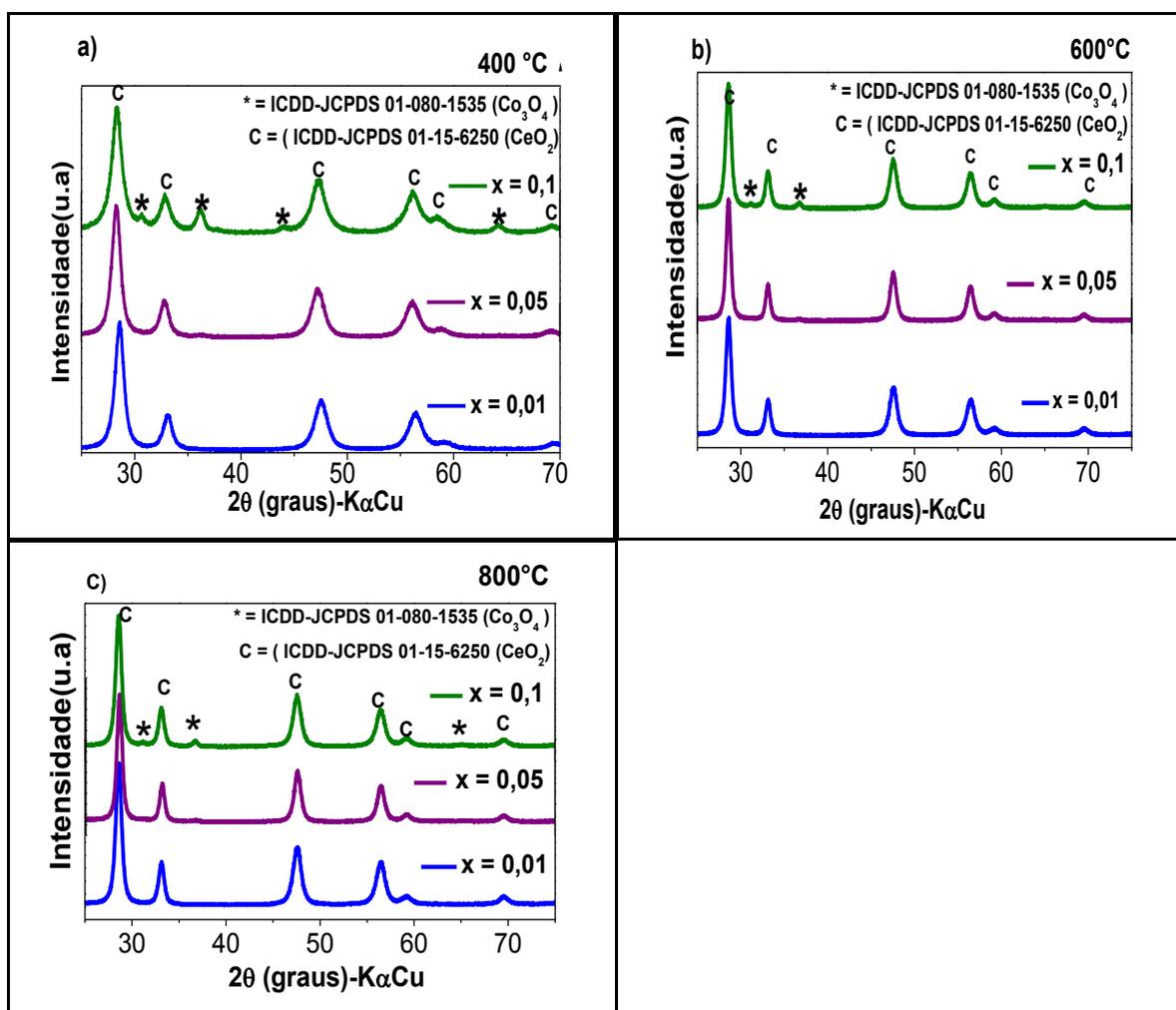


Figura 5 4: Difratoograma das amostras $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) 400, b) 600 e c) 800°C. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), * representa o padrão do Co_3O_4 (ICDD-JCPDS 01-080-1535). Radiação $K\alpha Cu$.

Ainda, destes difratogramas, podemos estimar que neste sistema o limite de dopagem é menor ou igual a 10%. Este limite é extremamente baixo devido à possibilidade de competição entre os íons CO^{2+} e Zn^{2+} substituindo os íons Ce^{4+} .

5.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$

Os difratogramas para o sistema $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ serão mostradas a seguir. As amostras calcinadas a $400, 600, 800$ e 1000°C conforme Figura 5.3 e indicaram apenas a presença do padrão cristalográfico de CeO_2 (C = ICDD-JCPDS 01-15-6250) para $x < 0,1$, uma vez que os padrões para os óxidos de ferro e zinco não foram observados nos dados coletados via DRX, sugerindo que os íons dopantes foram incorporados à rede da matriz do CeO_2 .

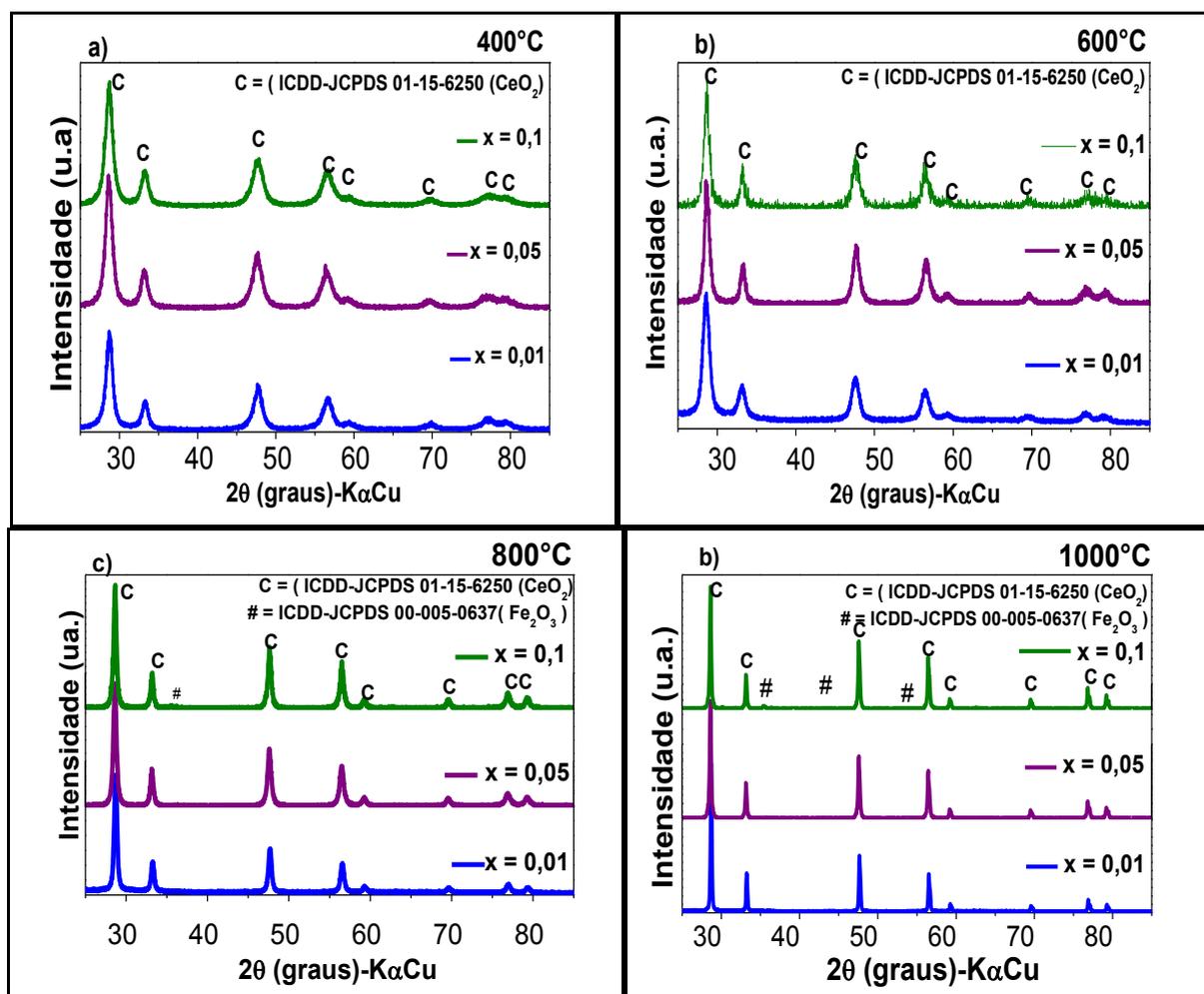


Figura 5. 3: Difratoograma das amostras $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) 400 e b) 600°C . C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), # representa o padrão do Fe_2O_3 (ICDD-JCPDS 00-005-0637). Radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$.

As amostras para $x = 0,1$ apresentaram fase espúria atribuída ao Fe_2O_3 (ICDD-JCPDS 00-005-0637). As amostras calcinadas a 400 e 600°C apresentam picos relativamente largos que está associado a cristallitos pequenos. A 800 e 1000°C os picos se apresentaram bastantes estreitos o que caracteriza uma amostra de alta cristalinidade. A partir destes dados pode-se estimar que tais amostras possuem um limite de dopagem superior a 10%.

5.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$

Os difratogramas para o sistema $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ e $0,1$ serão mostrados a seguir. As amostras foram calcinadas a 400, 600 e 800°C conforme Figuras 5.4. Para a amostra com $x = 0,05$ não foi identificada a formação de fases espúrias em nenhuma das temperaturas de calcinação. Com o aumento da concentração de íons dopantes, ou seja, quando $x = 0,1$ à 400°C há a formação de picos espúrios atribuídos ao NiO (ICDD-JCPDS 01-00-87108). Quando a temperatura é elevada à 600°C tais picos vão ficando menos intensos e à 800°C a fase única do CeO_2 de estrutura cúbica é obtida.

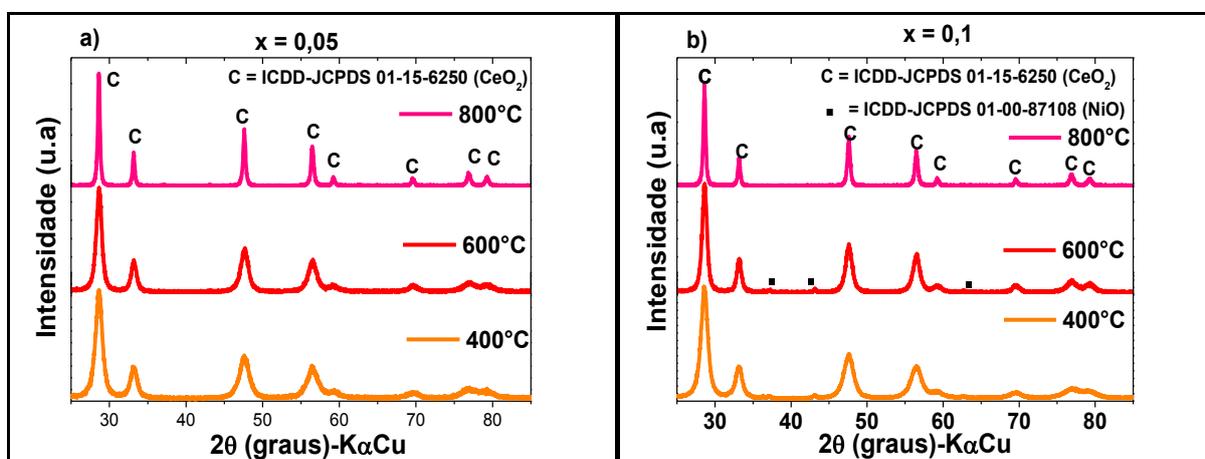


Figura 5. 4: Difrátograma das amostras $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ calcinadas a 400, 600 e 800°C por uma hora. C representa o padrão do CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), ■ representa o padrão do NiO (ICDD-JCPDS 01-00-87108). Radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$.

Na tabela 5.1 é apresentado o resumos das fases cristalográficas presente nas amostras do sistema $\text{CeO}_2:\text{M}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}$ e Ni).

Tabela 5.1: Resumo das fases encontradas nas amostras do sistema CeO₂:M

Amostra/ CeO ₂	400 °	600 °C	800°C	1000 °C
Ce _{0,95} Zn _{0,05} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	-
Ce _{0,90} Zn _{0,1} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	-
Ce _{0,98} Co _{0,01} Zn _{0,01} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	-
Ce _{0,90} Co _{0,05} Zn _{0,05} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	-
Ce _{0,80} Co _{0,1} Zn _{0,1} O _{2-δ}	Fase espúria: Co ₃ O ₄	Fase espúria: Co ₃ O ₄	Fase espúria: Co ₃ O ₄	-
Ce _{0,98} Fe _{0,01} Zn _{0,01} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂
Ce _{0,90} Fe _{0,05} Zn _{0,05} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂
Ce _{0,80} Fe _{0,1} Zn _{0,1} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase espúria: Fe ₂ O ₃	Fase espúria: Fe ₂ O ₃
Ce _{0,90} Ni _{0,05} Zn _{0,05} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	Fase: CeO ₂	-
Ce _{0,80} Ni _{0,1} Zn _{0,1} O _{2-δ}	Fase: CeO ₂	Fase espúria: NiO	Fase espúria: NiO	-

5.2 MATRIZ MISTA CeO₂-ZnO: Ce_{1-2x}Zn_xM_xO_{2-δ} (M = Fe, Co e Ni)

5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-δ}

Na Figura 5.5 são apresentados os difratogramas das amostras Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-δ} com x = 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,075 e 0,1 calcinadas a 1000°C. Todas as amostras apresentaram os picos que caracterizam o CeO₂ de estrutura cúbica e o ZnO de estrutura hexagonal como indicam os padrões no gráfico. Para x ≥ 0,05 pode-se observar dois picos espúrios em aproximadamente 35,2 e 41,5° indicando que o limite de solubilidade dos íons a matriz é menor que 5%. Esses picos são possivelmente, devido à formação de algum óxido de ferro.

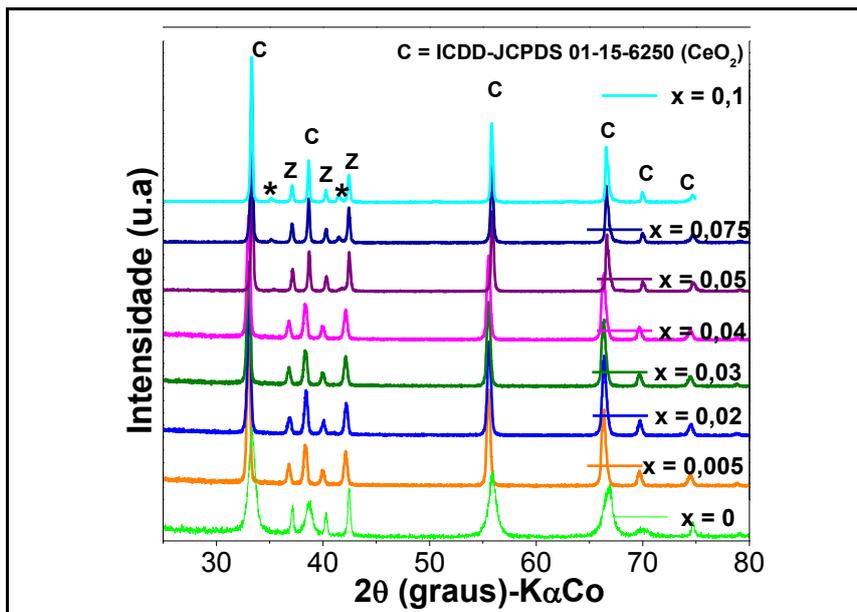


Figura 5. 5: Difractogramas das amostras $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ calcinadas a $1000^\circ C$ por uma hora com diferentes concentrações de íons dopantes. C (ICDD-JCPDS 01-15-6250 CeO_2) e Z (ICDD-JCPDS 01-15-4486) corresponde ao padrão do ZnO. Radiação $K\alpha Co$.

5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Co_xO_{2-\delta}$

O difratograma das amostras da matriz mista dopada com Co: $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Co_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ e $0,1$ e calcinadas a $1000^\circ C$ são apresentados na Figura 5.6. As medidas também foram obtidas usando a radiação $CoK\alpha$ ($\lambda_{Co} = 1,789010$). Os picos observados também correspondem aos picos característicos do CeO_2 de estrutura cúbica e do ZnO de estrutura hexagonal, ou seja, da matriz mista. Na amostra com $x = 0,2$ houve formação de fase espúria caracterizada pelos picos em 37 e 44° .

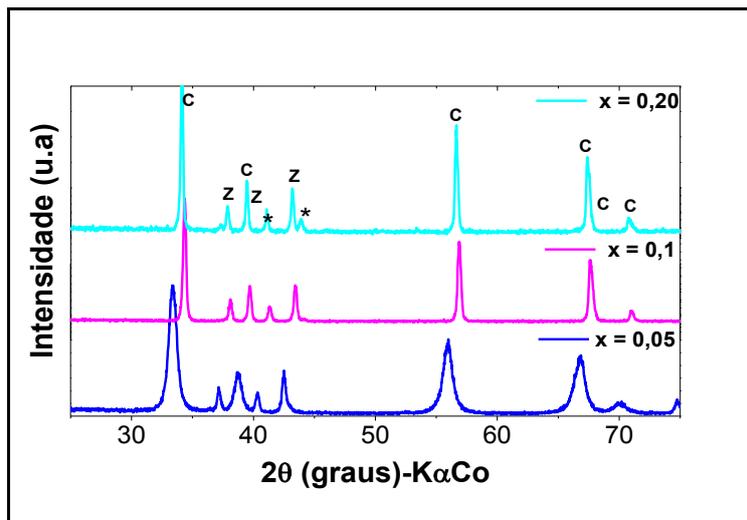


Figura 5.6: Difratoograma da amostra $\text{Ce}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_{0.5(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinada a 1000°C por uma hora com diferentes concentrações de íons dopantes. C (ICDD-JCPDS 01-15-6250 CeO_2) e Z (ICDD-JCPDS 01-15-4486) corresponde ao padrão do ZnO . Radiação $\text{K}\alpha\text{Co}$.

5.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_{0.5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$

O difratograma das amostras $\text{Ce}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_{0.5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$ são mostradas na Figura 5.7. As medidas foram obtidas usando a radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ e apresentam os picos característicos da matriz mista $\text{Ce}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$. Em todas as concentrações estudadas houve formação de fase espúria atribuída à formação de algum tipo de óxido de níquel.

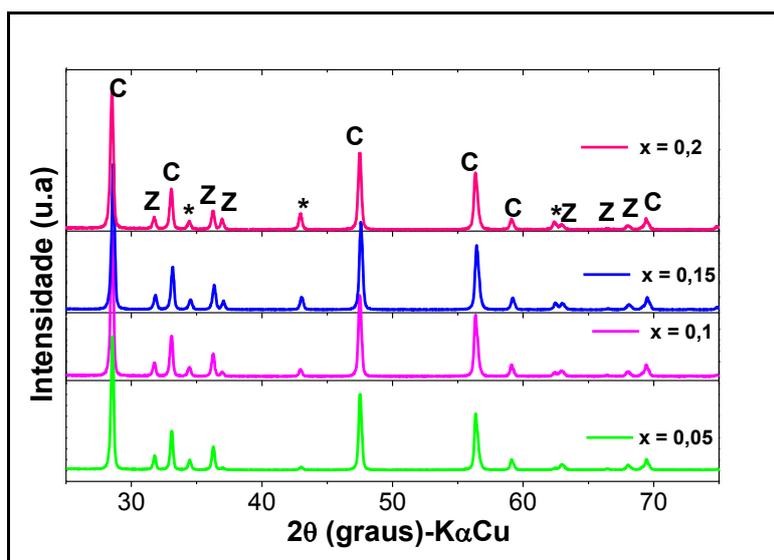


Figura 5.7: Difratoograma da amostra $\text{Ce}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_{0.5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinada a 1000°C por uma hora com diferentes concentrações de íons dopantes. CeO_2 (ICDD-JCPDS 01-15-6250), Z representa o padrão do ZnO (ICDD-JCPDS 01-15-4486) e * representa o padrão do NiO (ICDD-JCPDS 01-00-87108).

Tabela 5.2: Resumo das fases encontradas nas amostras do sistema CeO₂-ZnO:M

Amostra/ CeO ₂ -ZnO	1000 °C
Ce _{0,5} Zn _{0,5} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ e ZnO
Ce _{0,4975} Zn _{0,4975} Fe _{0,005} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ e ZnO
Ce _{0,49} Zn _{0,49} Fe _{0,02} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ e ZnO
Ce _{0,485} Zn _{0,485} Fe _{0,03} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ e ZnO
Ce _{0,48} Zn _{0,48} Fe _{0,04} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ e ZnO
Ce _{0,475} Zn _{0,475} Fe _{0,05} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e Fe ₂ O ₃
Ce _{0,4625} Zn _{0,4625} Fe _{0,075} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e Fe ₂ O ₃
Ce _{0,45} Zn _{0,45} Fe _{0,1} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO
Ce _{0,475} Zn _{0,475} Co _{0,05} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO
Ce _{0,45} Zn _{0,45} Co _{0,1} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e Co ₃ O ₄
Ce _{0,40} Zn _{0,40} Co _{0,2} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e NiO
Ce _{0,475} Zn _{0,475} Ni _{0,05} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e NiO
Ce _{0,45} Zn _{0,45} Ni _{0,1} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e NiO
Ce _{0,425} Zn _{0,425} Ni _{0,15} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e NiO
Ce _{0,40} Zn _{0,40} Ni _{0,2} O _{2-δ}	Fases: CeO ₂ , ZnO e NiO

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

5.3.1 MATRIZ CeO₂: Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} E Ce_{1-2x}Zn_xM_xO_{2-δ} (M = Fe, Co e Ni)

5.3.1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ}

As Figuras 5.8 mostram o espectro Raman das amostras Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} com x = 0, 0,05 e 0,1. A 400°C (Figura 5.8a) podemos observar em todos os espectros uma banda muito intensa em torno de 463 cm⁻¹. Ela é atribuída ao modo Raman ativo F_{2g} do CeO₂ de estrutura cúbica do tipo fluorita, que pode ser visto como um modo simétrico de expansão e contração de átomos de oxigênio em torno de cada cátion.

Com o aumento da temperatura de calcinação para 600°C (Figura 5.8c) há uma pequena mudança da banda principal em torno de 463 cm⁻¹ para 464 a 600°C e 465 a 800°C (Figura 5.9a), devido ao fato de que a inserção de íons Zn aumenta a frequência de vibração da banda porque a massa atômica do Zn é menor que a do Ce e essa ligeira mudança nos parâmetros de rede indica a incorporação do Zn na rede do Cério e pode ser vista pelo estreitamento da banda devido ao aumento do tamanho do cristalito da amostra, conforme indicado por difratometria de raios X. Numa mesma temperatura não há mudança notável da

banda de maior intensidade 463 cm^{-1} independente da concentração de Zn, assim os espectros Raman indicam que o Zn não tende a entrar na rede do CeO_2 substitucionalmente ao Ce.

As bandas em torno das frequências 250 e 600 cm^{-1} também estão associadas ao óxido de cério, segundo a literatura, e estão associados à presença de defeitos na rede que resultam da formação de lacunas de oxigênio na rede do CeO_2 (WEBER, 1993). Tais bandas tornam-se mais intensas com o aumento da concentração dos íons dopantes e um ligeiro aumento das intensidades é observado com o aumento da temperatura de calcinação.

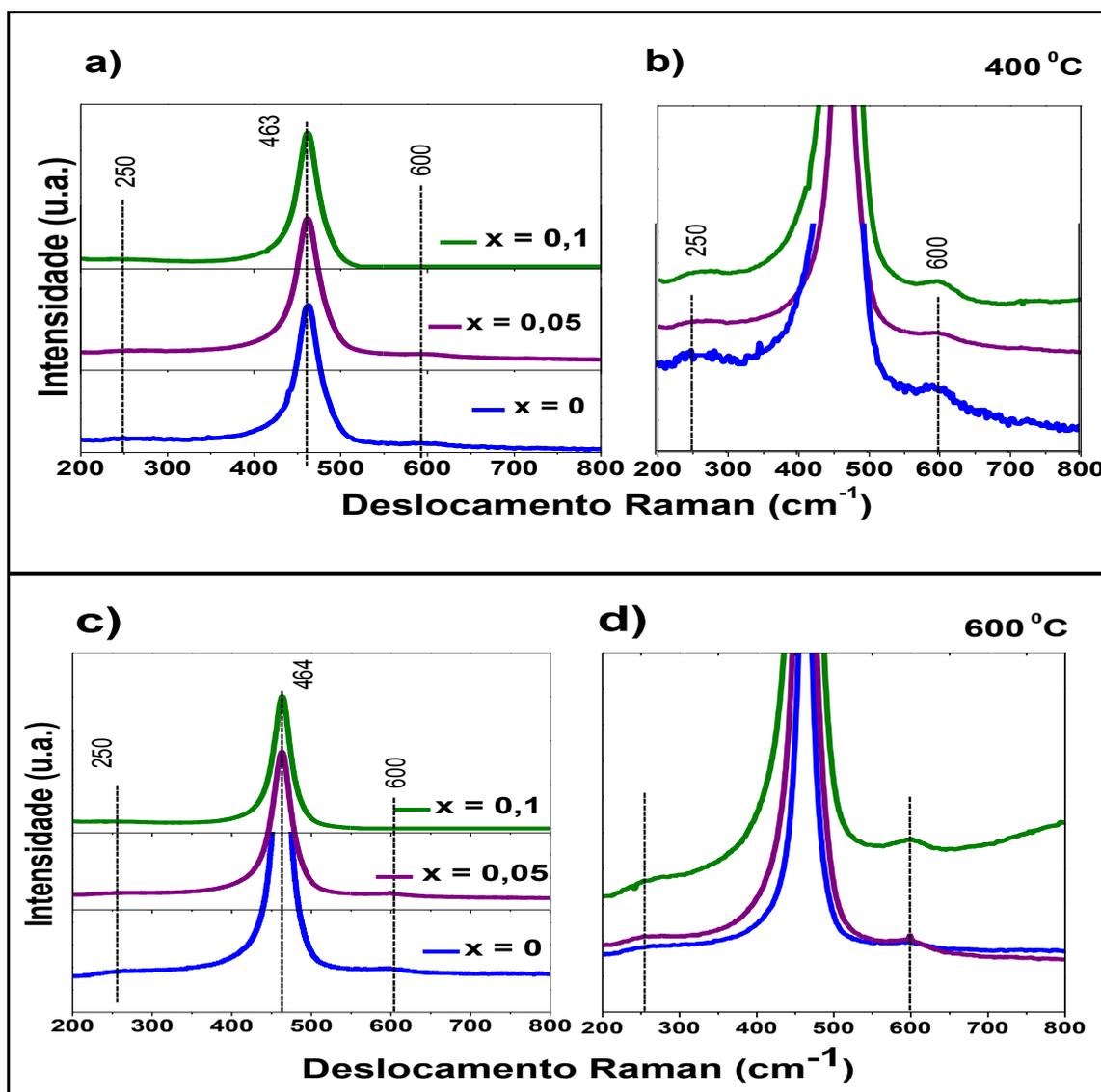


Figura 5. 8: Espectro Raman das amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinadas a) 600°C e c) 800°C com diferentes concentrações dos íons dopantes. b) e d) Ampliação para visualização dos picos ao redor das bandas de 250 e 600 cm^{-1} . As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

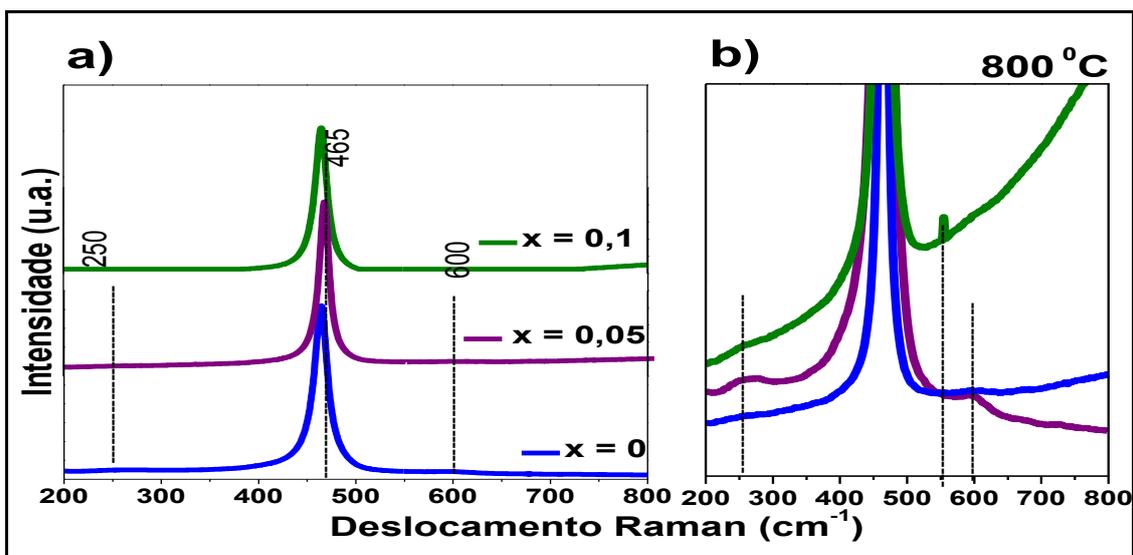


Figura 5. 9: Espectro Raman das amostras: a) $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ calcinadas a $800^\circ C$ com diferentes concentrações dos íons dopantes. b) Ampliação para visualização dos picos ao redor das bandas de 250, 556, e 600 cm^{-1} . As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

5.3.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$

Os espectros das amostras de $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$ para $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 600 e $800^\circ C$ por uma hora são apresentados na Figura 5.10. Todas as amostras apresentaram bandas em 463 cm^{-1} características do CeO_2 de estrutura cúbica correspondente ao modo vibracional F_{2g} . Do mesmo modo que as amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ as amostras $Ce_{1-2x}Co_xZn_xO_{2-\delta}$ tiveram seu pico principal ligeiramente deslocado para frequências maiores devido a presença do íon dopante Co possuir uma massa atômica menor que as massas atômicas do Zn e Ce.

Foi observado um estreitamento das bandas com o aumento da temperatura de calcinação indicando uma maior cristalização das amostras conforme previsto pela difração de raios X. As bandas em torno das frequências 250 e 600 cm^{-1} também estão associadas ao óxido de cério, segundo a literatura, são devido à presença de defeitos na rede que resultam da formação de lacunas de oxigênio na rede do CeO_2 (WEBER, 1993). A inserção dos íons de Co não provocou uma mudança significativa da banda de maior intensidade indicando que estes não entram substitucionalmente ao Ce. Também é possível perceber que o aumento da concentração dos íons dopantes provoca um aumento da intensidade das bandas que caracterizam as lacunas de oxigênio. Uma destas bandas sofreu um deslocamento e passou de

aproximadamente 260 cm^{-1} nas amostras calcinadas a 600°C e para 270 cm^{-1} nas amostras calcinadas a 800°C .

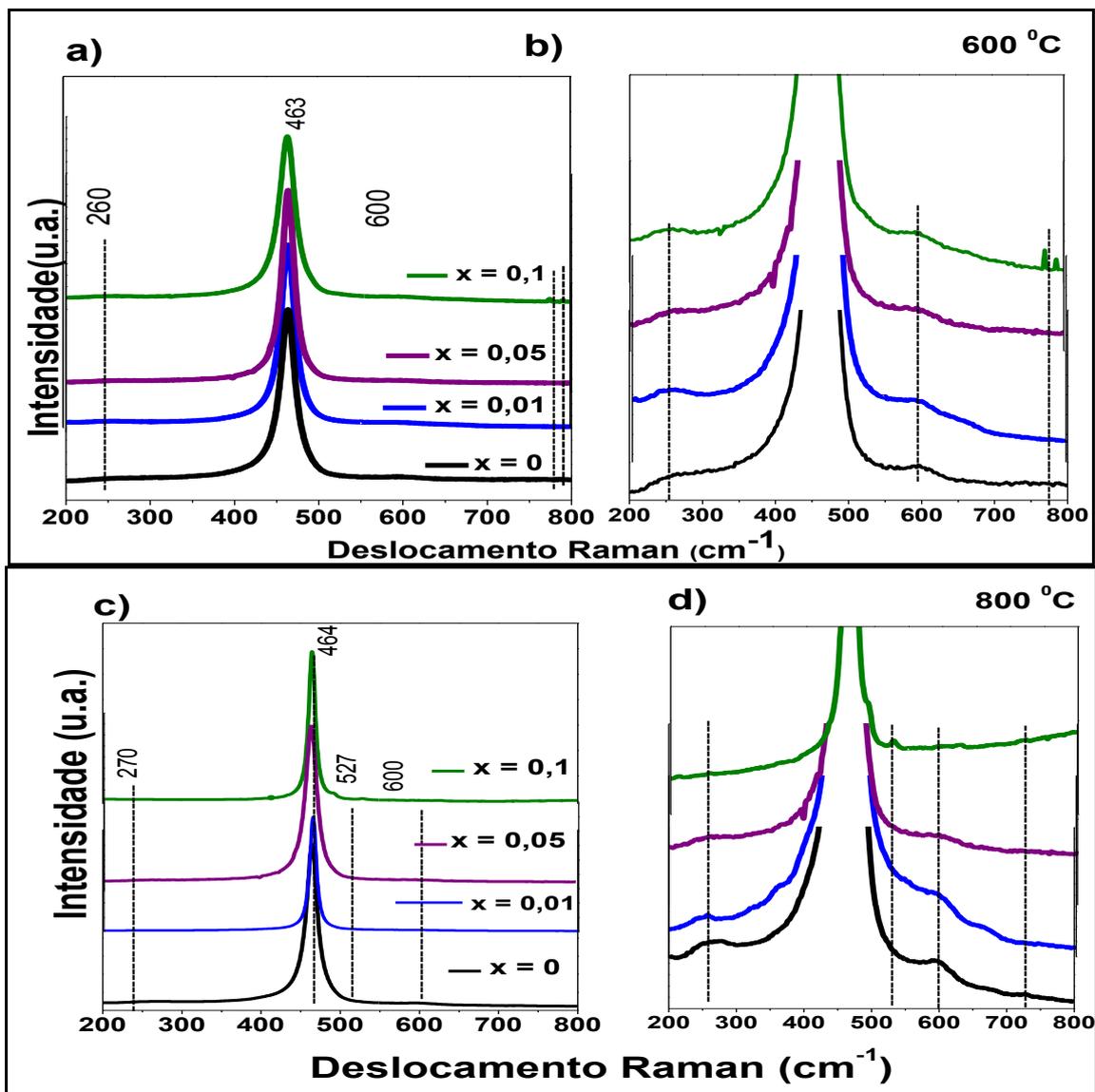


Figura 5. 10: Espectro Raman amostra de $\text{Ce}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) 600 e c) 800°C por uma hora (b) Ampliação para visualização das bandas em torno de $260, 600, 774$ e 790cm^{-1} e d) em torno de $270, 527, 600, 774, \text{cm}^{-1}$ para calcinações de 600 e 800°C , respectivamente. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

O Co_3O_4 tem estrutura *spinel* com Co^{2+} e Co^{3+} localizados em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente e pertence ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. A teoria de grupo prevê os seguintes modos vibracionais numa estrutura *spinel*:

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g}(in) + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u}(in) + 2E_u(in) + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}(in)$$

Onde (R), (IR) e (in) representam vibrações de modos ativos Raman, vibrações ativas infravermelho e modos inativos, respectivamente (JIANG, J., 2007). A amostra com inserção de 10% de íons dopantes a 600°C apresentaram bandas em torno de 774 e 790 cm^{-1} estão associadas a modos vibracionais do Co_3O_4 , disponível no banco de dados Raman Co070 (IBASE, 2010). Como o Co_3O_4 é antiferromagnético ele não contribui com o ordenamento ferromagnético apresentado pelas amostras (ZHECHEV, *et al* 1990).

A amostra calcinada a 800°C com $x = 0,1$ de íons dopantes ainda apresenta uma banda em torno de 527 cm^{-1} que segundo dados da literatura é devido às vibrações do Co_3O_4 (SCHUMM, 2007). Isto nos permite concluir que as amostras apresentam fase única correspondente ao CeO_2 de estrutura cúbica do tipo fluorita para $x \leq 0,05$ em concordância dados coletados por difratometria de raios X.

5.3.1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$

Obtivemos os espectros Raman das amostras dopadas com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ de íons de ferro. As amostras calcinadas a 400°C apresentam uma banda muito intensa em 463 cm^{-1} que sofreu um deslocamento para 465 cm^{-1} quando calcinadas a 400, 600°C conforme Figura 5.11 e 800 e 1000°C conforme Figura 5.12. Essa banda é característico do CeO_2 de estrutura cúbica e corresponde ao modo vibracional F_{2g} .

Outras bandas associadas ao CeO_2 foram observadas, sendo que a banda em torno de 260 cm^{-1} apresentou um deslocamento de 10 cm^{-1} superior ao encontrado na literatura, exceto para $x = 0,05$ na amostra calcinada a 800°C que, tal banda, ficou em torno de 250 cm^{-1} . A banda e a em torno de 600 cm^{-1} estão associadas à presença de defeitos na rede que resultam da formação de lacunas de oxigênio na rede do CeO_2 (WEBER, 1993). Nas amostras calcinadas a 600°C houve um deslocamento da banda principal para a amostra calcinada a 400°C para 465 cm^{-1} e bandas adicionais em torno de 365 e 670 cm^{-1} .

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) pertence ao grupo espacial D_{3d}^6 e sete linhas de fônons são esperadas para o espectro Raman, nominalmente dois modos A_{1g} (225 e 498 cm^{-1}) e cinco modos E_g (297, 293, 299, 412 e 623 cm^{-1}) (FARIAS, 1997). A banda em torno de 652 cm^{-1} nas amostras calcinadas a 1000°C é devido a defeitos de desordem e/ou presença de nanocristais na fase $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$. A banda em torno de 660 cm^{-1} não pode ser atribuída à fase da magnetita, pois é típico da fase $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (CAO, H., 2006).

Nas amostras calcinadas a 800 e 1000°C, a banda principal também ficou em torno de 465 cm^{-1} típica do CeO_2 de estrutura cúbica e as bandas associadas às lacunas de oxigênio. A banda em torno de 764 cm^{-1} desapareceu e outra em torno de 670 cm^{-1} . A inserção dos íons de Fe não provocou uma mudança significativa da banda de maior intensidade indicando que estes não entram substitucionalmente ao Ce. Também é possível perceber que o aumento da concentração dos íons dopantes provoca um aumento da intensidade das bandas que caracterizam as lacunas de oxigênio.

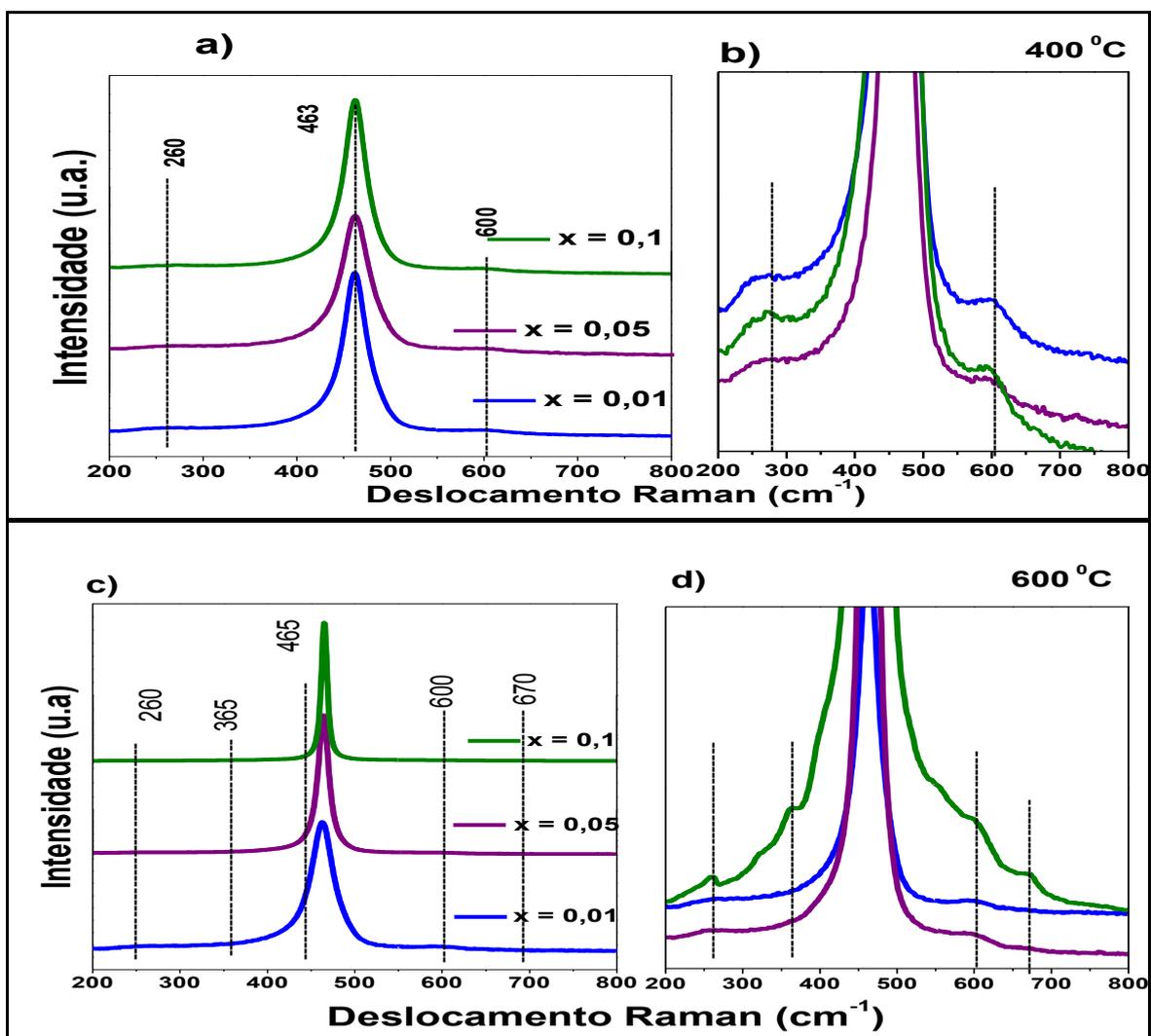


Figura 5. 11: Espectro Raman amostra de $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a) 400°C e b) 600°C por uma hora. c) Ampliação para visualização das bandas em torno de 260 e 600 cm^{-1} calcinadas a 400°C . d) bandas em torno de 261, 365, 465, 600 e 670 cm^{-1} calcinadas a 600°C . As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

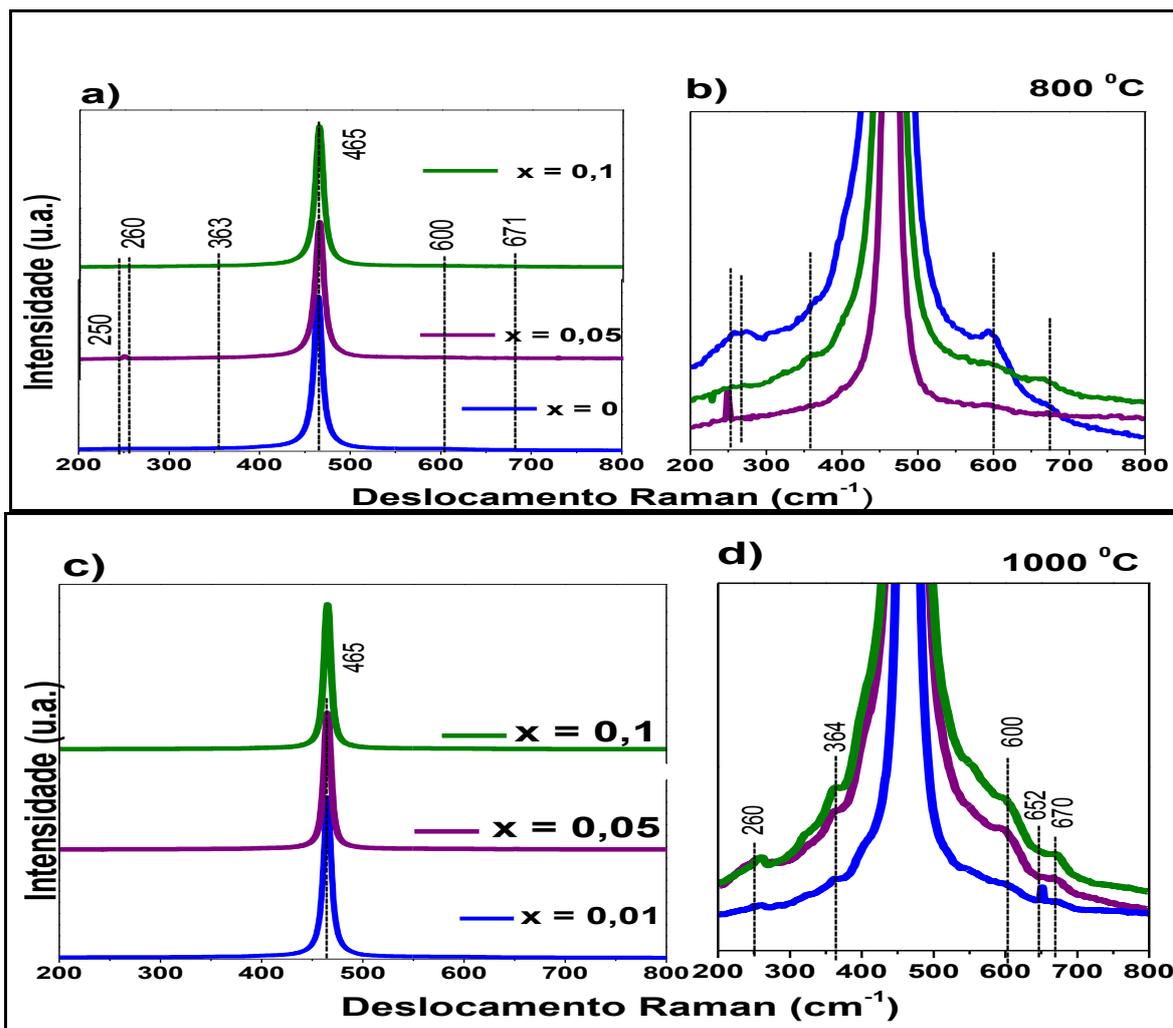


Figura 5. 12: Espectro Raman da amostra de $\text{Ce}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinadas a) 800°C e c) 1000°C por uma hora. c) Ampliação para visualização das bandas em torno de $250, 266, 465, 600, 671$ cm^{-1} . d) das bandas em torno de $260, 364, 465, 600, 652$ e 670 cm^{-1} . As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

5.3.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$

As amostras dopadas com níquel $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 400 , 600 e 800°C são mostradas nas Figuras 5.13 .

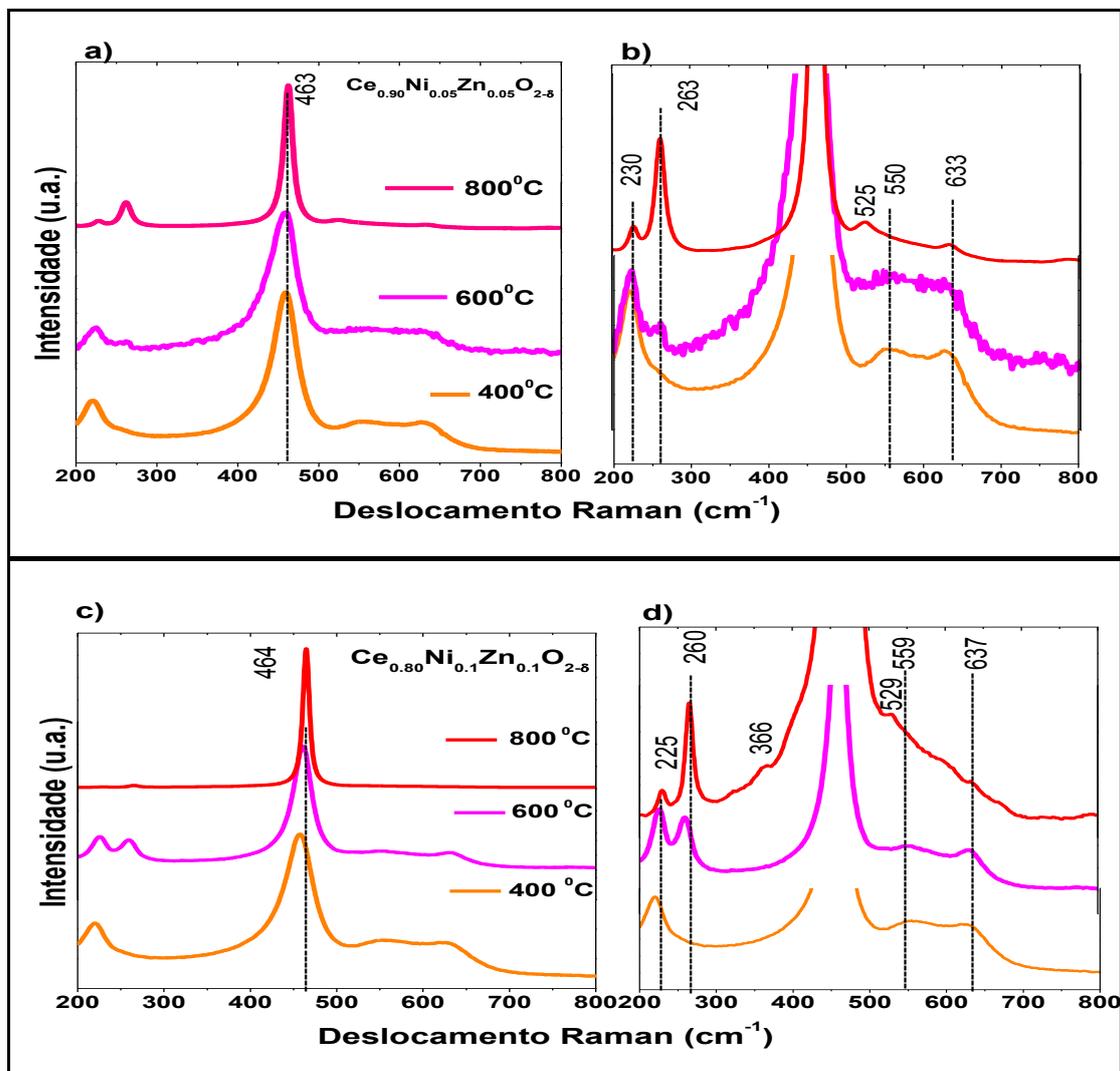


Figura 5.13: Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com a) $x = 0,05$ e c) $x = 0,1$ calcinadas a 400 , 600 e 800°C por uma hora. Ampliação b) para $x = 0,05$ e d) para $x = 0,1$. As linhas verticais são um guia para os olhos.

Os espectros são semelhantes e apresentam a banda principal em torno de 463 cm^{-1} para $x = 0,05$ e um pequeno deslocamento deste foi observado para 464 cm^{-1} quando $x = 0,1$. Ainda é possível identificar as bandas relacionadas às lacunas de oxigênio em 263 e 260 cm^{-1} para $x = 0,05$ e $0,1$, respectivamente. Duas outras bandas foram observadas em torno de 550 e 633 cm^{-1} nas amostras com $x = 0,05$, quando a dopagem aumentou para $x = 0,1$ essas bandas sofreram um deslocamento para 559 e 637 cm^{-1} , respectivamente.

5.3.2 MATRIZ MISTA $\text{CeO}_2\text{-ZnO: Ce}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_x\text{Zn}_{0.5(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$

5.3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN DA MATRIZ MISTA $\text{Ce}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$

O espectro Raman da matriz mista $\text{Ce}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ calcinada a 1000°C é mostrado na Figura 5.14. Alim, *et al*, 2005, obtiveram o espectro de nanocristais de ZnO e a banda principal ficou em torno de 436 cm^{-1} e corresponde ao modo vibracional E_2 (alto) e no ZnO *bulk*, em torno de 439 cm^{-1} que corresponde ao modo vibracional E_2 (alto) com um deslocamento de 3 cm^{-1} para direita. O CeO_2 de estrutura cúbica tem sua banda principal em torno de 458 (ASKRABIC, 2011) e 465 cm^{-1} que, como visto anteriormente, corresponde ao modo vibracional F_{2g} . Então, a banda principal de nossa amostra em torno de 464 cm^{-1} tem a contribuição da banda principal do ZnO e do CeO_2 . Na parte interna do gráfico há uma ampliação do mesmo, onde é possível identificar a existência das bandas em torno de 330 e 593 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais 2-ph e $A_1(\text{LO})$, respectivamente do ZnO. A banda em torno de 257 cm^{-1} corresponde ao modo relacionado à presença de lacunas de oxigênio conforme figura abaixo.

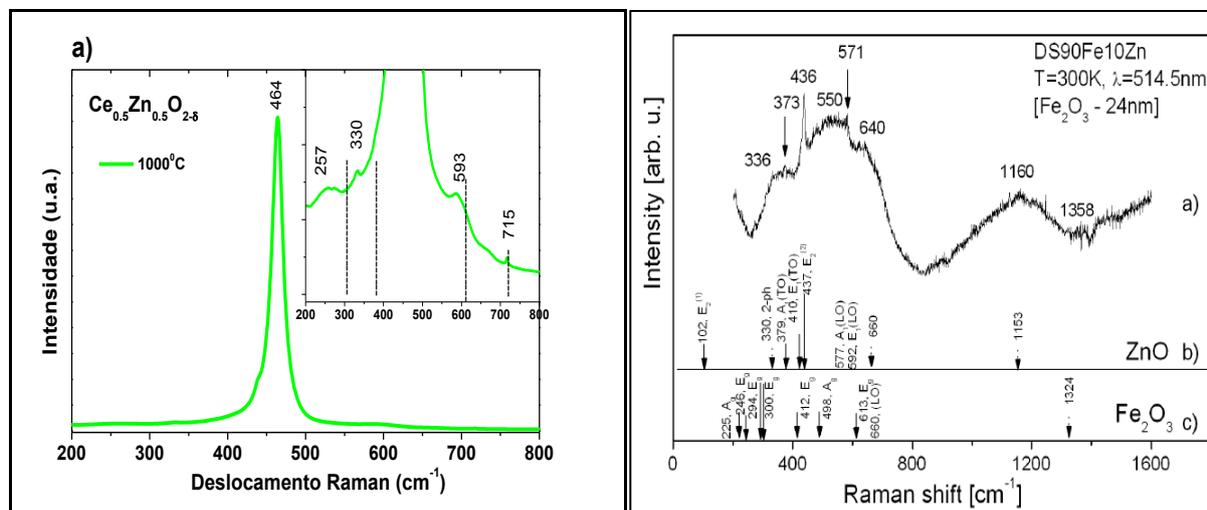


Figura 5. 143: Espetro a)Raman da matriz mista $\text{Ce}_x\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ calcinada a 1000°C . A banda principal está em torno de 464 cm^{-1} e tem a contribuição dos modos vibracionais F_{2g} (CeO_2) e E_2 (ZnO). Na parte interna do gráfico há uma ampliação para melhor visualização das bandas de menor intensidade. Do lado direito, espectro Raman do ZnO (ROMCEVIC *et al.*, 2008).

5.3.2.2 ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$

Os espectros Raman das amostras da matriz mista dopada com Fe, $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, com $x = 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,075$ e calcinadas a 1000°C são mostrados na Figura 15. Em todas elas, a banda de maior intensidade está em torno de 463 cm^{-1} . Uma ampliação para melhor visualização das bandas de menor intensidade é mostrada nas Figuras 5.15b e c são mostradas.

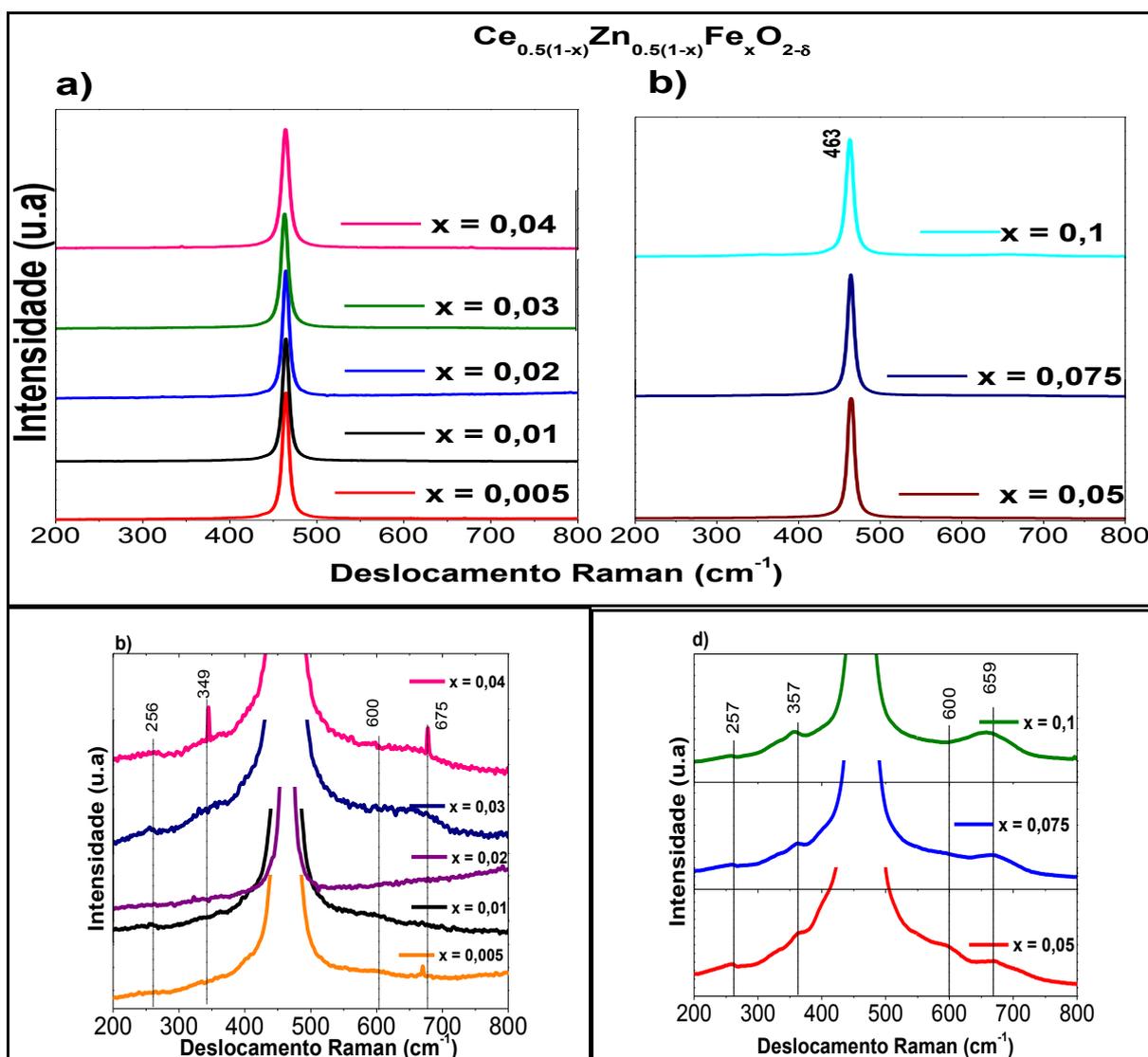


Figura 5. 15: a) e b) Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, calcinadas a 1000°C e com diferentes concentrações de íons dopantes de Fe. c) Ampliação dos espectros Raman das amostras para $x = 0,005, 0,01, 0,02, 0,03$ e $0,04$. d) para $x = 0,005, 0,075$ e $0,1$. As linhas verticais são um guia para os olhos.

Em relação à matriz mista sem dopantes (Figura 5.14), o pico principal passou de 464 para 465 cm^{-1} , esse deslocamento é insignificante o que nos permite concluir que a inserção dos íons de Fe não provocou uma mudança significativa da banda de maior intensidade indicando que estes não tendem a entrar substitucionalmente ao Ce. Também é possível perceber que, de maneira geral, o aumento da concentração dos íons dopantes provoca um aumento da intensidade das bandas que caracterizam as lacunas de oxigênio.

Para as amostras com $x \leq 0,05$ em relação às amostras dopadas com concentrações menores, ou seja, $x \leq 0,04$ as bandas de menor intensidade se deslocaram para valores menores. E a banda em torno de 715 cm^{-1} na matriz mista não está presente em nenhuma das amostras dopadas com Fe.

5.3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$

Na Figura 5.16 são mostrados os difratogramas para as amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$, com $x = 0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$. A banda principal está em torno de 463 cm^{-1} , estas bandas são devido a contribuição dos modos vibracionais do CeO_2 de estrutura cúbica (F_{2g}) e do ZnO de estrutura hexagonal (E_2). O aumento da concentração de íons de Fe não provocou mudança significativa da banda de maior intensidade, o que indica que os íons de Fe não entram substitucionalmente no sítio do Ce.

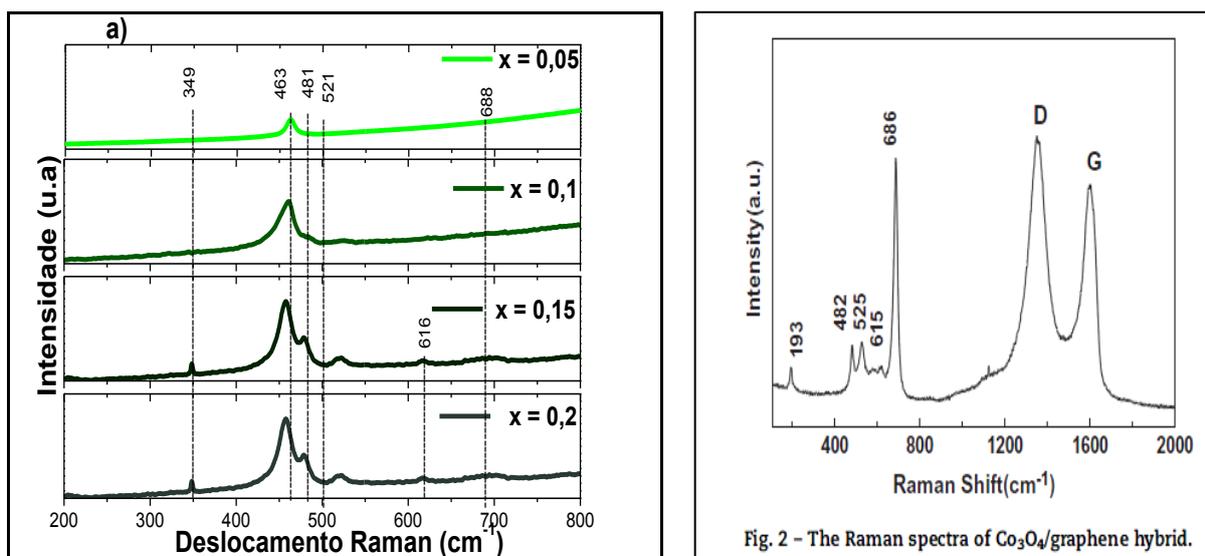


Figura 5. 16: a) Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinadas a 1000°C e com diferentes concentrações de íons dopantes de Co. b) Espectro Raman do Co_3O_4 /grafeno híbrido, as bandas em torno de 193, 482, 525, 615 e 686 são típicas do Co_3O_4 (HAEGYEOM KIM *et al*, 2011)

Os espectros das amostras aqui estudadas não apresentaram bandas relacionadas às lacunas de oxigênio em torno de 260 e 600 cm^{-1} . As bandas em torno de 193, 482, 525, 615 e 686 são típicas dos modos vibracionais do Co_3O_4 (HAEGYEOM KIM *et al*, 2011).

5.3.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$

O espectro das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1, 0,15$ e $0,2$ e calcinadas a 100°C são mostradas na Figura 5.17. A banda principal está em torno de 463 cm^{-1} e é devido as contribuições dos modos vibracionais do CeO_2 de estrutura cúbica e do ZnO de estrutura hexagonal. Essa banda não sofreu nenhum deslocamento significativo com o aumento da concentração dos íons de Ni, isso significa que os íons de Ni não entram substitucionalmente no sítio do Ce.

Bandas relacionadas as vacância de oxigênio são observadas em torno de 266 e 600 cm^{-1} . Tais bandas aumentaram de intensidade com o aumento da concentração dos íons de Ni. Outra banda em torno de 535 cm^{-1} foi observada na amostra com $x = 0,20$. Essa banda pode esta relacionada à formação de NiO. O padrão Raman do NiO (IBASE, 2011) é mostrado na Figura 5.28. Percebe-se que há uma banda que coincide com a banda em torno de 535 cm^{-1} da amostra com $x = 0,20$.

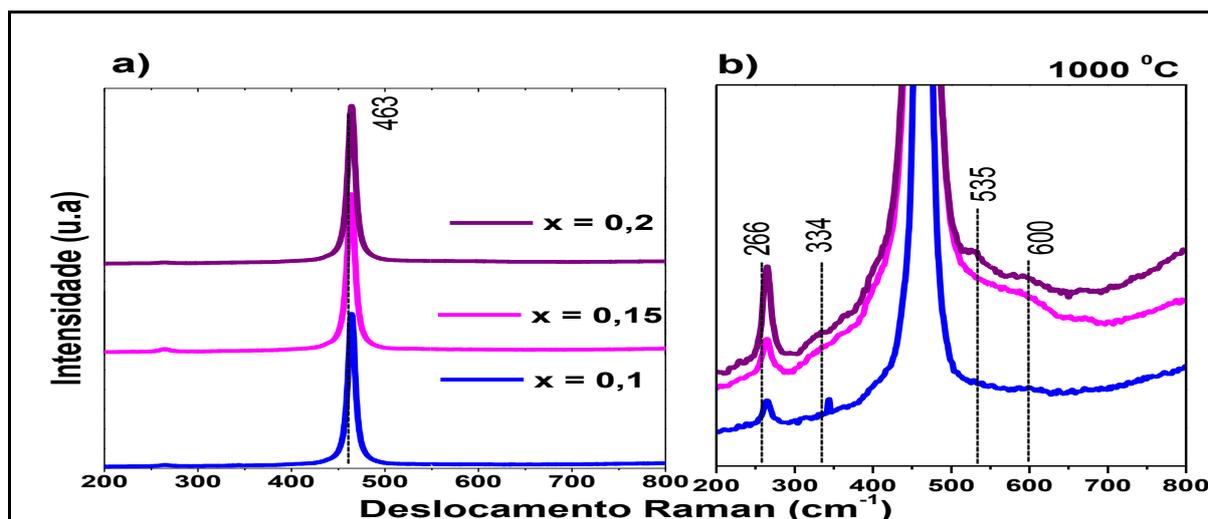


Figura 5. 17: a) Espectros Raman das amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinas a 1000°C e com diferentes concentrações de íons dopantes de Ni. b) Ampliação dos espectros Raman, as linhas verticais são um guia para os olhos para localizar as bandas de menor intensidade.

5.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

5.4.1 MATRIZ CeO₂: Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} e Ce_{1-2x}Zn_xM_xO_{2-δ} (M = Fe, Co e Ni)

5.4.1.1 MEDIDAS MAGNÉTICAS DA MATRIZ CeO₂

Partículas de CeO₂ com muito cristalinas possuem apenas íons de Ce⁺⁴ que, por não possuírem elétrons desemparelhados em sua estrutura eletrônica, atribuem uma característica diamagnética para esse dióxido (SUNDARESAN, 2006). Porém, conforme a morfologia e o tamanho de partículas, esse composto pode apresentar defeitos do tipo lacunas de oxigênio que provocam uma redução da quantidade de íons de Ce⁺⁴ e um aumento na quantidade de íons Ce⁺³ (PUSHKAREV, 2004), que possuem elétrons desemparelhados (BRITO, 2011).

A curva de M x H a 300 K da amostra Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} com x = 0 e calcinada a 800°C é mostrada na Figura 5.18. Ela apresentou um comportamento ferromagnético com Ms ~ 0,7 emu/g, Mr ~ 0,07 emu/g e Hc ~ 0,08 kOe onde a contribuição diamagnética foi subtraída. A subtração da componente linear diamagnética foi feita ajustando uma reta nos dados do 2º quadrante e outra reta com os dados do 4º quadrante (Figura 5.18a). Uma média foi calculada de ambas as retas e então subtraída dos dados de M x H da Figura 5.30a, resultando no gráfico da Figura 5.18b.

A medida da magnetização em função da temperatura foi realizada nos protocolos ZFC e FC com campo aplicado de 1000 Oe é mostrada na Figura 5.18c O comportamento é predominantemente diamagnético, conforme indicado pela curva de magnetização em função do campo. A dependência com a temperatura com o inverso da suscetibilidade (χ^{-1}) com campo magnético aplicado de 1000 Oe é mostrada na parte interna do gráfico da na Figura 5.31. Há uma região de comportamento linear característica de um material diamagnético.

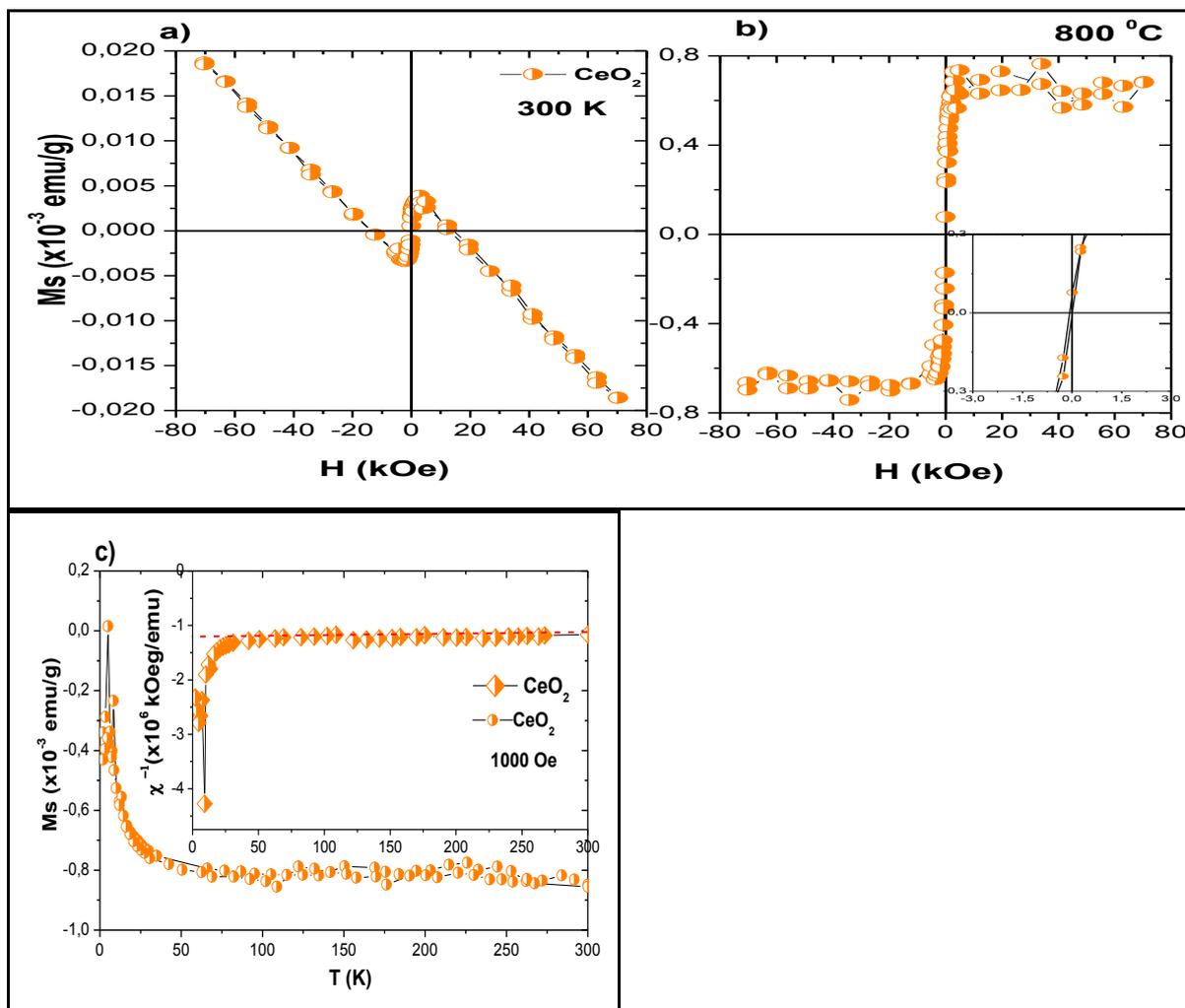


Figura 5. 18: a) Curva de magnetização $M \times H$ a 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0$ para a amostra calcinada a 800°C . b) Curva de $M \times H$ com remoção da contribuição diamagnética. c) Magnetização versus temperatura nos protocolos ZFC e FC para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0$ para a amostra calcinada a 800°C . Na parte interna do gráfico é mostrada a dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC com campo magnético aplicado de 1000 Oe.

5.4.1.2 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$

A Figura 5.19 mostra as curvas $M \times T$ em protocolos ZFC e FC para as amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ para $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 600 e 800°C , respectivamente. O aumento da temperatura provocou uma diminuição da magnetização de saturação devido aos efeitos de agitação térmica. As amostras não apresentaram irreversibilidade magnética que é caracterizada pela separação das curvas ZFC e FC, indicando que não há um conjunto de

partículas magnéticas nanométricas não interagentes, uma vez que as curvas ZFC e FC das amostras não se juntaram para uma posterior separação.

A linha de irreversibilidade significa que abaixo de uma determinada temperatura (T_{irr}) o material exibe comportamento ferromagnético não-reversível. Os efeitos de irreversibilidade estão associados a não-homogeneidade do material, que é devido a impurezas, defeitos na rede, precipitados, granularidade, lacunas (estes são alguns exemplos) os quais dificultam a entrada ou saída livre dos vórtices das amostras (Freitas, 2005). Também não foram encontradas as temperaturas de bloqueio (T_B) que é determinada pelo máximo na curva ZFC.

As curvas são típicas de matérias FM com temperatura crítica acima da temperatura ambiente. A curva com $x = 0,05$ calcinada a 800°C apresenta uma contribuição diamagnética pois suas curvas estão ligeiramente abaixo do zero.

A ausência de um máximo na ZFC é uma indicação da ausência de uma temperatura de bloqueio que poderia estar associada à formação de nanopartículas no estado superparamagnético. A amostra com 10% de concentração dos íons dopantes apresentou uma $M_s = 0,009$ emu/g, enquanto que a amostra com 5% apresentou uma $M_s \sim 0,0008$ emu/g para as amostras calcinadas a 600°C . Para as amostras calcinadas a 800°C os valores encontrados para a magnetização de saturação foram de $M_s \sim 0,0081$ emu/g e $M_s \sim 0,0018$ emu/g para $x = 0,1$ e $0,05$, respectivamente. Além disso, medidas de ZFC e FC indicam que a temperatura de Curie (T_c) das amostras está acima da temperatura ambiente.

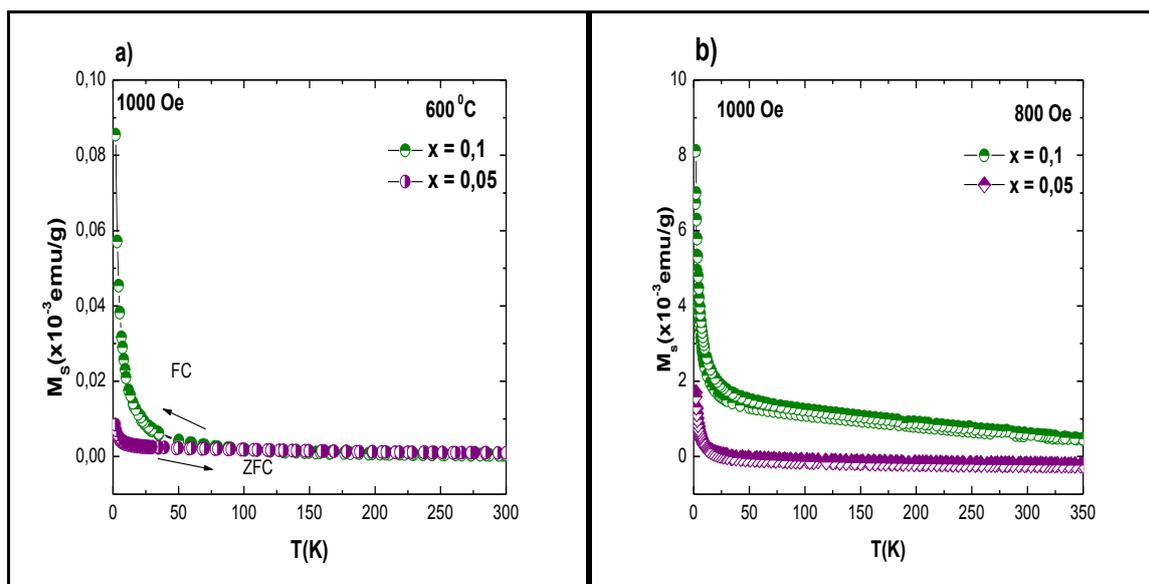


Figura 5.19: Magnetização versus temperatura nos protocolos ZFC e FC para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a a) 600°C e b) 800°C .

Para altas temperaturas, as curvas ZFC e FC são coincidentes, mas quando a temperatura se aproxima de T_B as curvas começam a divergir a partir de uma temperatura, chamada de irreversibilidade (T_{irr}). Esta temperatura T_{irr} indica o início do bloqueio dos *clusters* de diâmetros maiores, acima desta temperatura os *clusters* apresentam um comportamento superparamagnético

Dependência com a temperatura da susceptibilidade (χ) DC e do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) nas amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 600 e $800^\circ C$ em um campo magnético aplicado de $10000e$ é apresentada nas Figuras 5.20. Os dados foram tomados usando o procedimento de esfriamento sem campo (ZFC). Podem ser observados dois comportamentos lineares na curva χ^{-1} um do tipo Curie (linha tracejada) e outro Curie-Weiss (linha cheia), o primeiro descreve um paramagneto (PM) com a curva passando pela origem e o segundo é devido a uma contribuição AFM com quando $x = 0,05$ calcinada a $600^\circ C$. Quando $x = 0,1$ e calcinada tanto a $600^\circ C$ quanto a $800^\circ C$ há uma contribuição FM em altas temperaturas (linha cheia) e outra contribuição PM (linha tracejada)

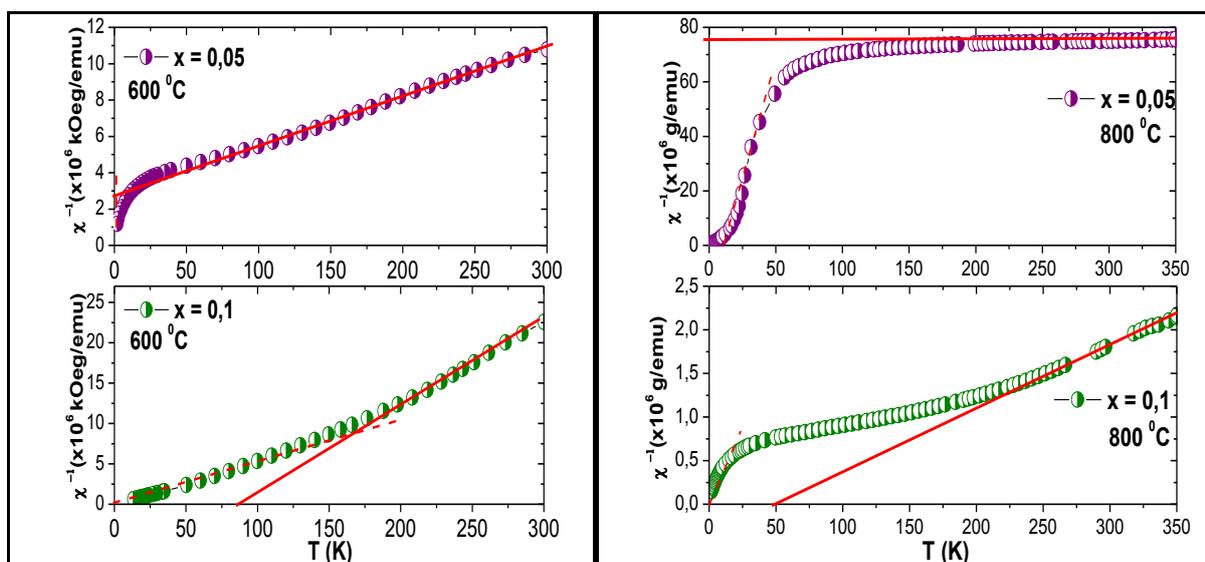


Figura 5. 20: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a a) $600^\circ C$ e b) $800^\circ C$ em um campo magnético aplicado de $10000e$. A linha pontilhada indica o comportamento PM e a linha cheia o comportamento FM.

Medidas de $M \times H$ e $M \times T$ foram feitas para as amostras com $x = 0,1$ e $0,05$ e temperaturas de calcinação de 600 e $800^\circ C$. A Figura 5.21a mostra as curvas de magnetização versus campo para as amostras de $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ $x = 0,1$ e $0,05$. A magnetização

(M_s) aumentou com o aumento da concentração de zinco e da temperatura de calcinação. A magnetização (M_s) a 2 K para dopagem de 5% foi de 0,01 emu/g enquanto que para dopagem de 10%, a magnetização de saturação foi de 0,10 emu/g, ou seja, dez vezes maior que amostra com 5% de íons dopantes.

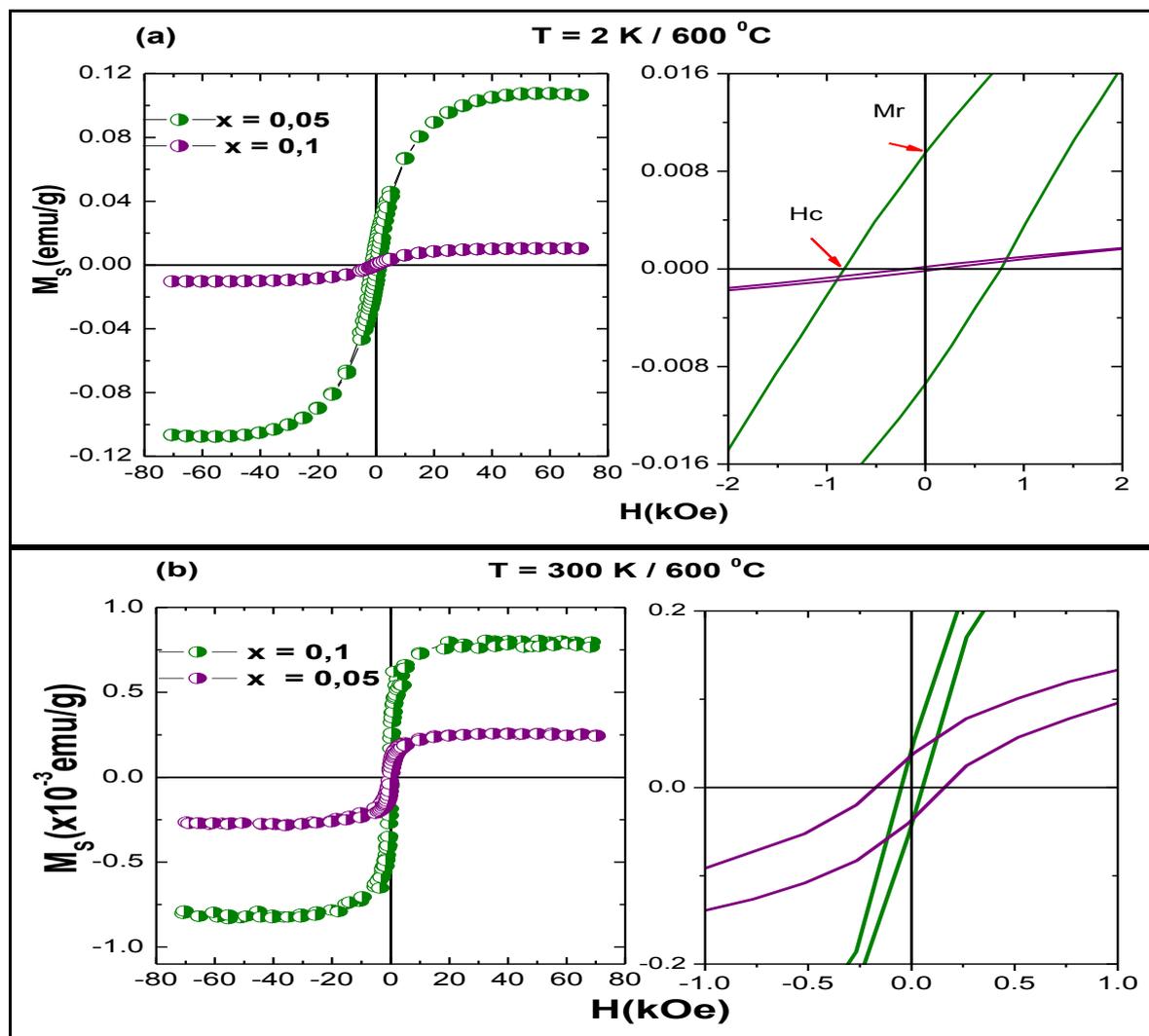


Figura 5. 21: Curvas de magnetização $M \times H$ a (a) 2 e (b) 300 K para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a 600°C .

A Figura 5.22 mostra as medidas de $M \times H$ para as amostras com as mesmas concentrações nominais das amostras estudadas anteriormente sendo que a temperatura de calcinação foi de 800°C durante uma hora. A magnetização de saturação é ligeiramente maior a 2 K com valores de $M_s = 0,12$ emu/g e $M_s = 0,005$ emu/g para $x = 0,1$ e $0,05$, respectivamente que às calcinadas a 600°C . As amostras também apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente com valores de $M_s = 0,03$ emu/g e $M_s = 0,0003$

emu/g para $x = 0,1$ e $0,05$, respectivamente e superiores aos encontrados para as amostras calcinadas a 600°C .

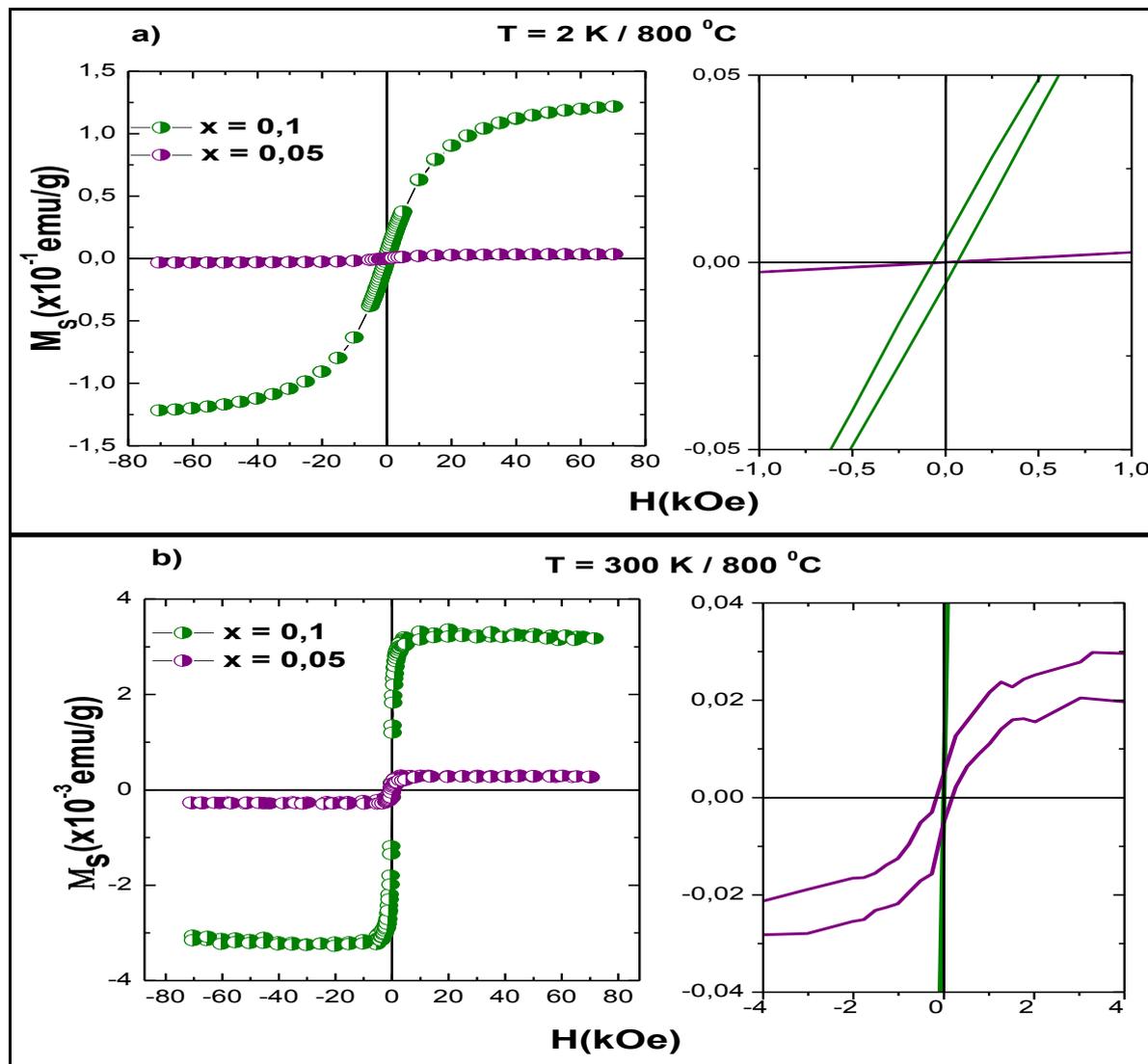


Figura 5. 22: Curvas de magnetização $M \times H$ a (a) 2 e (b) 300 K para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a 800°C .

Está evidente que o aumento da temperatura de calcinação melhorou as propriedades magnéticas das amostras aqui estudadas, bem como o aumento da concentração dos íons dopantes, no caso zinco. Na Tabela 5.3 são mostrados os parâmetros magnéticos (magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) calculados a partir das curvas de histerese para as amostras calcinadas a 600°C e $800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ com concentrações nominais de 5 e 10%.

Comparando as amostras dopadas com Zn com a matriz mista, percebe-se que a 300 K a magnetização de saturação é da mesma ordem sendo que a amostra dopada com 10% de Zn e calcinada a 800°C apresentou uma maior magnetização de saturação. Segundo as medidas de $M \times T$ a matriz apresentou um comportamento diamagnético enquanto que as amostras dopadas com Zn apresentaram um comportamento predominantemente paramagnético.

Tabela 5. 3 : Parâmetros de histerese M_r e H_c a 2 e 300K para as amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ para $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 600 e 800°C/1h.

600°C	2 K		300 K	
x	0,05	0,1	0,05	0,1
Mr (emu/g)	$1,76 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-5}$	$4,23 \times 10^{-5}$
Hc (kOe)	0,1783	0,8153	0,1730	0,0497
800°C	2 K		300 K	
x	0,05	0,1	0,05	0,1
Mr(emu/g)	$9,56 \times 10^{-6}$	$5,73 \times 10^{-6}$	4,835	$1,47 \times 10^{-4}$
Hc (kOe)	0,0333	0,0664	0,1641	0,0274

Os resultados da espectroscopia Raman mostram que as bandas associadas às lacunas de oxigênio aumentam de intensidade com o aumento da concentração dos íons dopantes. As medidas magnéticas mostram que a M_s também aumenta com a concentração dos íons dopantes, isso é um indicativo de que as lacunas de oxigênio contribuem com o ordenamento FM.

5.4.1.3 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$

A Figura 5.23 mostra as curvas $M \times T$ em protocolos ZFC e FC. A amostra com $x = 0,1$ apresentou o maior valor de M_s aproximadamente igual a 0,002 emu/g, seguida pela amostra com $x = 0,05$ $M_s \sim 0,0016$ emu/g e $x = 0,01$ com $M_s \sim 0,001$ emu/g para as amostras calcinadas a 600°C e $M_s \sim 0,038$ emu/g para $x = 0,1$, 0,031 emu/g para $x = 0,05$ e 0,001

emu/g para $x = 0,01$. As curvas ZFC não apresentaram um máximo que corresponderia à temperatura de bloqueio de acordo com a explicação vista anteriormente.

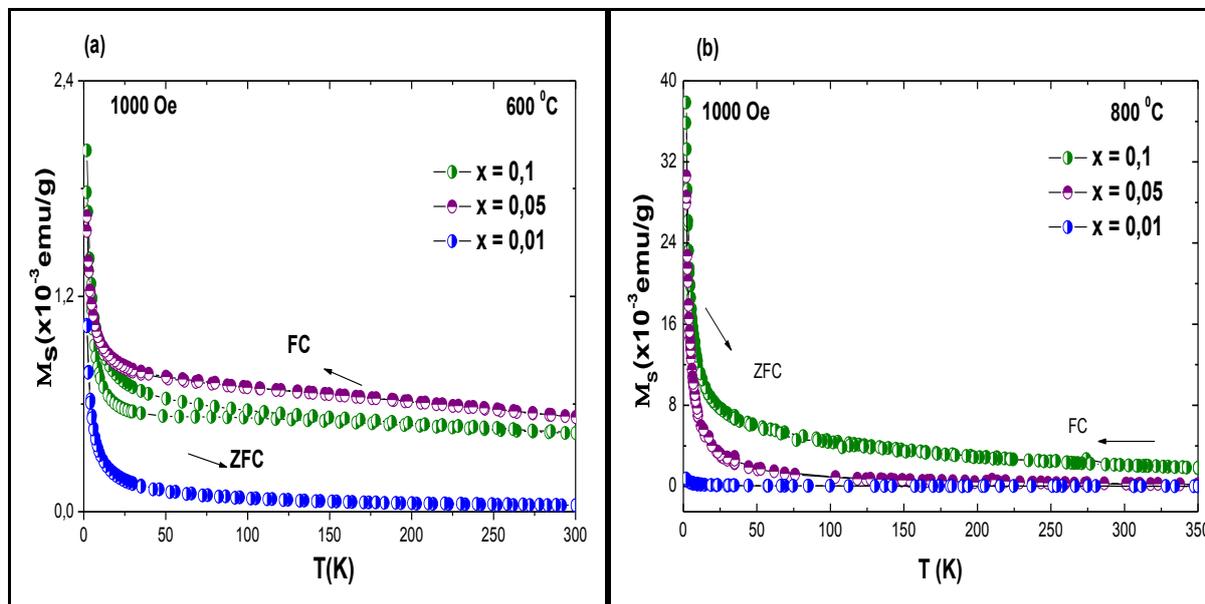


Figura 5. 234: Curvas de magnetização $M \times T$ a 2 e 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ para as amostras calcinadas: (a) 600 e (b) $800^\circ C$.

Dependência com a temperatura da susceptibilidade (χ) DC e do inverso da suscetibilidade (χ^{-1}) na amostra $Ce_{1-x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ calcinada a 600 e $800^\circ C$ em um campo magnetico aplicado de $1000Oe$ é apresentada nas Figuras 5.24 Todas as amostras apresentaram dois comportamentos lineares na curva χ^{-1} um do tipo Curie (linha tracejada) e outro Curie-Weiss (linha cheia), o primeiro descreve um paramagneto (PM) com a curva passando pela origem e o segundo é devido a uma contribuição AFM. Na amostra com $x = 0,05$ e calcinada a $800^\circ C$ (Figura 5.24b) há uma contribuição FM em altas tempertauras, como indica a curva de $M \times H$ para essa amostra a 300 K.

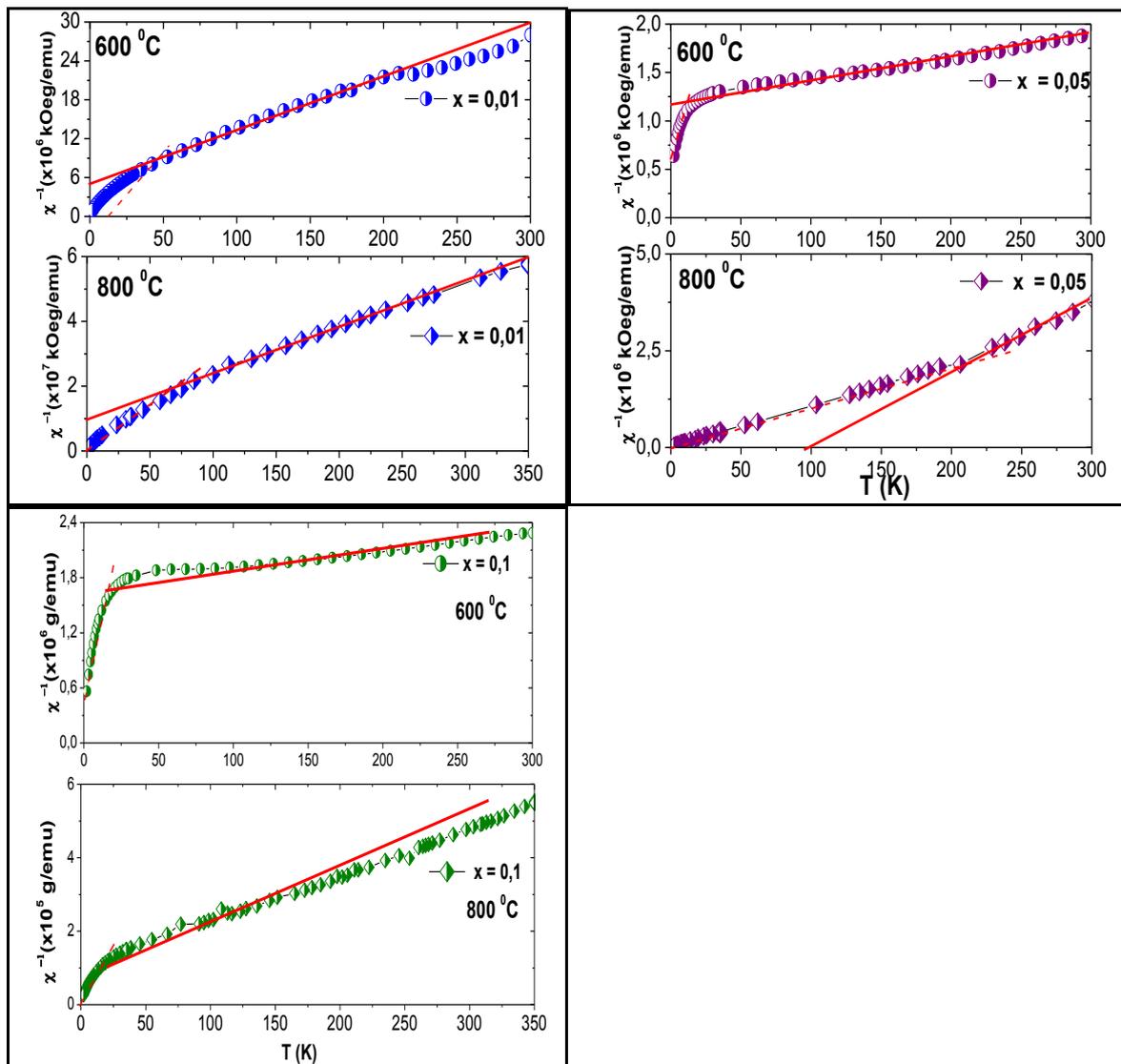


Figura 5. 24: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 600 e 800°C com a) $x = 0,01$, b) 0,05 e c) 0,1 em um campo magnético aplicado de 1000Oe.

Nas Figuras 5.25 são mostradas as curvas de magnetização versus campo das amostras de $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ para $x = 0,01$, 0,05 e 0,1 calcinadas a 600°C a 2 e 300 K. As amostras apresentaram ferromagnetismo a 2 K (Figura 5.25a), com valores de M_S aproximadamente iguais a 0,2 emu/g para $x = 0,1$ e 0,02 emu/g para $x = 0,05$ e 0,01, respectivamente sendo que a magnetização de saturação é aproximadamente igual para $x = 0,01$ e 0,05 de íons dopantes de zinco de cobalto, que é dez vezes menor que a magnetização de saturação que a amostra com $x = 0,1$ de íons dopantes. As amostras apresentaram baixos valores de magnetização remanente e campo coercivo com valores de M_r aproximadamente iguais a $3,78 \times 10^{-6}$, $3,43 \times 10^{-5}$ e $4,59 \times 10^{-3}$, emu/g para $x = 0,01$, 0,05 e 0,1 respectivamente. Os valores de H_c

foram de aproximadamente 0,2861, 0,0171 e 0,0107, 0,0171 e 0,2861 kOe para $x = 0,01$, 0,05 e 0,1, respectivamente.

Ainda na Figura 5.25b, 600°C, pode-se ver que as amostras também apresentaram comportamento ferromagnético à temperatura ambiente com valores de magnetização de saturação aproximadamente iguais a $3,1 \times 10^{-5}$, $6,99 \times 10^{-4}$ e $8,55 \times 10^{-4}$ emu/g e valores muito pequenos de campo coercivo e magnetização remanente de valores aproximadamente iguais a $M_r = 4,8 \times 10^{-6}$, $8,47 \times 10^{-7}$ e $3,29 \times 10^{-5}$ emu/g e $H_c \sim 0,0639, 0,0024$ e $0,1772$, kOe para $x = 0,01, 0,05$ e 0,1, respectivamente. O comportamento da magnetização remanente e do campo coercivo para ambas as temperaturas (2 e 300 K) indicam uma forte contribuição superparamagnética. No entanto, a magnetização de saturação é alcançada pelas amostras indicando um comportamento ferromagnético.

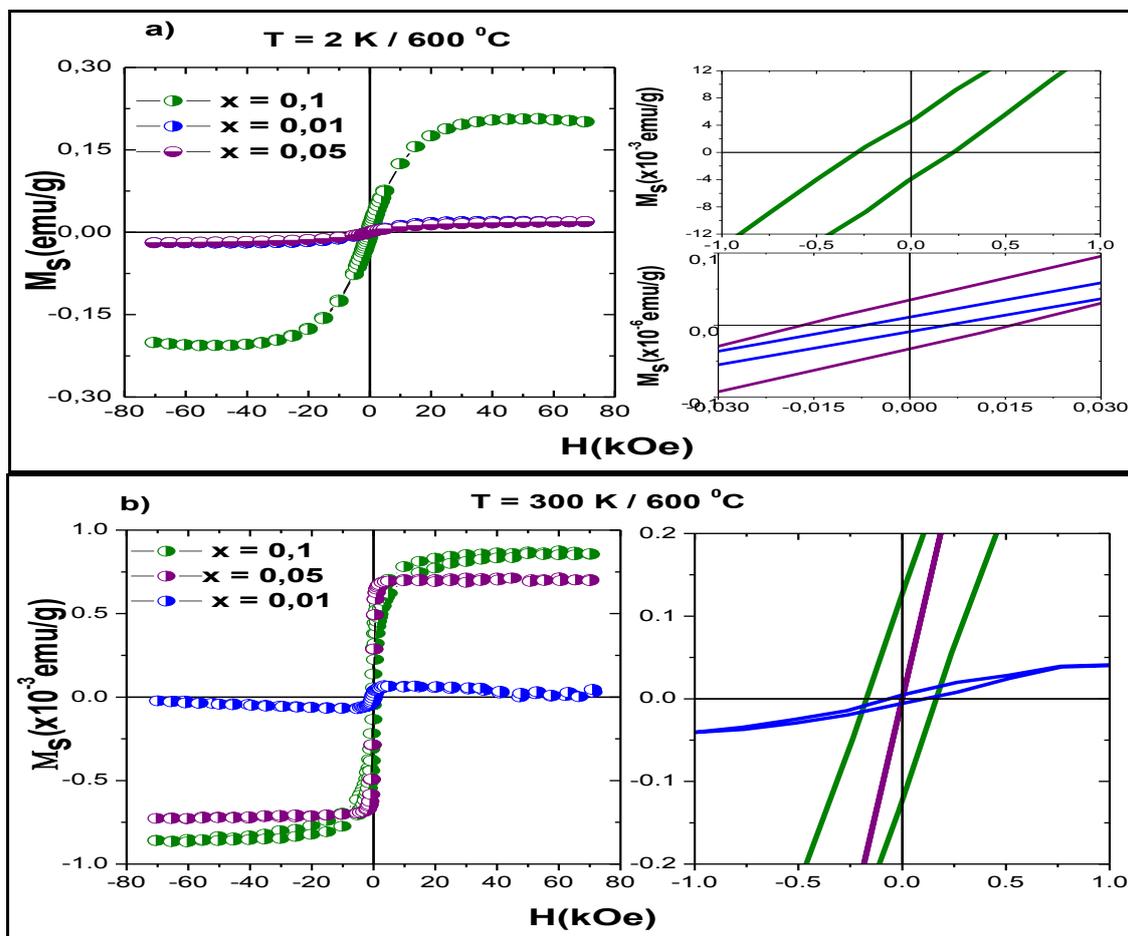


Figura 5.25: Curvas de magnetização $M \times H$ à (a) 2 e (b) 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e 0,05 para as amostras calcinadas a 600°C. Do lado direito dos gráficos há uma ampliação da parte interna das curvas de histerese.

Em comparação com as amostras calcinadas a 600°C (Figura 5.25), as amostras calcinadas a 800°C (Figura 5.26), apresentaram uma maior magnetização de saturação a 2 K (Figura 5.26a), (que foi de $M_s \sim 0,4$ emu/g para $x = 0,1$ e $M_s \sim 0,08$ emu/g, cerca de duas vezes maior na amostra com 10% de íons dopantes e de quatro vezes para a amostra com 5% de íons dopantes. Os valores da magnetização remanente a 2 K foram de $1,45 \times 10^{-4}$ emu/g para $x = 0,05$ e $6,01 \times 10^{-4}$ emu/g para $x = 0,1$. Os valores de campo coercivo foram de $1,97 \times 10^{-3}$ kOe e $2,23 \times 10^{-3}$ kOe para $x = 0,05$ e 0,1, respectivamente. Não foi possível calcular a magnetização remanente e o campo coercivo nas curvas de $M \times H$ a 300 K (Figura 5.26b).

Os espectros Raman dessas amostras mostram que as bandas relacionadas às lacunas de oxigênio aumentam com o aumento da concentração dos íons dopantes nas amostras calcinadas a 600 °C. Para as amostras calcinadas a 800 °C não houve uma alteração considerável na intensidade dessas bandas com o aumento da concentração dos íons dopantes de modo que não mudanças significativas na maioria dos parâmetros magnéticos (M_s , H_c e M_r).

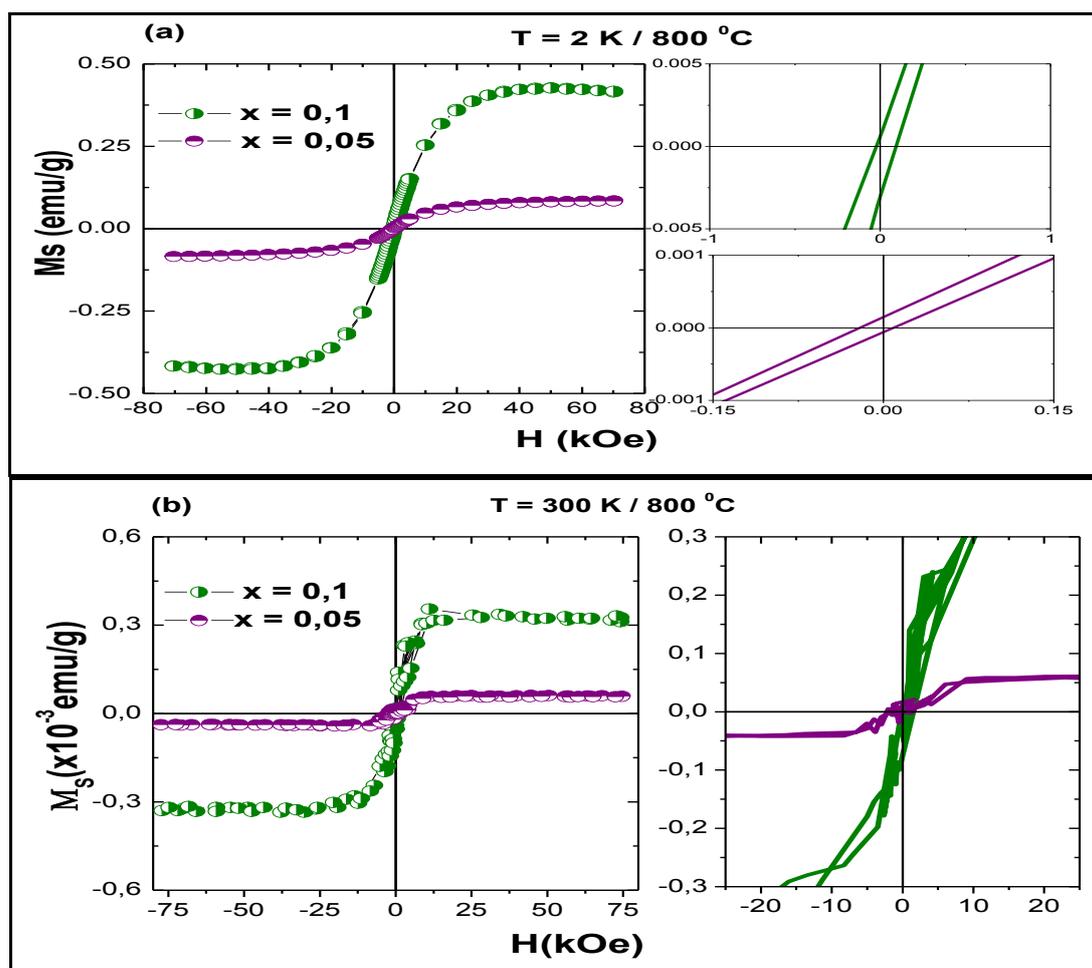


Figura 5. 26: Curvas de magnetização $M \times H$ a) 2 e b) 300 K para $Ce_{1-2x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a $800^\circ C$.

5.4.1.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$

A dependência da temperatura do momento magnético nas curvas FC e ZFC para amostras com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ de Fe calcinadas à $400, 600$ e $800^\circ C$, sendo o campo aplicado de 1 kOe são mostradas nas Figuras 5.27 Observa-se que há uma contribuição superparamagnética nas amostras calcinadas a $400^\circ C$ (Figura 5.29a) e em baixas temperaturas nas amostras com $x = 0,05$ e $0,1$ que vai diminuindo com o aumento da temperatura de calcinação. A magnetização das amostras revela um comportamento não reversível abaixo de determinada temperatura denominada de temperatura de irreversibilidade, que corresponde à bifurcação entre as curvas de magnetização ZFC e FC a partir de um comportamento magnético reversível acima de T_{irr} . Para a curva ZFC, com o aumento da temperatura fração de partículas para a qual a temperatura esta acima de T_B aumenta. Isto favorece, inicialmente, o alinhamento dos momentos magnéticos com o campo aplicado, porém, com o aumento adicional da temperatura as flutuações térmicas reduzem a magnetização induzida.

Para as amostras $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ calcinadas $400^\circ C$ (Figura 5.27a) a temperatura de bloqueio foi igual a 19 K para $x = 0,05$ e $0,1$, para temperatura de calcinação de $600^\circ C$ (Figura 5.27b). $T_B \sim 22$ e 19 K para $x = 0,05$ e $0,1$, respectivamente. A $800^\circ C$ (Figura 5.27c), a temperatura de bloqueio foi de aproximadamente $18,5$ e 30 K para $x = 0,05$ e $0,1$, respectivamente.

A magnetização FC aumenta perceptivelmente com a diminuição da temperatura e uma ligeira tendência a saturação é vista para baixas temperaturas nas amostras calcinadas a 600 e $800^\circ C$, isso aponta para a existência de partículas muito pequenas. A $400^\circ C$ não existe essa tendência de saturação devido a uma forte contribuição superparamagnética que diminui com o aumento da temperatura de calcinação. As amostras com $x = 0,01$ Não apresentaram T_B ou T_{irr} em nenhuma das temperaturas de calcinação estudadas.

Os máximos observados nas curvas ZFC, nas amostras calcinadas a 600 e $800^\circ C$ estão associados com a temperatura de bloqueio média (T_B) para um conjunto de partículas considerando que o alargamento da banda de magnetização ZFC decorre da distribuição de tamanho que produz a distribuição da temperatura de bloqueio.

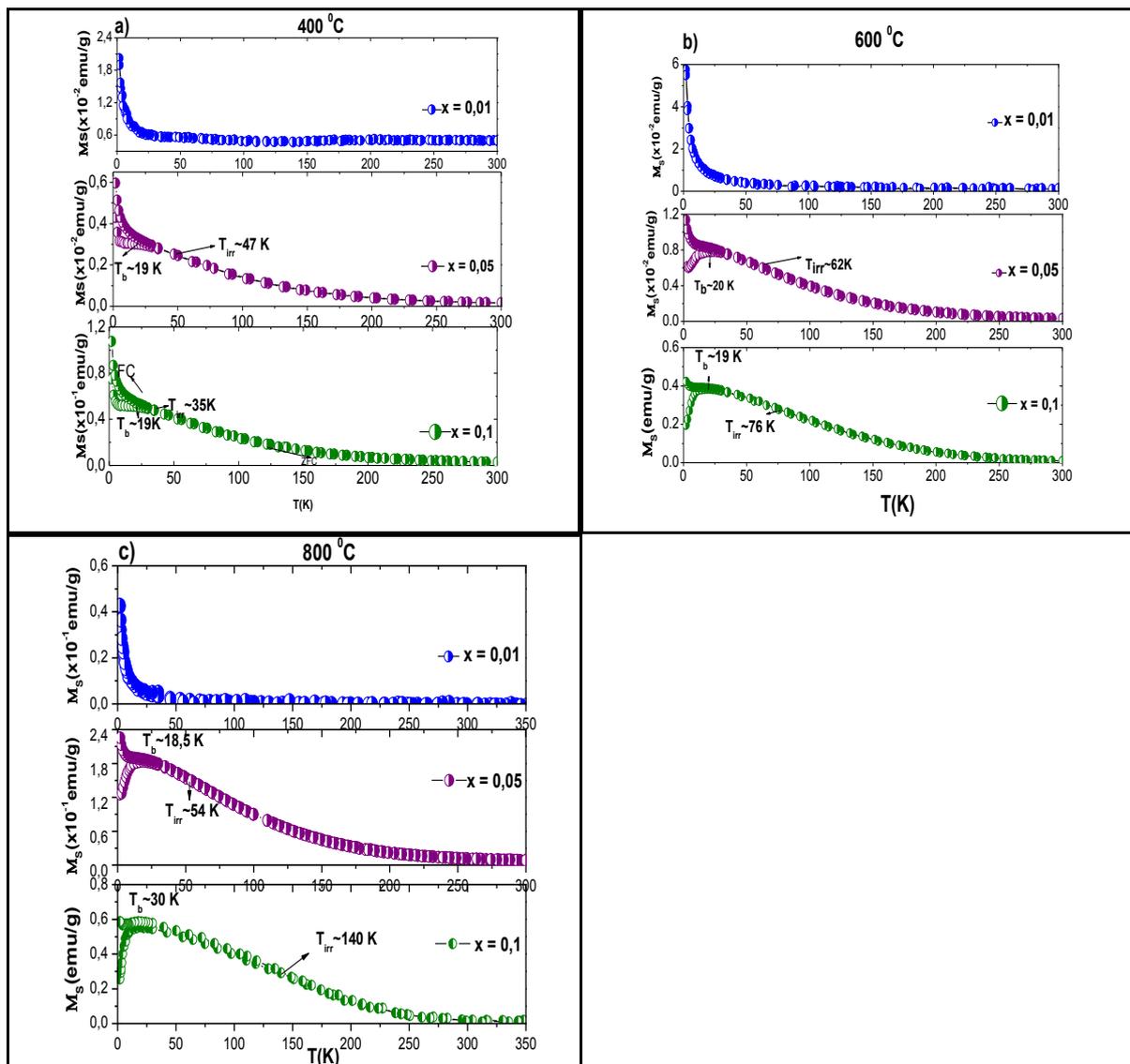


Figura 5. 27: Curvas de magnetização $M \times T$ a 2 e 300 K com campo aplicado de 1000 Oe para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05, 0,1$ para as amostras calcinadas: a) 400, b) 600 e c) 800°C.

A dependência com o inverso da suscetibilidade (χ^{-1}) nas amostras $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,01$ e $0,05$ (Fogira 5.28) e $0,1$ (figura 5.29) calcinadas a 400, 600 e 800°C serão mostrados a seguir. com campo magnético aplicado de 1000 Oe Na Figura 5.28 é mostrada a dependência do inverso da suscetibilidade magnética para o $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,01$ (Figura 5.28a) em função da temperatura. Na amostra calcinada a 400 °C, há duas regiões de comportamento linear um do tipo Curie (PM) e outro do tipo Curie-Weiss. A linha cheia indica um comportamento FM com a temperatura de Curie acima da temperatura ambiente. O

outro comportamento linear esta representado pela linha tracejada. A curva tende a passar pela origem indicando um comportamento PM. A 600 °C, há um comportamento AFM representado pela linha cheia e outra região linear que tende a passar pela origem caracterizando um comportamento PM (linha tracejada). A 800 °C (Figura 5., além do comportamento PM (linha tracejada passando pela origem) há um comportamento FM.

Na Figura 5.28b é mostrada a dependência do inverso da susceptibilidade magnética para o $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05$ em função da temperatura. O campo magnético aplicado foi de 1000 Oe. Pode ser observado duas regiões lineares, uma que passa pela origem devido ao comportamento PM e outra do tipo Curie-Weiss que caracteriza um comportamento FM.

A dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para o $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ é mostrada na Figura 5.29. É observado dois comportamentos lineares um do tipo Curie que indica um comportamento PM e esta representado pelas linhas tracejadas e outro do tipo Curie-Weiss representado pelas linhas cheias. A 400 °C há um comportamento FM (linha cheia) com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente.

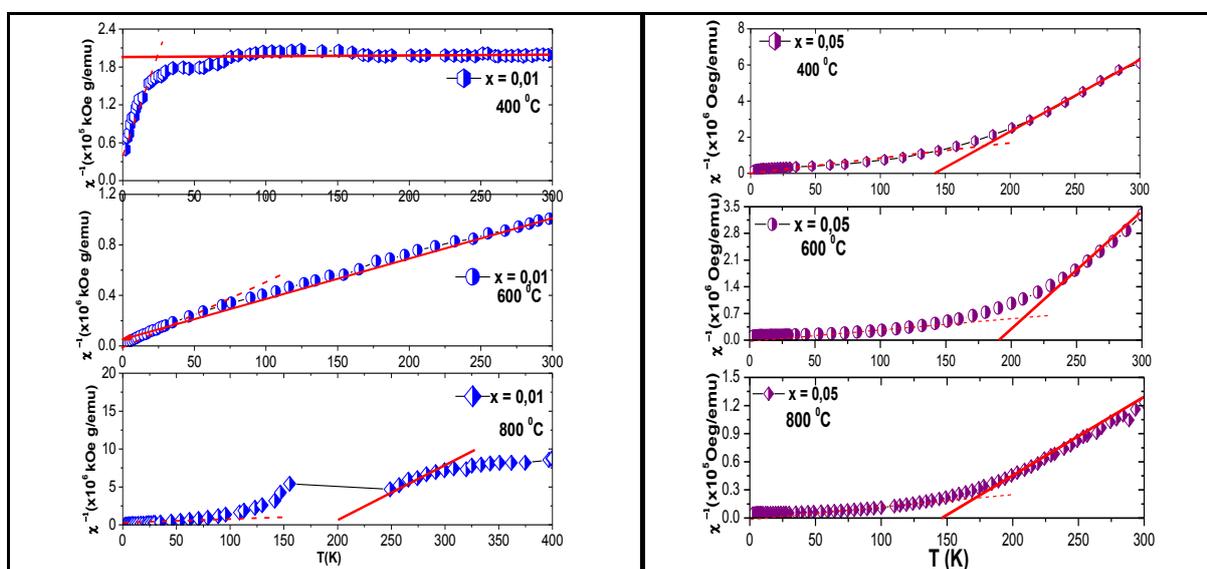


Figura 5.28: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Ce_{1-2x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com a) $x = 0,01$ e b) $x = 0,05$ calcinadas a 400, 600 e 800°C em um campo magnético aplicado de 1000 Oe.

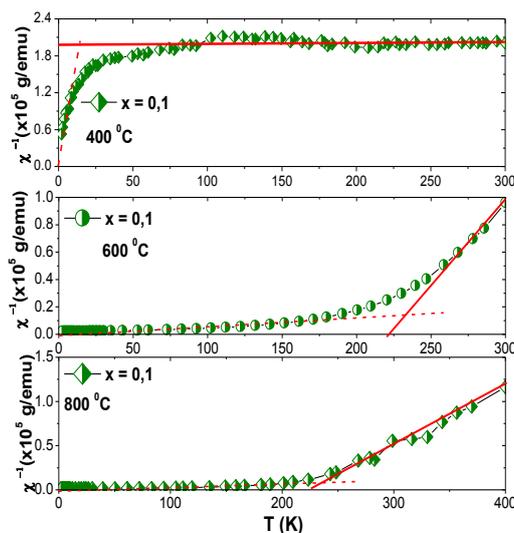


Figura 5. 29: Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-8}$ com $x = 0,1$ calcinadas a 400, 600 e 800°C em um campo magnético aplicado de 1000 Oe.

A Figura 5.30 mostram as medidas de magnetização em função do campo nas temperaturas de 2 e 300 K para as amostras dopadas com ferro nas concentrações de 5 e 10% para $x = 0,05$ e $0,1$ calcinadas a 400, 600 e 800°C/1h.

O aumento da temperatura provocou uma diminuição da magnetização de saturação, como previsto, devido aos fatores térmicos, fazendo com que o momento magnético diminua com o aumento da temperatura. A magnetização de saturação aumentou com a concentração de íons dopantes e com o aumento da temperatura, exceto para $x = 0,1$ calcinada a 800°C que apresentou uma M_s ligeiramente inferior que a amostra de mesma concentração calcinada a 600°C a 2 K.

A amostra com $x = 0,05$ e temperatura de calcinação igual a 400°C apresentou um comportamento ferromagnético a 2 K (Figura 5.30a) com $M_s \sim 0,3$ emu/g e valores de $M_r \sim 0,0362$ emu/g e $H_c \sim 0,6440$ kOe, quando a concentração de dopantes é igual a 0,01 a amostra apresentou um comportamento paramagnético com saturação da curva em campos elevados. A 300 K (Figura 5.30b) para $x = 0,1$ apresentou $M_s \sim 0,06$ emu/g enquanto que para $x = 0,05$ a $M_s \sim 0,01$ emu/g. Neste caso, um comportamento superparamagnético foi observado caracterizado pela ausência de M_r e H_c

Para as amostras calcinadas a 600°C/1h com $x = 0,1$, $0,05$ e $0,1$ as curvas de magnetização em função do campo são mostradas na Figura 5.31. A 2 K (Figura 5.31a), a amostra com 10% dos íons dopantes apresentou um comportamento ferromagnético uma M_s

~ 2 emu/g e valores de $M_r \sim 0,38$ emu/g e $H_c \sim 0,97$ kOe, enquanto que para uma concentração com $x = 0,05$ a $M_s \sim 0,1$ emu/g, $M_r \sim 0,072$ emu/g e $H_c \sim 0,74$ kOe. Para a $x = 0,01$ a amostra apresentou um comportamento superparamagnético sem campo coercivo ou magnetização remanente. A temperatura ambiente as curvas apresentaram saturação com valores de M_s aproximadamente iguais a $0,06$ emu/g tanto para $x = 0,05$ quanto para $x = 0,1$ com comportamento superparamagnético (SPM) com ausência de M_r e H_c .

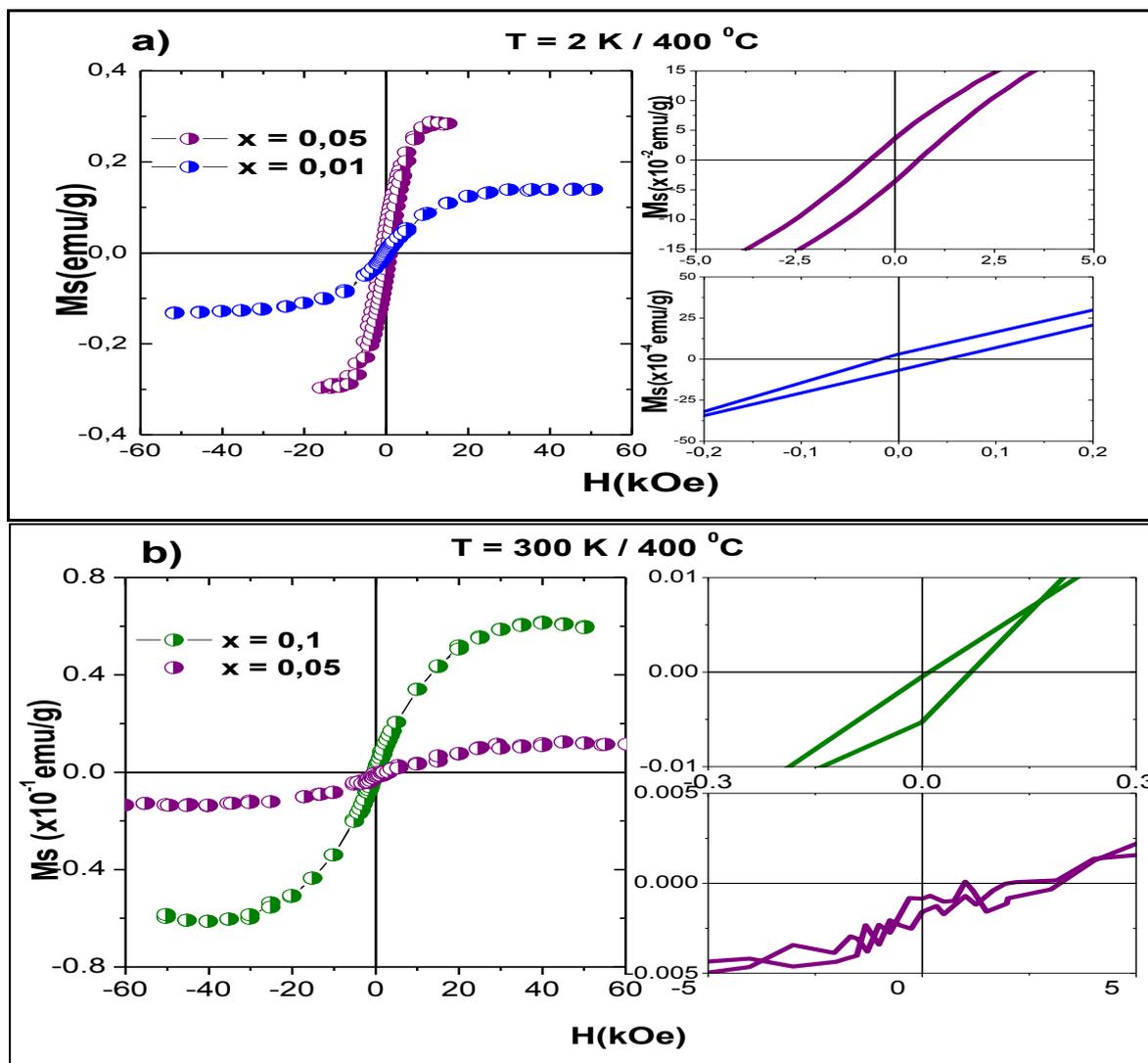


Figura 5. 30: Curvas de magnetização $M \times H$ a) 2 K para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ $x = 0,01$ e $0,05$ e b) 300 K para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a 400°C . Na parte interna do gráfico há uma ampliação da parte interna das histereses para baixos campos.

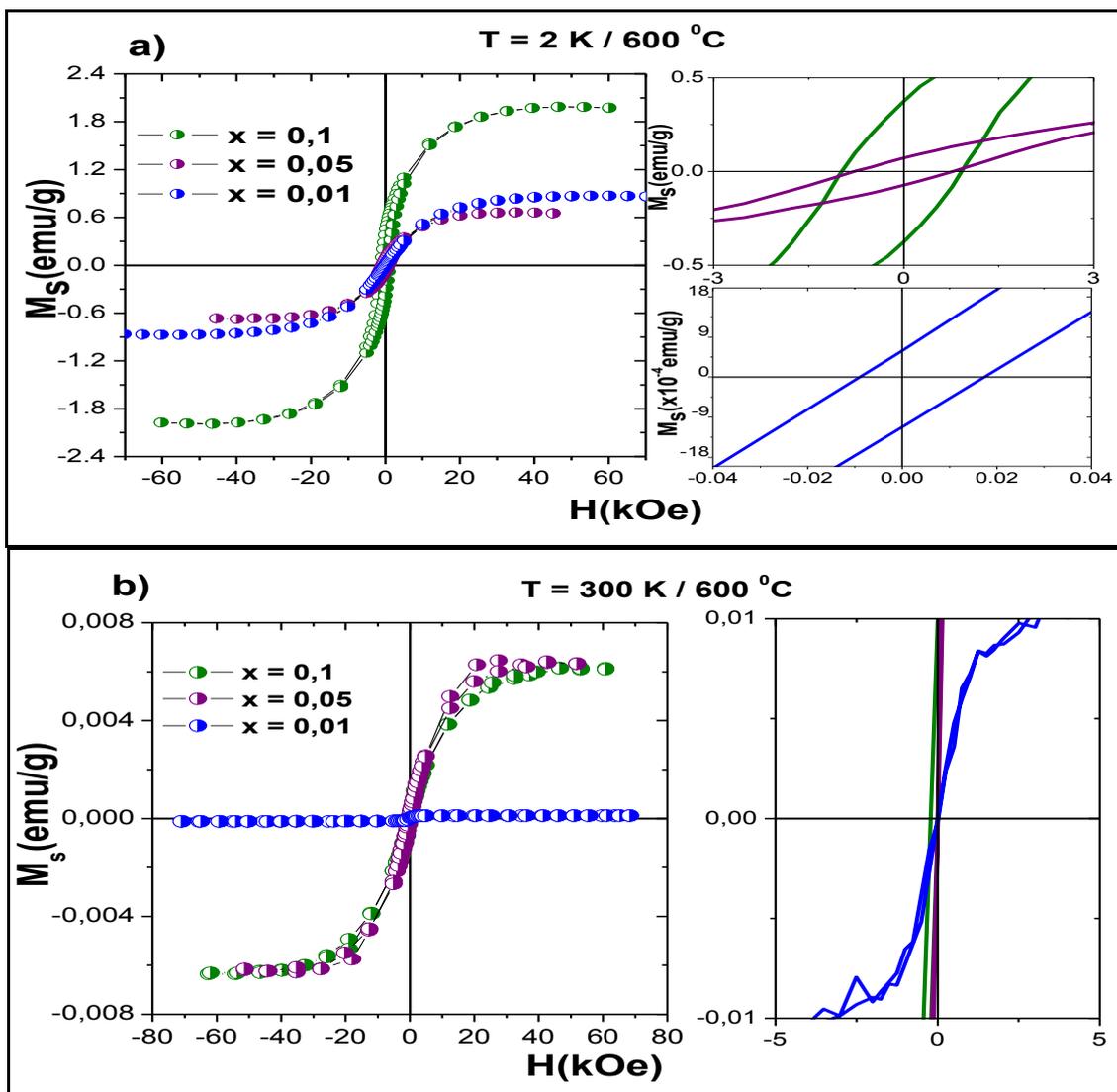


Figura 5. 31: Curvas de magnetização $M \times H$ (a) 2 K e (b) 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$ para as amostras calcinadas a $600^\circ C$. Na parte interna dos gráficos há uma ampliação parte interna das histereses para baixos campos.

A 2 K, as amostras apresentaram comportamento ferromagnético com magnetização de saturação igual a $M_s \sim 0,24, 0,35$ e 1.5 emu/g para $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$, respectivamente e calcinadas a $800^\circ C$ são mostradas na Figura 5.33.

Para concentração de 1% de íons dopantes a amostra apresentou comportamento superparamagnético com M_r e H_c aproximadamente iguais a zero. Enquanto que para $x = 0,05$ a magnetização remanente foi de $0,41$ emu/g e campo coercivo igual a $0,76$ Oe. Para $x = 0,1$ a magnetização remanente foi de $0,46$ emu/g e o campo coercivo foi de aproximadamente $0,89$ kOe.

A temperatura ambiente a magnetização de saturação observada foi de $M_s \sim 0,09$ emu/g para $x = 0,1$ e $M_s \sim 0,003$ emu/g para $x = 0,05$. Não foi observado magnetização remanente ou campo coercivo para as concentrações de 5 e 10%.

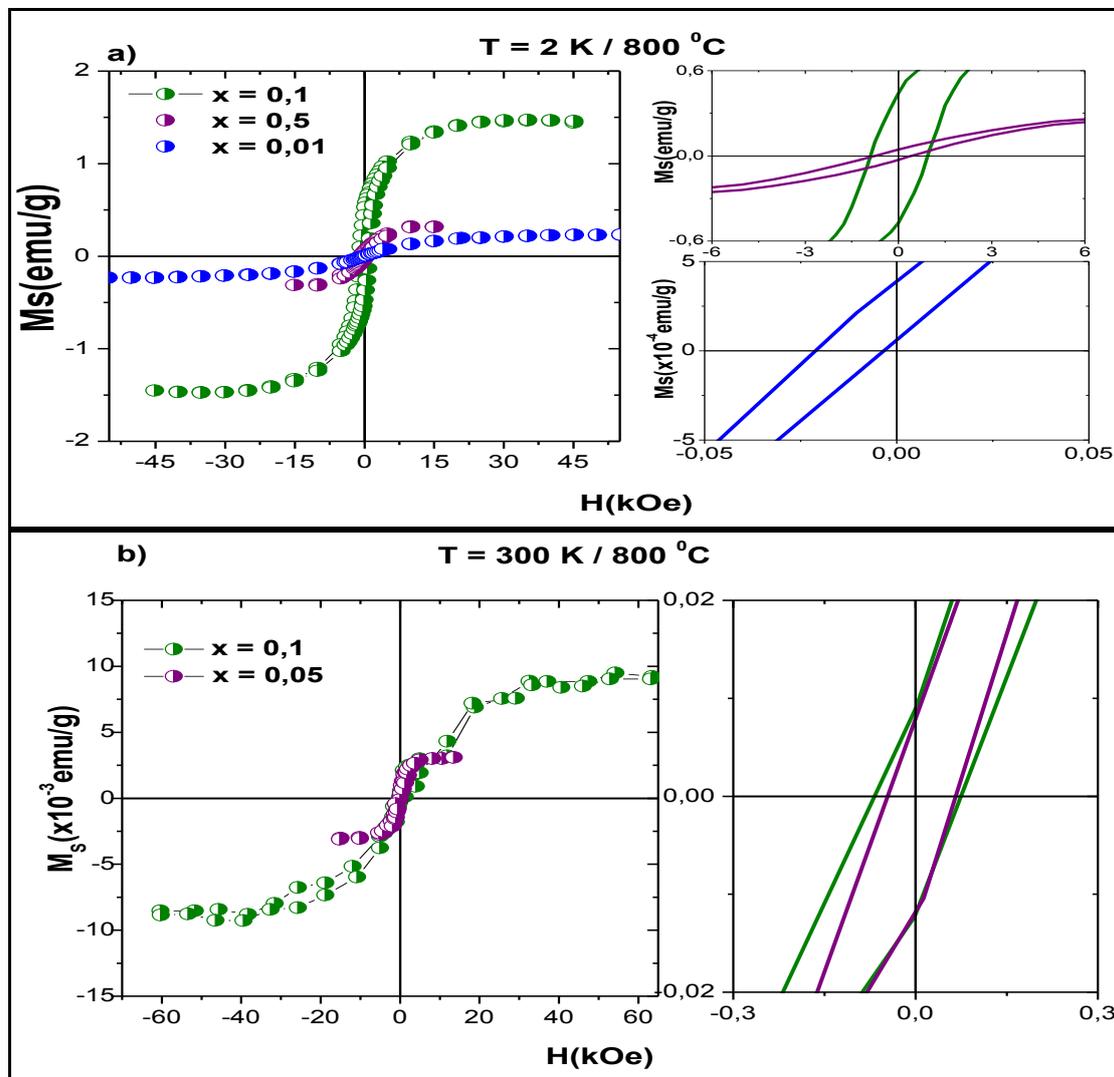


Figura 5. 32: Curvas de magnetização $M \times H$ (a) 2 K e (b) 300 K para $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e $0,05$ para as amostras calcinadas a 800°C .na parte interna dos gráficos há uma ampliação da parte interna das histereses para baixos campos.

Os parâmetros magnéticos destes pós (magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo a 2 K) calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos nas Tabelas 5.3 e 5.4. Esses parâmetros são muito importantes, pois nos permitem identificar se o material é ferro, antiferro, para ou diamagnético.

Tabela 5.3: Parâmetros de medidas das histereses a 2 K para as amostras $Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 400, 600 e 800°C.

Amostra (2 K)	400°C		600°C		800°C			
$Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$								
x (%)	5	1	1	5	10	1	5	10
Ms (emu/g)	0,3	0,14	0,9	0,7	2	0,24	0,35	1,5
Mr(emu/g)	$0,37 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	~0,8	0,38	$\sim 3,8 \times 10^{-4}$	0,044	0,46
Hc (kOe)	0,64	0,02	0,09	~0,7	0,97	~0,02	0,76	0,89

Tabela 5.4: Parâmetros de medidas das histereses a 300 K para as amostras $Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 400, 600 e 800°C

Amostra (300 K)	400°C		600°C		800°C	
$Ce_{1-2x}Fe_xZn_xO_{2-\delta}$						
x (%)	5	10	5	10	5	10
Ms (emu/g)	0,01	0,06	0,06	0,06	0,03	0,09
Mr(emu/g)	-	-	~0	~0	$\sim 8 \times 10^{-5}$	$\sim 9 \times 10^{-5}$
Hc (kOe)	-	-	~0	~0	~0,047	~0,072

5.4.1.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$

A Figura 5.33 mostra as curvas $M \times T$ em protocolos ZFC e FC para a amostra $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e calcinadas a 800°C por uma hora, foi observado um comportamento típico de um material paramagnético. A dependência com a temperatura da susceptibilidade (χ) DC e do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) nas amostras $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ com campo aplicado de 1000 Oe é mostrado na parte interna do gráfico da Figura 5.34. Há uma região com um comportamento linear do tipo Curie-Weiss onde é possível observar um comportamento antiferromagnético com T_c negativo.

As curvas de $M \times H$ para a amostra $Ce_{1-2x}Zn_xNi_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ é mostrada na Figura 5.33. A 2 K a histerese apresentada é típica de um material FM com $M_s \sim 0,03$ emu/g, $M_r \sim 0,001$ emu/g e $H_c \sim 0,5$ kOe. A 300 K a amostra tem um forte comportamento PM.

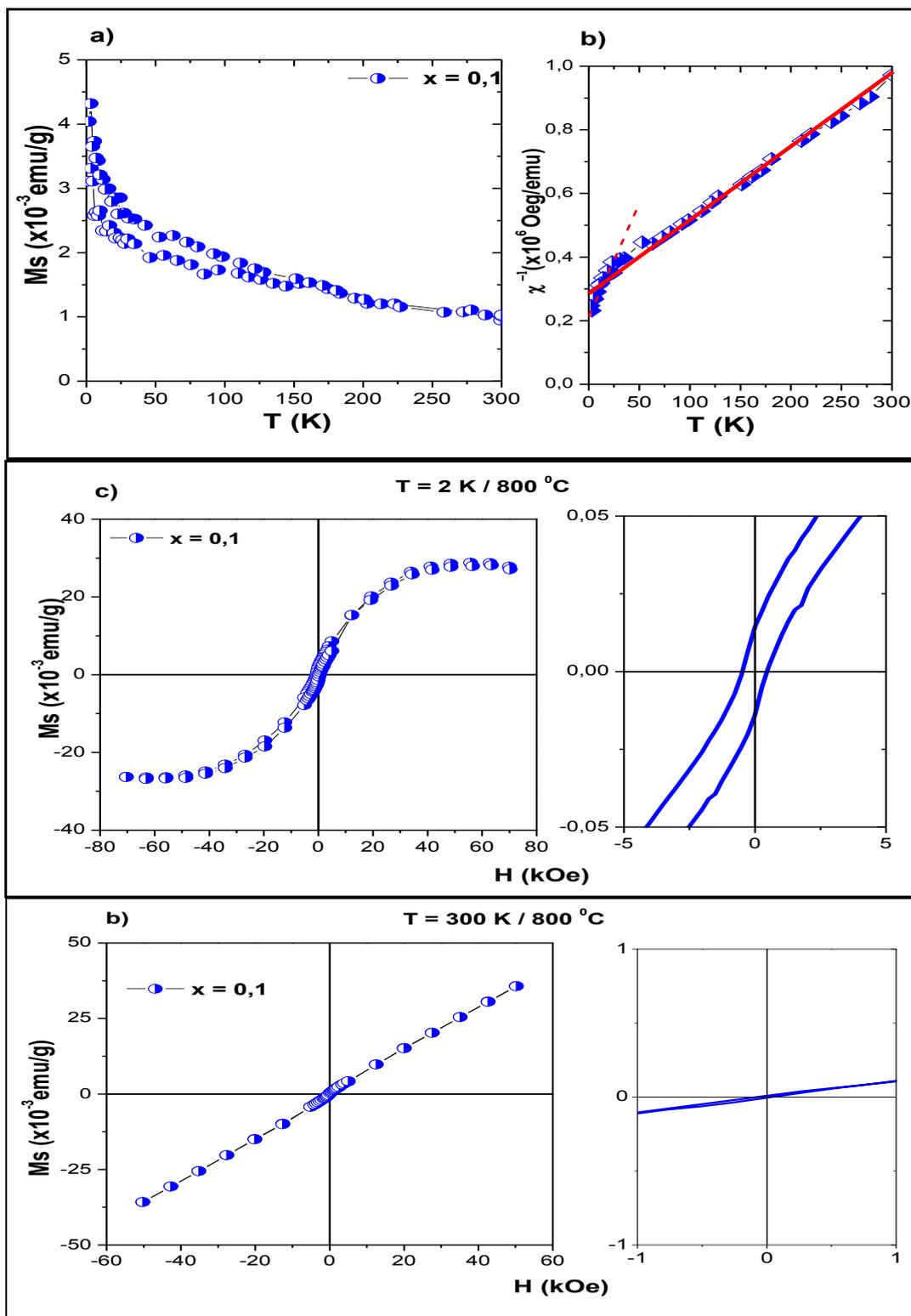


Figura 5.33: a) Curvas de magnetização $M \times T$ para a amostra $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e calcinada a 800°C . b) a dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. Curvas de magnetização $M \times H$ c) 2 e d) 300 K para a amostra $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$ e calcinada a 800°C .

5.4.2 MATRIZ MISTA: $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$

5.4.2.1 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$

A magnetização em função do tempo em protocolos ZFC e FC da amostra $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$ é mostrada na Figura 5.35. A curva característica de um material paramagnético. As curvas ZFC e FC foram obtidas sob um campo de 1000 Oe no intervalo $2 \leq T \leq 300$ K. A magnetização de saturação, $M_s \sim 0,45 \times 10^{-3}$ emu/g. A dependência com a temperatura com o inverso da suscetibilidade (χ^{-1}) em um campo magnético aplicado de 1000Oe é apresentada na parte interna do gráfico da figura 5.36. Há dois comportamentos lineares um do tipo Curie (linha pontilhada) correspondente ao PM e outro do tipo Curie-Weiss (linha cheia) correspondente ao AFM.

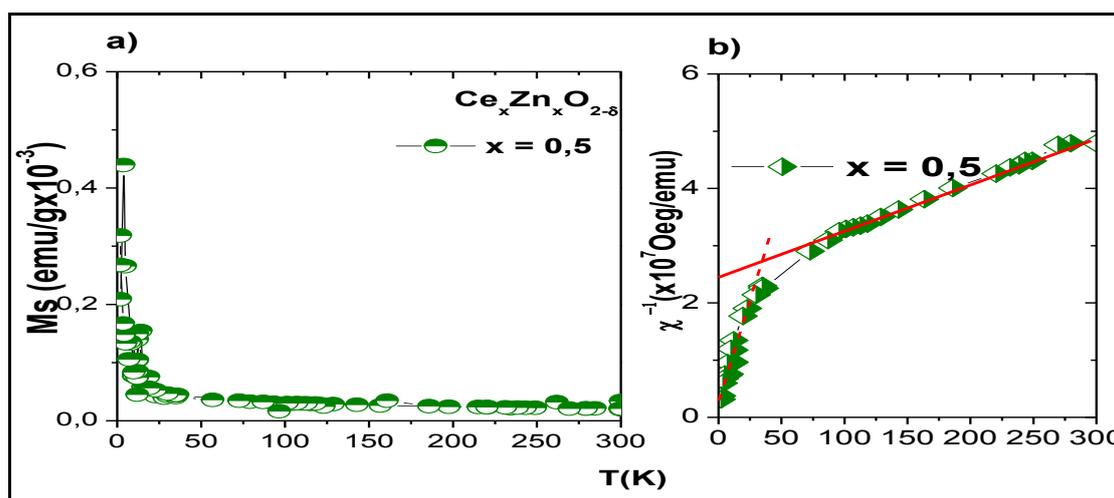


Figura 5.34: a) Curvas de magnetização $M \times T$ a 2 e 300 K para $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ para as amostras calcinadas a 1000°C com campo aplicado de 1000Oe. b) Dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade DC na amostra com campo magnético aplicado 1000 Oe.

As curvas de magnetização em função do campo ($M \times H$) para as amostras $Ce_{0,5}Zn_{0,5}O_{2-\delta}$ a 2 e 300 K são mostradas na Figura 5.35. A matriz mista apresentou a 2 K, $M_s \sim 0,08$ emu/g e à temperatura ambiente o valor de M_s caiu para aproximadamente 0,06 emu/g. Na parte interna de cada um dos gráficos há uma ampliação para mostrar a parte interna da curva de histerese. Em ambas o valor do campo coercitivo é aproximadamente igual a zero. O valor da magnetização remanente (M_r) é de $2,6 \times 10^{-4}$ e $1,1 \times 10^{-3}$ emu/g para 2 e 300 K, respectivamente.

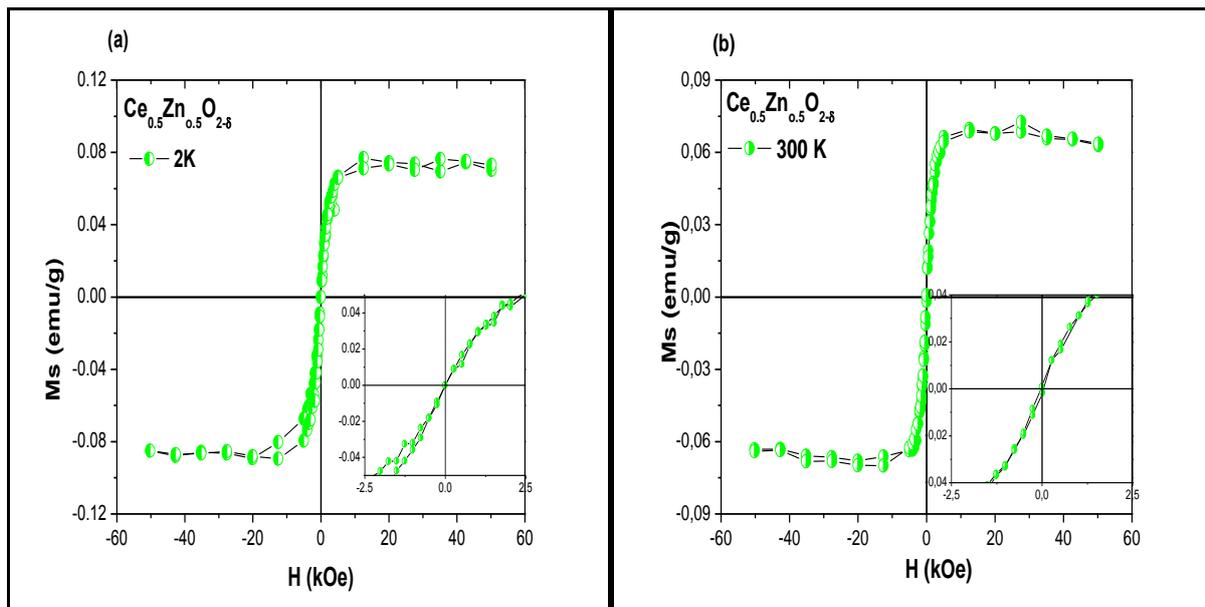


Figura 5.35: Curvas de magnetização em função do campo (a) 2 K e (b) 300 K para $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,5$ para a amostra calcinada a 1000°C .

5.4.2.2 MEDIDAS MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$

As medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) em protocolos ZFC e FC no intervalo $2 \leq T \leq 300$ para as amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,005, 0,02, 0,03$ e $0,04$ são mostradas na Figura 5.37 e para $x = 0,05, 0,075$ e $0,1$ são mostradas na Figura 5.38. As amostras com $x \leq 0,04$ o campo aplicado para realização da medida foi de 1000 Oe e para as amostras $x \leq 0,05$ o campo aplicado foi de 100 Oe.

As amostras com $x \leq 0,04$ apresentaram um comportamento semelhante nas medidas de $M \times T$. Em todas elas há uma contribuição superparamagnética (SPM) com uma ligeira diminuição da mesma com o aumento da concentração dos íons dopante de Fe. Ainda nessas medidas é possível estimar o valor da temperatura de bloqueio (T_B) acima da qual o sistema apresenta comportamento superparamagnético (SPM), onde as curvas de $M(T)$ exibem características de sistemas paramagnéticos com valores de momentos magnéticos excessivamente altos (GOUVEIA, 2005). A T_B foi de aproximadamente 12, 12,5, 14 e 10 K para $x = 0,0005, 0,02, 0,03$ e $0,04$, respectivamente.

A dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) é mostrada na parte interna dos gráficos de $M \times T$. As amostras com $x = 0,005$ e $0,02$ (Figura 5.37a e 5.37b)

apresentaram duas regiões com comportamentos lineares, a primeira correspondente ao AFM e a segunda ao FM sugerindo uma temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, conforme parte interna dos gráficos da Figura 5.64. Para $x = 0,03$ e $0,04$ (Figura 5.37 c e 5.37d) as regiões de comportamento lineares indicam um comportamento FM. A região de comportamento linear em baixa temperatura indica um comportamento PM para $x = 0,03$, pois a curva tende a passar pela origem dos eixos. Para $x = 0,04$ ao se extrapolar a curva ela indica um comportamento AFM.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas nos protocolos ZFC e FC no intervalo $2 \leq T \leq 300$ K. Para $x = 0,05$ (Figura 5.38a) o comportamento apresentado é típico de um AFM e apresentou $T_B \sim 12$ K. Para $x = 0,075$ (Figura 5.38b) e $0,1$ (Figura 5.38c) há uma contribuição FM que pôde ser identificada devido a tendência de saturação da curva FC em baixas temperaturas. A T_B foi de aproximadamente 27 e 13 K, respectivamente.

Abaixo de T_N a magnetização diminui tendendo a zero quando a temperatura tende a zero. Materiais AFM também têm sido estudados, embora em menor escala, e têm destaque na construção de válvulas de spin, cabeças de leitores de discos rígidos magnéticos e memórias magnetoresistivas de acesso aleatório (MRAM), por exemplo (ALBUQUERQUE, 1997; BURKETT, 1997; AMBROSE, 1999).

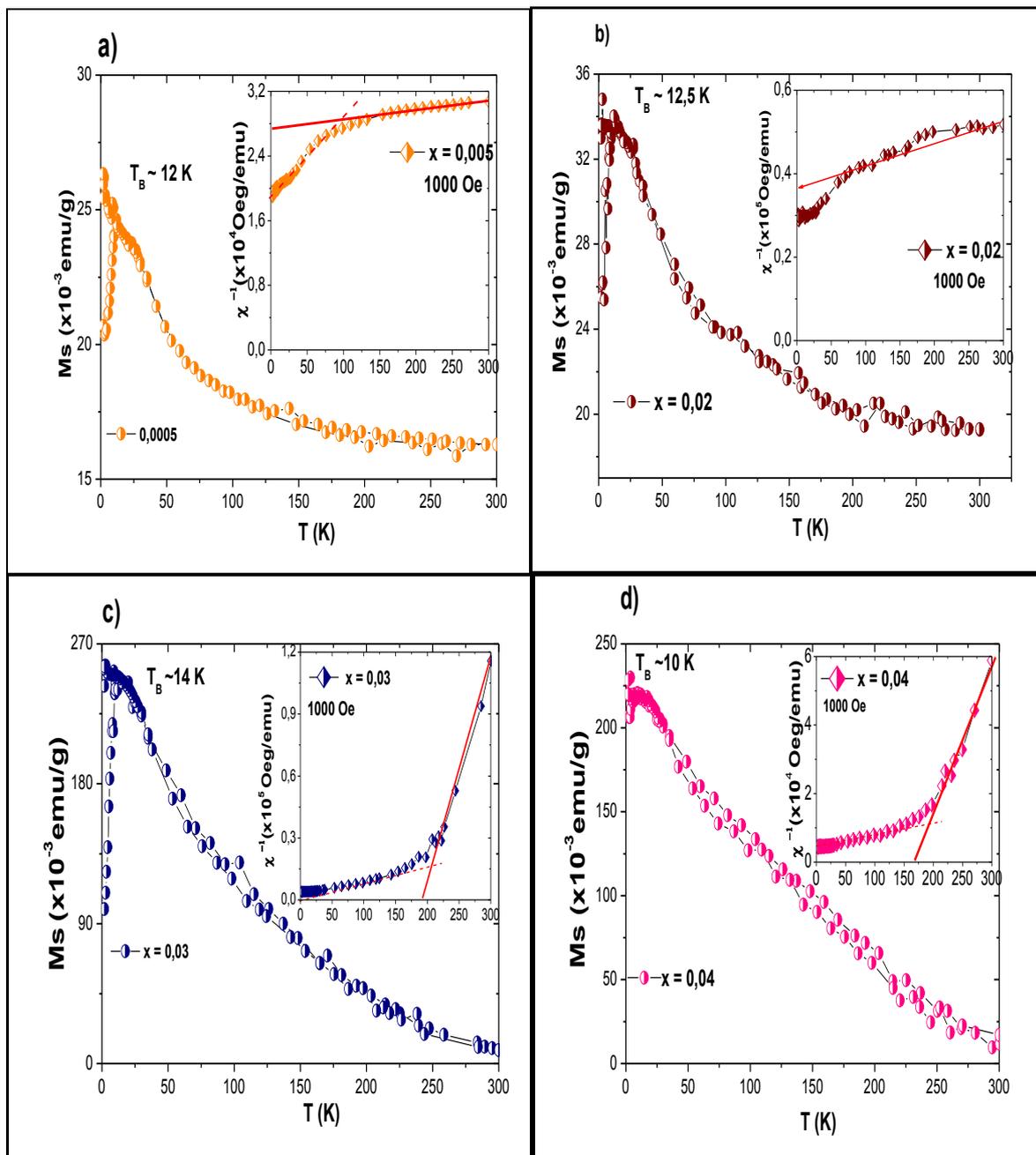


Figura 5. 36: Curvas de magnetização em função do tempo para $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com a) $x = 0,005$ b) $x = 0,02$, d) $x = 0,03$ e e) $x = 0.04$ com campo aplicado de 1000 Oe. Na parte interna dos gráficos é mostrada a dependência com a temperatura da do inverso da susceptibilidade DC nas amostras.

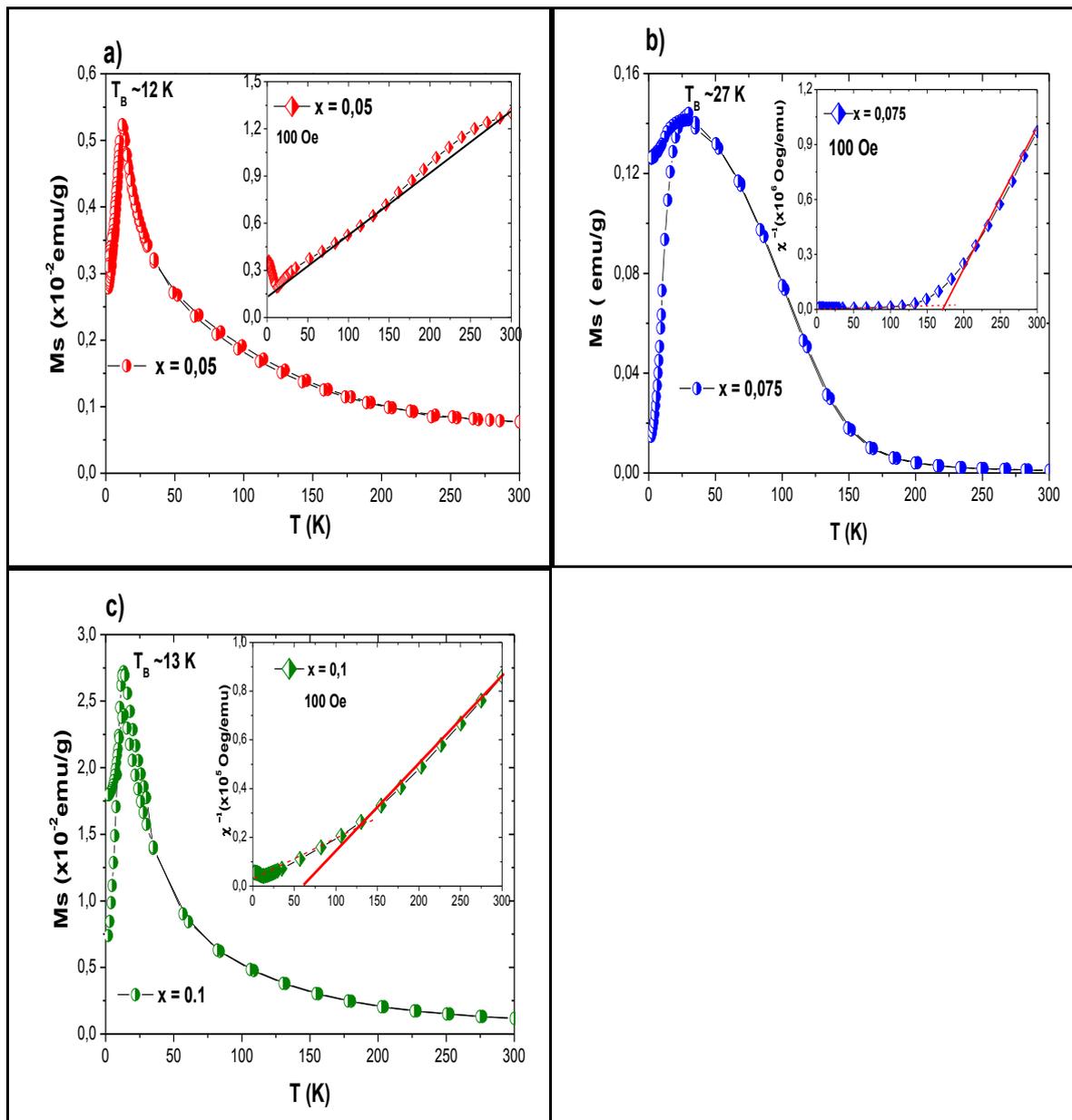


Figura 5. 37: Curvas de magnetização em função do tempo para $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com a) $x = 0,05$, b) $x = 0,075$ e b) $x = 0,1$ com campo aplicado igual a 100 Oe. Na parte interna do gráfico é mostrada a dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC nas amostras.

As medidas de magnetização em função do campo para amostras $\text{Ce}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0, 005$ e $0,02$ são mostradas na Figura 5.38. A observação de ciclos de histerese em 2 e 300 K com significativa remanência e moderados valores de campos coercivos conforme detalhe exibido na Figura 5.38 é uma clara indicação do estado ferromagnético com campos de saturação da ordem de 40 kOe. A 2K a $M_s \sim 0,19$ e $0,14$ emu/g para, o campo coercitivo $H_c \sim 0,40$ e $0,20$ kOe e a magnetização remanente $M_r \sim 0,024$

e 0,010 emu/g para $x = 0,005$ e $0,02$, respectivamente. É notável que o momento magnético diminuiu com o aumento da temperatura, o que é esperado devido ao efeito de agitação térmica.

No gráfico $M \times H$ para $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,03$ a 300 K não vemos uma saturação da magnetização à medida que aumentamos campo magnético aplicado, de forma que a amostra não se desmagnetiza completamente para nenhuma temperatura medida indicando um comportamento PM, como mostra a Figura 5.59. Em relação à matriz mista a 2K, a inserção de íons dopantes de Fe aumentou a magnetização de saturação bem como magnetização remanente e o campo coercivo.

O gráfico de $M \times T$ para as amostras $Ce_{0,5(1-x)}Zn_{0,5(1-x)}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05, 0,075$ e $0,1$ a 2 K é mostrado na Figura 5.60. As curvas confirmam um comportamento ferromagnético característico com remanência, campos coercivos e campos de saturação. O valor de $M_s \sim 0,12, 0,8$ e $0,75$ emu/g, o valor de $H_c \sim 0,42, 0,95$ e $1,23$ kOe, e $M_r \sim 0,014, 0,20$ e $0,13$ emu/g para $x = 0,05, 0,075$ e $0,1$, respectivamente. A 300 K, as amostras apresentaram um fraco FM como pode ser visto na parte interna do gráfico na figura 5.70.

Os espectros Raman mostraram que para as amostras com $x \leq 0,04$ as bandas relacionadas às lacunas de oxigênio estão presentes e há um discreto aumento de suas intensidades com o aumento da concentração dos íons dopantes. Para as amostras com $x \leq 0,05$ e há somente uma banda relacionada às lacunas em 257 nm que não varia sua intensidade significativamente com o aumento da concentração dos íons dopantes. Estas últimas amostras apresentaram uma maior M_s que as primeiras.

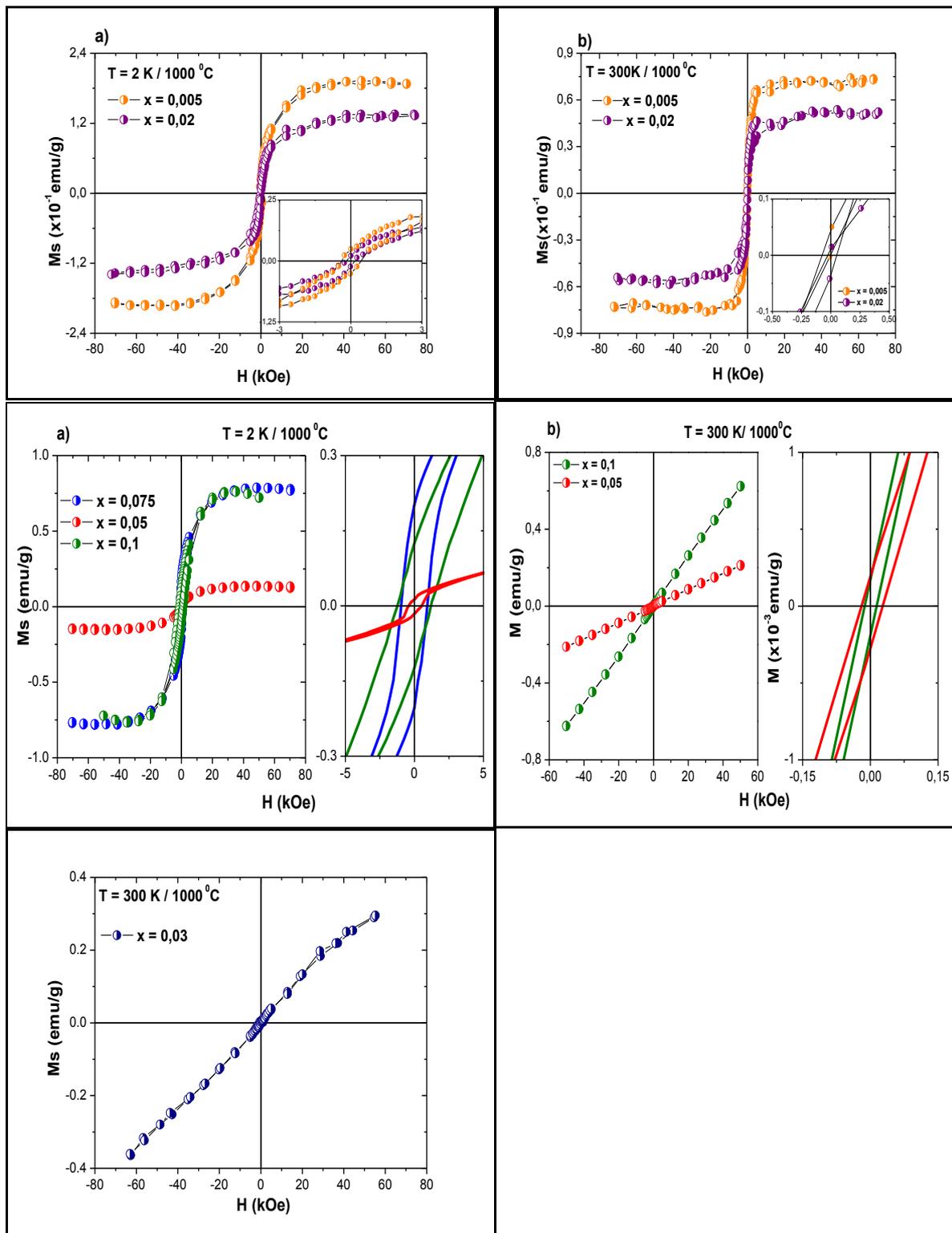


Figura 5.38: Magnetização em função do campo a (a) 2 e (b) 300 K para a amostra $\text{Ce}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,005$ e $0,02, 0,03, 0,05, 0,075$ e $0,1$.

Nas tabelas a seguir são mostrados o resumo das amostras aqui estudadas com seus respectivos comportamentos e parâmetros magnéticos para o sistemas da matriz CeO_2 e sistema da matriz mista $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$.

Tabela 5.5: Resumo dos comportamentos e parâmetros magnéticos do sistema $\text{CeO}_2\text{:M}$.

Matriz CeO_2			
Amostra (300 K)	$\text{CeO}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_2$
600°C/1h	-	$M_s \sim 0,0002 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 3,91 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 173 \text{ Oe}$	$M_s \sim 0,0007 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 4,23 \times 10^{-2} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 50 \text{ Oe}$
Comportamento		FM	FM
800°C/1h	$M_s \sim 0,0007 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 0,07 \text{ emu/g}$ $H_c \sim 80 \text{ Oe}$	$M_s \sim 0,0003$ $M_r \sim 4,8 \times 10^{-2}$ $H_c \sim 164 \text{ Oe}$	$M_s \sim 0,003 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 0$ $H_c \sim 0$
Comportamento	FM	FM	FM
Amostra (300 K)	$\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$
600°C/1h	$M_s \sim 8 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ $M_r \sim 4,8 \times 10^{-2} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 64 \text{ Oe}$	$M_s \sim 6,7 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ $M_r \sim 8,47 \times 10^{-1} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 2,4 \text{ Oe}$	$M_s \sim 7,2 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ $M_r \sim 3,29 \times 10^{-2} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 18 \text{ Oe}$
Comportamento	FM	FM	FM
800°C/1h	-	$M_s \sim 6 \times 10^{-4}$ - -	$M_s \sim 3,2 \times 10^{-4}$ - -
Comportamento		FM	FM
Amostra (300 K)	$\text{Ce}_{0,98}\text{Fe}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$
400°C/1h	-	$M_s \sim 0,01 \text{ emu/g}$ - -	$M_s \sim 0,06 \text{ emu/g}$ - -
Comportamento		FM	FM
600°C/1h	$M_s \sim 0,02 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 0$ $H_c \sim 0$	$M_s \sim 0,06 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 0$ $H_c \sim 0$	$M_s \sim 0,06 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 0$ $H_c \sim 0$
Comportamento			
800°C/1h	- - -	$M_s \sim 0,03 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 8 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 47 \text{ Oe}$	$M_s \sim 0,09 \text{ emu/g}$ $M_r \sim 9 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ $H_c \sim 72 \text{ Oe}$
Comportamento		FM	FM
Amostra (300 K)	-	-	$\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$
Comportamento			PM

Tabela 5.6: Resumo do comportamento e parâmetros magnéticos dos sistema CeO₂-ZnO:M.

Matriz Mista CeO ₂ -ZnO			
Amostra (300 K)	Ce _{0,5} Zn _{0,5} O _{2-δ}	Ce _{0,4975} Zn _{0,4975} Fe _{0,005} O _{2-δ}	Ce _{0,499} Zn _{0,499} Fe _{0,02} O _{2-δ}
1000°C/1h	Ms ~ 0,06 Mr ~ 1,1x10 ⁻³ Hc ~ 0	Ms ~ 0,07 emu/g Mr ~ 0,05 emu/g Hc ~ 80 Oe	Ms ~ 0,02 emu/g Mr ~ 0,03 emu/g Hc ~ 30 Oe
Comportamento		FM	FM
Amostra (300 K)		Ce _{0,475} Zn _{0,475} Fe _{0,05} O _{2-δ}	Ce _{0,45} Zn _{0,45} Fe _{0,1} O _{2-δ}
1000°C/1h		Ms ~ 0,02 emu/g Mr ~ 0,19 emu/g Hc ~ 30 Oe	Ms ~ 0,04 emu/g Mr ~ 0,17 emu/g Hc ~ 110 Oe
Comportamento		FM	FM

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos dois sistemas, o primeiro cuja matriz para inserção dos íons foi o CeO_2 e o segundo, composto por uma matriz mista $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$; ambos dopados com metais de transição em concentrações estequiométricas previamente calculadas (seção 4.1.1). Foi possível obter pós de CeO_2 puro e dopado bem como da matriz mista pura e dopada em diferentes temperaturas de calcinação.

As análises de DRX do primeiro sistema mostraram que foi possível obter pós cristalinos de fase única atribuída ao CeO_2 de estrutura cúbica do tipo fluorita de com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ para as amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0, 0,05$ e $0,1$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,001$ e $0,05$ e $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,00, 0,05$ e $0,1$. A partir dos difratogramas foi possível estimar um limite de solubilidade inferior a 10% nas amostras dopadas com Co e Fe e um estreitamento dos picos indicando um aumento no tamanho dos cristalitos. A matriz mista $\text{Ce}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ pura e quando dopada com Fe, Co e Ni apresentou picos característicos tanto do CeO_2 de estrutura cúbica do tipo fluorita quanto do ZnO de estrutura hexagonal do tipo wurtzita para $x \leq 0,05$.

A presença das lacunas de oxigênio foi detectada pelas análises de espectroscopia Raman, mostradas nas seções 5.3.1 e 5.3.2. Nos dois sistemas estudados indicando que o ferromagnetismo apresentado pelas amostras tem uma forte contribuição das mesmas tanto nas amostras estudadas o sistema um quanto no sistema dois.

Quanto ao comportamento magnético, o primeiro sistema estudado $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0, 0,05$ e $0,1$ apresentaram ferromagnetismo em 2 e 300K. Neste caso, o aumento da concentração de dopantes e o aumento da temperatura de calcinação melhoraram a resposta magnética das amostras estudadas. Nas amostras dopadas com cobalto e zinco ou ferro e zinco, a magnetização de saturação M_S aumentou com o aumento dos íons dopantes e apresentaram ferromagnetismo à baixa temperatura e em temperatura ambiente. O comportamento da magnetização remanente e do campo coercivo para ambas as temperaturas indicam uma forte contribuição superparamagnética. No entanto, a magnetização de saturação é alcançada pelas amostras indicando um comportamento ferromagnético.

As amostras dopadas com íons Fe apresentaram uma maior magnetização de saturação à temperatura ambiente em comparação com as amostras dopadas apenas com Zn e com as dopadas com Co.

As curvas de $M \times T$ das amostras das amostras $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ com $x = 0, 0,05$ e $0,1$ quanto das amostras $Ce_{1-x}Zn_xCo_xO_{2-\delta}$ foram típicas de materiais paramagnéticos e não apresentaram temperatura de bloqueio (que pode estar associada à formação de nanopartículas estado superparamagnético) ou de irreversibilidade. As amostras $Ce_{1-x}Zn_xFe_xO_{2-\delta}$, com $x = 0,01$ apresentou curva característica de um material paramagnético, quando a concentração foi elevada para $x = 0,05$ e $0,1$ as curvas passaram a descrever um material ferromagnético que teve a contribuição superparamagnética diminuída com o aumento da concentração do íons dopantes e uma ligeira tendência a saturação foi vista para baixas temperaturas nas amostras calcinadas a 600 e $800^\circ C$, isso aponta para a existência de partículas muito pequenas.

A matriz mista apresentou um fraco comportamento ferromagnético em 2 e 300 K, embora sua curva de $M \times T$ tenha uma forte contribuição paramagnética. Quando dopada com ferro, $Ce_{1-x-y}Fe_xZn_yO_{2-\delta}$ $x = 0, 005, 0,02, 0,05, 0, 075$ e $0,1$, comportamento ferromagnético característico com remanência, campos coercivos e campos de saturação $2K$ foi observado. A $300K$, com exceção da amostra com $x = 0,03$ que apresentou um comportamento paramagnético, as amostras aqui estudadas apresentaram um comportamento diamagnético. Sendo assim, as amostras estudadas no sistema um, por ainda apresentarem um fraco ferromagnetismo à $300K$ são as indicadas para a construção de dispositivos spintrônicos que possam operar em temperatura ambiente.

As análises das curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras $Ce_{1-x-y}Fe_xZn_yO_{2-\delta}$ com $x \leq 0,04$ indicaram a presença de fase ferromagnética. Com o aumento do campo magnético aplicado houve um aumento do momento magnético como já era esperado. Uma transição muito interessante foi observada nas medidas de $M \times T$. A partir de $x = 0,05$, as curvas foram características de material antiferromagnético com temperatura de Néel variando entre 12 e 14 K. Materiais AFM também têm sido estudados, embora em menor escala, e têm destaque na construção de sensores magnetoresistivos (válvulas de spin), cabeças de leitores de discos rígidos magnéticos e memórias magnetoresistivas de acesso aleatório (MRAM), por exemplo.

As análises da dependência com a temperatura da susceptibilidade (χ) e do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) DC nas amostras nos permitiram confirmar o comportamento magnético das amostras e nos permitiram concluir que na mesma amostra, em alguns casos, há mais de um comportamento magnético.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Fazer refinamento Rietveld para analisar quantitativamente as fases obtidas nas amostras, os parâmetros de células e as posições atômicas das amostras obtidas;
2. Medidas de Fluorescência de Raios X para análise elementar e química das amostras produzidas;
3. Caracterização morfológica das amostras
4. Medidas de espectroscopia Mössbauer para obter informações de natureza magnética (campo hiperfino), elétrica (desvio isomérico, interação quadripolar) ou vibracional (fração livre de recuo, deslocamento Doppler de 2a. ordem).
5. Calcinar as amostras numa atmosfera oxidante ou a vácuo e verificar se há uma mudança na resposta magnética do material
6. Preparar as amostras na forma de filmes finos e caracterizá-las estrutural e magneticamente e comparar os resultados com os das amostras em forma de pó.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, G.B, FREITAS, P.P, *Physica B* 233 (1997) 294-301
- ALIM K.A, FONOVEROV, V.A., SHAMSA, M, AND BALANDIN, A. A. *Journal of Applied Physics* **97**, 124313 (2005)
- AMBROSE, T. LIU, K. AND CHIEN,C. L. *Journal Of Applied Physics*, Vol. 85, Num. 8 (1999)
- AIROLDI C. e FARIAS, R. F, *Quí. Nova*, Vol. 27, No. 1, 84-88 (2004).
- ARAÚJO, A. E. P. *Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional*. Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- ASHUTOSH TIWARI *et al.*, *Applied Physics Letters* 88, 142511 (2006).
- BAIBICH, M. N, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. CAO, H, WANG, G., ZHANG, S., ZANHG, X., *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Vol.7, 1897-1901 (2006).
- BURKETT, S.L., LUSTH,J.C., BRESOWAR, J.L., PARKER, M.R.,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 168 (1997) L233 L236
- FRIEDERICH, J. Chazela, *Phys. Lett.*, Vol. 61, 2472 (1989)
- BORGES, R.P. *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 -191e194 (2007).
- BRITO P.C.A, Gomes R.F, Duque, J.G.S and Macêdo M.A., *Physica B: Condensed Matter*, 384 (2006) 91.
- BRITO , P. C. A, .SANTOS, D. A. A.,DUQUE, J. G. S. MACÊDO, M. A, *Physica B* 405 1821–1825 (2010).
- CALLISTER, Jr.W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Department of Metallurgical Engineering the University of Utah (2001).
- CHANIER,T M. SARGOLZAEI, I. OPAHLE, R. HAYN, and K. KOEPERNIK, *Phys. Rev. B* 73, 134418 (2006).
- CHANIER, T. I. OPAHLE, M. SARGOLZAEI, R. HAYN, and M. LANNOO, *Physical Review Letter*. 100, 026405 (2006).
- CHEN,X. G. LI, Y. SU, X. QUI, L. LI, and Z. ZOU, *Nanotechnology* 20, 115606 (2009)
- J. M. Coronado; A. J. Maira; A. Martínez-Arias; J. C. Conesa; J. Soria; *J. Photochem. Photobio., A* 2002, 150.

- J. Soria, J. Photochem. Photobiol A Chem. 150 (2002) 213. COEY, J.M.D. VENKATESAN, M. FITZGERALD, C.B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials* 4, 173 (2005).
- COEY, J. M. D, Sol. State. Sci. 7, 660 (2005) e PAMMARAJU, C. Das, SANVITO, S., Physical Review Letter. 94, (2005).
- CORDEIRO, M. R. “Investigação de Interações Hiperfinas em $Zn_{1-x}MT_xO$, onde $MT=(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ pela Técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada.” Tese apresentada pela Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2012.
- CORONADO, S.A., G.R. TROUT, F.R. DUNSHEA AND N.P. SHAH. Meat Sci., 62: 217-224 (2002).
- CULLITY, B.D.: Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed. Hardcover, (1978).
- CULLITY, B.D. Introduction to Magnetic Materials, University of Notre Dame. Addison - Wesley Publishing Company, London – Amsterdam, (1972).
- DIETL, T. OHNO, H., MATSUKURA, F, CILBERT, J., and FERRAND, D, Science 287, 1019 (2000).
- DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. D, PAUNOVIĆ, Z. D, N., RADOVIĆ, M. POPOVIĆ, Z. V., MATOVIĆ, B., CEKIĆ, B., and IVANOVSKI, V., Applied Physics Letters 96, 203104 (2010).
- HONG, N. H J. SAKAI, and A. HASSINI, Applied Physics Letters. 84, 2602 (2004).
- ELIDRISSI. B. ADDOU, M. REGRAGUI, M. *et al.* Structural and optical properties of CeO_2 thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin solid films*, 379, 23-27, (2000).
- FABRIS, F. W. Efeitos de Ordenamento Chiral em Supercondutores e Sistemas Magnéticos Desordenados. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- FARIAS, D.L.A, SILVA. S.V., OLIVEIRA, M.T., Journal of Raman Spectroscopy, Vol.28, 873-878 (1997).
- http://www.feelt.ufu.br/pastas/Ciencia_e_Tecnologia_dos_Materiais/Apostila___CTM___PARTE_2.pdf. Acessado em 20 out 2011. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA Faculdade de Engenharia Elétrica. Ciência e Tecnologia dos Materiais
- FERNANDES, V. *et al.*, Physical Review B 75, 121304(R) (2007).
- FERRARI, V, LLOIS, A M and VILDOSOLA, V, J. Physical Condensed Matter 22 (2010) 276002 (9pp),

- FREITAS, O.J. Propriedades Físicas do Supercondutor MgB₂. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do rio Grande do Sul (2005).
- FORTES S.S, DUQUE, J.G.S. and MACÊDO, M.A., *Physica B: Condensed Matter*, 384 -88 (2006).
- FOUCHE, A. *et al.*, *Superlattices and Microstructures* 42 -185-190(2007).
- GOPAL P. and SPALDIN, N. A. *Physical Review. B* 74, 094418 (2006).
- GOUVEIA,P.S., ESCOTE,M. T., LONGO,E., LEITE, E.R. *Quimica Nova*, Vol. 28, No. 5, 842-846, (2005).
- HAN, Y., WANG, Y., BI, J. -L., YANG, X. -Q., HUANG, Y., ZHAO, X., HU, Y., and CAI, Q. *N. J. Chem.Ecol.* 35:176–182 (2009).
- HE WEI, *et al.*. *Journal of Applied Physics* 105, 043903 (2009).
- HSU, H. S J. C. A. HUANGET, Y. H. HUANG, Y. F. LIAO, M. Z. LIN, C. H. LEE, J. F. , *Appl. Phys. Lett.*88, 242507 (2006).
- JIANG, J. LI, L. Synthesis of sphere-like Co₃O₄ nanocrystals via a simple polyol route. *Materials Letters* 61, 4894–4896, 2007. LEE, S. F. CHEN, L. Y. LAI, and C. P. LIU, *Applied Physics Letter.* 88, 242507 (2006).
- IVANOV, V. A. *et al.*. *Spintronics and spintronics materials*. *Russian Chemical Bulletin*, Vol.53, N.11, pp.2357-2405, Novembro (2004).
- KARMAKAR,D S. K. MANDAL, R. M. KADAM, P. L. PAULOSE, A. K. RAJARAJAN, T. K. NATH, A. K. Das, I. DASGUPTA, and G. P. Das, *Phys. Rev. B* 75, 144404 (2007).
- KAMINSKI, A. SARMA, S.D. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 24, vol. 88, 247202, (2002).
- LEE,B. X. CARTOIXÀ, N. TRIVEDI, and R. M. MARTIN, *Physical Review. B* 76, 155208 (2007).
- LIU,C. F. YUN, and H. MORKOC, *Journal Mater. Science.* 16, 555 (2005).
- LIU G.L, Q. CAO, DENG, J. X, XING, P. F., TIAN, Y. F., CHEN, Y. X., YAN, S. S., and MEI, L. M., *Applied Physics. Letter.* 90, 052504 (2007).
- LIU, H.J, ZHU, X Y, SONG, C, ZENG, F and PAN, F, *J. Phys. D: Applied Physics.* 42 035004 (7pp) (2009).
- MACÊDO, M. A. Técnicas experimentais II – Notas de aula-Ótica, Disciplina Defeitos em Sólidos. Departamento de Física. UFS (2010).

- MARTINS, T. S. Hewer, T L. R.; FREIRE, R. S., Cerium: catalytic properties, technological and environmental applications, *Química Nova*, vol.30 no.8 São Paulo (2007).
- MAUGER, A. *et al.*, *Journal of Applied Physics* 63, 3236 (1988).
- NIELSEN A. M *et al.*, *Science* 311, 1133 (2006).
- OGALE, S.B. CHOUDHARY, RJ; BUBAN, JP. *et.al.* High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO₂-d. *Physical Review Letters* 91, 077205, (2003).
- PADILHA, A. F. *Materiais De Engenharia Microestrutura e Propriedades. Edição Eletrônica: pg 314* MCT Produções Gráfica. Hemus livraria, distribuidora e editora s.a, 2000.
- PATSALAS, P. LOGOTHETIDIS, S, SYGELLOU, L., and KENNOU, S., *Physical Review B*. 68, 035104(2003).
- PARK,J. H. M. G. KIM, H. M. JANG, S. W. RYU, and Y. M. KIM, *Applied Physics letter*. 84, 1338 (2004).
- PEMMARAJU, C. D. *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 - 185-e187J. *Photochem. Photobiol.*, A 2002, 150, 213(2007).
- PUSHKAREV, V.V. KOVALCHUK, V.I. D'ITRI, J.L. Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen. *Journal Phys. Chem. B* 108, 5341, 2004
- QI-YE WEN, HUAI-WU ZHANG, YUAN-QIANG SONG, QING-HUI YANG¹, HAO ZHU and JOHN Q XIAO, *Journal Physics Condensed. Matter*. 19 -246205 (7pp) (2007).
- REZENDE, S. M. *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos* Editora da Universidade Federal de Pernambuco-Recife (1996).
- Romcevic. R. *et al.*, “Raman Scattering from ZnO(Fe) Nanoparticles”. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol. 114 (2008).
- ORUBI,D J. Fontcuberta, A. Calleja, L. Aragonès, X. G. Capdevila, and M. Segarra, *Physical Review. B* 75, 155322 (2007).
- SAIKIN, S., PERSHIN, Y.V., PRIVMAN, V., *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.* 152,366 (2005).
- SANTOS, D.A.A, JUNIOR, E.A.S. E MACEDO, M.A. *Radiation Physics and Chemistry*. Vol.79 (2010).
- SCHUMM, M. *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* 92 -012149(2007).

- SILVA, M.N.B. DUQUE, J.G.S. GOUVEIA, D.X. PAIVA, J.A.C. MACÊDO, M.A. Novel Route for the Preparation of Nanosized NiFe₂O₄ Powders. *Japanese Journal Applied Physics* 43, 5249, (2004)
- SKORODUMOVA, N. V, AHUJA, R; SIMAK, S. I.; ABRIKOSOV, I. A. JOHANSSON, B., and LUNDQVIST, B. I. I., *Physical Review. B* 64, 115108 (2001).
- SOLORZANO P.M, Nanopartículas de Fe em filmes de metais não magnéticos Ag, Cd e Zn, tese apresentada ao CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS, Rio de Janeiro, (2006).
- SONG, Y. P. *et al.*, *Journal of Applied Physics* 102, 043912 (2007).
- Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-326 (2007).
- SUNDARESAN, A. BHARGAVI, R. RANGARAJAN, N. SIDDESH, U. RAO, C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Physical Review B* 74, 161306, (2006).
- SUNG, H.W.F., RUDOWICK, C.A. A closer look at the hysteresis loop for ferromagnetis. Disponível em: <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0210/021060657.pdf>. Acessado em 19 jan 2012.
- THURBER, A., REDDY, K. M., SHUTTHANANDAN, V., ENGELHARD, M. H., WANG, C., HAYS, J. AND PUNNOOSE, A. *Phys. Rev. B* 76, 165206 (2007).
- THURBER,A., REDDY, K. M. AND PUNNOOSE. A. *J. Appl. Phys.* **101**, 09N506 (2007)
- TSAI,W.C. TSENG, T.Y. Structural and electrical properties of cerium dioxide films grown by RF magnetron sputtering. *Materials in Eletronic*, 8, 313-320, (1997)
- TSUZUKI, T P. G. MCCORMICK, *Journal American Ceramic Society.* 84 (2001) 1453.
- U. Rössler. *Solid Sate Theory*, Berlin, Editora Springer (2004).
- VENKATESAN, M., C. B. FITZGERALD, and J. M. D. COEY, *Nature.* 430, 630 (2004).
- VODUNGBO B. *et al.*, *J. Physic .Condensed Matter* 20-125222 (2008).
- XIAOPING Han,¹ JAICHAN Lee,¹ HAN-ILL Yoo, Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in CeO₂ from first principles, *Phys. Rev. B* 79, 100403_R (2009).
- ZHECHEV, A. E., STOYANOVA, R. , ANGELOV, S. *Materials chemistry and physics*, vol. 25, n^o4, pp. 351-360 (1990).
- ZHU, J. G. C. Park, *Materials Today*, Vol.9, 11-36 (2006).
- ZUTIC, I., Fabian, J., SARMA, S., *Theory of spin-polarized bipolar transport in magnetic p-n junctions.* *Physical Review B*, Vol.66, 165301, Outubro (2002).

WEBER, W.H. HASS, K.C. MCBRIDE, J.R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B* 48, 178, (1993).

WEN, Qi-Yi *et al.*, J. Physics Condensed Matter. 19-246205 (2007).

WEN, Q.Y H. W. ZHANG, Y. Q. SONG, Q. H. YANG, H. ZHU, and J. Q. XIAO, J. Physics Condensed Matter 19, 246205 (2007).

Cristal structure: Ceria 3D. Disponível em <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Ceria-3D-ionic.png> Acesso em 02 nov.2011.

