

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas
de nanopartículas de $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ (MT=Mn, Fe) obtidas
por diferentes métodos de síntese**

IVANI MENESES COSTA

São Cristóvão

2015

IVANI MENESES COSTA

**Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas
de nanopartículas de $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ (MT=Mn, Fe) obtidas
por diferentes métodos de síntese.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Física.

Área de concentração: Física da matéria
condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de
Meneses

São Cristóvão
2015

Aos meus pais, Aprígio e Maria de Lourdes, e
às minhas irmãs, Fabiana, Tatiana, Vanusa e
Vanessa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus pela conclusão desse trabalho.

Ao professor Cristiano Teles de Meneses, pela orientação, pelos ensinamentos, pela dedicação na realização deste trabalho e por guiar os primeiros passos de minha carreira científica.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica e científica em especial ao professor José Gerivaldo pelos ensinamentos e pela colaboração para com este trabalho.

A meu pai, Aprígio, minha mãe, Maria de Lourdes, minhas irmãs Fabiana, Tatiana, Vanusa e Vanessa. Família que amo demais e é minha maior fonte de incentivo.

Ao meu amor Thiago pela força e incentivo nos momentos de desânimo, pelos momentos de paz e alegria. Obrigado por sempre estar ao meu lado.

A toda a galera das salas 6B e mezanino a qual dividi longas jornadas de estudo sem contar as grandes aventuras compartilhadas. Em especial as minhas queridas amigas de longa data Helena, Erilaine, Ylla e Edielma e aos que tive a oportunidade de conhecer durante o mestrado em especial a Yvens, Fabinara e Fernando.

A todos os amigos do GPMAT (Fernanda, Cristiane, Carla, Jonathas, Jorge, Leonardo, Ricardo, Mayara, Samuel, Bruno, Marluce, Pablo, Wellisson) pelas discussões e pelos momentos de descontração.

A Claudia, mãe da Maria Paula, pelas medidas iniciais de MEV.

Ao Rodrigo pela colaboração com medidas de microscopia (MEV e MET) e com parte das medidas ópticas presentes neste trabalho e a Karoline pela contribuição com algumas medidas de magnetização.

A professora Valéria do departamento de química do campus de Itabaiana por disponibilizar o espectrofotômetro UV-Vis e a sua aluna Karol pelo auxílio com as medidas espectroscópicas.

Aos laboratórios LNLS e LNNano do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais) pelas imagens de microscopia.

Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS) pelas imagens de microscopia.

A CAPES pelo suporte financeiro.

“Compreender que há outros pontos de vista é o início da sabedoria”

Thomas Campbell

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades magnéticas, ópticas e estruturais de nanopartículas de ZnO puras e dopadas com diferentes concentrações Fe e Mn sintetizadas por três diferentes métodos de síntese; co-precipitação (CP), hidrotérmico (SH) e decomposição térmica (DT). As amostras foram caracterizadas por medidas de difração de raios X (DRX) e analisadas juntamente ao método de refinamento Rietveld, absorção na região UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET) e medidas de magnetização em função do campo e da temperatura (MvsH, MvsT). Através das análises de DRX, nós temos observado uma dependência do tamanho da nanopartícula com o aumento da temperatura para ambos os métodos CP e SH, bem como uma variação na morfologia com a temperatura para o sistema de amostras sintetizado pela SH. Análises do gráfico de Williamson-Hall e imagens de MET mostram que as partículas obtidas através dos métodos SH e CP apresentam um crescimento anisotrópico, diferentemente das obtidas pelo método de DT, as quais apresentam morfologia esférica. Além disso, os resultados de DRX mostram que os sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtidos pela CP e SH apresentam somente uma fase, porém do ponto de vista das propriedades magnéticas observamos que as amostras apresentam uma transição em baixa temperatura ($T = 10 \text{ K}$) similar a um ordenamento antiferromagnético. Por outro lado, as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtidas pela síntese de DT observamos um comportamento paramagnético evidenciados pelas curvas de MvsT. No entanto, em temperatura ambiente as curvas de MvsH indicaram um comportamento ferromagnético. Todas as amostras de ZnO dopadas com Mn apresentam um comportamento típico de um material paramagnético. Resultados de absorção de UV-Vis para todos os sistemas estudados mostram um leve aumento na energia de *gap* com o aumento da concentração do dopante.

Palavras- chave: ZnO, nanopartículas, método Rietveld, semicondutor magnético diluído (SMD), síntese química, DRX, UV-Vis, magnetização.

ABSTRACT

In this work we have studied the magnetic, optical and structural properties of ZnO nanoparticles pure and doped with different concentrations of Fe and Mn synthesized by three different synthesis methods; co-precipitation (CP), hydrothermal (SH) and thermal decomposition (DT). The samples were characterized by measurements of X-ray diffraction (XRD) and analyzed allied to Rietveld refinement method, absorption in the UV-Vis region, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), and magnetization measurements as a function of field and temperature (MvsH, MvsT). Through XRD analysis we have observed a dependence of the nanoparticle size with increasing temperature for both CP and SH methods well as a change in morphology with temperature for the samples system synthesized by SH. XRD analysis through the Williamson-Hall plot and TEM images show that particles obtained by SH and CP methods present an anisotropic growth, different of the particles obtained by DT method, that they present a spherical-like shape. The XRD results for $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ systems obtained by the CP and SH present only one phase but from point of view magnetic properties we have observed that these samples present transition at low temperature ($T = 10$ K) similar to an antiferromagnetic ordering. However, the $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ samples obtained by DT synthesis we have observed a paramagnetic behavior evidenced by MvsT curves. Therefore, at room temperature the MvsH curves indicated a ferromagnetic behavior. All Mn-doped ZnO samples present a paramagnetic behavior. The UV-Vis results show for all systems a slow increase in gap band with increases of dopant concentration.

Keywords: ZnO, nanoparticles, Rietveld method, diluted magnetic semiconductor (DMS), chemical synthesis, XRD, UV-Vis, magnetization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ilustração estrutural de diferentes tipos de semicondutores: (A) semicondutor magnético; (B) semicondutor magnético diluído; (C) semicondutor não magnético.....	1
Figura 1.2 Representação esquemática de um spin-transistor	2
Figura 1.3 Previsão teórica da temperatura de Curie para alguns materiais semicondutores do tipo-p dopado com 5% de Mn.	3
Figura 1.4 (a) Estrutura cristalina do ZnO com destaque da célula unitária do ZnO com (b) vista lateral e (c) vista superior.....	5
Figura 2.1 Ilustração da Lei de Bragg.	10
Figura 2.2 Representação gráfica das funções Gaussiana, Lorentzina e Pseudo-Voigt.....	11
Figura 2.3 Bandas de energia de um material semicondutor	17
Figura 2.4 Representação esquemática de um cristal de Ge ou Si dopado com átomos de Ga (semicondutor tipo p) e dopado com As (semicondutor do tipo n)..	18
Figura 2.5 Representação dos níveis de energia de impurezas no gap dos semicondutores dopados: a) tipo n e b) tipo p	18
Figura 2.6 Absorção de fóton de um semicondutor que apresenta um: a) gap direto e b) gap indireto.....	19
Figura 2.7 Susceptibilidade em função da temperatura para um material diamagnético e um material paramagnético.....	22
Figura 2.8 Gráfico da magnetização a) em função da temperatura com destaque do inverso da suscetibilidade e b) em função do campo aplicado (curva de histerese) típica de um material ferromagnético.....	23
Figura 2.9 (a) Arranjo das sub-redes A e B de um material antiferromagnético. (b) Gráfico da susceptibilidade (χ) e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura para materiais antiferromagnéticos.....	25
Figura 2.10 Mecanismo Zener (interação impureza-elétrons de condução).	27
Figura 2.11 Mecanismo da interação de dupla troca.....	27

Figura 2.12 Representação dos pólarons magnéticos. Sítios de átomos são representados por pequenos círculos, o oxigênio não é mostrado, e as vacâncias de oxigênio são representadas por quadrados	30
Figura 3.1 Fluxograma do método de síntese co-precipitação.	32
Figura 3.2 Representação esquemática de um reator (autoclave) utilizado no método de síntese hidrotérmica.	34
Figura 3.3 Arranjo esquemático da síntese de decomposição térmica: (1) balão de reação, (2) agitador magnético, (3) rolhas para vedação, (4) seringa para adição dos reagentes, (5) termopar conectado ao controlador de temperatura, (6) manta aquecedora, (7) condensador, (8) fluxo de água para resfriar o condensador, (9) linha de vácuo/argônio.....	35
Figura 3.4 Esquema de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano usando uma amostra plana e seus principais componentes	37
Figura 3.5 Componentes de um microscópio eletrônico de varredura.	38
Figura 3.6 Origem de alguns sinais responsáveis pela formação das imagens de microscopia eletrônica.	39
Figura 3.7 Dispositivo SQUID: a) esquema da ligação das junções Josephson; b) variação da corrente com o fluxo magnético que atravessa o dispositivo	42
Figura 4.1 Padrões de DRX das séries de amostras do ZnO puro em função da temperatura, sintetizadas pelo método da co-precipitação (CP) e pela síntese hidrotérmica (SH).	45
Figura 4.2 Imagens de MEV das amostras ZnO puro obtidas via co-precipitação e calcinadas em 100, 200 e 300°C (CP100, CP200, CP300).	47
Figura 4.3 Imagens de MEV das amostras ZnO puro obtidas via síntese hidrotérmica e calcinadas em 100, 200 e 300°C (SH100, SH200, SH300).	48
Figura 4.4 Padrão de DRX da amostra de óxido de zinco obtida via decomposição térmica (DTZnO).	49
Figura 4.5 (a) Imagem de MET e (b) gráfico de Williamson-Hall da amostra DTZnO.	50
Figura 4.7 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.	52
Figura 4.8 Espectros de absorção na região de UV-Vis para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.	54
Figura 4.9 Medidas de M_{vsH} em 2 K. para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs. O gráfico acima é uma ampliação	

evidenciando a presença do campo coercivo e da magnetização remanente. No detalhe abaixo temos uma curva de $M_v s H$ em 300 K somente para a amostra $Zn_{0,9}Fe_{0,1}O$	55
Figura 4.10 Curvas de $M_v s T$ (1 kOe) para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.	56
Figura 4.11 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3hs.	57
Figura 4.12 Espectros de absorção na região de UV-Vis para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método hidrotérmico e calcinadas em 200°C por 3hs.	58
Figura 4.13 Medidas de $M_v s H$ em 2 K e 300 K para a amostra $Zn_{0,9}Fe_{0,1}O$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3h.	59
Figura 4.14 Medidas de $M_v s T$ com campo aplicado de 1 kOe para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3h	60
Figura 4.15 Medidas de ZFC-FC com diferentes campos para a amostra SHFe10.	62
Figura 4.16 Componente real da susceptibilidade AC em função da temperatura em diferentes frequências para a amostra SHFe10 medida com campo de AC igual a 10 Oe.	63
Figura 4.17 Gráfico do $\ln$ da frequência em função da T_B obedecendo a Lei de Arrhenius obtido do gráfico da susceptibilidade, $\chi'_{AC}(T)$, em função da temperatura para a amostra SHFe10.....	64
Figura 4.18 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida via decomposição térmica.	65
Figura 4.19 Medida de $M_v s T$ com campo aplicado de 1kOe para a amostra DTFe5 com destaque do inverso da susceptibilidade.....	67
Figura 4.20 Curva de $M_v s H$ em 300 K para a amostra DTFe5.....	68
Figura 4.21 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3h.	69
Figura 4.22 Espectros de absorção na região de UV-Vis para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3h.	70
Figura 4.23 Susceptibilidade em função da temperatura para as amostras de ZnO dopadas com Mn com 2, 5 e 10% (CPMn2, CPMn5, CPMn10, respectivamente) obtidas pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C	71
Figura 4.24 Curva de $M_v s H$ em 300 K para a amostra CPMn10.....	73

Figura 4.25 Padrões de DRX das séries $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtida pelo método hidrotérmico tratadas em 200°C (esquerda) e 300°C (direita) durante 3 horas.....	74
Figura 4.26 Imagens de MEV das amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pela SH e tratadas termicamente em 300°C por 3h.	76
Figura 4.27 Imagens de MET da amostra SHMn5 calcinada em 300°C.	77
Figura 4.28 Gráfico de Williamson-Hall da amostra SHMn5 calcinada em 300°C, revelando o crescimento anisotrópico.	78
Figura 4.29 Medidas de MvsH em 300 K referente a amostra SHMn10 calcinada em 300°C.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Dados característicos da estrutura wurtzita do ZnO.	6
Tabela 4.1 Séries de amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação (CP) e pela síntese hidrotérmica (SH).	44
Tabela 4.2 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras de ZnO puro referente a Figura 4.1.	46
Tabela 4.3 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras Zn _{1-x} Fe _x O obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.	53
Tabela 4.4 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras Zn _{1-x} Fe _x O obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3hs	57
Tabela 4.5 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras Zn _{1-x} Fe _x O via decomposição térmica.	66
Tabela 4.6 Valores extraídos do ajuste com a Lei de Curie–Weiss para o sistema de amostras de ZnO dopadas com Mn em 2, 5 e 10% (CPMn2, CPMn5, CPMn10, respectivamente) obtidas pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hrs.	72
Tabela 4.7 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras Zn _{1-x} Mn _x O calcinadas em 200°C e 300°C 3h obtidas pela síntese hidrotérmica.	75

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos	1
1.2 Óxido de zinco	4
1.3 ZnO dopado com Metais de transição	6
1.4 Objetivos	9
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1 Difração de Raios X	10
2.1.1 Método de Refinamento Rietveld	12
2.1.2 Tamanho do cristalito	14
2.2 Propriedades semicondutoras	16
2.3 Propriedades Magnéticas da matéria	19
2.3.1 Paramagnetismo	20
2.3.2 Ferromagnetismo	22
2.3.3 Antiferromagnetismo	24
2.4 Mecanismos da origem do ferromagnetismo nos SMD	25
2.4.1 Interação de Dupla troca (Mecanismo Zener)	25
2.4.2 Interação RKKY	28
2.4.3 Pólarons Magnéticos Ligados	29
3 DETALHES EXPERIMENTAIS	31
3.1 Métodos de Síntese	31
3.1.1 Co-precipitação	31
3.1.2 Síntese Hidrotérmica	33
3.1.3 Decomposição Térmica	35
3.2 Técnicas de caracterização	36
3.2.1 DRX	36
3.2.2 MEV e MET	37
3.2.3 Espectroscopia UV-Vis	40

3.2.4	Medidas Magnéticas	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Nanopartículas de ZnO puro	44
4.2	Amostras de ZnO dopadas com Fe	51
4.2.1	Co-precipitação.....	51
4.2.2	Síntese Hidrotérmica	56
4.2.3	Decomposição Térmica	65
4.3	Amostras de ZnO dopada com Mn	68
4.3.1	Co-precipitação.....	69
4.3.2	Síntese Hidrotérmica	73
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Uma classe de materiais que vem sendo estudada extensivamente são os materiais conhecidos por semicondutores magnéticos diluídos (SMD). São assim chamados por apresentarem propriedades magnéticas e propriedades semicondutoras simultaneamente. Geralmente, esses materiais são na forma de liga como, por exemplo, o (Ga, Mn)As [1]. Entretanto, nos últimos anos os óxidos semicondutores dopados com metais de transição têm sido bastante estudados devido à facilidade de alguns metais de transição ser inseridos na estrutura sem alterar as suas propriedades estruturais e semicondutoras, e consequentemente apresentar um comportamento ferromagnético fraco próximo à temperatura ambiente [2]. Dentro da classe dos óxidos SMD, o ZnO tem ganho atenção por apresentar alta solubilidade.

Do ponto de vista de aplicação, a ideia chave dos SMD é a de encontrar experimentalmente um semicondutor magnético diluído que apresente ordenamento em temperatura ambiente. Portanto, muitos trabalhos experimentais relatam que além do ferromagnetismo, os SMD podem apresentar comportamentos como paramagnetismo e até mesmo o superparamagnetismo [3,4]. Já se tratando do ponto de vista da ciência básica, esses materiais têm atraído diversos pesquisadores a elaborar e estudar diferentes modelos a fim de explicar a verdadeira origem do ferromagnetismo nos SMD.

A Figura 1.1 mostra a diferença entre três tipos de semicondutores: em (A) temos um semicondutor magnético, em que uma matriz periódica do elemento magnético está presente; (B) um semicondutor magnético diluído, íons magnéticos diluídos na matriz semicondutora e (C) um semicondutor não magnético, que não contém íons magnéticos [5].

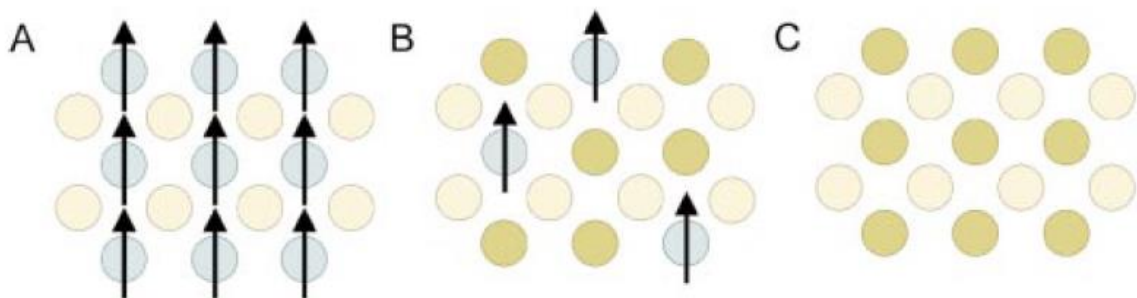


Figura 1.1 Ilustração estrutural de diferentes tipos de semicondutores: (A) semicondutor magnético; (B) semicondutor magnético diluído; (C) semicondutor não magnético [5].

É importante destacar que os materiais semicondutores magnéticos (figura 1A) também apresentam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas simultaneamente. No entanto, a restrição no estudo desses materiais está na dificuldade em obter esses materiais, visto que esses apresentam estrutura cristalina muito diferente dos semicondutores básicos, Si e GaAs. Além disso, para obter um pequeno e único cristal requer semanas de preparação e crescimento [5].

Os materiais pertencentes à classe do SMDs apresentam grande potencial de aplicação na área da spintrônica cujo princípio físico é baseado na manipulação de correntes de spin, ao contrário da eletrônica básica na qual ignora o spin do elétron. A adição de mais um grau de liberdade, o spin, produz novos efeitos, novas capacidades e novas funcionalidades [6]. Um dos principais dispositivos dessa área é o spin-transistor [7] representado na Figura 1.2. Este é composto por dois materiais ferromagnéticos nas extremidades e no centro um material semicondutor ou isolante, e através de um potencial *gate* pode-se controlar a passagem de elétrons polarizados magneticamente, ou seja, elétrons com os spins orientados principalmente em uma única direção [8]. A exigência para que um material possa ser utilizado no desenvolvimento de um dispositivo spintrônico é que este deve apresentar uma temperatura de Curie superior a 300 K de forma que a orientação da magnetização seja estável [9].

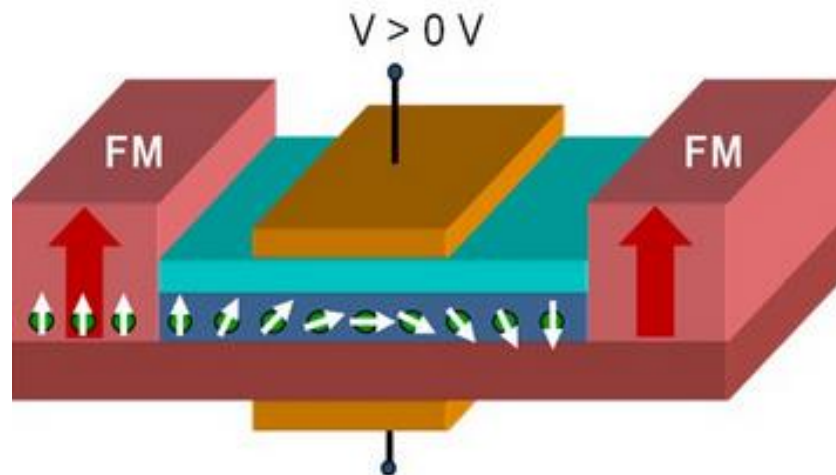


Figura 1.2 Representação esquemática de um spin-transistor [10].

Outra exigência importante na realização de dispositivos como o spin-transistor é a necessidade de, além das propriedades de transporte, o material ter uma injeção eficiente de portadores com spin polarizado. Uma forma de obter a injeção eficiente de spin é utilizar nos contatos um metal ferromagnético. Porém isso pode levar a uma eficácia baixa da injeção de

spin devido á formação de camadas interfaciais e dessa forma os contatos não sejam puramente ôhmicos. Em particular, isso motivou o interesse em desenvolver a pesquisa em óxidos semicondutores diluídos dopados com metais de transição e que apresente ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente podendo assim ser usados na injeção eficiente de portadores com spin polarizado [11].

Baseando-se no trabalho desenvolvido por Dietl *et al*, podemos observar na Figura 1.3 a previsão teórica da temperatura de Curie para alguns materiais semicondutores do tipo-p dopadas com 5% de manganês com uma concentração de buracos estimada de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ incluindo o óxido de zinco [11,12]. A teoria sugere, por exemplo, uma T_c superior a 300 K para GaN e o ZnO, deixando evidente que ambos os materiais seriam matrizes semicondutoras promissoras para a obtenção do ordenamento ferromagnético a temperatura ambiente e dessa forma impulsionou a pesquisa nessa área. Nesse sentido, vários materiais óxidos SMD vêm sendo estudados, por exemplo: SnO_2 [13], TiO_2 [14], ZnO [15], CeO_2 [16].

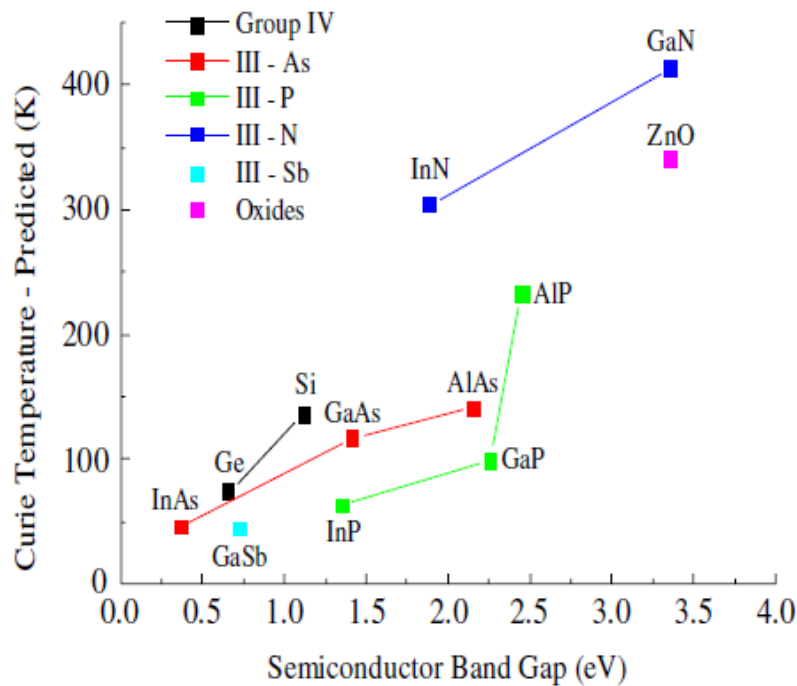


Figura 1.3 Previsão teórica da temperatura de Curie para alguns materiais semicondutores do tipo-p dopado com 5% de Mn [11].

Os principais desafios científicos relacionados aos semicondutores magnéticos diluídos se resumem em encontrar materiais com T_c superior à temperatura ambiente, bem como entender por completo os mecanismos microscópicos responsáveis pelo aparecimento de ferromagnetismo em semicondutores dopados com metal de transição, visto que ainda

existem controvérsias sobre o mecanismo responsável pela origem do ordenamento ferromagnético nesses materiais [8,17].

1.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) pertence à classe dos semicondutores do tipo II-VI, pois é formado por átomos de zinco pertencente à segunda família e oxigênio a sexta família da tabela periódica. Com um *gap* direto de energia da ordem de 3,37 eV à temperatura ambiente, o ZnO, além de ser um forte candidato a aplicação na spintrônica, ele pode ser aplicado em uma variedade de dispositivos baseados em nanotecnologia que variam desde sensores, diodos, laser [18,19].

O ZnO é um material muito versátil e além das propriedades semicondutoras também apresenta propriedades piezoelétricas, bem como propriedades piroelétricas e portanto são bem utilizados em atuadores mecânicos e sensores piezoelétricos. Além disso, o ZnO apresenta propriedades como a absorção de UV, propriedades anti-microbianas, propriedades térmicas e ópticas e desta forma, contribui de forma muito significativa pra indústria seja de cerâmica, lubrificantes, pomadas, adesivos ou a indústria da borracha [20,21]

Para as diversas aplicações do ZnO, o material requer um controle das suas propriedades, seja a densidade, a forma e o tamanho das nanopartículas. Em particular, foi observado em [22] que a morfologia das nanopartículas influencia nas propriedades ópticas do ZnO. Do ponto de vista morfológico, o óxido de zinco se mostra um material muito diversificado e muitos pesquisadores têm obtido nanoestruturas desse material com diferentes formas, como por exemplo, *nanorods* [23], *nanoswords*, *nanopills* [24], *pencil-like* [25], *nanowires* [26], *nanospheres* [27] e *nanotubes* [28].

A Figura 1.4 mostra a estrutura cristalina hexagonal do ZnO, também conhecida como *wurtzite*, com destaque da vista lateral (Figura 1.4b) e da vista superior (Figura 1.4c) da sua célula unitária. Ela é descrita simplesmente como uma série de planos constituídos por íons de O^{2-} e Zn^{2+} empilhados alternadamente ao longo do eixo *c* de tal modo que cada íon de Zn está rodeado por um tetraedro de íons de O, e vice-versa. Portanto, ambos os átomos apresentam coordenação igual a quatro [21]. A Figura 1.4 está representada em função do raio iônico dos elementos: $R_{iônico}(Zn) = 0,6 \text{ \AA}$ e $R_{iônico}(O) = 1,38 \text{ \AA}$ [29].

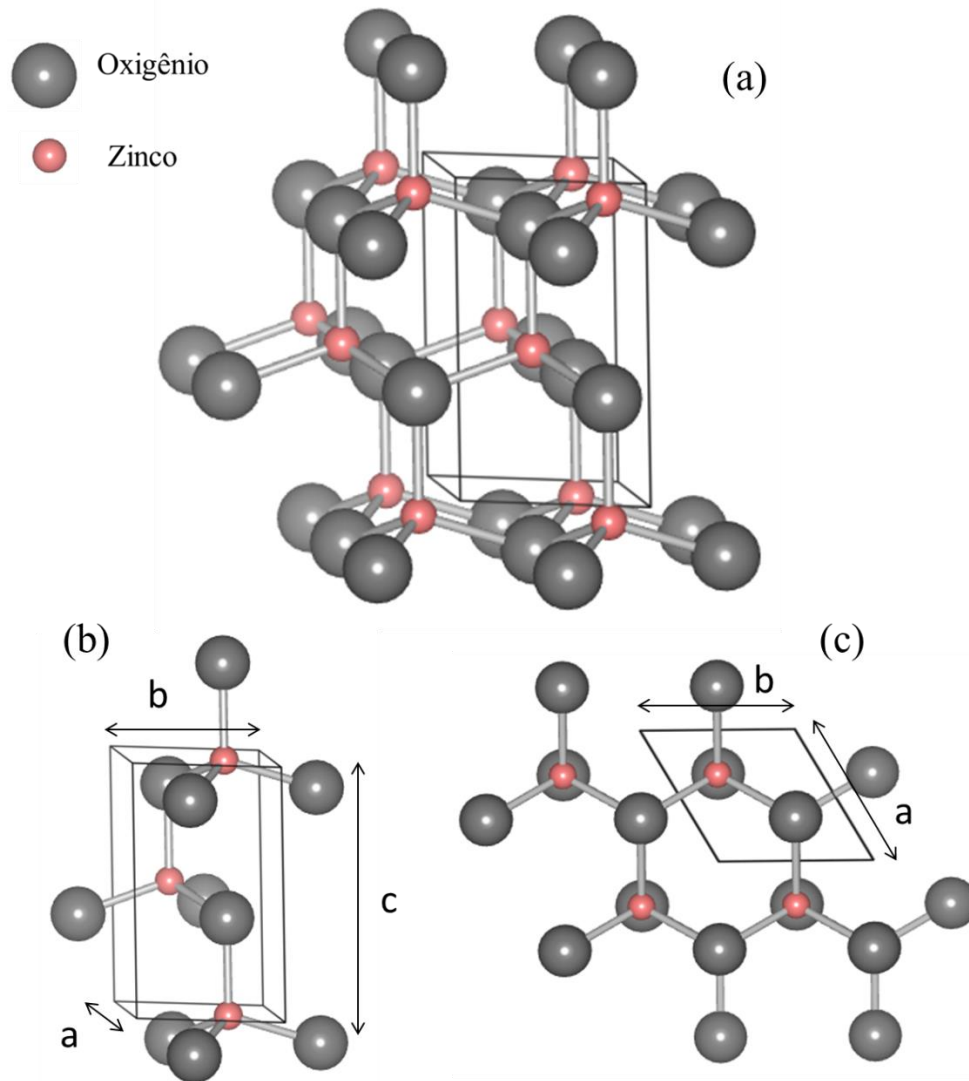


Figura 1.4 (a) Estrutura cristalina do ZnO com destaque da célula unitária do ZnO com (b) vista lateral e (c) vista superior.

Podemos verificar na Figura 1.4a que cada célula unitária do ZnO é composta por quatro átomos e também que essa estrutura é caracterizada por apresentar os seguintes parâmetros estruturais $a=b \neq c$ e $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$. Na Tabela 1.1 temos os valores teóricos desses parâmetros estruturais; $a = b = 3,2501\text{\AA}$ e $c=5,2071\text{\AA}$ [30]. Considerando que os parâmetros a e c representam, respectivamente, as dimensões menor e maior da célula unitária (Figura 1.4), a razão entre eles deve ser 1.633. No entanto, para alguns metais esta razão desvia do valor ideal [31] que para o caso do ZnO, ele deve ter uma razão igual a 1,602 [30].

Além da fase cristalina *wurtzite*, estrutura mais estável à pressão e temperatura ambiente, o ZnO também pode ser crescido com uma estrutura do tipo *zinco-blenda* (esfarelita) e sal gema (NaCl) que dificilmente são observadas. Os sistemas cristalinos *zinco-blenda* são estáveis apenas por crescimento em estruturas cúbicas [19]. A estrutura de sal-

gema existe somente em condições de alta pressão como, sendo observada após transição quando submetida à pressão igual ou superior a 10 GPa [32].

Tabela 1.1 Dados característicos da estrutura wurtzita do ZnO.

Dados da estrutura cristalina wurtzita						
Sistema cristalino: hexagonal Grupo espacial: $P6_3mc$ ou C_{6v}^4 Tipo: Primitiva	Parâmetros da célula unitária					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
	3.2501	3.2501	5.2071	90	90	120
	Posições atômicas					
		X	y	Z		
	O	0.3333	0.6667	0.38167		
	Zn	0.3333	0.6667	0		

1.3 ZnO dopado com Metais de transição

O trabalho de Dietl *et al.* [12] no qual eles previram teoricamente que alguns materiais semicondutores dopados com Mn apresentaram temperatura de Curie acima de 300 K serviu como base para o desenvolvimento na pesquisa do ZnO dopados com diferentes metais de transição (MT) tais como Co, Ni, Fe e Mn. Teoricamente os MT têm como função introduzir o ferromagnetismo em tais materiais e isso foi observado, por exemplo, no trabalho desenvolvido por K. Sato *et al.* [33]. Eles atribuíram que o comportamento ferromagnético no sistema de ZnO dopado com Mn fosse induzido por buracos. Porém alguns trabalhos não tem verificado o ordenamento em temperatura ambiente para sistemas de ZnO dopado com o mesmo e outros MT. Esse é caso, por exemplo, do trabalho desenvolvido por Lawes *et al* no qual verificou que os sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$ e $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0,02 < x < 0,15$) não apresentavam ordenamento magnético a temperatura ambiente [34]. De forma análoga Kolesnik e Dabrowski sintetizaram sistemas policristalinos de $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,05$) em que nenhum ferromagnetismo pode ser observado e as amostras monofásicas apresentaram comportamento paramagnético [35]. O fato de alguns trabalhos observarem o ferromagnetismo em temperatura ambiente enquanto que outros trabalhos não observam este comportamento, se

tornou grande alvo de discussão e tem contribuído para o desenvolvimento de modelos teóricos que explique de forma satisfatória a origem do ferromagnetismo nos óxidos SMD.

Ramachandran e colaboradores investigaram as propriedades magnéticas de filmes finos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0,01 \leq x \leq 0,1$) e verificaram que o sistema apresenta ferromagnetismo à temperatura ambiente. No entanto, após recozimento em alta temperatura com excesso de oxigênio não foi observado o comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Isso levou os autores a concluir que o ferromagnetismo nos SMD está relacionado a vacância de oxigênio e com a concentração do dopante, ou seja, que o ferromagnetismo nestes sistemas é impulsionado ou por um portador ou mecanismo mediado por defeito [36].

Em estudo realizado com nanocristais de ZnO dopados com Fe, Karmakar *et al* mostraram que o sistema apresenta ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente acompanhada de uma transição de fase acima de 450 K. Neste estudo, os autores utilizam técnicas magnéticas locais de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) e espectroscopia Mössbauer para explicar a origem do ferromagnetismo. Ambas as técnicas conseguem detectar os diferentes estados de valência do Fe, ou seja, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Eles acreditam que a presença de Fe^{3+} é quem dá origem ao ferromagnetismo e a origem desses se deve a dopagem de buracos no sistema induzidos por vacâncias de Zn. Eles corroboram os resultados anteriores com cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica sugerindo que a presença de defeitos (por exemplo, vacâncias de O e Zn) é crucial para promover o ferromagnetismo nas amostras, visto que um defeito pode mediar a interação de troca entre os íons com valências diferentes [37].

Confirmando a teoria proposta Dietl *et al.* [12] de que o ZnO dopado com Mn é um forte candidato a aplicação na spintrônica, Fukumura *et al.* [38] fabricaram filmes finos por meio da técnica de deposição a laser pulsado e a partir destes mostraram que os átomos de Mn poderiam ser dopados com uma concentração de até 35% (solubilidade do Mn) sem a presença de fase secundária. Com o aumento da concentração do Mn, há um aumento nas constantes de rede de ambos os eixos a e c de filmes *wurtzita* $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x < 0,35$) e o *gap* de energia se expande. Do ponto de vista das propriedades magnéticas desse mesmo sistema, Wang *et al.* também observaram um ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente sendo que o momento magnético aumentava com a concentração de vacâncias de oxigênio (os mediadores) e também com a concentração de Mn (os transportadores de spin) confirmando que o ferromagnetismo se deve à interação de troca entre os cátions de Mn mediados por elétrons doadores [39]. Em outro estudo também foi possível verificar uma ordem magnética

no ZnO puro, mas com alta concentração de vacâncias de oxigênio. Os autores Banerjee *et al* atribuíram essa ordem magnética devido ao acoplamento supertroca comum entre vacâncias de oxigênio[40].

Apesar dos trabalhos anteriores descreverem que a origem do ferromagnetismo no composto de ZnO dopado com diferentes metais de transição esteja relacionado com os defeitos ou íons com valências diferentes outros autores têm atribuído que este comportamento ferromagnético pode estar relacionado à formação de fases secundárias (*clusters* ou segregação). Recentemente, Opel *et al.* analisaram filmes de $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ os quais forneceram resultados convincentes de que o comportamento ferromagnético à temperatura ambiente é resultado da existência de *clusters* de Co metálico (ou nanopartículas metálicas) com diâmetro entre 3 e 4 nm na matriz semicondutora. E assim descartaram a ideia de que algum portador de carga é o responsável por mediar a interação de troca ferromagnética entre os momentos de cobalto diluído na matriz semicondutora [41]. De forma análoga, Wakano *et al.* obtiveram filmes finos de ZnO dopado com níquel, com concentrações entre 3 - 25 %, de forma que o ferromagnetismo foi observado em 2 K e acima de 30 K o sistema já apresentava um comportamento superparamagnético [42].

Por outro lado, Martínez *et al.* estudaram sistemas de nanopartículas de ZnO dopados com Co com alta pureza e verificou-se que o aparecimento do ferromagnetismo está correlacionado com a microestrutura das amostras, a qual é controlada a partir da variação da pressão interior da câmara de evaporação. As amostras preparadas em condições de baixa pressão resultaram em uma microestrutura muito homogênea (átomos de Co são distribuídos de maneira uniforme na matriz) apresentando um comportamento ferromagnético à baixa temperatura enquanto que as amostras preparadas em condições de pressão superior mostraram uma microestrutura com defeito apresentando um comportamento paramagnético [43].

Segundo Longen a dificuldade de verificar experimentalmente a verdadeira origem do ferromagnetismo nos SMD se deve ao fato de que uma mesma amostra, depende das condições de síntese, e pode abranger a totalidade de possibilidades para a tal explicação [44]. No entanto, Norton *et al* [45] discutiram o fato de amostra de Zn dopada com Co mesmo apresentando nanocristais de Co, não descarta a possibilidade de que as propriedades ferromagnéticas podem ser oriundas também da substituição do Co nos sítios do Zn.

1.4 Objetivos

Este trabalho têm como base os seguintes objetivos:

- Síntese de nanopartículas de óxido de zinco puro (ZnO) e dopado com metais de transição $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Mn) a fim de obtermos um semicondutor magnético diluído em temperatura ambiente por três diferentes métodos de síntese: co-precipitação, síntese hidrotérmica e decomposição térmica.
- Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas das amostras sintetizadas utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia na região do UV-Vis e técnicas de caracterização magnética.
- Fazer um estudo comparativo dos métodos de síntese, principalmente do ponto de vista das propriedades magnéticas das amostras de forma a compreender melhor a origem do ferromagnetismo nos materiais SMD.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Difração de Raios X

Von Laüe, em 1912, foi o primeiro a sugerir que os cristais podiam ser tratados como centro de espalhamento de raios X, caso estes apresentassem comprimento de onda da mesma ordem das distâncias interatômicas no cristal. Baseando-se nas ideias de Laüe, experimentos realizados comprovaram a natureza ondulatória dos raios X e em seguida a periodicidade do arranjo dos átomos dentro de um cristal. Esse apresentava distâncias interplanares aproximadamente iguais ao comprimento de onda dos raios X e assim ficou comprovado que os cristais podiam espalhar raios X. O relato dessas experiências foi analisado com sucesso por W. H. Bragg (1862-1942) e seu filho W. L. Bragg (1890-1971) que foram capazes de expressar as condições necessárias para a difração em uma forma matemática consideravelmente mais simples do que a utilizada por Von Laue [46].

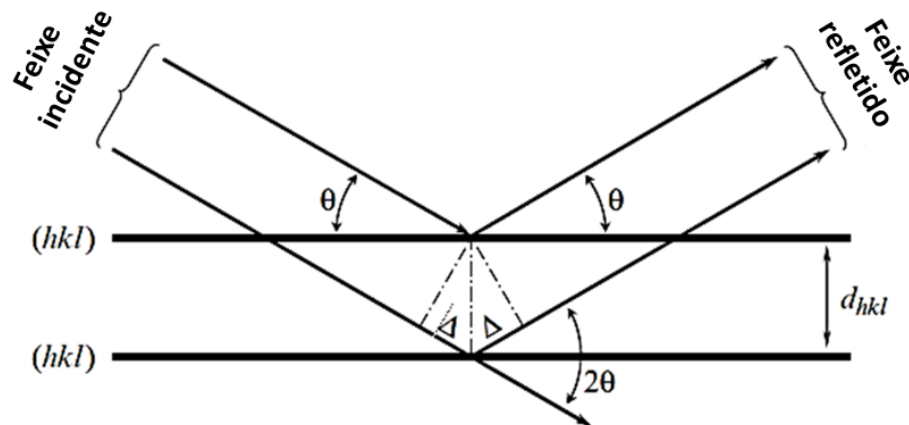


Figura 2.1 Ilustração da Lei de Bragg [47].

De acordo com Bragg a difração de Raios X pode ser explicada de uma forma simples usando a notação de reflexão de espelhos que relaciona o comprimento de onda, a posição do pico de Bragg e a distância entre os planos cristalográficos. Esta relação pode ser deduzida observando a Figura 2.1 considerando que o feixe incidente formando um ângulo θ com os planos (hkl) são refletidos de forma especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. A diferença de caminho introduzida entre os dois raios incidentes ou entre

os dois raios refletidos é determinado através da distância interplanar e é dada por $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$. A interferência construtiva ocorrerá quando a diferença de caminho total (2Δ) for igual a um número inteiro de comprimento de onda, ou seja, $2\Delta = n\lambda$, e assim chegamos a Lei de Bragg dada pela equação 2.1 [47].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Onde, n é conhecido como a ordem de reflexão e θ é conhecido como ângulo de Bragg.

As medidas de difração de raios X ou o padrão de difração de raios X são gráficos compostos pelos picos de Bragg e pela função *background*. Os picos de difração são descritos pelas seguintes componentes: posição, forma e intensidade. A posição dos picos de Bragg é estabelecida a partir da Lei de Bragg, como uma função do comprimento de onda da radiação e das distâncias interplanares. Já a intensidade dos picos de Bragg é uma função da periodicidade dos centros de espalhamento (células unitárias do composto) enquanto que a forma dos picos é representada por uma função perfil (*peak-shape*) [47].

A Figura 2.2 representa três das funções perfil mais usadas para descrever a forma do pico de difração: Gaussiana, Lorentzina e Pseudo-Voigt. Estas funções descreve a intensidade do pico de difração em função do ângulo de Bragg. Em suas respectivas expressões matemáticas temos que H representa a largura a meia altura do pico. A função Pseudo-Voigt por sua vez é uma combinação linear das funções de Gauss com a de Lorentz, visto que em sua expressão é adicionado o peso de cada uma dessas funções representado por η . No lado esquerdo da mesma figura temos a representação gráfica desses três tipos de função-perfil. A função Pseudo-Voigt apresenta 50% da contribuição de Gauss e 50% da função de Lorentz, ou seja, $\eta=0,5$.

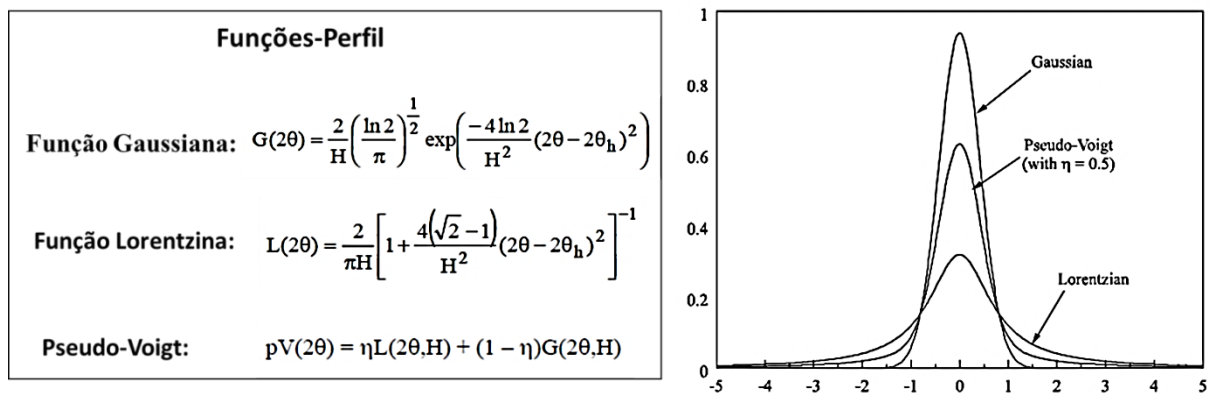


Figura 2.2 Representação gráfica das funções Gaussiana, Lorentzina e Pseudo-Voigt [48].

2.1.1 Método de Refinamento Rietveld

Muitas das informações descritas anteriormente são de extrema importância para que se tenha um bom refinamento do padrão de raios X, conseqüentemente, informações mais precisas das fases cristalinas envolvidas no estudo. Nesse contexto, o método de refinamento Rietveld se torna uma ferramenta relevante para a extração dos parâmetros de rede, parâmetros de vibração térmica, fator de ocupação, posições atômicas, quantificação de fases cristalinas ou não na amostra, além da largura à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) dos picos de difração. Este último essencial para estimarmos o tamanho médio dos cristalitos envolvido nas amostras.

O método de refinamento Rietveld consiste de um ajuste teórico em um padrão experimental de difração de raios X de maneira a extrair dados estruturais da amostra e por esse motivo é chamado frequentemente de refinamento de uma estrutura cristalina. Este método é baseado no processo dos mínimos quadrados em que o objetivo é obter o mínimo valor possível da diferença entre a intensidade observada experimentalmente e a intensidade calculada [49]. A quantidade a ser minimizada no processo é expressa por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i [y_i(ops) - y_i(cal)]^2 \quad (2.2)$$

onde, w_i é peso de cada ponto da intensidade observado, onde $y_i(ops)$ e $y_i(cal)$ são, respectivamente, as intensidades observada e calculada no i -ésimo ponto. A função de $y_i(cal)$ é dada pela seguinte relação:

$$y_i(cal) = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (2.3)$$

Onde, S é fator de escala; K representa os índices de Miller (hkl); L_K é uma função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade; ϕ é a função perfil da reflexão; P_K é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção; F_K é o fator de estrutura da K -ésima reflexão; Y_{bi} é a intensidade do background para o i -ésimo ponto [50].

A ideia fundamental do método Rietveld consiste em ajustar todo o padrão de difração de raios X usando uma variedade de parâmetros refináveis. A incluir: parâmetros de rede (a , b , c , α , β , γ); posições atômicas (x , y , z); ocupação dos sítios atômicos; fator de escala; parâmetros térmicos, isotrópicos ou anisotrópicos; parâmetro térmico isotrópico global;

orientação preferencial; função background; parâmetros do perfil do pico U, V e W provenientes da fórmula de Caglioti [49].

Para o refinamento é necessário à utilização de um programa. Um dos mais usados atualmente é o DBW3.2 desenvolvido inicialmente por Wiles e Young em 1981[51]. O programa requer basicamente como informações de entrada: o comprimento de onda do feixe de raios X usado na análise e valores iniciais de todos os parâmetros variáveis citados anteriormente. Esses valores iniciais são introduzidos com a inserção de um arquivo com extensão cif (*Crystallographic Information File*), sendo que este está disponível no portal da pesquisa [52].

Para verificar se foi obtido um bom refinamento são levados em consideração alguns critérios baseados no resíduo, ou seja, na diferença entre $y_i(obs)$ e $y_i(cal)$ representados pelos índices R. Esses índices R's são conhecidos por indicadores de qualidade e são expressos pelas equações abaixo. O índice R_{wp} é a raiz quadrada da quantidade minimizada e leva em consideração o peso (w_i) referente a cada ponto de intensidade [53], ou seja:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2} \quad (2.4)$$

Outro índice um pouco mais simples é o R_p , este não leva em consideração o fator ponderado e é expresso pela relação:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_i y_i(obs)} \quad (2.5)$$

A fim de obter um resíduo com um melhor valor possível é determinado o valor esperado obtido pela equação 2.6 [53]. Sendo que N é número de pontos observados e P é o número de parâmetros variáveis.

$$R_{exp}^2 = \frac{N - P}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2} \quad (2.6)$$

De todos os índices R's, o mais significativo é o R_{wp} já que seu numerador é o resíduo que é minimizado no processo dos mínimos quadrados. Na prática, um coeficiente R_{wp} com valores obtidos entre 2 e 10% indica um bom refinamento. [48]

Um refinamento de boa qualidade geralmente é observado também a partir de um valor S obtido a partir da razão entre o R_{wp} e R_{exp} :

$$S^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.7)$$

O valor de S também é um indicador de um bom ajuste e é conhecido por parâmetro “*goodness of fit*”. No processo de refinamento, o valor deste parâmetro tende a convergir para um [53].

Como o trabalho envolve um estudo sobre a síntese de nanoestruturas e uma das técnicas que pode auxiliar no cálculo do tamanho dessas nanoestruturas é a difração de raios X. Para isso, se faz necessário um bom ajuste nos picos de difração e, conseqüentemente, obter uma informação mais precisa da FWHM para em seguida estimar o tamanho do cristalito.

2.1.2 Tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito pode ser determinado utilizando a equação de Scherrer dada pela Equação 2.8. Desta equação observa-se que o tamanho, T , é inversamente proporcional a FWHM do pico de difração, β . Na expressão temos que k , é conhecida por constante de Scherrer sendo que esta depende da forma, da distribuição de tamanho e da definição de largura usada para estimar o tamanho do cristalito [54]. O tamanho também depende do comprimento de onda da radiação, λ , e do ângulo de Bragg, θ , referente a cada direção cristalográfica.

$$T = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 é válida somente para o caso em que o cristalito é considerado sem imperfeições, pois além do efeito de alargamento relacionado ao tamanho pode existir um alargamento no pico que surge devido a presença de defeitos na rede cristalina, os chamados *microstrain*. A Equação 2.9 relaciona o valor do *microstrain*, ϵ , com a largura do pico, e este se origina da diferenciação da lei de Bragg em relação ao espaçamento interplanar e o ângulo de difração [55].

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.9)$$

Baseando-se nisso, Williamson e Hall propuseram um método que permite extrair a contribuição tanto do tamanho do cristalito como o do *microstrain* no alargamento do pico de difração de forma simultânea [56]. Assim nós temos que a largura total observada é resultado da soma de β_T , (largura relacionada ao tamanho) e β_ϵ (largura relacionada ao microstrain), ou seja:

$$\beta = \beta_T + \beta_\epsilon$$

Substituindo os termos referentes às equações (2.8) e (2.9), obtemos:

$$\beta = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.10)$$

Podendo ainda ser escrita como segue:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{T} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.11)$$

O método de Williamson-Hall consiste em graficar $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ de forma que através de um ajuste linear é possível determinar através do coeficiente angular da reta, o *microstrain* e do coeficiente linear obtermos o tamanho do cristalito. Além disso, podemos fazer uma análise a partir da inclinação da reta. Quando a inclinação é positiva significa dizer que ocorreu uma expansão na estrutura cristalina e quando a reta apresentar uma inclinação negativa é resultado de uma contração da estrutura. Quando o resultado é uma inclinação horizontal, dizemos que o material não apresenta *microstrain* [57].

Outro problema relacionado na determinação de β experimental está em corrigir o efeito do alargamento devido alguns parâmetros do instrumento [46]. Dessa forma, extraímos a contribuição instrumental da β experimental para assim obtermos um β líquido determinado pela relação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (2.12)$$

sendo que o β_{inst} pode ser determinado pelo polinômio de Caglioti, ou seja,

$$\beta_{\text{inst}} = H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.13)$$

Existem vários métodos utilizados para extrair a contribuição instrumental no alargamento do pico [58]. Dentre todos podemos citar o método de Stokes [59], o método iterativo [60] e mais comumente utilizado que é o da amostra padrão [48]. Este último consiste em escolher uma amostra que apresenta cristais grandes da ordem de 5-10 μm e que não apresenta imperfeições de forma que o alargamento do pico é somente devido à função instrumental. Uma das amostras padrão mais usada é LaB_6 (hexaboreto de lantânio). E para extrair as informações da largura instrumental faz necessário realizar um ajuste no padrão de difração de raios X do LaB_6 através do método Rietveld de forma a obter os parâmetros do perfil da largura, ou seja, U, V e o W e substituir na expressão que relaciona estes parâmetros com a posição angular, conhecida por polinômio de Caglioti.

2.2 Propriedades semicondutoras

Os semicondutores são materiais que apresentam condutividade elétrica à temperatura ambiente que varia de 10^{-9} a $10^3 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. Em contraste com os materiais condutores, a condutividade elétrica dos materiais semicondutores aumenta com o aumento da temperatura [61].

Exemplos clássicos de materiais semicondutores são o silício (Si) e germânio (Ge). Além desses, temos os semicondutores de fórmula química AB. Quando A é um elemento trivalente e B é um elemento pentavalente, são chamados de compostos III-IV (três-cinco) como, por exemplo, o GaAs. Seguindo a mesma lógica, o ZnO é classificado como um semicondutor II-VI (dois-seis) pois é formado por um elemento divalente (Zn) e um elemento hexavalente (O) [62].

De uma forma geral, a condutividade dos materiais pode ser caracterizada pelo valor do *gap* de energia, E_g , que relaciona a separação entre a banda de valência (B_V) e a banda de condução (B_C). Dessa forma os semicondutores apresentam um *gap* com valor intermediário entre o do isolante e de um condutor [62]. A Figura 2.3 mostra um diagrama de bandas de energia para um material semicondutor no qual a B_V está quase cheia e a B_C quase vazia. Em $T = 0$ a banda de valência se encontra cheia e a banda de condução vazia de forma que a probabilidade do elétron ir para a banda de condução é nula e, portanto o material semicondutor torna-se um material isolante. [63].

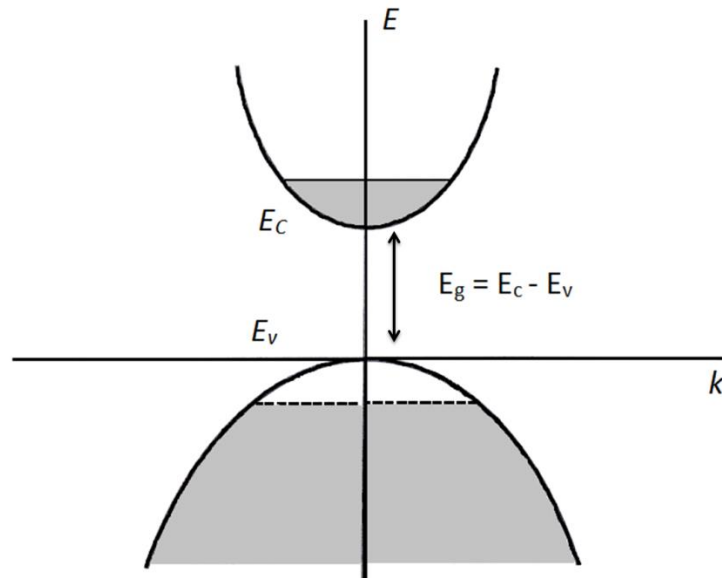


Figura 2.3 Bandas de energia de um material semicondutor [63].

Todos os semicondutores puros são chamados de semicondutores intrínsecos e ao contrário desses, os semicondutores extrínsecos são aqueles que contêm impurezas introduzidas na matriz semicondutora de forma proposital através do processo de dopagem. Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados do tipo n enquanto que os que apresentam maior concentração de buracos são do tipo p. A Figura 2.4 esquematiza um modelo que consiste na inserção de átomos de Ga (gálio) e de As (arsênio) na matriz semicondutora do Si ou do Ge, por exemplo. O átomo de Ga (trivalente), ao compartilhar elétrons através das ligações covalentes arranca um elétron e dessa forma introduz buracos na matriz. Dessa forma o Ga é considerado uma impureza aceitadora classificando o material como semicondutor do tipo p. No caso, dos átomos de As (pentavalente) como impurezas, ao compartilhar elétrons, esse doa um elétron a matriz semicondutora e assim é chamada de impureza doadora. Esse tipo de impureza dá origem ao semicondutor do tipo n [62,63].

Para o ZnO a dopagem ocorre de forma semelhante ao caso do silício dopado com Ga ou As. Quando dopamos o ZnO com íons de Fe^{3+} temos o seguinte: os três elétrons de valência de Fe participam de ligações covalentes com os dois elétrons do Zn^{2+} . Assim ao compartilhar elétrons o Fe^{3+} doa um elétron a matriz semicondutora se classificando como um material do tipo n. Quando dopamos o ZnO com Mn^{2+} , por exemplo, temos o caso de uma impureza neutra e alguns trabalhos classificam como sendo tipo-p pela possibilidade da inserção do dopante causar buracos na matriz semicondutora.

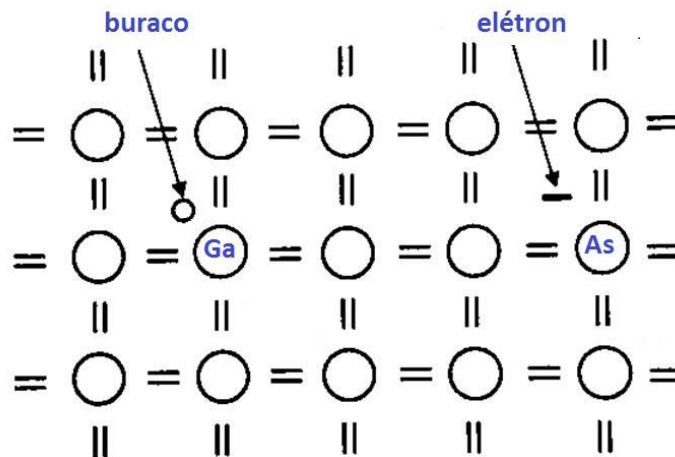


Figura 2.4 Representação esquemática de um cristal de Ge ou Si dopado com átomos de Ga (semicondutor tipo p) e dopado com As (semicondutor do tipo n). Adaptada [63].

As impurezas presentes nos materiais do tipo n e do tipo p introduzem níveis de energia no diagrama de bandas dos semicondutores. A Figura 2.5 representa as bandas de energia ao longo de uma dimensão física de um semicondutor e mostra que em um semicondutor do tipo n o nível de energia devido à impureza doadora se encontra abaixo da banda de condução. No semicondutor do tipo p, o nível de energia introduzido pela impureza doadora se encontra acima da banda de valência.

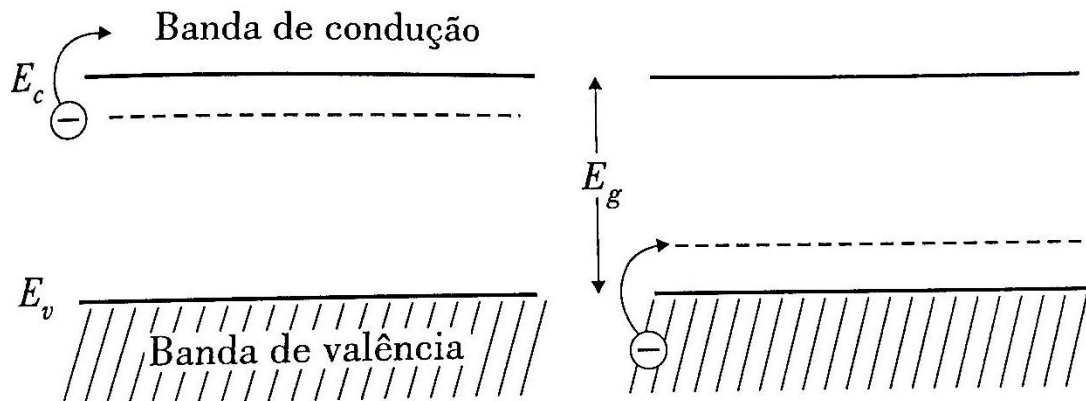


Figura 2.5 Representação dos níveis de energia de impurezas no gap dos semicondutores dopados: a) tipo n e b) tipo p [63].

O *gap* de energia dos materiais pode ser determinado através dos processos de absorção óptica. Quando o mínimo da banda de condução apresentar o mesmo valor de K que o máximo da banda de valência um fóton é absorvido de forma direta e o *gap* é determinado a partir do limiar óptico. Nesse caso, o semicondutor apresenta um *gap* direto. Nesse processo

de absorção (Figura 2.6a) são criados, um elétron e um buraco de forma que a energia e o momento são conservados [61,62].

Por outro lado, um semiconductor de *gap* indireto (ver Figura 2.6 b) é caracterizado por um processo de absorção indireto no qual a distância mínima da banda de valência e de condução envolve elétrons e buracos separados por vetor de onda k_C , ou seja, uma transição estimulada por um fóton não satisfaz a lei de conservação do momento. Logo, para que o momento seja conservado, um fônon deve também participar do processo [61,62]. O germânio e o silício são exemplos de semicondutores que apresentam *gap* indireto.

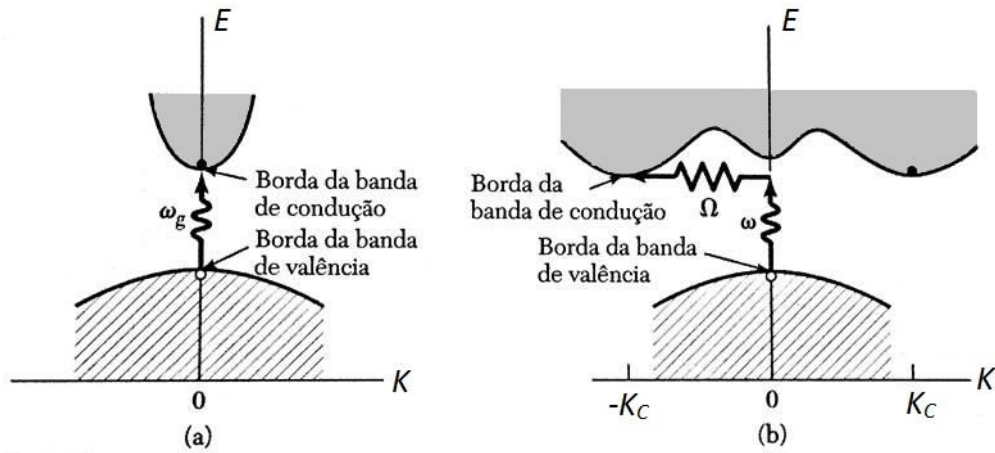


Figura 2.6 Absorção de fóton de um semiconductor que apresenta um: a) gap direto e b) gap indireto [62].

2.3 Propriedades Magnéticas da matéria

Hoje os materiais magnéticos desempenham papel muito importante nas aplicações tecnológicas. Os avanços nessa área só foram possíveis com o surgimento da mecânica quântica, entre os anos de 1920 e 1930, a partir da qual a origem microscópica do magnetismo pode ser compreendida. Verificando que a origem do magnetismo nos materiais está associada ao momento magnético dos átomos que por sua vez estão relacionados com o momento de spin e o momento orbital dos elétrons [63,64].

A grandeza macroscópica que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização $\vec{M}$. Ele é definido como a soma de todos os momentos de dipolo magnético, $\vec{\mu}_i$, por unidade de volume [63].

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.14)$$

Em alguns materiais observa-se que magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado, H . Essa grandeza adimensional de proporcionalidade é a susceptibilidade magnética [65].

$$M = \chi H \quad (2.15)$$

O comportamento dos materiais quando submetidos a um campo magnético externo é determinado pela origem de seus momentos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Com base nesses dois critérios os materiais podem ser classificados em cinco diferentes propriedades magnéticas: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo e ferrimagnetismo [63]. Porém do ponto de vista de discussão dos resultados deste trabalho serão discutidos somente as quatro primeiras propriedades começando primeiro com uma breve descrição do diamagnetismo.

De forma resumida, os materiais diamagnéticos apresentam susceptibilidade negativa independente da temperatura e de ordem inferior à de 10^{-5} (ver Figura 2.7). Do ponto de vista clássico, sua origem se baseia na Lei de Lenz, a qual afirma que a ação de um campo magnético sobre o movimento orbital dos elétrons induz um momento magnético que se opõe ao campo magnético aplicado, que causou [66]. Isto implica dizer que a magnetização se opõe a direção campo magnético aplicado. Os diamagnetos são materiais que apresentam camadas fechadas, ou seja, não apresenta elétrons desemparelhados, de forma a obter um momento magnético resultante nulo sem a aplicação de um campo magnético. Todos os materiais apresentam uma componente diamagnética, porém em alguns materiais essa componente torna-se desprezível devido à presença dominante de outro tipo de comportamento magnético.

2.3.1 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos diferentemente dos diamagnéticos são compostos por átomos ou moléculas que apresentam momentos magnéticos permanentes, resultado do desemparelhamento de elétrons. Na ausência de um campo magnético aplicado, os momentos magnéticos desses materiais apontam em direções aleatórias e consequentemente a magnetização total do material é nula [66].

Esses materiais apresentam susceptibilidade magnética positiva de modo que um campo magnético aplicado induz uma magnetização paralela ao campo aplicado [66]. Como os momentos atômicos dos paramagnéticos estão acoplados fracamente a agitação térmica

contribui para o desalinhamento de seus momentos. Curie foi quem primeiro verificou que a susceptibilidade magnética desses materiais varia inversamente com a temperatura (T) a partir da seguinte relação [65]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.15)$$

Esta relação é conhecida por Lei de Curie, onde C é a constante de Curie por grama. No entanto, em seguida mostrou-se que a lei de Curie é apenas um caso especial de uma lei mais geral conhecida por Lei de Curie-Weiss descrita pela equação 2.16, sendo θ uma constante dada em unidade de temperatura, onde no caso específico dos materiais que obedecem a lei de Curie o mesmo se anula [65]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.16)$$

A constante de Curie é expressa em termos do número de íons magnéticos, N, do peso molecular (A) e do momento efetivo do material (μ^2) sendo representada por [65]:

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak_B} = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3Ak_B} \quad (2.17)$$

Onde, g é fator de spin, J é o momento angular total e k_B a constante de Boltzman equivalente a $1,38 \times 10^{-16}$ erg/K.

A Figura 2.7 mostra a representação gráfica da susceptibilidade em função da temperatura obedecendo as lei de Lei de Curie e de Curie-Weiss. Uma forma alternativa de verificarmos o comportamento de um material paramagnético é graficar o inverso da susceptibilidade que resulta em uma curva linear. Se a reta passar pela origem teremos um comportamento Curie e se interceptar o eixo da temperatura em $T = \theta$ teremos o comportamento Curie- Weiss. Um valor positivo de θ , indica que o campo molecular está auxiliando o campo aplicado e, por conseguinte, tendendo a tornar os momentos magnéticos elementares paralelos um ao outro e ao campo aplicado. A suscetibilidade é então maior do que seria se o campo molecular estavam ausentes. Se θ é negativo, o campo molecular se opõe ao campo aplicado e tende a diminuir a susceptibilidade caracterizando assim um material antiferromagnético, como veremos mais adiante [65].

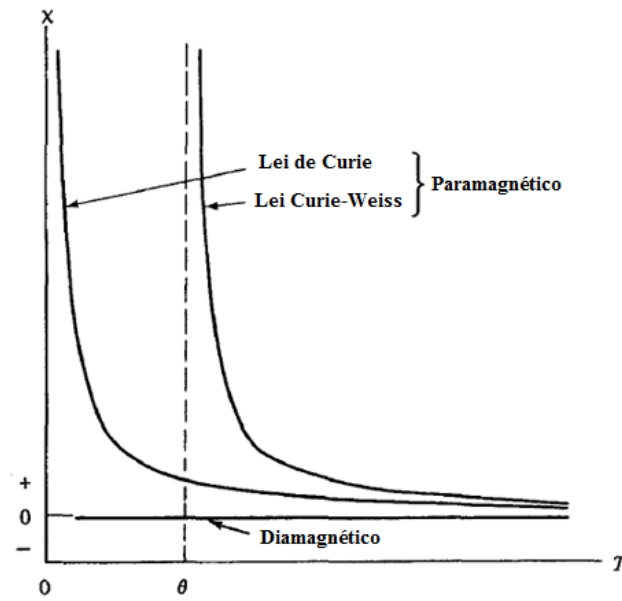


Figura 2.7 Susceptibilidade em função da temperatura para um material diamagnético e um material paramagnético [65].

2.3.2 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos são caracterizados por apresentarem magnetização espontânea que existe mesmo na ausência de um campo aplicado. Essa magnetização surge de pequenas regiões chamadas domínios magnéticos. Acima de uma temperatura crítica, T_c , denominada temperatura de Curie, a magnetização espontânea desaparece e o material passa a se comportar como um paramagnético.

Pierre Weiss propôs um modelo teórico que explicasse a magnetização espontânea. Neste modelo cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos, que tende a fazer com que eles fiquem alinhados na mesma direção. Este campo é campo molecular de Weiss [63]. A origem quântica do campo molecular está na interação de troca entre os spins, ou interação de Heisenberg:

$$H = -2J_{tr} \sum_{i \neq j} S_i \cdot S_j \quad (2.18)$$

Onde J_{tr} é a constante de troca, S_i o spin do i -ésimo sítio magnético da rede [64]. A soma estende-se por todos os pares de spin na rede cristalina. A constante de troca depende, entre outras coisas, da distância entre os dois átomos i e j considerados [67].

A Figura 2.8a mostra a variação da magnetização espontânea M com a temperatura. Em $T=0$, M é igual à magnetização de saturação, M_s , onde todos os momentos magnéticos estão alinhados. Como aumento da temperatura, M diminui devido à agitação térmica dos momentos magnéticos sendo que quando $T > T_C$, a energia térmica predomina sobre a energia de ordenamento e o material passa a apresentar um comportamento paramagnético [63]. A figura mostra que o gráfico do inverso da susceptibilidade com a temperatura para materiais apresentam um comportamento linear acima de T_C .

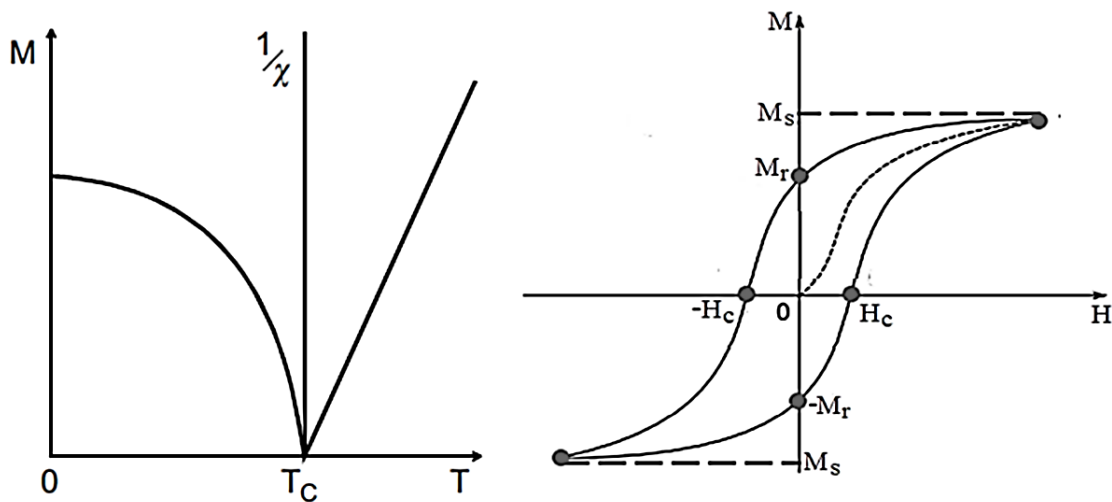


Figura 2.8 Gráfico da magnetização a) em função da temperatura com destaque do inverso da susceptibilidade e [68] b) em função do campo aplicado (curva de histerese) típica de um material ferromagnético [69].

A magnetização dos materiais ferromagnéticos apresentam uma relação não-linear com o campo magnético aplicado, como podemos observar na Figura 2.8b. A curva é determinada pelo comportamento dos domínios magnéticos. A curva pontilhada corresponde a um material inicialmente desmagnetizado (curva virgem). Com a aplicação de um campo magnético sua magnetização cresce até atingir a magnetização de saturação, M_s , na qual todos os momentos magnéticos estão orientados em uma mesma direção. O aumento na magnetização está relacionado ao deslocamento das paredes de domínios e da rotação de domínios. Após a saturação, com a diminuição do campo, M não retorna pela mesma curva do material virgem, por causa das rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios. Dessa forma, mesmo com $H=0$ haverá um valor de magnetização conhecido por magnetização remanente, M_r . E quando H é aumentado no sentido oposto, M diminui gradualmente e somente com o campo coercivo, H_c , a magnetização é anulada. Essas três grandezas, M_s , M_r e H_c , caracterizam a curva de histerese, típico de um material ferromagnético [63].

2.3.3 Antiferromagnetismo

Um material antiferromagnético simples consiste de duas sub-redes magnéticas, A e B, como mostra a Figura 2.9a. Uma vez que os momentos das sub-redes têm a mesma magnitude e estes estão orientados em direções opostas, verifica-se que a magnetização resultante de um antiferromagnético é nula, visto que este não possui momento magnético espontâneo. No estado ordenado, os momentos atômicos são paralelos ou estão ferromagneticamente acoplados dentro de cada uma das duas sub-redes sendo que dois momentos magnéticos atômicos pertencentes às diferentes sub-redes têm uma orientação antiparalela. [67]. Nesses sistemas, a constante de interação de troca é negativo, $J < 0$, e o campo molecular é orientado de tal modo que é favorável para o vizinho mais próximo de cada momento magnético se orientar antiparalelo em relação a outro [66].

Os materiais antiferromagnéticos são caracterizados por apresentarem susceptibilidade positiva sendo que esta também apresenta uma dependência com a temperatura como mostra o gráfico da Figura 2.9b. À medida que a temperatura diminui, a susceptibilidade aumenta inicialmente passando por um máximo a uma temperatura crítica, T_N , chamada de temperatura de Néel. A substância torna-se paramagnética (P) acima de T_N , e antiferromagnética (AF) abaixo dela, cuja tendência para o alinhamento antiparalelo dos momentos é suficientemente forte para atuar mesmo na ausência de um campo aplicado, porque o efeito aleatório de energia térmica é baixo. A Figura 2.9b também mostra que o gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura apresenta um comportamento linear obedecendo à equação 2.19. Nessa figura também é possível observar que a reta extrapola para um valor de temperatura negativo a $1/\chi = 0$. Dessa forma podemos observar que o material obedece à lei de Curie-Weiss mais com um valor negativo de θ , ou seja, [65]

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C} \quad \chi = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.19)$$

De forma análoga verificamos que a temperatura Néel, T_N , desempenha o mesmo papel que a temperatura Curie. Ambas dividem a escala de temperatura para uma região magneticamente ordenada abaixo e uma região desordenada (paramagnética) acima. As várias analogias com ferromagnetismo são aparentes e o nome "antiferromagnetismo" não poderia ser mais apropriado [65]. Exemplos de materiais antiferromagnéticos são MnO, FeO e CoO [66].

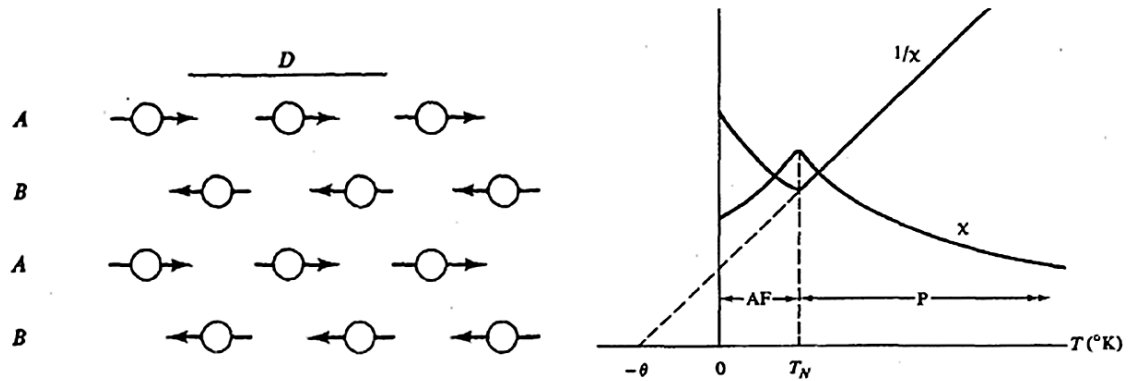


Figura 2.9 (a) Arranjo das sub-redes A e B de um material antiferromagnético. (b) Gráfico da susceptibilidade (χ) e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura para materiais antiferromagnéticos [65].

2.4 Mecanismos da origem do ferromagnetismo nos SMD

Apesar do grande avanço na pesquisa dos SMD, existe ainda uma controvérsia a respeito do mecanismo responsável pelo aparecimento do ferromagnetismo nos SMD. Além da possível presença de uma fase secundária [41], existem modelos teóricos que tentam explicar a origem do ferromagnetismo nestes materiais: interação dupla troca, interação indireta RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) e a teoria de percolação do pólaron magnético ligado (Bound Magnetic Polaron - BMP) [70].

2.4.1 Interação de Dupla troca (Mecanismo Zener)

Nos óxidos SMD as impurezas magnéticas são inseridas de forma a substituir um percentual de átomos metálicos em posições na matriz semicondutora de maneira isolada uma das outras, separadas por longas distâncias. Assim, não é possível existir uma interação direta entre elas. Porém as impurezas magnéticas podem interagir de forma indireta através dos elétrons de condução. Este processo é conhecido por mecanismo Zener [9].

O mecanismo Zener é caracterizado pelo acoplamento indireto das camadas d semi preenchidas dos metais de transição com os elétrons de condução do material semicondutor e, portanto nesse ponto de vista podemos dizer que a origem do ferromagnetismo surge a partir de um processo de dupla troca indireta [71]. Uma vez que os elétrons de condução têm spin, a presença de impurezas magnéticas na matriz semicondutora introduz um novo termo de energia do sistema representado por [9]:

$$\Delta H = J_{pd} \sum_{i,j} S_i \cdot S_j \quad (2.20)$$

onde S_i e S_j corresponde ao spin, das impurezas magnéticas e dos elétrons de condução, respectivamente, e J_{pd} é a integral de troca da interação entre o spin dos elétrons na banda de condução (formado a partir dos orbitais p do semiconductor) e os momentos magnéticos localizado dos orbitais da impureza magnética.

Quando os momentos magnéticos das impurezas magnéticas e dos elétrons de condução estão orientados aleatoriamente, a soma referente a equação 2.20 é nula. O acoplamento indireto através dos elétrons de condução, portanto, reduz a energia do sistema quando os spins da camada d são todos paralelos [71]. Portanto, o valor da energia mínima do sistema (o estado fundamental) corresponde a valores negativos do Hamiltoniano. Então, se J_{pd} é positivo, esta situação corresponde a um acoplamento antiferromagnético (ver Figura 2.10) entre elétrons e impurezas, enquanto que se J_{pd} for negativo o acoplamento será ferromagnético [9].

Em seu trabalho Zener assumiu que o acoplamento direto entre d orbitais incompletos sempre tende a alinhar os seus spins de forma antiparalela. Foi assim que ele previu que ferromagnetismo jamais ocorreria na ausência de elétrons de condução ou de algum outro acoplamento indireto [71].

Existe a possibilidade de que alguns óxidos apresentam íons magnéticos com valência mista, ou seja, ele pode existir em mais do que um estado de oxidação. Podemos exemplificar através dos compostos contendo íons de Mn que pode existir no estado de oxidação 3 ou 4, isto é, Mn^{3+} ou Mn^{4+} sendo que isso também é possível acontecer em um dos materiais estudados nesse trabalho, o $Zn_{1-x}Mn_xO$ (óxido de zinco dopado com íons de Mn) [66]. Esta configuração favorece a interação por dupla troca visto que existirá elétron “extra” oriundo do íon Mn^{3+} [72].

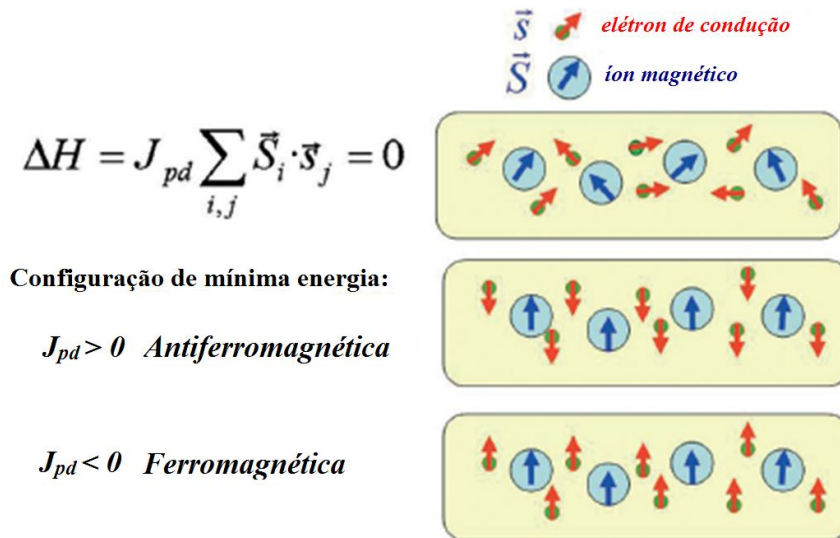


Figura 2.10 Mecanismo Zener (interação impureza-elétrons de condução) [9].

O processo da interação indireta de dupla troca para materiais que apresentam íons com valências mistas está representado na Figura 2.11. Como mostra a figura, o íon Mn^{3+} apresenta dois elétrons nos orbitais e_g e dois elétrons no orbital t_{2g} (nível de maior energia) enquanto que no íon Mn^{4+} , um elétron se encontra no nível t_{2g} e dois elétrons se encontram no nível e_g . Então para minimizar a energia o sistema, o elétron “extra” do orbital t_{2g} do Mn^{3+} salta para o átomo de oxigênio e do oxigênio o elétron salta pra Mn^{4+} já que o oxigênio possui o orbital $2p$ completo. Estes saltos serão possíveis se os spins dos elétrons estiverem todos polarizados. Neste caso, a interação é dita indireta porque os íons magnéticos interagem por intermédios do oxigênio [9,66].

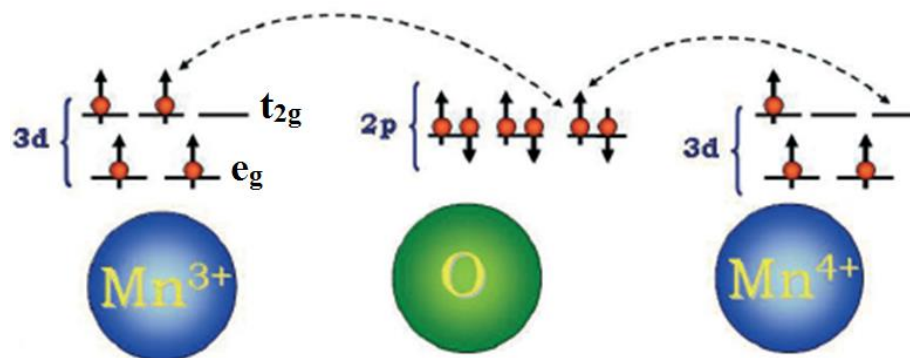


Figura 2.11 Mecanismo da interação de dupla troca. Adaptada[9].

A interação de dupla troca é aplicável à baixa densidade de transportador. De fato, uma interação mediada por elétrons de condução é muito mais fraca do que a interação direta entre os átomos cujos orbitais se sobrepõem. Isto significa dizer que a temperatura de Curie do material é baixa [9,70].

2.4.2 Interação RKKY

Outra vertente que explica a origem ferromagnética nos SMD é o modelo que usa a interação de troca indireta do tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). Este modelo foi inicialmente desenvolvido para explicar a troca indireta do acoplamento dos momentos magnéticos nucleares com os elétrons de condução [73]. Essa interação ocorre sempre em metais de terras raras nos quais os átomos apresentam momentos magnéticos bem localizados visto que os íons magnéticos estão muito distantes para interagir uns com os outros diretamente e, portanto é mediada por portadores [66].

Basicamente, um íon magnético polariza o spin dos elétrons de condução vizinhos que, por serem deslocalizados, transfere a sua polarização para um segundo íon magnético, distante. A interação resultante é de longo alcance e dependendo da distância entre os íons vizinhos a interação entre os íons resultantes magnéticos podem ser ferromagnético ou antiferromagnético [66,73]. Este modelo RKKY fornece uma troca efetiva, entre o spin das impurezas e os portadores, representada pela seguinte expressão:

$$J_{eff} \propto \frac{2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})}{R_{ij}^4} \quad 2.21$$

Sendo que $R_{ij}=R_i-R_j$ é a distância entre as impurezas magnéticas i e j , k_F é o vetor de onda de Fermi [74]

F. Matsukura *et. al.*, mostraram de forma quantitativa que a interação RKKY mediada por buracos é a responsável pelo aparecimento do ferromagnetismo no sistema do arseneto de gálio dopado com Mn, $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$, com concentrações $0,015 < x < 0,071$) e através de cálculos baseado nessa interação obteve-se uma alta temperatura de transição magnética aproximadamente 110 K [75].

2.4.3 Pólarons Magnéticos Ligados

Diferente das explicações anteriores, o pólaron magnético ligado (*bound magnetic polaron* - BMP) também é outra linha de raciocínio que explica a origem do ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos, a qual usa o estado coletivo característico nesses materiais para tal explicação. A teoria do BMP tenta explicar a origem do ferromagnetismo em sistemas diluídos através da percolação de pólarons magnéticos ligados. Os BMPs isolados são bem compreendidos, mas suas interações estão apenas começando a ser exploradas [76,77].

Um BMP é formado pelo alinhamento dos spins de vários íons de impureza magnética diluída com um único portador de carga que se encontra fracamente ligado à rede, ou seja, um pólaron magnético ligado pode se originar em pontos de defeitos de rede, como por exemplo, uma vacância de O no caso do ZnO dopados com Mn ou Fe [77]. A Figura 2.12 mostra a representação esquemática do modelo do pólaron magnético ligado (BMP) proposto por Coey e colaboradores para explicar o ferromagnetismo [78]. A figura pode ser imaginada como sendo a estrutura de um material não magnético com íons magnéticos inseridos em sua matriz. Os íons magnéticos são representados pela esfera com a seta e os quadrados correspondem aos defeitos no material como, por exemplo, as vacâncias de oxigênio. As esferas azuis representam o raio de ação de cada pólaron.

Em uma determinada temperatura, T , o raio do pólaron, R_p , é dado pela expressão abaixo:

$$R_p(T) = \left(\frac{a_B}{2} \right) \ln \left(\frac{sS|J|(a_0/a_B)^3}{k_B T} \right) \quad 2.22$$

onde, temos que a_B representa o raio de ação do portador de carga; s o spin deste portador; S o spin da impureza, J a constante de troca; a_0 o parâmetro de rede; k_B a constante de Boltzmann [74].

De acordo com a expressão 2.22 o raio de ação de cada pólaron tende a aumentar com a diminuição da temperatura. Isso pode levar a interseção entre os raios de ação de diferentes pólarons resultando em uma percolação de pólarons. Essa percolação faz com que os pólarons interagem entre si causando o alinhamento de seus spins, formando um cluster de pólarons correlacionados ou cluster ferromagnéticos. Portanto, o ferromagnetismo de longo alcance

ocorre quando vários BMPs sobrepõem uns aos outros, formando um cluster infinito ou quando a percolação dos BMPs acontece [70,74].

De forma geral esse modelo mostra que pode existir uma competição entre a interação de troca ferromagnética resultantes do acoplamento no interior da BMP, com a interação supertroca antiferromagnética que existe entre cátions vizinhos mais próximos. No caso em que, o número íons isolados e de par antiferromagnético são maiores que os BMPs, a interação paramagnética e antiferromagnética é mais forte que a interação ferromagnética do íon e a vacância de oxigênio e, portanto essas interações são dominantes. Porém alguns autores sugerem que a interação polaron-polaron pode prevalecer e ser a responsável pelo ordenamento ferromagnético [17,70,76]

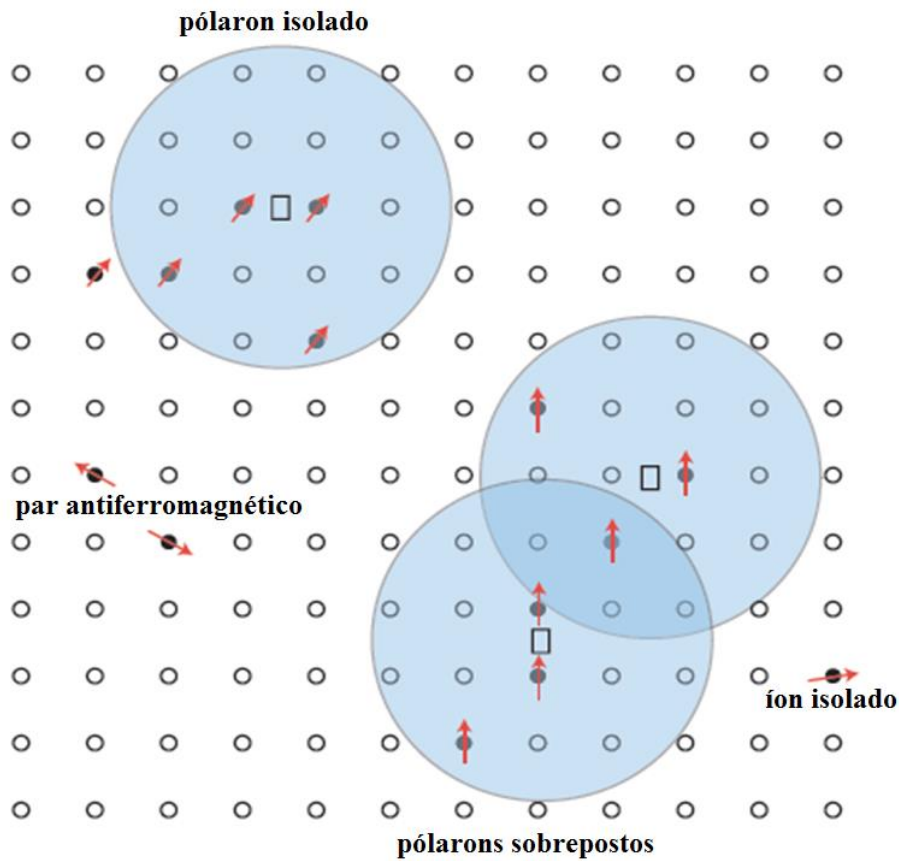


Figura 2.12 Representação dos polarons magnéticos. Sítios de átomos são representados por pequenos círculos, o oxigênio não é mostrado, e as vacâncias de oxigênio são representadas por quadrados [78]

3 DETALHES EXPERIMENTAIS

3.1 Métodos de Síntese

Diversos estudos têm sido realizados para obter materiais nanoestruturados. No caso específico de nanopartículas de ZnO, as mesmas podem ser obtidas utilizando vários métodos de síntese dos quais podemos destacar, decomposição térmica [79], co-precipitação [80], hidrotérmico [81], sol-gel [82] e pechini [83]. Apesar de encontrar vários trabalhos na literatura a respeito do ZnO, os quais usam os métodos descritos anteriormente, pouca atenção tem sido dada em estudos que envolve o estudo da dependência do comportamento magnético do $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ na forma de nanopartículas obtidas por dois ou mais métodos. Também é possível observar na literatura que um mesmo composto pode apresentar mudanças em suas propriedades físicas como, por exemplo, o tamanho e a morfologia a depender dos métodos de síntese [84]. Como mencionado anteriormente, um dos objetivos deste trabalho é sintetizar nanopartículas de ZnO puro e dopado com MT usando dois diferentes métodos de síntese a fim de estudar de forma comparativa suas propriedades estruturais e magnéticas. Sendo assim, neste trabalho optamos por dois métodos de síntese, hidrotérmico e co-precipitação por se tratarem de métodos relativamente simples, de baixo custo, altamente reprodutíveis principalmente por serem muito eficientes na obtenção de partículas de ordem nanométrica. Além disso, algumas amostras também foram produzidas utilizando o método da decomposição térmica, um método mais sofisticado e mais caro que os anteriores, mas que garante um melhor controle no crescimento das nanopartículas.

3.1.1 Co-precipitação

Reações de precipitação são definidas quando soluções aquosas de dois eletrólitos diferentes são misturadas dando origem a um sólido insolúvel, o chamado precipitado, sendo que este é resultado da interação entre dois íons. Dizemos que quando um sólido precipita da solução, é estabelecido o equilíbrio com seus íons em solução [85].

Este método pode produzir partículas tanto na forma nanoestruturada como na forma *bulk* sendo que o tamanho das partículas depende das condições de preparação como, por

exemplo, o pH das soluções, a temperatura da reação e o tipo de base usada, por exemplo, o NaOH (hidróxido de sódio) ou KOH (hidróxido de potássio) [86].

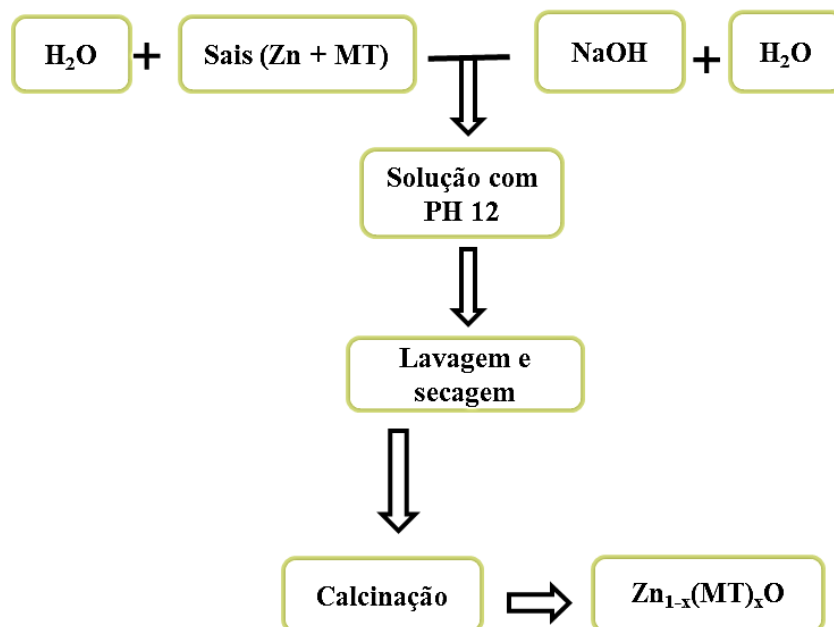


Figura 3.1 Fluxograma do método de síntese co-precipitação.

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma descrevendo o método da síntese co-precipitação seguindo o procedimento similar ao do trabalho de Meneses e colaboradores [80]. O processo de síntese inicia com a preparação de uma solução aquosa, em temperatura ambiente, a partir da dissolução do nitrato de zinco hexa hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada. Em seguida esta solução é precipitada com adição de uma solução hidrolizante composta por hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em água sendo que isso é feito baseando-se no controle do pH da solução com o objetivo de atingir $\text{pH}=12$. A reação química do processo de síntese pode ser representada pela equação abaixo:



Na equação anterior observamos que no produto final temos a formação do nitrato de sódio ($2\text{Na}^+\text{NO}_3^-$) juntamente com o hidróxido de zinco ($\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)_2$) sendo estes solúveis e insolúveis em água, respectivamente. Portanto, o precipitado obtido é o hidróxido de zinco. Após a formação do precipitado, o mesmo é transferido para uma centrífuga, na qual é mantido em alta rotação (4000 r.p.m) para então a eliminação do NaNO_3 (formado na reação).

Este processo é repetido até a remoção completa deste sal indesejado. Em seguida, o material resultante é seco a 50°C e submetido a um tratamento térmico sendo que as temperaturas utilizadas foram de 200°C e 300°C com um tempo fixo de 3 horas.

O procedimento descrito acima, refere-se ao processo de obtenção para a amostra do ZnO puro. Quando dopado, adiciona-se na primeira parte da reação química da equação 3.1 os sais dos metais de transição (MT) em questão. Para o ferro foi utilizado o nitrato nonahidratado ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e quando dopamos com íons de manganês utilizamos o cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) afim de obter no final da reação os compostos $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$.

3.1.2 Síntese Hidrotérmica

O método hidrotérmico é de origem puramente geológica. Foi usado pela primeira vez pelo geólogo britânico, Sir Roderick Murchison, para descrever a ação da água a temperatura elevada e pressão na concretização de mudanças na crosta terrestre que levam à formação de várias rochas e minerais. Hoje, a técnica hidrotérmica é utilizada por cientistas de diversas áreas da ciência: geólogos, biólogos, físicos, químicos, cientistas de materiais, engenheiros, entre outras [87].

Apesar de ser muito utilizado e conhecido, não existe uma única definição usada para descrever este processo de síntese. Para Byrappa a síntese hidrotérmica é qualquer reação heterogênea num meio aquoso realizada acima da temperatura ambiente e a uma pressão superior a 1 atm. Já Yoshimura define o método como as reações que ocorrem nas condições de alta temperatura e alta pressão ($> 100^\circ \text{C}$, $> 1 \text{ atm}$) em soluções aquosas de um sistema fechado [87]. Porém, de uma forma geral podemos definir o método hidrotérmico como sendo um processo de síntese que trata do crescimento de materiais a partir de soluções aquosas a temperatura e pressões acima da ambiente, de forma a controlar as propriedades estruturais, fazendo uso da manipulação dessas duas variáveis de estado [88].

De forma análoga ao método da co-precipitação, o método de síntese hidrotérmico apresenta várias vantagens como simplicidade, temperaturas de processamento baixas, baixo custo, e elevada pureza do produto e a capacidade de homogeneizar o tamanho das partículas.

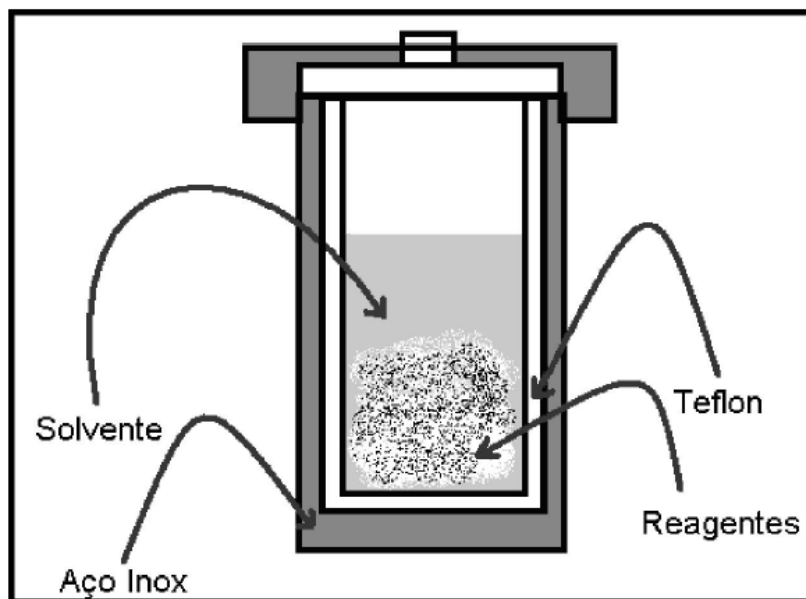


Figura 3.2 Representação esquemática de um reator (autoclave) utilizado no método de síntese hidrotérmico [89].

A Figura 3.2 mostra o esquema de uma autoclave, também conhecido por reator, que são utilizados no processo hidrotérmico. Trata-se de um recipiente hermeticamente fechado e, portanto a pressão em seu interior é autogerada podendo ser controlada principalmente pela variação de temperatura e pelo volume do solvente dentro do recipiente [89]. O reator é formado por aço inox o que o torna muito resistente de forma a suportar altas pressões sendo que dentro dele temos um recipiente de teflon no qual é colocada a solução da síntese.

Neste trabalho a solução é produzida de forma semelhante ao da co-precipitação, ou seja, a solução que obtivemos quando dissolvemos os nitratos (e/ou cloretos) em água destilada e em seguida é precipitada com a adição da solução de NaOH. Quando é atingido o pH= 12 esta solução é levada ao forno dentro do reator e assim é feito um tratamento térmico nas condições desejadas.

A principal diferença entre o método da co-precipitação e o método hidrotérmico se concentra na forma de como é feito o tratamento térmico. No primeiro método o tratamento térmico é feito no precipitado obtido após o processo de secagem. Enquanto que no método hidrotérmico, temos que a solução é tratada termicamente de forma que a reação química é realizada sob condições de temperatura elevada e pressão superior a pressão atmosférica. A fim de fazer um estudo comparativo, as condições de tratamento térmico para a síntese hidrotérmica foram as mesmas utilizadas pelo método da co-precipitação, ou seja, as séries de amostras obtidas foram tratadas a 200°C e 300°C com uma permanência de 3 horas.

3.1.3 Decomposição Térmica

Este método de síntese consiste na decomposição térmica de precursores organometálicos, acetilacetato de zinco ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) e do acetilacetato de ferro III ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) (para o caso da amostra dopada com Fe) com a adição de um agente redutor (1,2 hexadecanodiol) e de ligantes (ácido oleico e oleilamina) dissolvidos em um composto orgânico (difetil éter) [79]. Em seu trabalho, Alves *et al* [90] demonstrou que este método de síntese produz partículas de óxido de ferro mais homogêneas em relação às produzidas pelo método da co-precipitação.

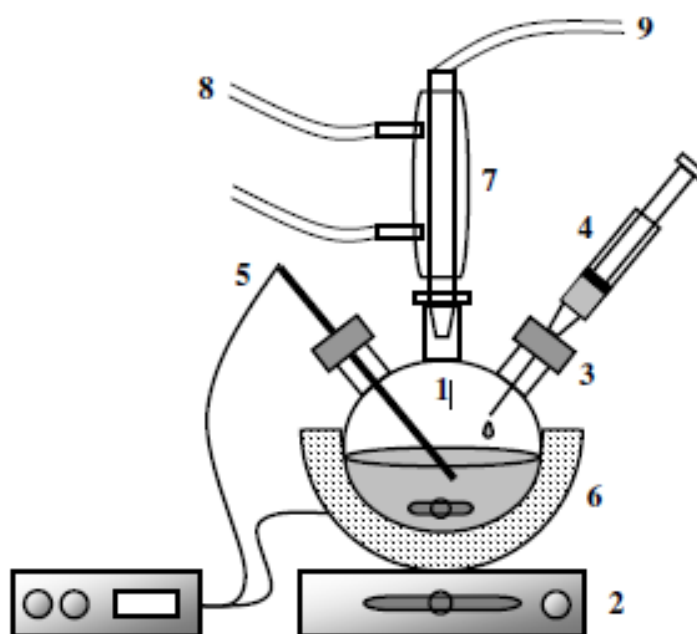


Figura 3.3 Arranjo esquemático da síntese de decomposição térmica: (1) balão de reação, (2) agitador magnético, (3) rolhas para vedação, (4) seringa para adição dos reagentes, (5) termopar conectado ao controlador de temperatura, (6) manta aquecedora, (7) condensador, (8) fluxo de água para resfriar o condensador, (9) linha de vácuo/argônio [90].

Baseando no trabalho de Alves *et al*, as amostras neste trabalho foram obtidas utilizando os mesmos procedimentos, exceto no uso de alguns surfactantes e dos precursores metálicos [90]. A Figura 3.3 mostra detalhes do arranjo experimental o qual foi utilizado para a preparação das amostras pelo método de decomposição térmica. Nesta síntese, inicialmente é obtida uma solução na qual misturamos 2 mmol de $\text{Zn}(\text{acac})_2$ com 1,2-hexadecanodiol e 20 ml de difetiléter sendo que esta solução permanece em constante agitação magnética dentro do balão. Esta solução é mantida sob atmosfera de argônio e aquecida (utilizando uma manta

térmica) para 130°C quando lhe é adicionada ácido oleico e oleamina. Em seguida a solução é aquecida para 240°C onde permanece em refluxo durante 1 h. Quando a solução é resfriada à temperatura ambiente é feito a lavagem utilizando etanol e assim através do processo de centrifugação é retirado o precipitado, ou seja, o composto desejado [91].

3.2 Técnicas de caracterização

Nessa seção será feita uma descrição básica dos equipamentos referente a cada uma das técnicas utilizadas para caracterizar as amostras, ou seja, difratômetro de raios X (utilizado para fazer as medidas de difração de raios X), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectrofotômetro UV-Vis e SQUID (equipamento utilizado para fazer a caracterização magnética). Além de descrever as condições de preparação de cada medida também será realizada de forma sucinta o princípio físico de funcionamento de cada equipamento.

3.2.1 DRX

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro Empyrean da PANalytical pertencente ao Departamento de Física do Campus de Itabaiana. O equipamento utilizado apresenta uma geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ). Isso significa dizer que a distância amostra-detector é constante para qualquer ângulo θ . Esta condição também significa que a posição geométrica dos pontos de focagem é um círculo passando pelo foco da fonte de raios X e pelo detector e com a amostra em seu centro [48].

Esta configuração aproveita o máximo da focalização do feixe difratado. Na Figura 3.4 temos um esquema geométrico desse instrumento usando uma amostra plana (*sample flat*). A orientação horizontal da amostra implica que o eixo do goniômetro (eixo em torno do qual o detector e a fonte de raios X rotaciona de forma sincronizada θ - 2θ durante a coleta de dados) situa-se no plano horizontal. A Figura 3.4 apresenta também os principais componentes do equipamento nos quais, F é o foco da fonte de raios X, DS é a fenda de divergência, que controla a abertura e a divergência do feixe incidente no plano vertical enquanto que S, as fendas Soller, que limita a divergência do feixe incidente no plano horizontal; RS fenda de

recebimento, D detector e θ o ângulo de Bragg. Para que o feixe difrata sobre toda a amostra é necessário que a curvatura da amostra coincida com o círculo de focagem [47].

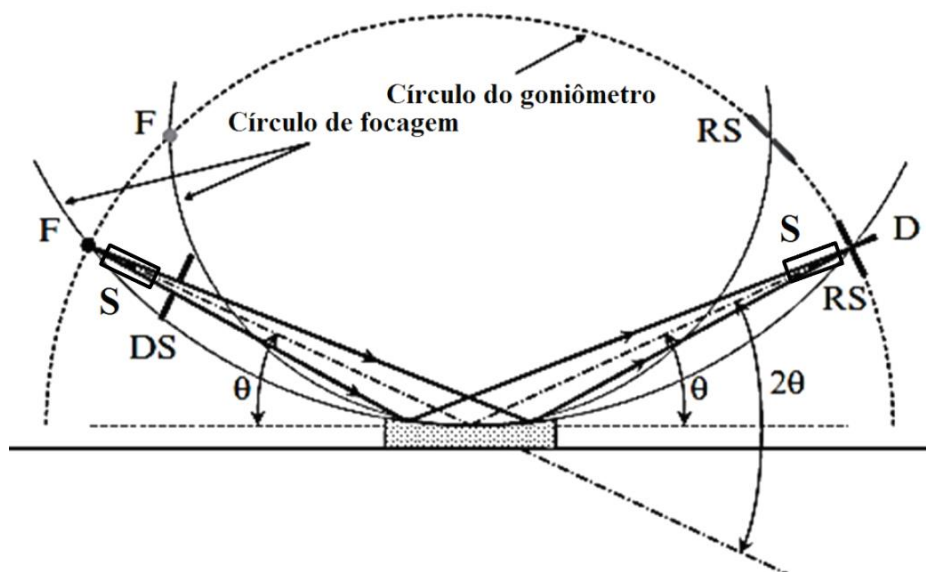


Figura 3.4 Esquema de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano usando uma amostra plana e seus principais componentes [47].

Os resultados obtidos das medidas de difração são gráficos, geralmente, da intensidade em função da posição angular 2θ (em relação ao feixe incidente), convenientemente chamado de padrão de difração de raios X. As medidas de DRX em todas as amostras foram realizadas em um intervalo angular de $25-80^\circ$, com um passo de $0,013^\circ$ usando radiação $K\alpha$ do Cu. O refinamento por sua vez foi feito através do programa DBWS. Para tal é necessário um arquivo no formato *cif* encontrado no Portal da Pesquisa [52], sendo que neste arquivo estão contidos os parâmetros iniciais ou de entrada que o programa necessita para fazer o refinamento de um determinado composto.

3.2.2 MEV e MET

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e de transmissão (MET) fornecem imagens das quais é possível extrair informações microestruturais de materiais sólidos [92]. Isso só é possível porque os microscópios eletrônicos são capazes de obter aumentos úteis de 200.000 a 400.000 vezes e seu poder de resolução é cerca de 100 vezes maior que o do microscópio de luz [93].

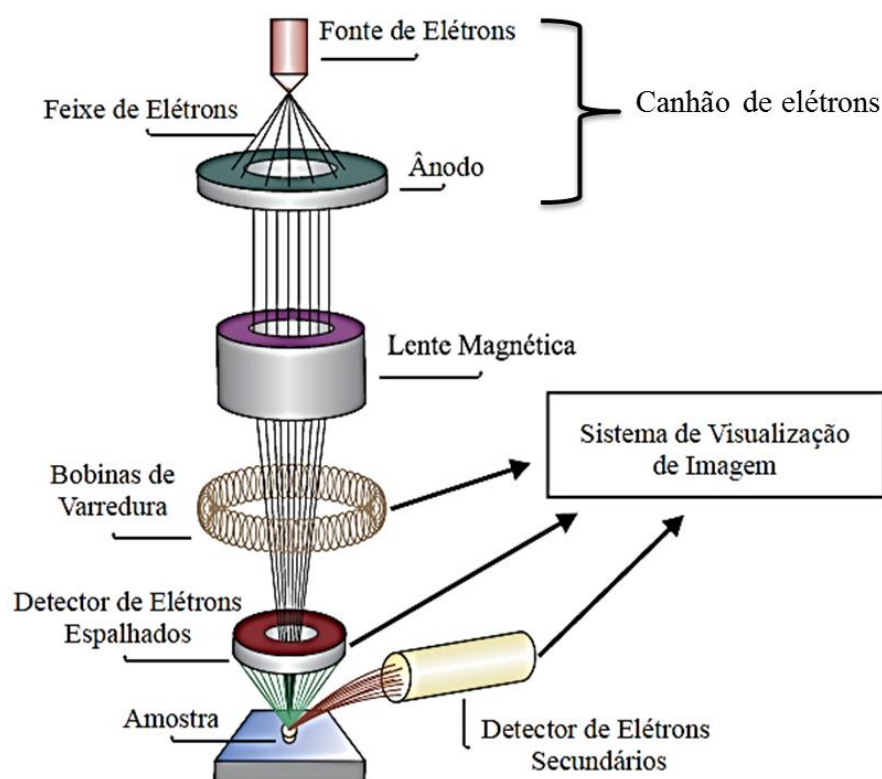


Figura 3.5 Componentes de um microscópio eletrônico de varredura [94].

A Figura 3.5 mostra os principais componentes de um MEV. O equipamento é composto basicamente por uma coluna ótico-eletrônica, que contém o canhão de elétrons e lentes magnéticas, bobinas de varredura, câmera da amostra (compartimento onde são colocadas as amostras) e também por detectores responsáveis pela visualização das imagens. No canhão de elétrons temos a presença de uma fonte de elétrons composta geralmente por um filamento de tungstênio. O feixe de elétrons é então produzido por efeito termiônico, ou seja, os elétrons do filamento são arrancados quando este é aquecido. Em seguida, estes elétrons são acelerados para o ânodo que consiste de uma placa aterrada com um orifício no centro que permite a passagem do feixe de elétrons. As lentes magnéticas funcionam como bobinas que geram um campo magnético que deflete o feixe eletrônico de acordo com a intensidade da corrente aplicada sobre elas e, portanto são as responsáveis pela focalização do feixe sobre a amostra. As bobinas de varredura também conhecidas por bobinas de deflexão, têm como função varrer o feixe ponto a ponto sobre a amostra. Por fim, temos os sistemas de detectores que recebem o sinal obtido da interação do feixe de elétrons com a amostra e converte-o em imagens vistas no monitor [95].

A formação das imagens de microscopia eletrônica é um resultado da interação que ocorre entre o feixe de elétrons incidente com os átomos da amostra. A Figura 3.6 mostra os

possíveis sinais que podem ser oriundos dessa interação e estes por sua vez podem se classificar em espalhamentos elásticos ou em espalhamentos inelásticos. No espalhamento elástico, tal interação interfere na trajetória dos elétrons dentro da amostra sem alterar sua energia cinética. Este é, por exemplo, o responsável pela radiação constituída por elétrons retroespalhadores. O espalhamento inelástico refere-se as diferentes interações em que há perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra e dessa forma dando origem a produção dos elétrons secundários e a emissão, principalmente, de elétrons Auger e raios X [92,95].

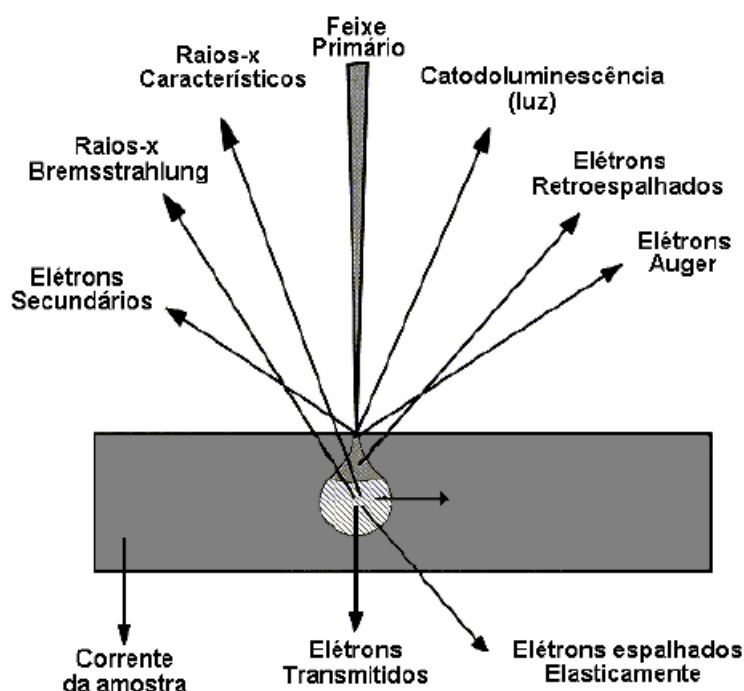


Figura 3.6 Origem de alguns sinais responsáveis pela formação das imagens de microscopia eletrônica [95].

Em particular, para a formação das imagens de MEV os responsáveis são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhadores. Os elétrons secundários englobam todos os elétrons de energia inferior a 50 eV e formam imagens com alta resolução enquanto que os elétrons retroespalhadores possuem energia superior a 50 eV produzindo imagens com pouca resolução oferecendo um contraste referente a composição da amostra [92].

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) são formadas a partir dos elétrons transmitidos pela amostra, sendo estes, resultados de um espalhamento elástico. Vale ressaltar que o princípio básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é análogo ao do MEV com uma particularidade de que no MET necessitasse de uma amostra muito fina para facilitar que os elétrons sejam transmitidos. A

técnica MEV geralmente apresenta uma resolução máxima de 1 nm bem menor do que as de MET que podem atingir a um valor de 0,1 nm [62].

As imagens de MEV foram feitas em um microscópio JEOL modelo SEM- FEG JSM 6330F disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) localizado em Campinas-SP. Também foram obtidas imagens de MEV no microscópio JSM-7500F pertencente ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS). Já as medidas de MET foram realizadas no microscópio HRTEM (JEOL-3010) do LME do LNNano, em colaboração com o pesquisador Dr. Rodrigo José Lima Silva da UFCG, operando com voltagem de aceleração de 300 kV e 0,17 nm de resolução pontual.

3.2.3 Espectroscopia UV-Vis

Alguns espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 50 da Unidade Acadêmica de Física da Universidade Federal de Campina Grande. Sendo que algumas medidas também foram realizadas no espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800 pertencente ao Laboratório da Química do Campus de Itabaiana da UFS.

O espectrofotômetro UV-Visível é composto basicamente pela fonte de radiação, monocromador, recipientes da amostra e detectores de radiação. Na região visível (400-750 nm) do espectro utiliza-se geralmente uma lâmpada de tungstênio enquanto que na região ultravioleta (10-400 nm), a fonte de radiação é uma lâmpada de deutério. Os monocromadores desempenham o papel de dispersar a luz proveniente da fonte, ou seja, selecionar individualmente os comprimentos de onda de forma a incidir na amostra com determinada intensidade inicial (I_0) [96]. Parte desta radiação é absorvida pela amostra e a radiação transmitida com intensidade (I) é captada pelo detector.

Os espectros obtidos são gráficos da absorbância em função do comprimento de onda. A absorbância é a quantidade de fótons que foi absorvida pelo material em um determinado comprimento de onda e é expressa matematicamente pela Lei de Beer-Lambert a qual relaciona as intensidades da radiação incidente e da radiação transmitida. A absorbância também é diretamente proporcional a absorvidade molar (ϵ), concentração do soluto (c) e do comprimento do caminho percorrido pela radiação (l) que está relacionado com o recipiente onde se coloca a amostra [97].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (3.2)$$

O princípio físico dos espectros de absorção são as transições eletrônicas que ocorrem em átomos e moléculas. Baseando-se no fato de que a luz é uma grandeza quantizada, a transição ocorrerá somente quando o material absorver um quantum de luz da mesma ordem de grandeza da energia necessária para que ocorra esta transição eletrônica, ou seja, os elétrons são excitados de um nível eletrônico fundamental para o estado de maior energia. Dessa forma é possível determinar o *gap* óptico de um material semiconductor usando a equação de quantização de energia ($E=hc/\lambda$). Este *gap*, por definição é a energia necessária para que os elétrons quando excitados, sai da banda de valência para a banda de condução do material semiconductor.

3.2.4 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas utilizando um magnetômetro modelo *MPMS-XL EverCool* da *Quantum Design* com detector *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*), pertencente ao Departamento de Física da UFS. Este tipo de magnetômetro permite fazer medidas com campos magnéticos de até 70 kOe em um intervalo de temperatura de 2 a 400 K com sensibilidade para medidas de pequenas variações de momento magnético (10^{-9} emu) [98].

O funcionamento do dispositivo SQUID baseia-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado [98]. O SQUID basicamente é formado por um anel supercondutor com duas junções Josephson (JJ) em paralelo como mostra a Figura 3.7. A corrente que entra no dispositivo é dividida em duas componentes que atravessam as duas junções Josephson na forma de correntes de pares de Cooper. A função de onda dos pares de Cooper divide em X e se recombina em Y. Quando um campo magnético constante é aplicado perpendicularmente ao anel supercondutor, faz com que a supercorrente máxima exiba efeitos de interferência que dependa da intensidade do campo magnético. Assim, a corrente varia periodicamente, passando por máximos consecutivos à medida que o fluxo magnético passa por múltiplos do quantum fundamental (Φ_0). Dessa maneira, por meio de um circuito contador, pode-se determinar o número de máximos que a corrente atravessa e conhecer assim o fluxo magnético final. [62–64].

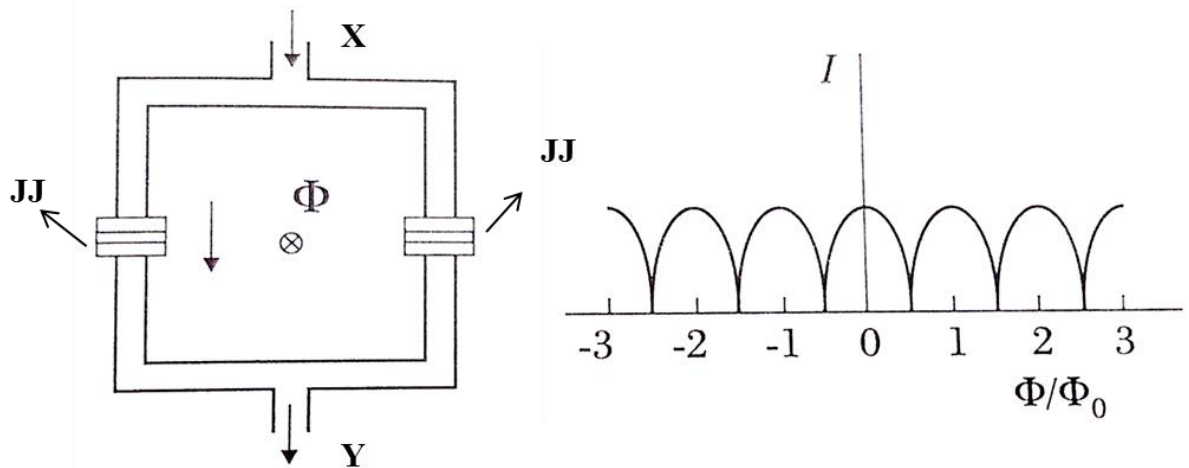


Figura 3.7 Dispositivo SQUID: a) esquema da ligação das junções Josephson; b) variação da corrente com o fluxo magnético que atravessa o dispositivo [63]

A caracterização magnética das amostras foi feita analisando os seguintes tipos de medidas magnéticas: magnetização em função do campo magnético aplicado (MvsH), magnetização em função da temperatura (MvsT) nos modos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*). As medidas de MvsH foram realizadas em um intervalo de $70 < H < 70$ kOe, mantendo a temperatura constante em 2 e 300 K. De forma análoga, as curvas de MvsT foram realizadas variando a temperatura em um intervalo de 2-300 K com a aplicação de um campo fixo de 1000 Oe. Nas curvas de ZFC-FC, o sistema é levado a uma temperatura maior que a temperatura de bloqueio da amostra, resfriando logo em seguida, até 2 K, sem a aplicação do campo. Em seguida um campo magnético é aplicado e a magnetização é medida com o aumento da temperatura obtendo assim a curva ZFC. Em seguida a magnetização é medida resfriando o sistema com a aplicação do campo magnético resultando na curva FC.

Também foram realizadas medidas da susceptibilidade AC, em diversas frequências de oscilação do campo magnético. Nessa técnica a amostra é introduzida em um campo alternado (AC) responsável por produzir uma pequena variação na magnetização da amostra e geralmente é sobreposto a um pequeno campo DC. A partir dessas medidas podemos determinar a suscetibilidade magnética diferencial ($\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \chi' + j\chi''$) composta por uma parte real (χ') e uma parte imaginária (χ'') sendo ambas dependentes da frequência e da magnitude do campo AC [99].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de óxido de zinco puro (ZnO) e dopado com dois diferentes metais de transição (Fe e Mn) usando três diferentes métodos de síntese afim de estudar suas propriedades estruturais, magnéticas e ópticas. Para guiar o leitor, a Tabela 4.1 mostra todas as séries de amostras estudadas neste trabalho. Para cada amostra descrevemos as condições de síntese e as renomeamos de acordo com o método de síntese, temperatura de síntese, o dopante e sua concentração.

Os resultados obtidos serão discutidos neste capítulo em três seções. Inicialmente será feito um estudo detalhado das nanopartículas de ZnO puro. Nessa seção serão discutidas as séries composta por amostras de ZnO obtidas em função da temperaturas de síntese, sendo assim uma série foi obtida via co-precipitação (CP), composta pelas seguintes amostras: CP100 (ZnO calcinado em 100°C/3horas), CP200 (ZnO calcinado em 200°C/3horas) CP300 (ZnO calcinado em 300°C/3horas). A outra série foi obtida pela síntese hidrotérmica é composta pelas seguintes amostras: SH100 (ZnO calcinado em 100°C/3horas), SH200 (ZnO calcinado em 200°C/3horas), SH300 (ZnO calcinado em 300°C/3horas). Também incluiremos a amostra de ZnO obtida pelo método da decomposição térmica (DTZnO).

Nas duas últimas seções serão relatados separadamente os resultados do óxido de zinco dopado com íons de Fe e Mn, respectivamente. Primeiro exibiremos a seção com os resultados do ZnO dopado com Fe ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) e em seguida a seção do ZnO dopado com íons de Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$). Sendo que cada um desses sistemas serão discutidos de forma separada por método de síntese como veremos adiante. Vale destacar aqui que as amostras dopadas foram nomeadas seguindo uma lógica: as duas primeiras letras representam a sigla do método de síntese, seguindo pelo dopante e finalizando pelo número referente a concentração do dopante. Por exemplo, a amostra CPFe2 significa dizer que a amostra foi sintetizada pelo método da co-precipitação e dopada com 2% de Fe. Porém para as amostras dopadas com Mn e sintetizadas pela síntese hidrotérmica também deixamos em evidência a temperatura de síntese da amostra visto que essas séries foram sintetizadas em diferentes temperaturas.

Tabela 4.1 Séries de amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação (CP) e pela síntese hidrotérmica (SH).

Séries de Amostras Sintetizadas	Condições de síntese	Nomenclatura da amostra obtida por Co-precipitação (CP)	Nomenclatura da amostra pela Síntese Hidrotérmica (SH)
ZnO (Função temperatura)	100°C/3h 200°C/3h 300°C/3h	CP100 CP200 CP300	SH100 SH200 SH300
Zn_{1-x}Fe_xO ($x=0,02$) ($x=0,05$) ($x=0,1$)	200°C/3h	CPFe2 CPFe5 CPFe10	SHFe2 SHFe5 SHFe10
Zn_{1-x}Mn_xO ($x=0,02$) ($x=0,05$) ($x=0,1$)	200°C/3h	CPMn2 CPMn5 CPMn10	SHMn2_200 SHMn5_200 SHMn10_200
	300°C/3h	-	SHMn2_300 SHMn5_300 SHMn10_300
Amostras sintetizadas via Decomposição Térmica (DT)			
ZnO	DTZnO		
Zn_{1-x}Fe_xO ($x=0,01$) ($x=0,05$) ($x=0,1$)	DTFe1 DTFe5 DTFe10		

4.1 Nanopartículas de ZnO puro

Este trabalho, iniciou-se com o estudo da obtenção de nanopartículas puras tanto pelo método da co-precipitação (CP) como através da síntese hidrotérmica (SH). A Figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios X para a série de amostras referentes ao óxido de zinco puro obtidos pelos os dois métodos identificados pela família de planos cristalinos (índices de Miller) indicados acima dos picos. As séries foram analisadas em função da temperatura, ou seja, essas séries são compostas por amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas de 100, 200 e 300°C com tempo de calcinação de 3 horas. A Figura 4.1 mostra que todas as amostras apresentam a fase cristalina wurtzita do ZnO equivalente a uma estrutura cristalina hexagonal e grupo espacial $P6_3mc$ [100]. Em todos os padrões, foi aplicado o método de refinamento Rietveld. A curva verde representa a diferença entre o

padrão experimental observado (curva preta) e o calculado (curva vermelha). Como a diferença mostra uma tendência de intensidade próxima de zero, é possível observar que um bom ajuste foi obtido. Todos os refinamentos apresentados na figura foram feitos usando como função perfil a função pseudo-Voigt.

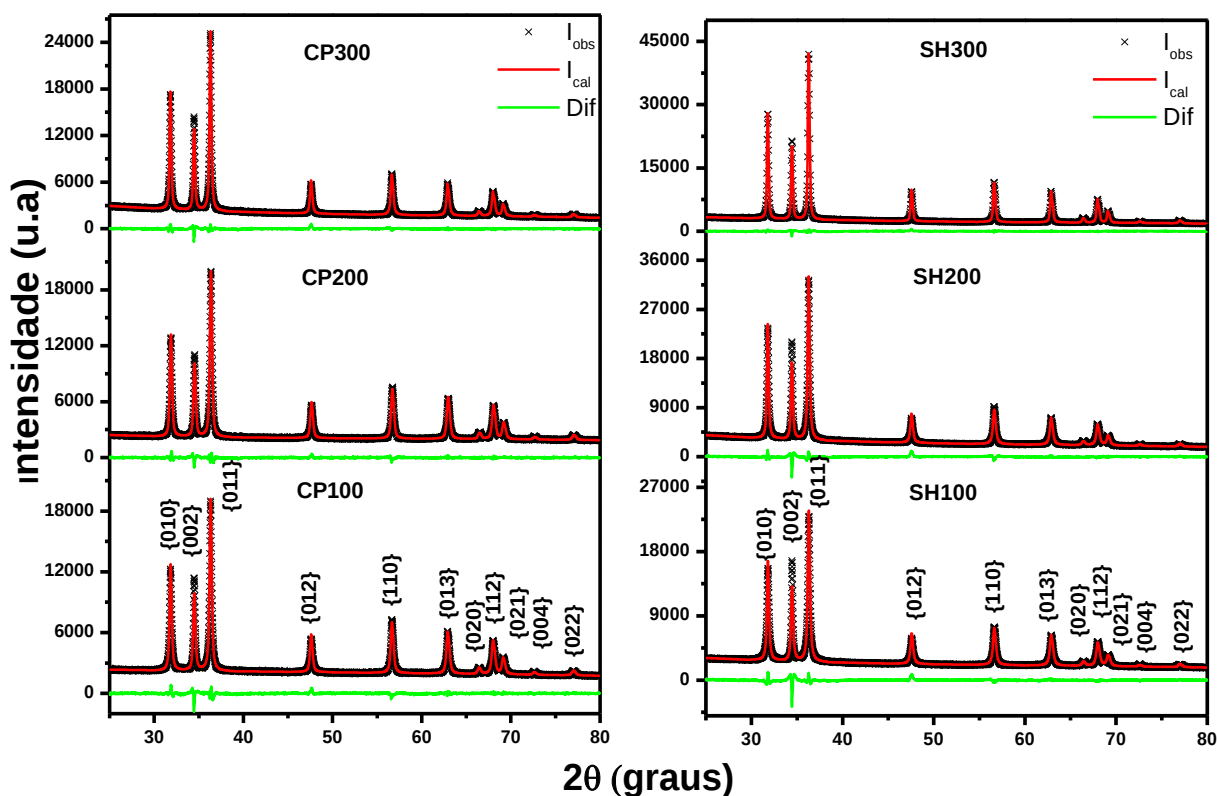


Figura 4.1 Padrões de DRX das séries de amostras do ZnO puro em função da temperatura, sintetizadas pelo método da co-precipitação (CP) e pela síntese hidrotérmica (SH).

A Tabela 4.2 mostra os valores estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras referentes à Figura 4.1. Os tamanhos das nanopartículas foram determinados usando a equação de Scherrer (Equação 2.8), sendo que largura a meia altura experimental foi corrigida usando uma amostra padrão de LaB_6 para remover a contribuição instrumental. Dos resultados podemos verificar que houve um leve aumento no tamanho das nanopartículas com o aumento da temperatura para os dois métodos de síntese. Para as amostras sintetizadas pelo método CP verificamos que os tamanhos das nanopartículas variaram de 28-40 nm enquanto para as amostras obtidas pela síntese hidrotérmica os tamanhos variaram de 31-44 nm. Isso nos mostra que existe uma dependência do tamanho com a temperatura de síntese para ambos os métodos de síntese. Também sintetizamos uma série de nanopartículas de ZnO em função

do tempo de síntese, mantendo a temperatura fixa e não observamos nenhuma variação no tamanho da partícula de forma que estes resultados não serão mostrados aqui.

Comparando os dois métodos de síntese, nas mesmas condições de tratamento térmico foi possível verificar um suave aumento (desprezando as incertezas) no tamanho médio das nanopartículas para as amostras obtidas pela síntese hidrotérmica. Isso pode ser explicado pelo fato de a síntese hidrotérmica apresentar uma grandeza adicional (a pressão gerada pela autoclave) em relação ao método da co-precipitação, tal grandeza influenciou, mas não de forma significativa, no tamanho das nanopartículas de ZnO obtidas neste trabalho.

Tabela 4.2 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras de ZnO puro referente a Figura 4.1.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
CP100	3,2503 (1)	5,2070 (1)	47,646 (2)	28 (2)
CP200	3,2495 (1)	5,2063 (1)	47,610 (1)	30 (2)
CP300	3,2495 (1)	5,2060 (1)	47,608 (1)	40 (3)
SH100	3.2495 (1)	5.2077(2)	47.625 (3)	31 (2)
SH200	3,2491 (1)	5,2071(1)	47,607 (2)	35 (3)
SH300	3,2496 (1)	5,2067(1)	47,619 (1)	44 (3)

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em todas as amostras descritas anteriormente para fazer um estudo morfológico. A Figura 4.2 mostra as imagens obtidas por MEV para as amostras obtidas pelo método da co-precipitação (CP100, CP200 e CP300). Como podemos ver todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas apresentam nanopartículas em forma de bastões levando a conclusão de que no método da co-precipitação não existe uma dependência da morfologia com a temperatura de síntese.

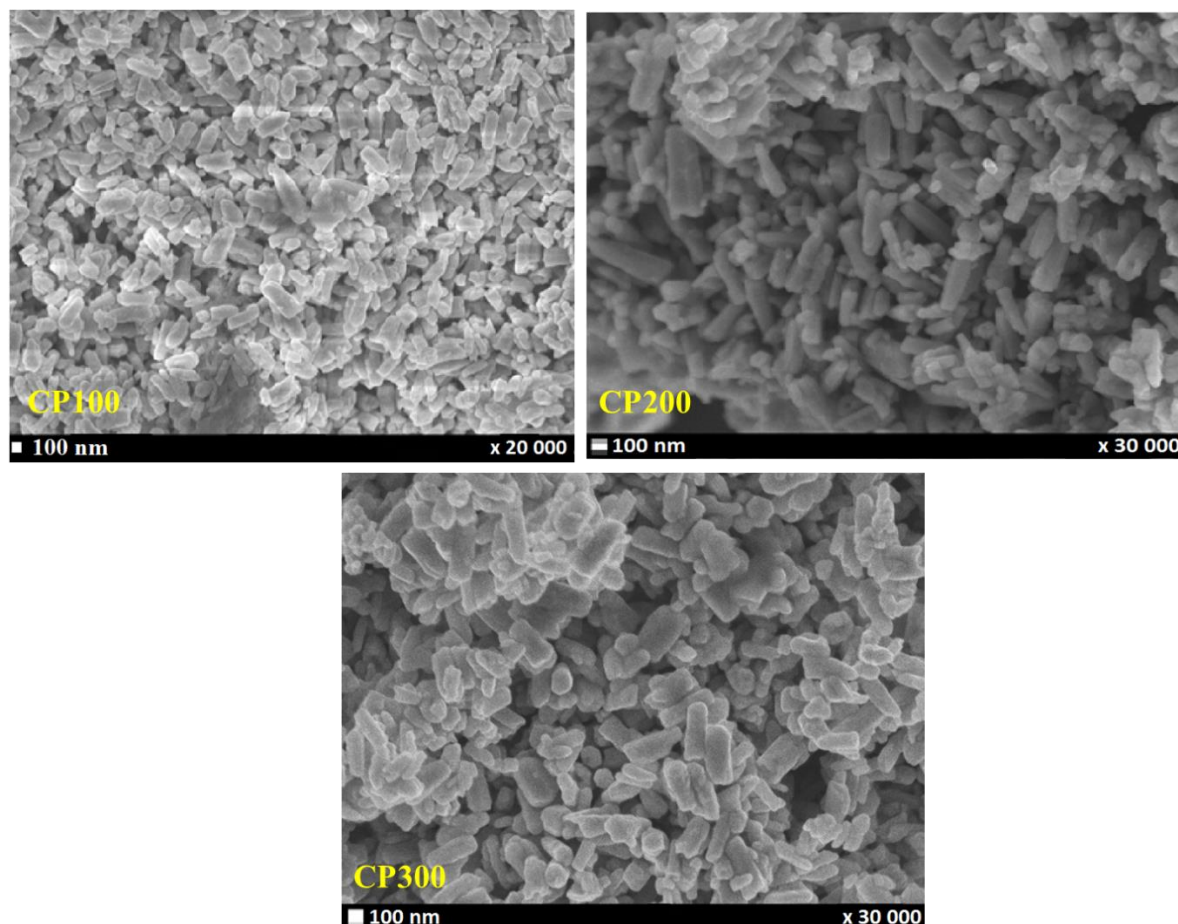


Figura 4.2 Imagens de MEV das amostras ZnO puro obtidas via co-precipitação e calcinadas em 100, 200 e 300°C (CP100, CP200, CP300).

A Figura 4.3 mostra as imagens de MEV para as amostras do ZnO obtidas pelo método hidrotérmico (SH100, SH200 e SH300). Verificamos que na medida em que aumenta a temperatura de síntese de 100°C para 300° existe uma variação na morfologia das nanopartículas. A amostra SH100 apresentam nanopartículas com formato de bastões não muito homogêneos enquanto que a amostra SH200 também apresenta morfologia de bastões, porém com tamanhos mais bem definidos. Aumentando para 300°C a temperatura de síntese do ZnO verificamos que as nanopartículas tendem a um formato facetado.

Essa modificação na morfologia pode ser atribuída ao fato de que na SH temos a adição da variável pressão e baseando-se no fato de que a pressão é uma grandeza proporcional à temperatura. Dessa forma, quanto maior for a temperatura de síntese, maior a pressão gerada dentro da autoclave e dessa forma contribuindo de forma diretamente ao formato observado na Figura 4.3. De forma semelhante, alguns trabalhos também têm relatado variação na morfologia em função da temperatura em sistemas de nanopartículas de ZnO sintetizadas por um método hidrotérmico assistida por microondas, seguido por

recozimento em diferentes temperaturas [101]. Além da temperatura de síntese outros trabalhos indicam que o solvente bem como a concentração do solvente utilizado na síntese hidrotérmica desempenha um papel importante no controle morfológico das nanopartículas. Como por exemplo, utilizando H_2O puro como solvente as nanopartículas foram obtidas em formato similar a uma caneta enquanto que com o uso de NH_3 foram obtidos nanopartículas em formato elipsoidal [81].

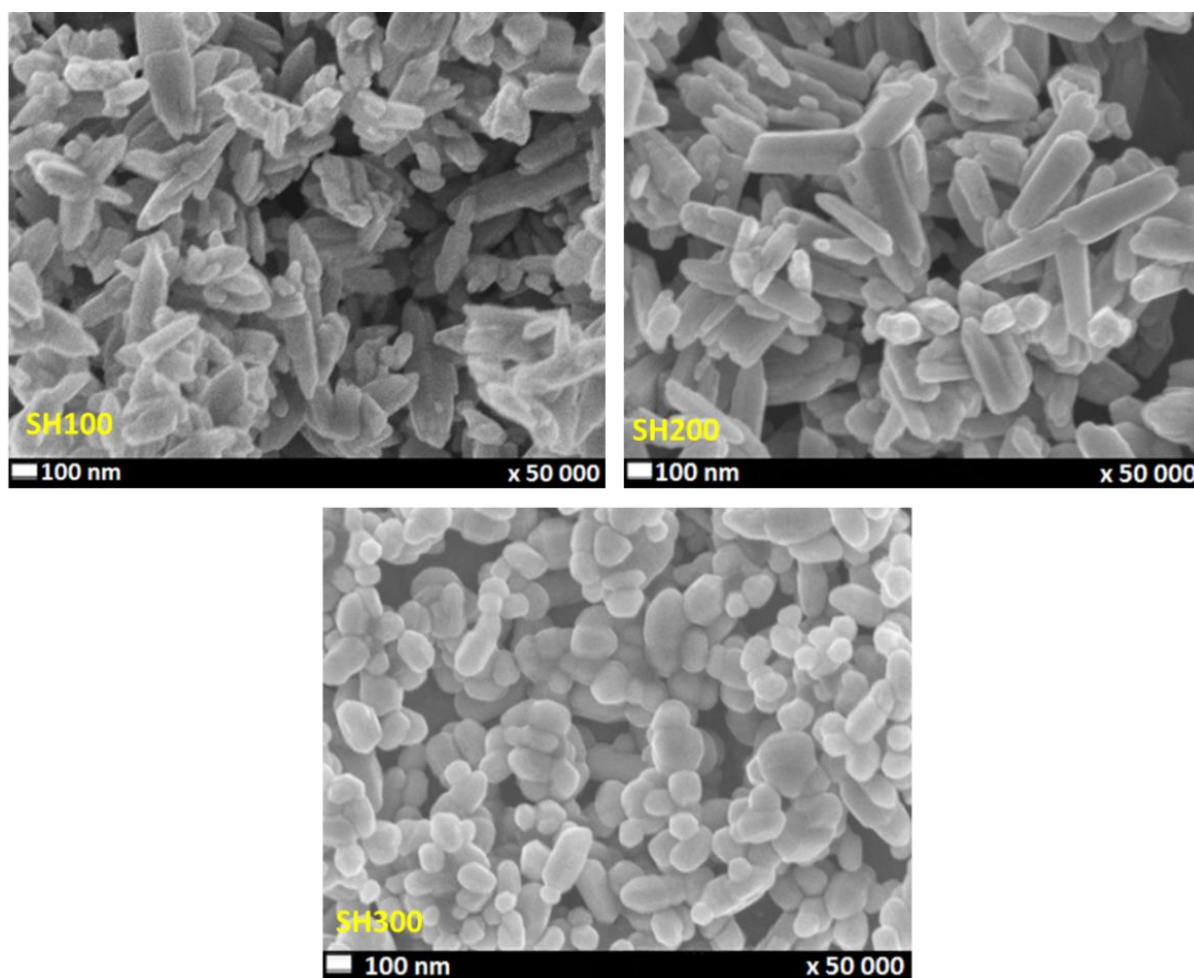


Figura 4.3 Imagens de MEV das amostras ZnO puro obtidas via síntese hidrotérmica e calcinadas em 100, 200 e 300°C (SH100, SH200, SH300).

Como podemos ver foi possível fazer um estudo comparativo diretamente entre o método hidrotérmico e o método da co-precipitação visto que ambas as sínteses utilizam praticamente os mesmos reagentes de partida, diferenciando apenas na forma em que é feita o tratamento térmico ao qual foi submetido o precursor das nanopartículas. De forma isolada, foram produzidas nanopartículas de ZnO utilizando um método da decomposição térmica

(DT), que difere dos demais principalmente pelos tipos de reagentes utilizados. Nessa síntese utilizam-se reagentes orgânicos e é realizada sob atmosfera de argônio. A Figura 4.4 mostra o padrão de difração para a amostra do ZnO puro (DTZnO) sintetizada pelo método DT. Pela equação de Scherer o tamanho da nanopartículas foi estimado em 18 (1) nm cujo valor é relativamente menor em comparação com os tamanhos obtidos pelos métodos anteriores (CP e SH). De fato, a largura a meia altura sugere um decréscimo quando comprado com as amostras obtidas pelos métodos CP e SH.

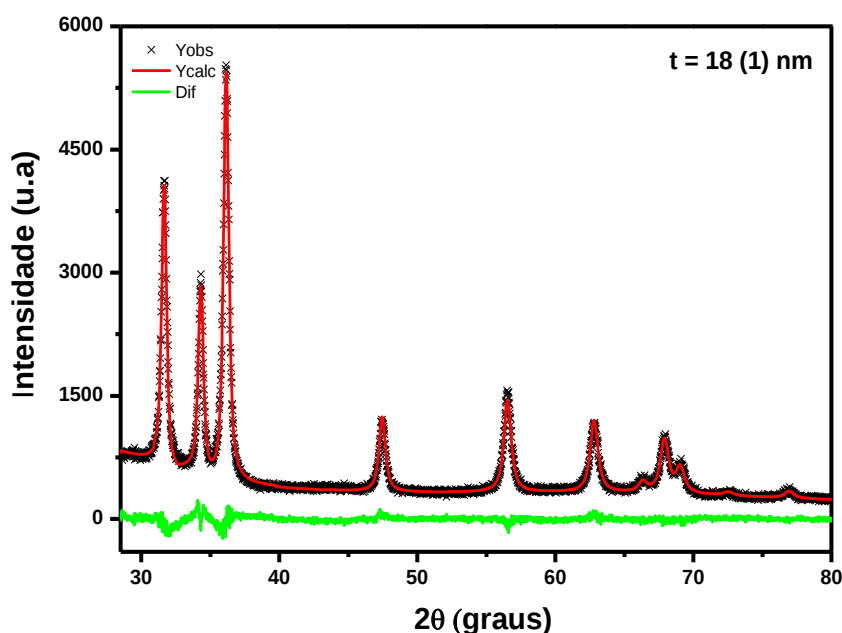


Figura 4.4 Padrão de DRX da amostra de óxido de zinco obtida via decomposição térmica (DTZnO).

A Figura 4.5a ilustra a imagem de MET referente à amostra DTZnO da qual podemos observar um cristalito isolado em evidência (destacado pelo círculo amarelo) e também uma coalescência ou aglomerado de cristalitos. A partir da imagem verificamos que as nanopartículas obtidas via decomposição térmica apresentam morfologia tendendo a esferas e também podemos afirmar que os tamanhos dos cristalitos estimados por MET estão em concordância com os tamanhos determinados pela técnica de DRX. Foi observada uma redução no tamanho das nanopartículas obtidas pela DT quando comparados aos das nanopartículas obtidas via CP e via SH, alguns trabalhos [90,102] relaciona essa redução ao fato da síntese DT utilizar agentes redutores (1,2 hexacanol) que promove uma velocidade de reação rápida e favorece a formação de menor nanopartículas. Além disso, os ligantes (ácido oleico e oleilamina) por sua vez desempenham o papel de impedir a aglomeração e

participa de forma ativa na reação impedindo o crescimento e contribuindo também para a obtenção de nanopartículas com tamanhos reduzidos.

Da imagem de MET (Figura 4.5a) procuramos fazer uma análise do ponto de vista estrutural utilizando o método de Williamson-Hall (ver Figura 4.5b). A partir deste gráfico é possível determinar, além do tamanho do cristalito, a microdeformação. Estes parâmetros foram extraídos parametrizando a Equação 2.11, ou seja, consideramos $y = \beta \cos \theta$, $x = \sin \theta$, $P_1 = 4\epsilon$ (coeficiente angular) e $P_2 = k\lambda/T$ (coeficiente linear) de forma a obter a equação de uma reta representada por $y = P_1x + P_2$. Através de um ajuste linear foi possível obter os valores do $t = 23 \text{ nm}$ e $\epsilon = 0,003$ $P_1 = 0,01199$ e $P_2 = 0,01364$ determinados através dos valores do coeficiente linear e do coeficiente angular, respectivamente. Este comportamento linear é típico de uma microdeformação uniforme podendo se referir a uma contração ou expansão da rede cristalina. Neste caso, obtemos um coeficiente angular pequeno e positivo indicando dessa forma que a amostra apresenta uma pequena microdeformação correspondendo a uma expansão na rede cristalina do ZnO. Além disso, vale destacar que o resultado obtido indica que os efeitos que causaram o alargamento dos picos são de origem isotrópica [48].

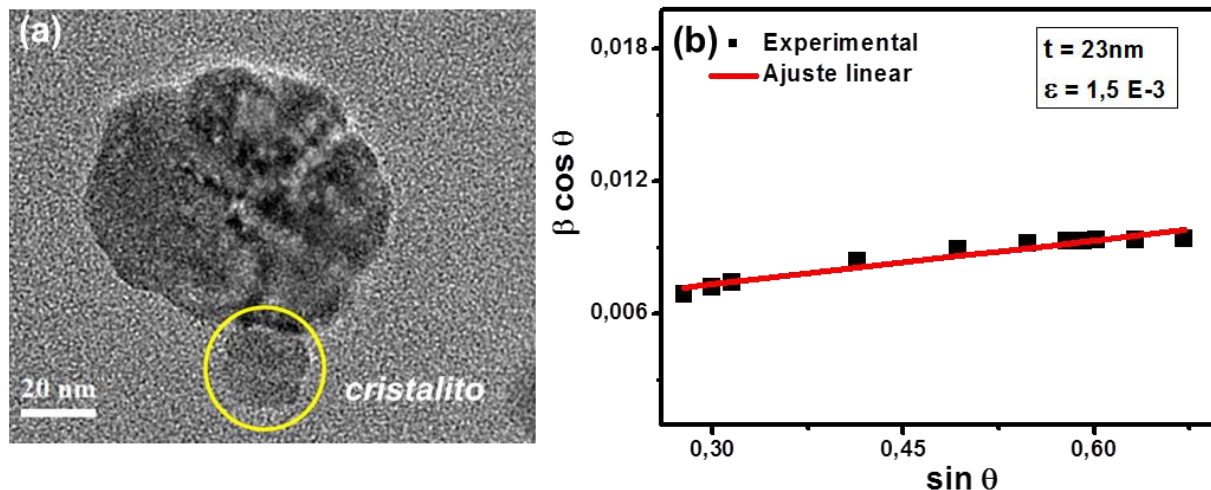


Figura 4.5 (a) Imagem de MET e (b) gráfico de Williamson-Hall da amostra DTZnO.

A Figura 4.6 mostra os espectros de absorção óptica na região UV-Vis para as nanopartículas de ZnO preparadas pelos três diferentes métodos de síntese: CP100, SH100, DTZnO. Os espectros são gráficos da absorbância em função do comprimento de onda e a partir destes foi possível determinar o *gap* óptico da cada amostra com base na transição eletrônica que ocorre quando o material absorve uma quantidade de energia (associada a um comprimento de onda) necessária para transitar da banda de valência para a banda de

condução se tratando de um material semicondutor. Para isso, o *gap* óptico das amostras foi estimado utilizando a equação da quantização de energia ($E=hc/\lambda$) e adotando o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) referente ao ponto máximo do pico de absorção do espectro. Dessa forma, os máximos observados na Figura 4.6 apresentaram $\lambda_{\text{máx}}$ próximo a 373 nm equivalente a um *band gap* próximo à $E_g = 3,33$ eV indicando que independente do método de síntese, todas as amostras apresentaram propriedades semicondutoras. O valor do *band gap* obtido está de acordo com o valor encontrado na literatura [103].

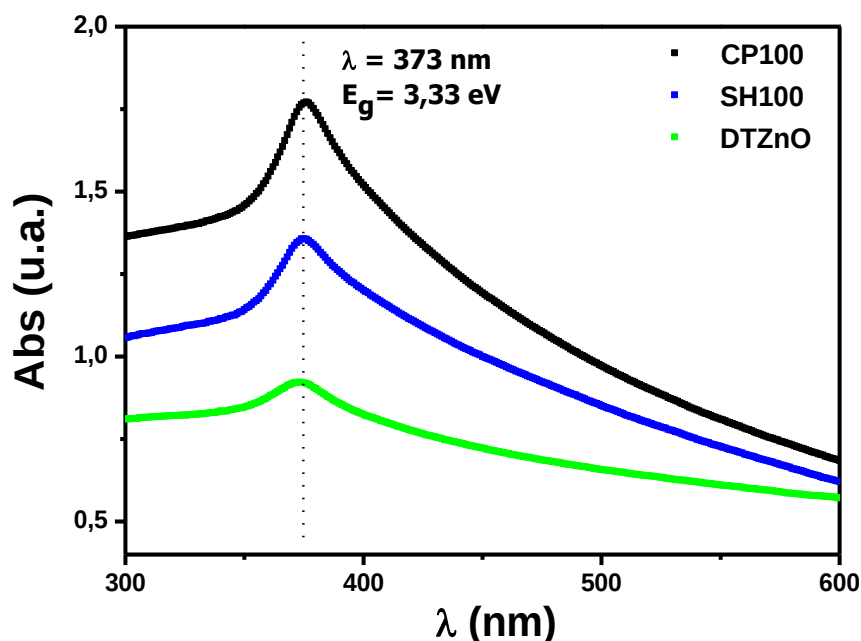


Figura 4.6 Espectros na região UV-Vis para as amostras CP100, SH100, DTZnO.

4.2 Amostras de ZnO dopadas com Fe

Nesta sessão serão mostrados os resultados referentes às amostras de óxido de zinco dopado com Fe ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) divididos em três subseções distintas cada uma referente a um método de síntese usado para produzir as amostras.

4.2.1 Co-precipitação

A primeira série de amostras estudada foi a do óxido de zinco dopado com Fe obtida pelo método da co-precipitação, $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, com as seguintes concentrações de dopante: $x = 0,02$, $x = 0,05$ e $x = 0,1$ a partir das quais as amostras foram nomeadas por CPFe2, CPFe5 e CPFe10, respectivamente. Todas essas amostras foram calcinadas em 200°C com um tempo

de 3 horas. A Figura 4.7 mostram as medidas de DRX para todas essas amostras dopadas com o intuito de verificar a principio se não houve a formação de fases espúrias no material. As barras em azul na imagem refere-se às posições dos picos presentes na fase wurtzita do ZnO cuja fase apresenta uma estrutura cristalina hexagonal e grupo espacial $P63mc$ similar ao observado nas amostras obtidas sem adição de dopante. Com referência nessas barras, as medidas de DRX indicam que nenhuma amostra apresenta fase secundária.

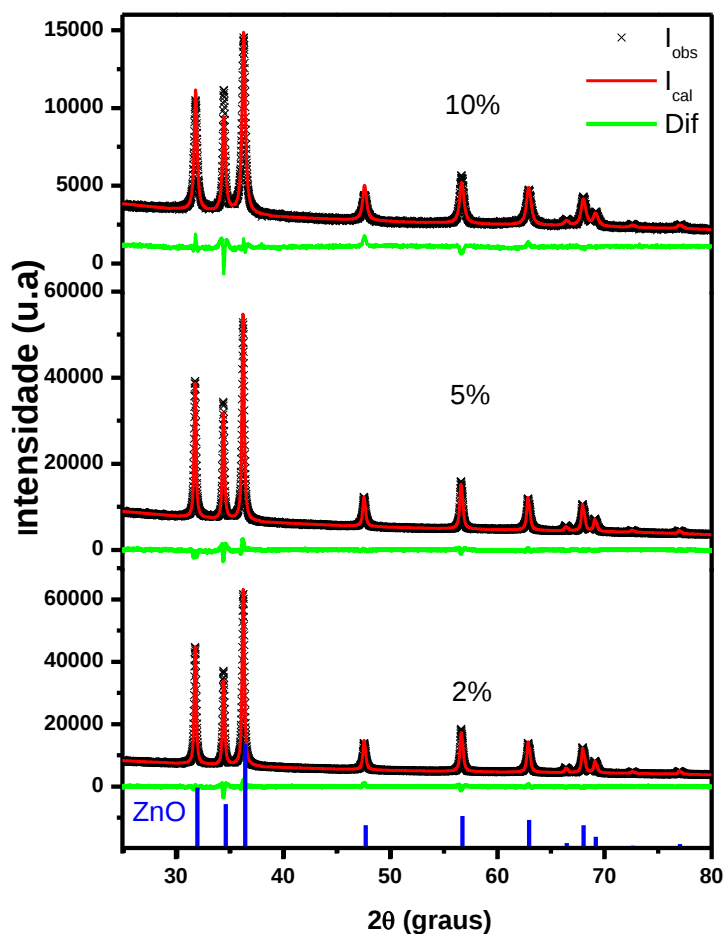


Figura 4.7 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em $200^{\circ}C$ por 3hs.

Das análises feitas utilizando o método Rietveld obtivemos os valores dos parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária. Utilizando a equação de Scherrer calculamos os tamanhos dos cristalitos que apresentaram tamanho médio de 24-40 nm como podemos observar na Tabela 4.3. Do ponto de vista da intensidade do pico de difração observamos uma redução quando se aumenta a concentração do dopante, evidenciando assim possíveis defeitos causados nas células unitárias devido à introdução do dopante. Nesses resultados podemos

observar que não houve nenhuma alteração significativa quanto aos tamanhos dos cristalitos quando comparado com os tamanhos das amostras puras.

Tabela 4.3 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.

Amostras	Parâmetros de rede		Volume	Tamanho (nm)
	a = b	c		
CPFe2	3.2490 (1)	5.2063 (1)	47.596(1)	40(3)
CPFe5	3.2490 (1)	5.2066 (1)	47.599(2)	43(4)
CPFe10	3.2494 (1)	5.2075 (1)	47.619(4)	24(3)

Visto que o óxido de zinco é um composto com propriedades semicondutoras é de extrema importância verificar a influência dos dopantes nas propriedades semicondutores das amostras dopadas $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ sendo que essas amostras precisam manter tais propriedades do ponto de vista de aplicação. Logo, medidas de espectroscopia na região do UV-Vis foram realizadas. A Figura 4.8 mostra os espectros para as amostras dopadas com 2, 5 e 10% de Fe tratadas em 200°C e a amostra de ZnO puro crescido nas mesmas condições de síntese. Nesta figura podemos observar que os espectros (absorbância em função do comprimento de onda) apresentam um pico de absorção, entre 350-400 nm bem definidos. De forma similar aos resultados às amostras puras, os cálculos das energias do *gap* foram efetuados para amostras dopadas. Podemos verificar que para o ZnO puro o comprimento de onda referente a absorbância máxima foi de $\lambda=379$ nm correspondente a um *gap* de $E_g=3,28$ eV. Com o aumento da concentração do dopante de 2% para 10%, os *gaps* passaram a ter valores de 3,29 a 3,36 eV.

O aumento do *gap* das nanopartículas de ZnO com o aumento da concentração do dopante, Fe^{3+} , sugere que o *gap* pode ser definido não simplesmente como a energia entre o topo da banda de valência e o topo da banda de condução, mas definido como a separação de energia entre o topo dos estados ligados na banda de valência e os estados desocupados na banda de condução (ver Figura 2.3). Isso, consequentemente, resulta em um *gap* maior a medida em que aumenta a concentração do dopante [104].

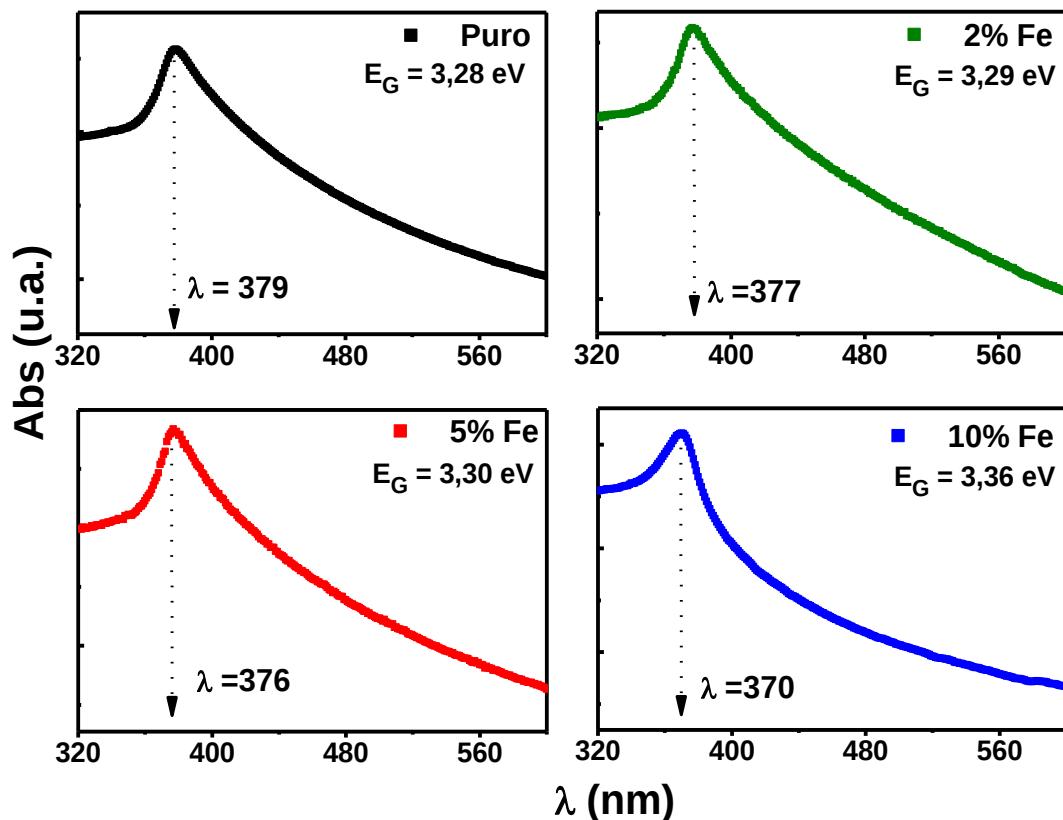


Figura 4.8 Espectros de absorção na região de UV-Vis para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.

Um dos objetivos relacionados à pesquisa de um SMD é obter um ordenamento magnético em temperatura ambiente bem como tentar compreender a verdadeira origem desse ordenamento do ponto de vista microscópico. Assim, foram realizadas medidas magnéticas nas amostras do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ para verificar o comportamento magnético desses compostos. A princípio foram feitas medidas de magnetização em função do campo aplicado ($MvsH$) em duas diferentes temperaturas, 2 K e 300 K para todas as amostras dopadas. Verificamos que as amostras apresentam um ordenamento ferromagnético fraco em baixa temperatura, 2 K, evidenciado pela presença do campo coercivo e da magnetização remanente destacado na ampliação, da região em baixo campo, acima da Figura 4.9. Ainda verificamos que as amostras apresentam um aumento no momento magnético quando aumenta a concentração do dopante. Entretanto para a curva de $MvsH$ em temperatura ambiente (ver o destaque a direita da Figura 4.9) verificamos que amostra CPFe10 passa a apresentar um comportamento linear da magnetização com o campo aplicado, característico de um material paramagnético.

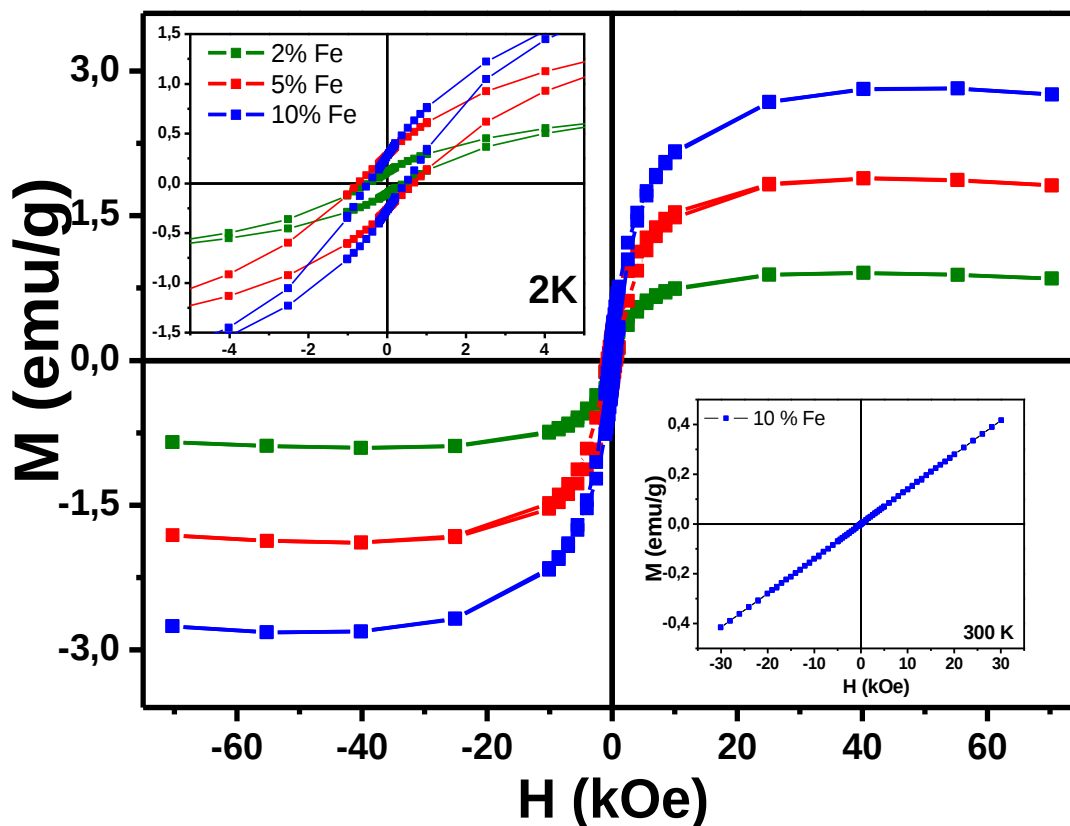


Figura 4.9 Medidas de M vs H em 2 K. para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs. O gráfico acima é uma ampliação evidenciando a presença do campo coercivo e da magnetização remanente. No detalhe abaixo temos uma curva de M vs H em 300 K somente para a amostra $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$.

Com o intuito de verificarmos com mais detalhes as propriedades magnéticas dos sistemas descritos anteriormente foram realizadas medidas da magnetização em função da temperatura (M vs T) para a série de amostra do $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. A Figura 4.10 mostra as curvas de M vs T medida com um campo aplicado de 1 kOe para as amostras dopadas com 2, 5 e 10% de Fe. Nesses resultados foi possível observar um pico em baixa temperatura indicando uma possível transição de fase magnética. Embora as medidas de DRX não apresentem a presença de outra fase cristalina, o comportamento observado na Figura 4.10 tem sido atribuído à formação de uma fase antiferromagnética ou a pequenos *clusters* magnéticos. Comportamento similar tem sido observado em sistemas similares ao do ZnO dopado e alguns autores sugerem que o aparecimento desse pico é referente a uma fase secundária como por exemplo ZnFe_2O_4 baseando-se no fato dessa fase apresentar a temperatura de Néel em aproximados 10 K [105]. Sendo assim estes resultados sugerem a utilização de outras técnicas de caracterização estrutural como, por exemplo, a microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM).

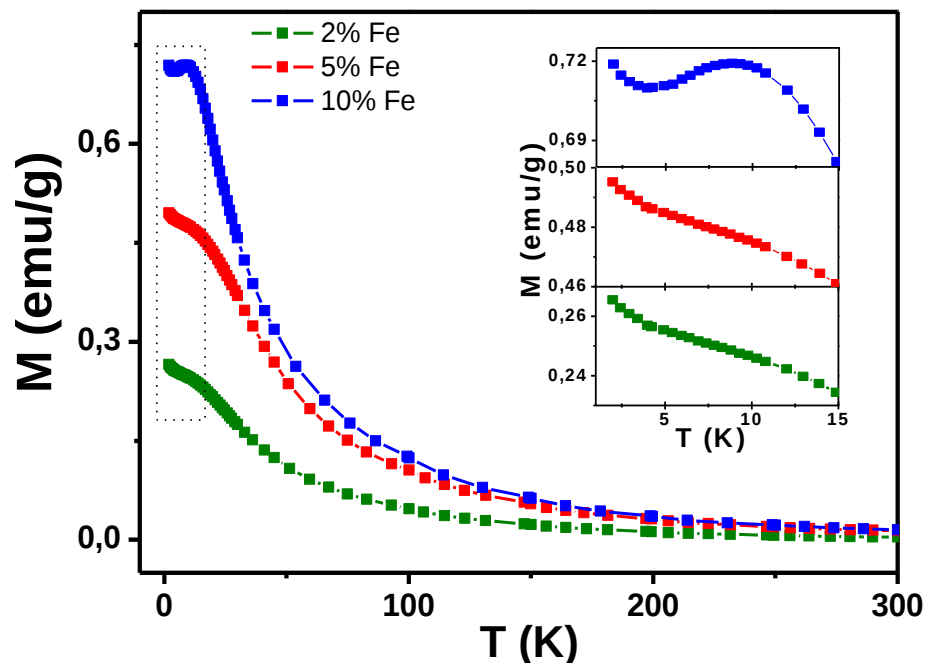


Figura 4.10 Curvas de M vs T (1 kOe) para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hs.

4.2.2 Síntese Hidrotérmica

É conhecido que as propriedades estruturais, ópticas ou magnéticas em sistemas nanoestruturados dependem fortemente do método de síntese escolhido e das condições físicas e químicas utilizadas para produzir as amostras. Neste sentido, empregamos diferentes métodos de preparação para estudar de forma comparativa algumas de suas propriedades físicas. Assim, a mesma série analisada anteriormente, ou seja, $Zn_{1-x}Fe_xO$ calcinada em 200°C , foi sintetizada através do processo hidrotérmico. A Figura 4.11 mostra os gráficos das medidas de DRX para esta série de amostra, e de forma semelhante às amostras obtidas pela CP, todas as amostras apresentaram a fase do ZnO sem a formação de uma outra fase devido ao íons dopante.

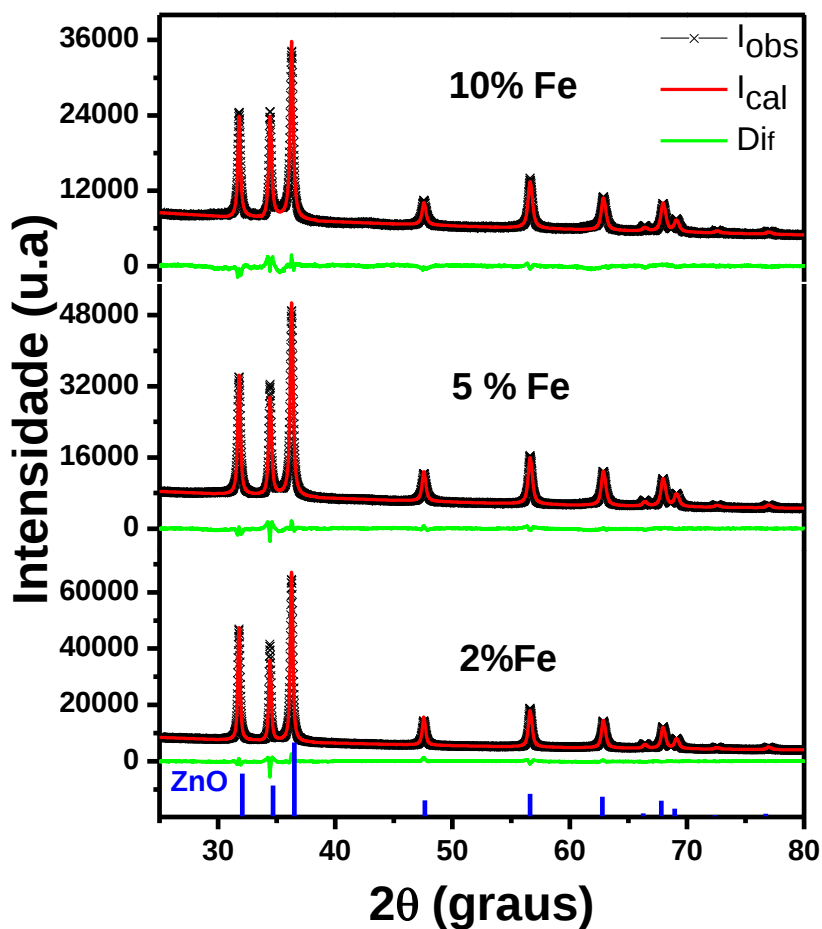


Figura 4.11 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3hs.

A Tabela 4.4 mostra os dados extraídos do refinamento Rietveld referentes às amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ representadas na Figura 4.11. Podemos verificar os parâmetros de rede bem como o volume da célula referente a cada amostra não apresentaram mudanças significativas com o aumento com o aumento da concentração do dopante. Além disso, temos verificado que os tamanhos das nanopartículas não apresentam uma dependência com a concentração do dopante visto que os tamanhos das nanopartículas descritos na tabela são praticamente os mesmos levando em consideração o valor da incerteza.

Tabela 4.4 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3hs

Amostras	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
SHFe2	3.2496(1)	5.2077(1)	47.628(2)	35(3)
SHFe5	3.2500(1)	5.2081(1)	47.644(2)	30(2)
SHFe10	3.2504(1)	5.2083(2)	47.655(3)	31(2)

Para estimar o *gap* óptico dos sistemas descrito na Tabela 4.4, medidas de absorção na região UV-Vis foram também realizadas. Sendo assim obtivemos para a amostra de ZnO puro e com 2, 5 e 10% de Fe os valores de E_g correspondendo a 3.28, 3.29, 3.30 e 3.34 eV, respectivamente. De forma semelhante aos valores do *gap* determinados para as amostras obtidas pelo método da co-precipitação observamos um leve aumento no valor do *gap* com o aumento da concentração do dopante. Essa diferença fica evidente principalmente quando consideramos as amostras do ZnO puro e a dopada com 10% de Fe. Observamos que o valor do *gap* não depende do método de síntese, visto que os valores do *gap* representados na Figura 4.12 referentes às amostras produzidas via SH coincidem com os valores obtidos com as amostras via CP representados na Figura 4.8. Além de observar que tanto ambos os métodos, CP e SH não apresenta diferenças nos tamanhos e provavelmente na morfologia (não apresentados), não foi possível detectar grandes diferenças nas propriedades ópticas. Por outro lado, as propriedades magnéticas apresentaram ligeiras diferenças em pelo menos uma das amostras analisadas $Zn_{0,90}Fe_{0,10}O$.

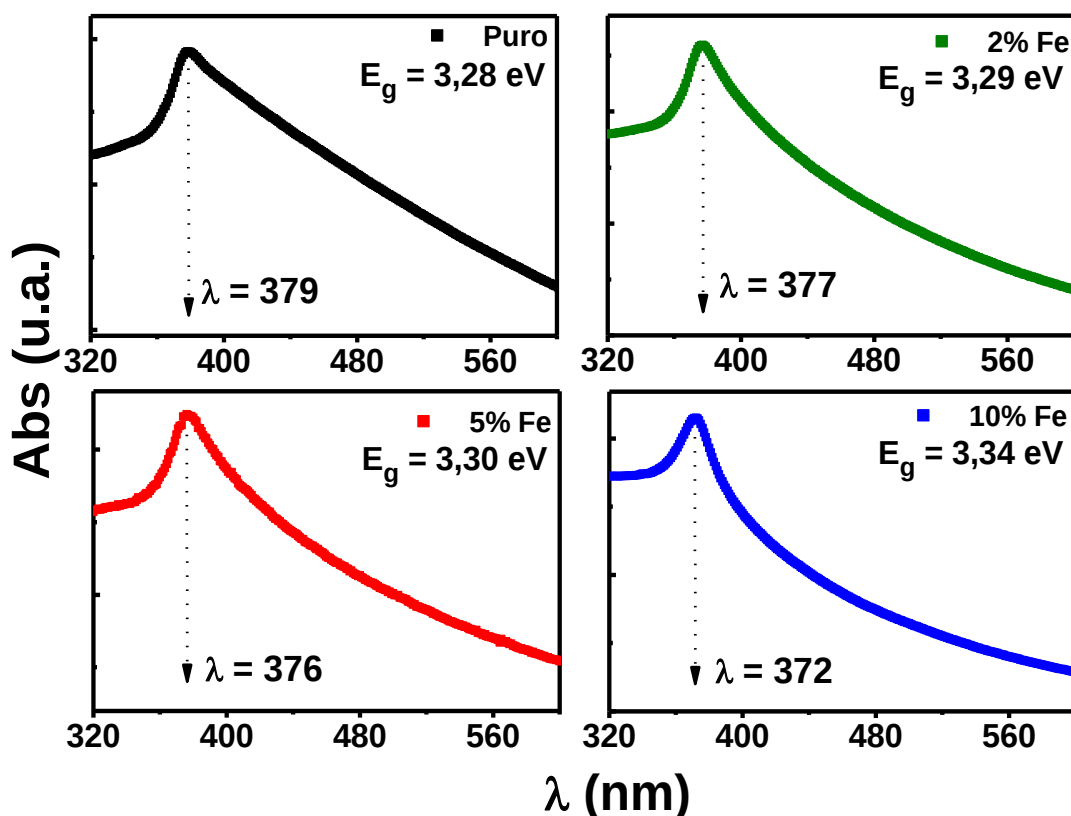


Figura 4.12 Espectros de absorção na região de UV-Vis para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xO$ obtida pelo método hidrotérmico e calcinadas em 200°C por 3hs.

A Figura 4.13 mostram as medidas de M vs H em diferentes temperaturas, 2 e 300 K, somente para a amostra dopada com 10% de Fe obtida pela síntese hidrotérmica (SHFe10). Verificamos que a amostra apresenta uma curva de histerese caracterizando um material com sinal ferromagnético somente em 2 K. Já em temperatura ambiente a amostra se comporta como um material paramagnético. De forma análoga a amostra obtida pelo método CP obtemos o sinal ferromagnético somente quando medida em baixa temperatura e em temperatura ambiente observamos a curva característica de um material paramagnético.

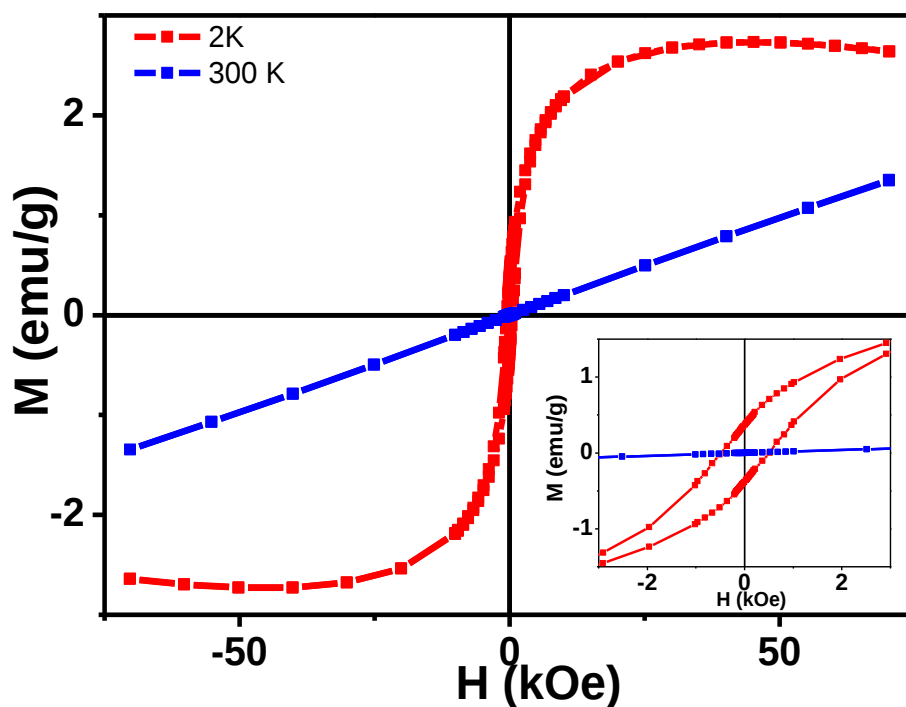


Figura 4.13 Medidas de M vs H em 2 K e 300 K para a amostra $Zn_{0.9}Fe_{0.1}O$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3h.

Com base nos resultados obtidos através das medidas de M vs H apresentadas na Figura 4.13 realizada somente para a amostra SHFe10 propomos fazer um estudo mais detalhado realizando medidas de M vs T com o intuito de verificarmos a existência de alguma transição de fase magnética. Nesse caso foram realizadas medidas de M vs T com um campo aplicado de 1 kOe nas amostras incluindo as amostras dopada com 2, 5 e 10% de Fe. Os resultados da Figura 4.14 mostram a existência de uma transição de fase para todas as amostras dopadas com concentrações diferentes indicando que existe a possibilidade de formação de uma fase antiferromagnética. Como essa fase não foi detectada por DRX significa dizer que esta se apresenta em uma quantidade muito menor do que a quantidade mínima sensível ao DRX. Por outro lado, este comportamento também pode estar relacionado à formação de pequenos clusters ferromagnéticos, os quais estariam dispersos na matriz semicondutora.

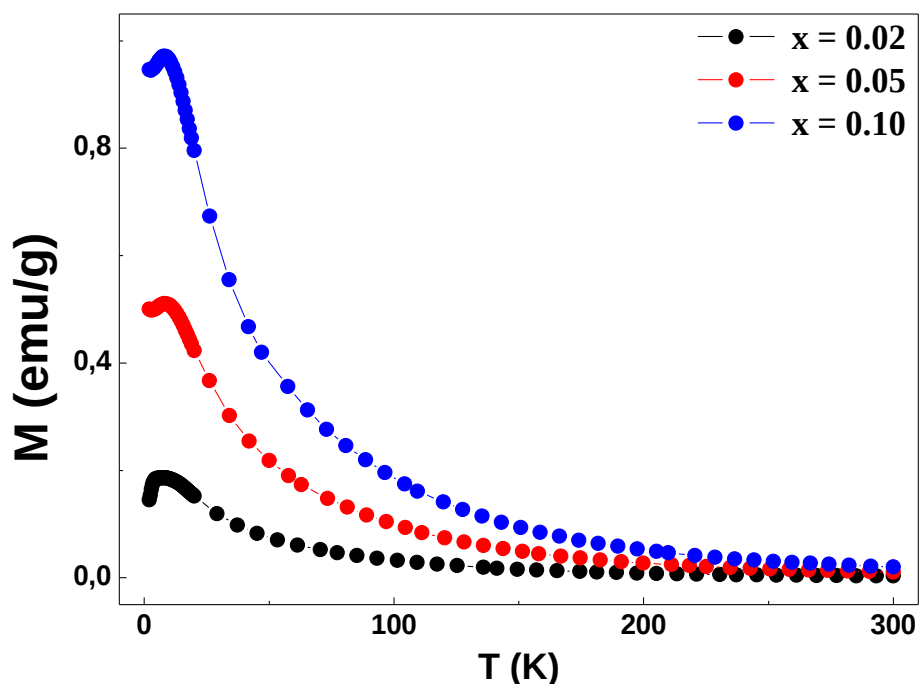


Figura 4.14 Medidas de M vs T com campo aplicado de 1 kOe para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtida pelo método hidrotérmico tratada termicamente em 200°C por 3h

Para obter mais informações sobre a transição de fase em baixa temperatura foram realizadas medidas de M vs T no modo ZFC-FC com diferentes campos magnéticos aplicados somente para a amostra com mais alta concentração de dopante, SHFe10. Essas medidas foram realizadas com campos de 100 Oe, 1 kOe e 50 kOe e estão representadas na Figura 4.15. Nesses resultados, verificamos que as medidas realizadas em 100 Oe e 1 kOe apresentaram um máximo na curva ZFC indicando um comportamento de nanopartículas bloqueadas. Este comportamento é característico de sistemas magnéticos com tamanhos de partículas bastante reduzidos, e apesar desta temperatura poder ser modificada com as interações entre essas partículas, nós acreditamos que a temperatura onde acontece esse máximo está diretamente relacionada ao tamanho médio dessas partículas, uma vez que se de fato as partículas estão dispersas na matriz a interação dipolar é muito fraca. Porém as únicas informações que temos dessa amostra são as que foram obtidas pela técnica de difração de raios X e MEV, as quais mostraram que a amostra SHFe10 apresenta uma estrutura isomorfa ao ZnO e com morfologia de nanobastões cujos tamanhos são da ordem de 31 nm. Dessa forma podemos atribuir o comportamento evidenciado nas curvas de ZFC-FC a partículas magnéticas de uma fase que apresentam tamanhos muito pequenos.

Nesse sentido plotando o gráfico referente à derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC $[d(\text{ZFC-FC})/dT]$ ajustada a função Log-normal foi possível determinar a

temperatura média de bloqueio (T_B) para os dois campos [106]. Assim obtivemos e observamos uma redução na T_B para a amostra medida com o aumento do campo de 100 Oe para 1 kOe, de 4 K para 2,5 K respectivamente. Esse comportamento do máximo pode ser dependente do campo aplicado e é associado a partículas magnéticas muito pequenas no estado bloqueado. Já no resultado da ZFC-FC com campo de 50 KOe, este máximo não é mais observado indicando um quebra na barreira de energia para o conjunto de partículas com tamanhos menores. No entanto, a histerese entre as curvas ZFC-FC ainda permanece (vê região de baixa temperatura ampliada), mesmo para campo alto fortalecendo a ideia de que este comportamento é o mesmo que o conhecido em partículas muito pequenas onde a anisotropia de superfície é alta [107,108]. Este resultado contribui ainda mais nossa discussão sobre a existência de partículas muito pequenas podendo explicar o fato da amostra em questão apresentar ordenamento ferromagnético em 2 K e paramagnético em 300 K sugerindo que as partículas em 2 K estão no estado bloqueado (abaixo da temperatura de bloqueio) e em 300 K estão no estado desbloqueado no qual o momento de cada partícula gira livremente e assim um conjunto de partículas se encontram no estado paramagnético. Comportamento semelhante foi observado por Opel *et al.* em sistemas de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ o qual atribuiu o comportamento ferromagnético a existência de *clusters* de Co metálico superparamagnético identificados através de microscopia eletrônica de transmissão no modo de alta resolução (HRTEM) [41].

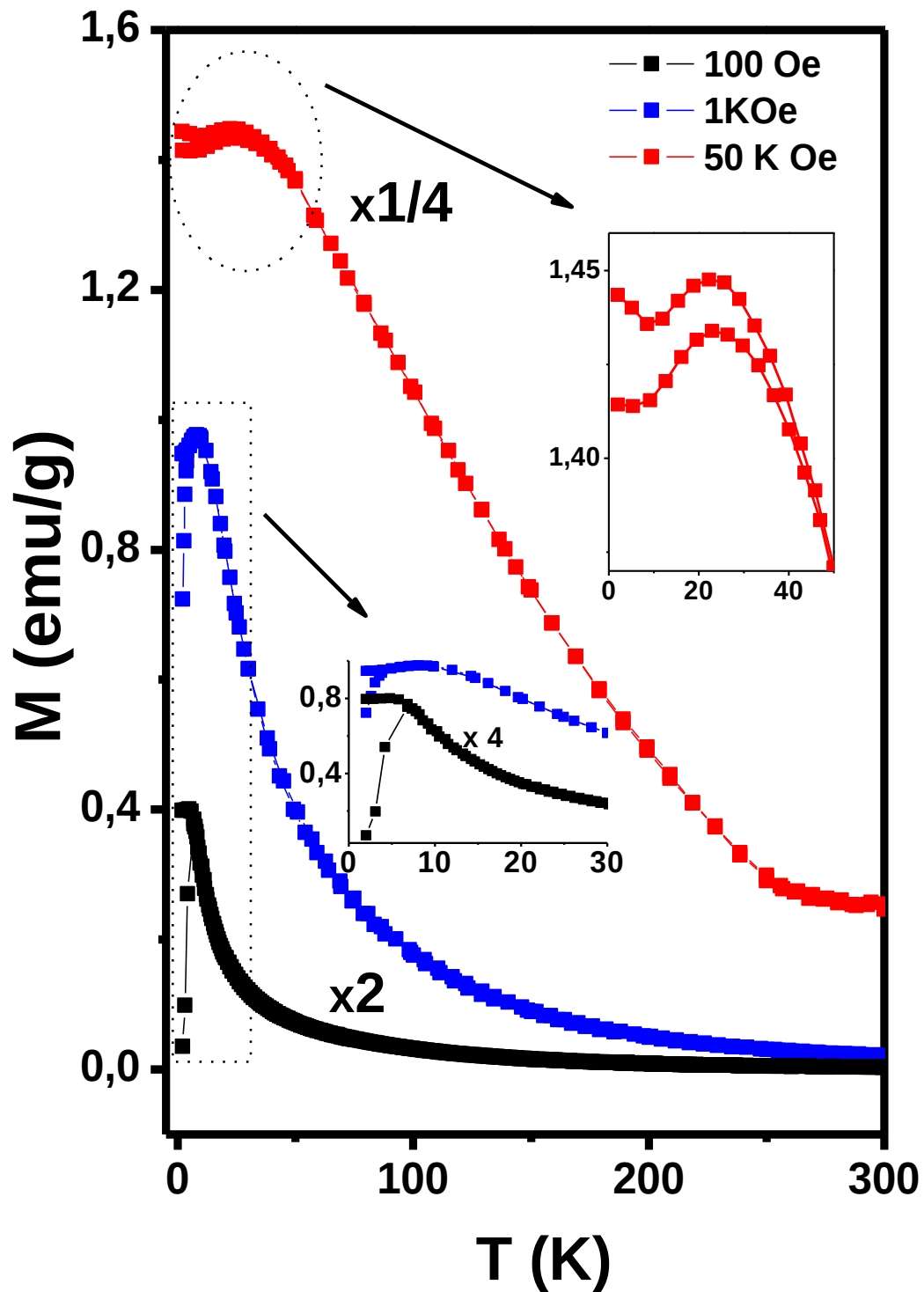


Figura 4.15 Medidas de ZFC-FC com diferentes campos para a amostra SHFe10.

A Lei de Arrhenius descreve a dependência da temperatura de bloqueio com a frequência para sistemas de partículas superparamagnéticas. Nesse sentido para obter informações adicionais sobre o suposto comportamento superparamagnético presente na amostra SHFe10 foram realizadas medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para a amostra SHFe10 em diferentes frequências para obter mais informações sobre a

formação da fase secundária supostamente presente na amostra e não identificada. A Figura 4.16 mostra a parte real da susceptibilidade AC (χ'_{AC}) em função da temperatura medidas em cinco diferentes frequências $f = 10$ Hz, 100 Hz 500 Hz, 1 kHz e 2 kHz. Nesses resultados verificamos um deslocamento do máximo na T_B para regiões de mais alta temperatura com o aumento frequência. Isso caracteriza um comportamento típico de nanopartículas magnéticas no estado bloqueado tendo por base a Lei de Arrhenius a qual descreve a dependência da T_B com a frequência. Isso ocorre porque variando a frequência do campo muda-se o número de partículas que conseguem responder a variação do campo naquela frequência, e assim uma sensível e significativa mudança na resposta do material é observada [109]. Podemos ainda verificar que os dados obtidos pela medida de susceptibilidade AC estão de acordo com os dados obtidos pela curva ZFC representado na Figura 4.15.

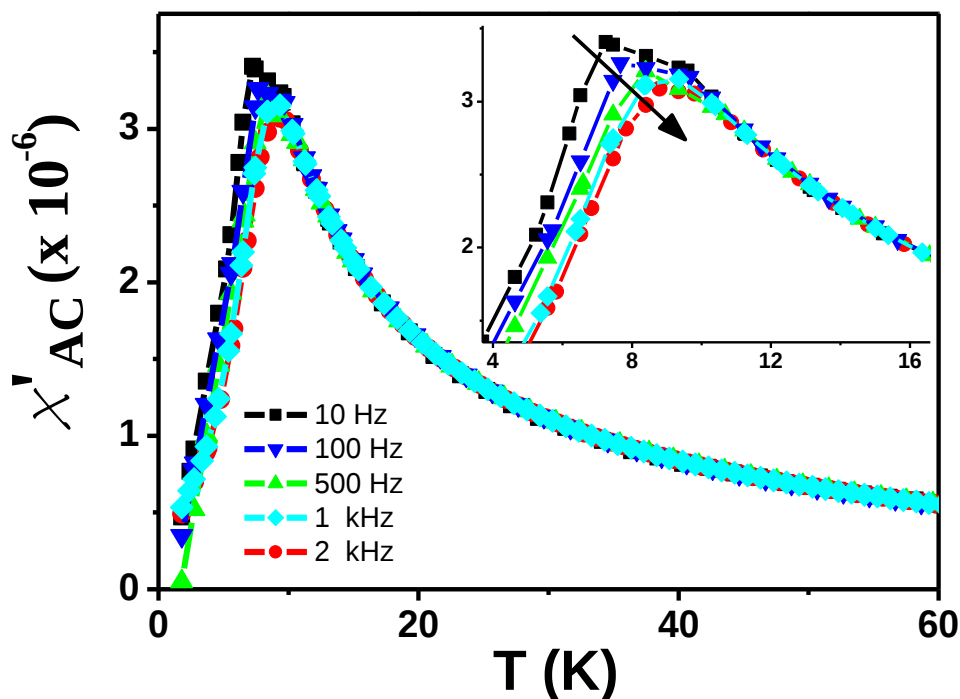


Figura 4.16 Componente real da susceptibilidade AC em função da temperatura em diferentes frequências para a amostra SHFe10 medida com campo de AC igual a 10 Oe.

A Figura 4.17 mostra o gráfico da frequência em função da T_B para a amostra SHFe10. Os valores das frequências e seus respectivos valores de T_B foram extraídos do gráfico da parte real da susceptibilidade. De forma semelhante às curvas ZFC, a dependência da parte real da susceptibilidade com a frequência de oscilação do campo é geralmente usada para investigar o tempo de relaxação magnético bem como o valor da barreira de energia de um material superparamagnético fundamentando-se na Lei de Arrhenius [106]. Assim tomando o logaritmo neperiano da frequência, $\ln(f)$, em função do inverso de T_B é permitido

determinar através de um ajuste linear o tempo de relaxação e o valor da barreira de energia cujos valores obtidos foram $\tau_0 = 2,32 \times 10^{-16}$ s e $(E_B/k_B) = 246$ K, respectivamente. Visto que a energia da barreira está relacionada com o tamanho das partículas e com a temperatura de bloqueio, o valor encontrado neste sistema esta de acordo com os valores encontrados em alguns trabalhos, de compostos similares, que apresentam comportamento semelhante ao que vêm sendo discutido aqui, ou seja, têm atribuindo o ordenamento ferromagnético nos SMD a partículas superparamagnéticas.

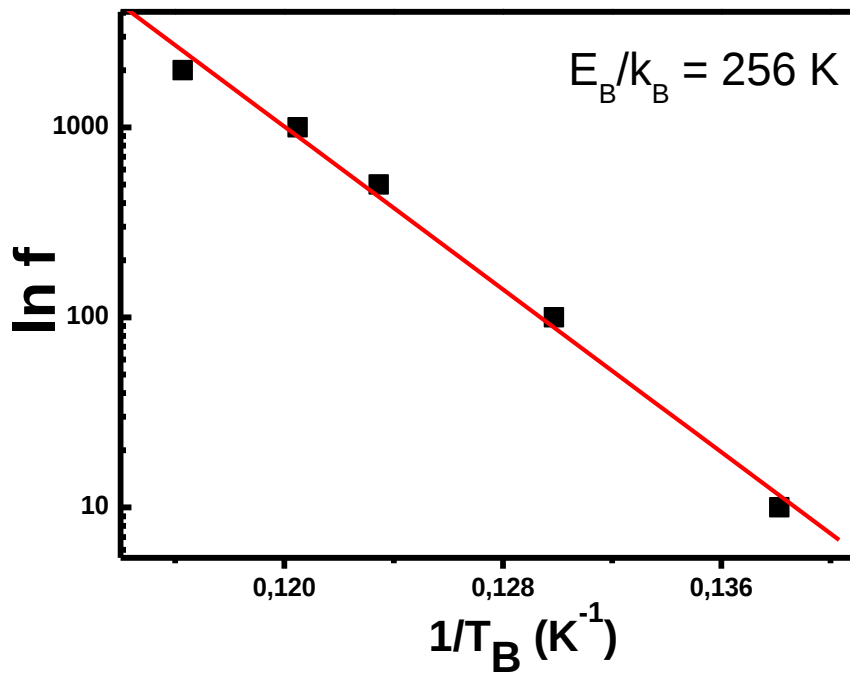


Figura 4.17 Gráfico do $\ln$ da frequência em função da T_B obedecendo a Lei de Arrhenius obtido do gráfico da susceptibilidade, $\chi'_{AC}(T)$, em função da temperatura para a amostra SHFe10.

Como sabemos o valor do tempo de relaxação típico das partículas superparamagnéticas não interagentes é da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} s. Porém como foi dito anteriormente, obtivemos um valor equivalente a 10^{-16} s, ou seja, um valor bem menor para o nosso sistema. Essa discrepância no valor do tempo de relaxação tem sido atribuída por Vázquez *et al*, em seu trabalho o qual aborda sistemas diluídos, às interações entre as partículas [110]. Porém não entraremos em detalhes, pois não é o foco desse trabalho. A análise com as medidas, $\chi'_{AC}(T)$, serviram para comprovar que na amostra SHFe10 apresenta pequenas partículas de uma fase secundária, responsável pelo ordenamento ferromagnético em baixa temperatura observado nas curvas de M vs H da Figura 4.13.

4.2.3 Decomposição Térmica

Com base nos resultados descritos anteriormente referente às amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ sintetizadas pelo método da co-precipitação e hidrotérmico que indicam a formação de nanopartículas superparamagnéticas devido a fases secundárias, tirando o material da classe dos SMD. Assim, nós propusemos produzir as amostras utilizando outro método de síntese, a decomposição térmica, visto que nesse método as nanopartículas crescem em constante agitação e com um bom controle de temperatura e dessa forma facilitando a diluição dos íons magnéticos na matriz do óxido de zinco.

Esse método de síntese baseia-se na decomposição térmica de organometálicos. Para a produção da nanopartículas de óxido de zinco dopado com Fe, seguimos o procedimento já descrito no capítulo 3, mas de forma objetiva partimos de quantidades estequiométricas do $(\text{Zn}(\text{acac})_2)$ e do $(\text{Fe}(\text{acac})_3)$ dissolvidos em difeniléter. Sendo que durante o aquecimento do sistema é adicionado o ácido oleico e oleilamina. Em 240°C a solução é mantida em constante agitação durante uma hora.

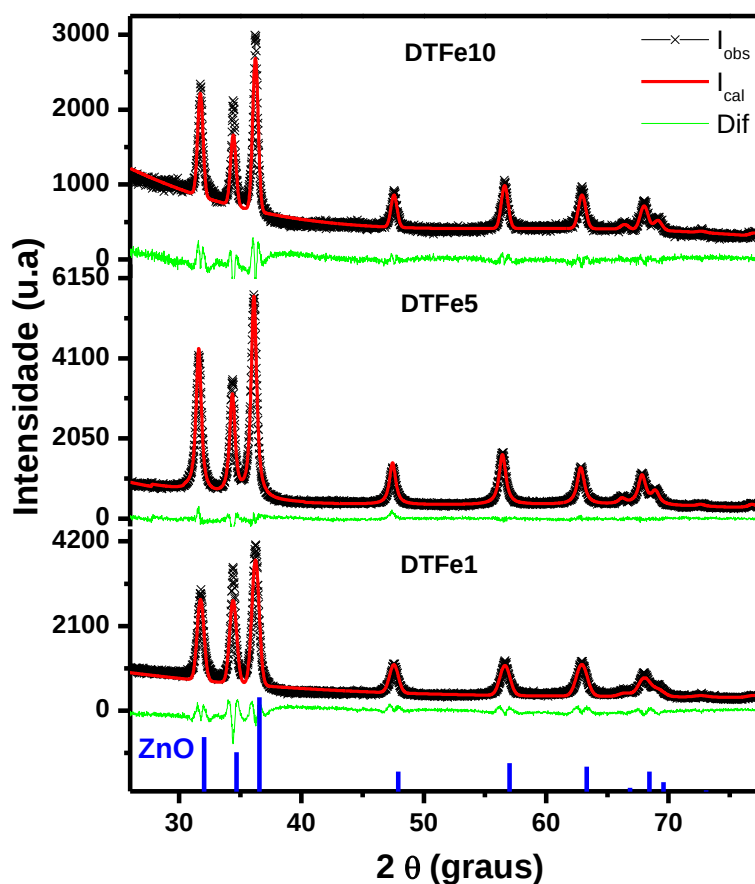


Figura 4.18 Padrões de DRX da série $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtida via decomposição térmica.

A Figura 4.18 mostra as medidas de DRX para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ sintetizadas pelo método da decomposição térmica com $x = 0,01$, $x = 0,05$ e $x = 0,1$ e renomeadas por DTFe1, DTFe5 e DTFe10, respectivamente. Verificamos que para todas as amostras houve a formação também da fase única equivalente a fase do ZnO. Do refinamento Rietveld foi possível extrair os parâmetros estruturais bem como a largura a meia altura para determinar o tamanho médio dos cristalitos. É evidente que a amostra DTFe1 apresentou um alargamento maior no pico de difração indicando um menor tamanho de cristalito, $t = 13$ nm, em relação as amostras DTFe5 e DTFe10 que apresentaram tamanho médio de 18 nm, como podemos verificar na Tabela 4.5. De forma análoga ao estudo realizado no ZnO puro também obtivemos nanopartículas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ com tamanhos reduzidos em relação as obtidas pelos métodos da CP e SH.

Tabela 4.5 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ via decomposição térmica.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
DTFe1	3,2472 (5)	5,2012 (9)	47,496 (1)	13 (2)
DTFe5	3,2540 (2)	5,1994 (4)	47,681 (6)	18 (1)
DTFe10	3.2480 (1)	5.1980 (2)	47,495 (1)	18 (1)

A Figura 4.19 mostra a curva da magnetização em função da temperatura com a aplicação de um campo magnético externo de 1000 Oe para a amostra do óxido de zinco dopada com 5% de Fe (DTFe5) sintetizada pelo método da decomposição térmica. A curva de $MvsT$ da amostra DTFe5 indica que nenhuma transição de fase magnética foi observada diferentemente das curvas de $MvsT$ referentes a série de amostra $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ obtidas via CP (ver Figura 4.10) e SH (ver Figura 4.14) as quais apresentaram um pico referente a uma transição de fase em baixa temperatura. Nesse caso, podemos dizer que a amostra DTFe5 apresenta um comportamento típico de um material paramagnético seguindo a lei de Curie-Weiss (representada pela Equação 2.16), evidenciado também através do comportamento linear resultante do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Para tanto, fazendo um ajuste utilizando Lei de Curie-Weiss podemos determinar a quantidade de íons paramagnéticos que são introduzidos na matriz semicondutora do ZnO. Isso é feito com o uso da constante de Curie (Equação 2.17) que é proporcional à quantidade de íons (N) e assim dividindo este resultado pelo número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) podemos determinar a

concentração de íons paramagnéticos por molécula (n) nas amostras dopadas. Além disso, sabemos que o Fe^{3+} é considerado um íon de spin puro ($S = 5/2$ e $L = 0$), com fator $g = 2$ e, portanto o quadrado do momento efetivo (μ^2) para estes em unidades do magnéton de Bohr vale 35.

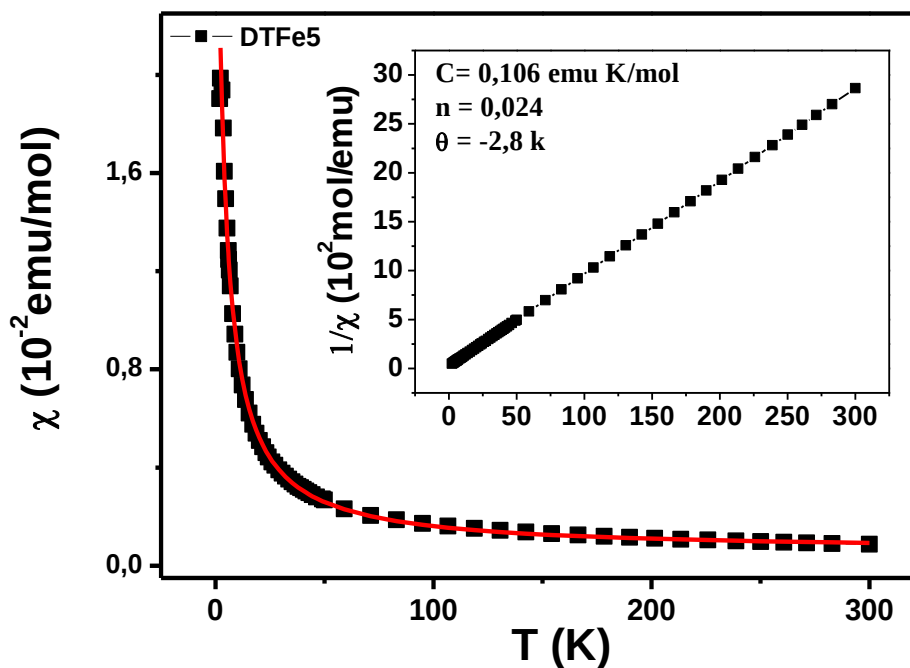


Figura 4.19 Medida de $M_{vs}T$ com campo aplicado de 1kOe para a amostra DTFE5 com destaque do inverso da susceptibilidade.

Visto o sucesso da diluição dos íons de Fe através da curva de susceptibilidade em função da temperatura, a amostra DTFE5 foi submetida a medidas de $M_{vs}H$ em temperatura ambiente, disposta na Figura 4.20, revelando um comportamento típico de um material ferromagnético, que pode ser atribuído a interação dos íons diluídos, ao contrário das amostras CPFe10 e SHFe10 que exibem um comportamento paramagnético em 300 K. Em detalhe a mesma figura traz uma medida de $M_{vs}H$ em 2 K também mostrando um comportamento ferromagnético. É importante destacar que em baixa temperatura a amostra não apresentou contribuição paramagnética referente a matriz semicondutora visto que o sinal ferromagnético é alto se comparados a sistemas similares. Já para a curva realizada em 300 K foi removida a contribuição paramagnética referente aos íons que já não interagem. Tal comportamento dá fortes indícios de que na síntese e decomposição térmica os íons de ferro difundem com mais facilidade na matriz do óxido de zinco atribuído ao fato desta apresentar um melhor controle de temperatura. Podemos relacionar o comportamento observado nas curvas de $M_{vs}H$ da Figura 4.20 com o valor do número de íons obtidos paramagnéticos

obtidos pelo ajuste de Curie-Weiss. O valor $n = 0,024$ (2,4%) obtido do ajuste cujo valor é menor que o valor nominal (0,05) indicando que o restante dos íons se encontram de forma ordenada na matriz semicondutora.

Interessante destacar que apesar do ZnO dopado com Fe ser muito estudado em particular não encontramos na literatura estudos desse material sintetizado pelo método da decomposição térmica. Nesse sistema seria de extrema importância a aplicação de uma técnica local como ressonância paramagnética eletrônica (RPE ou EPR) para confirmar e analisar com mais detalhes as propriedades observadas experimentalmente.

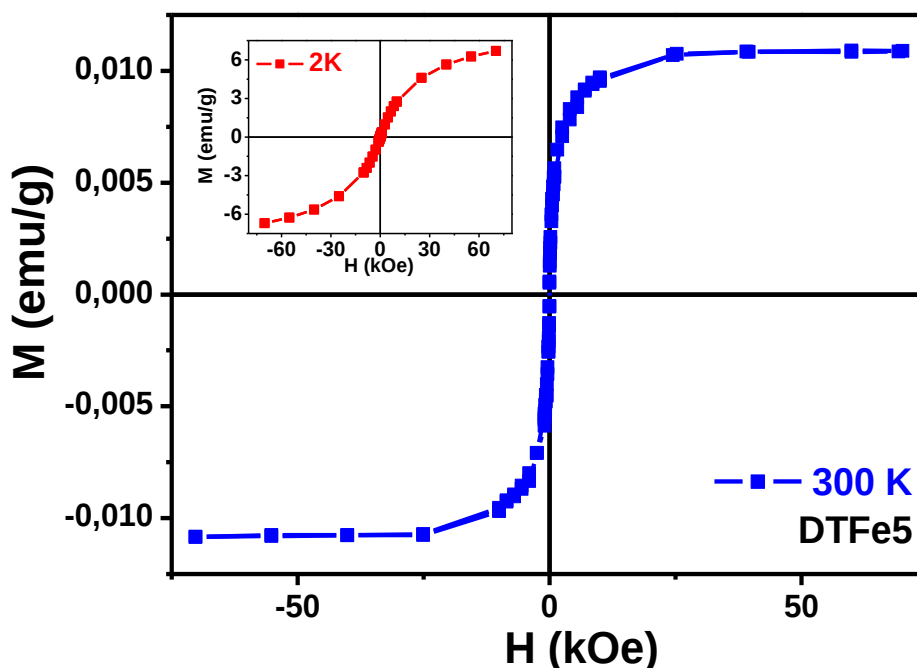


Figura 4.20 Curva de M vs H em 300 K para a amostra DTFe5.

4.3 Amostras de ZnO dopada com Mn

A seguir serão discutidos os resultados das amostras do óxido de zinco dopado com íons de Mn, $Zn_{1-x}Mn_xO$. Na primeira seção serão descritas a série de amostras sintetizada pelo método da co-precipitação caracterizada por DRX, espectros de UV-Vis e medidas de M vs T ajustadas pela Lei de Curie-Weiss para determinar a concentração de íons paramagnéticos. Na seção seguinte serão mostradas as séries de $Zn_{1-x}Mn_xO$ produzidas pela síntese hidrotérmica calcinadas em duas diferentes temperaturas 200°C e 300°C nas quais foi realizado um estudo principalmente do ponto de vista estrutural através das medidas DRX aliadas a MET e ao

gráfico de Williamson-Hall, já as análises magnéticas foram realizadas através das medidas de M vs T .

4.3.1 Co-precipitação

Com o objetivo de verificar a influência de diferentes dopantes na matriz do ZnO produzimos nessa seção uma nova série de amostras de ZnO dopadas utilizando outro metal de transição, o manganês. As concentrações do dopante bem como a temperatura de síntese foram mantidas em relação às amostras obtidas com Fe. A Figura 4.21 mostra as medidas de DRX para a série $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0,02, 0,05$ e $0,1$), obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3h nomeadas por CPMn2, CPMn5 e CPMn10, respectivamente. Podemos verificar através das medidas de DRX, que mesmo as amostras com mais alta concentração não apresentaram indícios de possíveis fases secundárias.

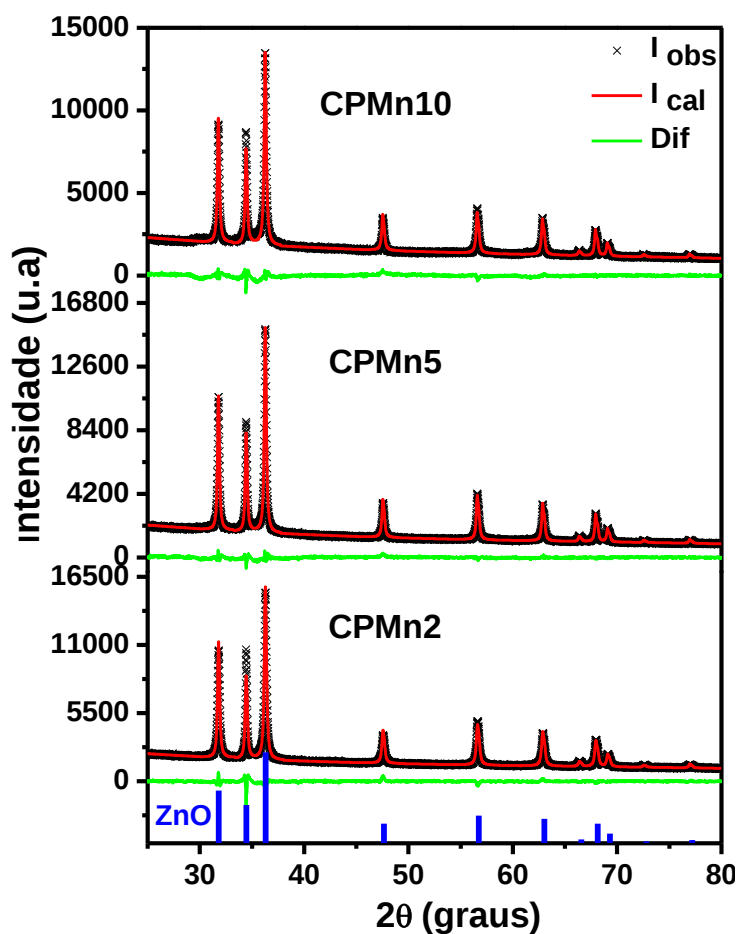


Figura 4.21 Padrões de DRX da série $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtida pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3h.

Nesse conjunto de amostras, foram feitas análises de suas propriedades semicondutoras através de medidas de absorção na região UV-Vis para determinação do *gap* óptico. A Figura 4.22 mostra os espectros de absorção para as amostras CPMn2, CPMn5, CPMn10 e também para a amostra de óxido de zinco pura (CP200). Como já foi mencionado anteriormente, determinamos o *gap* considerando o comprimento de onda no qual a absorbância obtém um valor máximo. Dessa forma, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos para as amostras CP200, CPMn2, CPMn5 e CPMn10 foram estimados em 379, 373, 373 e 372 nm que correspondem a valores de *gap* em 3,28, 3,33 eV, 3,33 eV e 3,34 eV respectivamente. Só conseguimos realmente verificar uma diferença no *gap* das amostras quando comparamos a amostra de óxido pura com a amostra dopada com mais alta concentração do dopante (CPMn10).

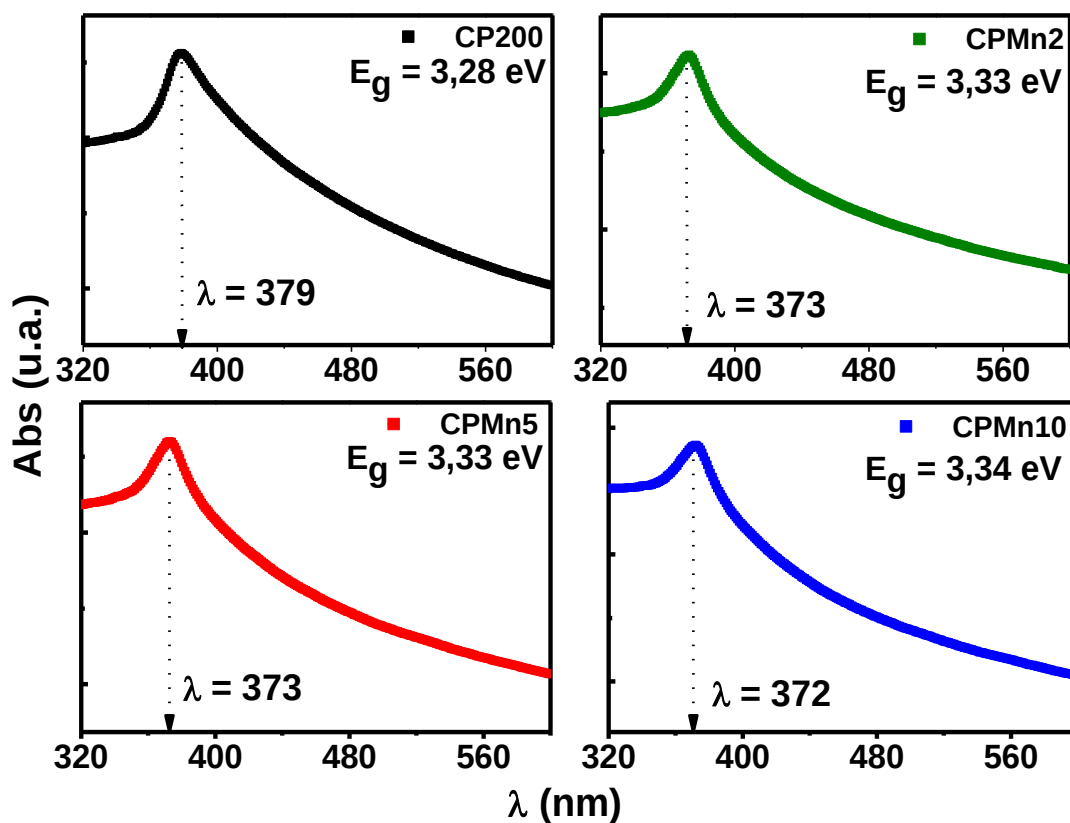


Figura 4.22 Espectros de absorção na região de UV-Vis para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ obtidas pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3h.

As amostras foram inicialmente caracterizadas através das medidas de susceptibilidade magnética DC em função da temperatura (ver Figura 4.23). Podemos observar que todas as amostras apresentam o mesmo comportamento paramagnético obedecendo a lei de Curie-Weiss e indicando que não há evidências de transição de fase. A princípio este comportamento paramagnético pode ser atribuído a incorporação diluída dos íons de Mn na matriz

semicondutora do ZnO sem a segregação de *clusters* magnéticos. É interessante destacar que o mesmo não foi observado para as amostras dopadas com Fe e sintetizadas pelos métodos da CP e SH que apresentaram uma transição de fase magnética evidente em suas curvas de M vs T .

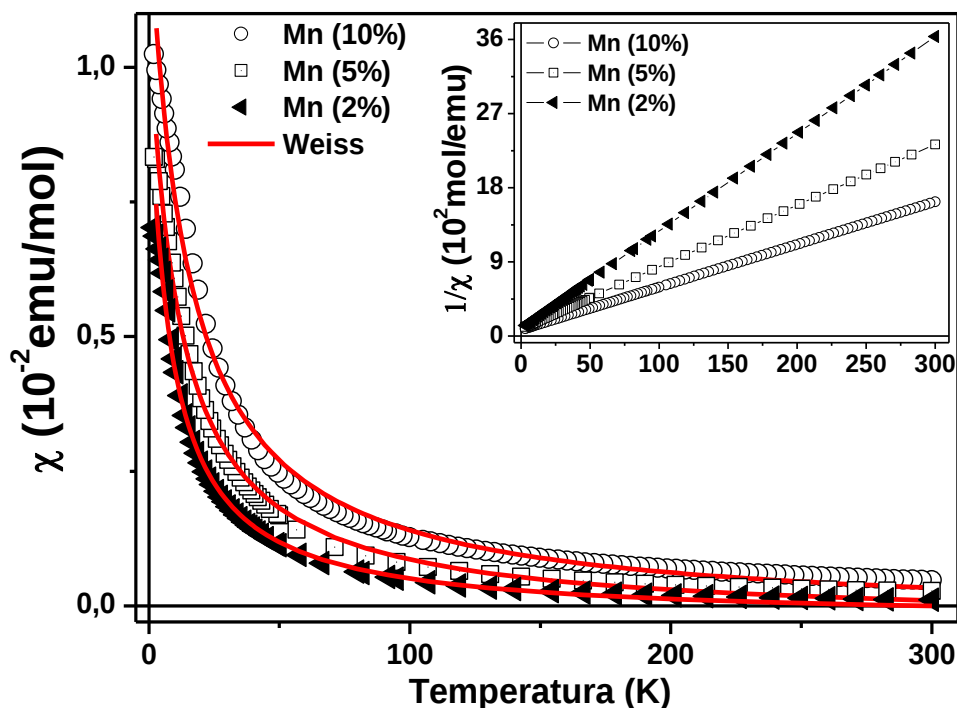


Figura 4.23 Susceptibilidade em função da temperatura para as amostras de ZnO dopadas com Mn com 2, 5 e 10% (CPMn2, CPMn5, CPMn10, respectivamente) obtidas pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C .

A Tabela 4.6 mostra os dados extraídos dos ajustes feito pela Lei de Curie-Weiss para as amostras CPMn2, CPMn5 e CPMn10 mostrando o valor da constante de Curie (C), teta de Curie (θ_C) e o numero de íons por molécula (n). Desses dados pode-se verificar um aumento na constante de Curie e um decréscimo no θ_C com o aumento da concentração do dopante. Observamos também um aumento na concentração de íons paramagnético como aumento da concentração de dopante, o que era esperado. Esses resultados também mostram que o valor experimental não coincide exatamente com valor nominal inseridos dentro da matriz do ZnO indicando que partes dos íons podem estar encontrados ordenados na matriz semicondutora (não observado nas medidas de magnetização) ou até mesmo terem sido eliminados no processo de produção das amostras. Para elucidar esta questão, seria interessante complementar esses resultados utilizando técnicas de estrutura local, como por exemplo, EPR para confirmar a quantidade de íons paramagnéticos presente na amostra. Essas medidas servirão como perspectivas futuras.

Tabela 4.6 Valores extraídos do ajuste com a Lei de Curie–Weiss para o sistema de amostras de ZnO dopadas com Mn em 2, 5 e 10% (CPMn2, CPMn5, CPMn10, respectivamente) obtidas pelo método da co-precipitação tratadas termicamente em 200°C por 3hrs.

Amostra	C (emu K/mol)	θ (K)	n (%)
CPMn2	0,085	-8,23	1,9
CPMn5	0,132	-11,76	3,0
CPMn10	0,1929	-14,60	4,4

Apesar das curvas da Figura 4.23 não mostrar nenhuma transição de fase magnética obtivemos através do inverso da susceptibilidade e de do ajuste de Curie-Weiss valores negativos de θ_C . Esses valores negativos sugerem, portanto que as interações dominantes spin-spin são antiferromagnéticas. Isso nos remete ao modelo dos pólarons magnéticos discutidos anteriormente no capítulo 2. Como sabemos o tipo de interação ferro ou antiferromagnética depende da distância entre os íons interagentes. Os resultados indicam que o aumento da concentração do Mn reduz a distância entre os íons de Mn aumentando a interação antiferromagnética de acordo a teoria da interação de supertroca.

A Figura 4.24 mostra uma curva de M vs H em temperatura ambiente para a amostras de óxido zinco dopada com mais alta concentração de Mn (CPMn10). Verificamos que a magnetização da amostra apresenta um comportamento linear com o campo, característico de um material paramagnético. O resultado mostrou a necessidade de mais medidas em outras diferentes temperaturas para fazer um estudo mais detalhado sobre o comportamento observado nessa amostra. Porém acreditamos que o comportamento paramagnético possa estar relacionado ao valor $\theta = -14,60$ cujo valor negativo obtido para a amostra CPMn10, possa estar relacionado a predominância de interações antiferromagnéticas na amostra.

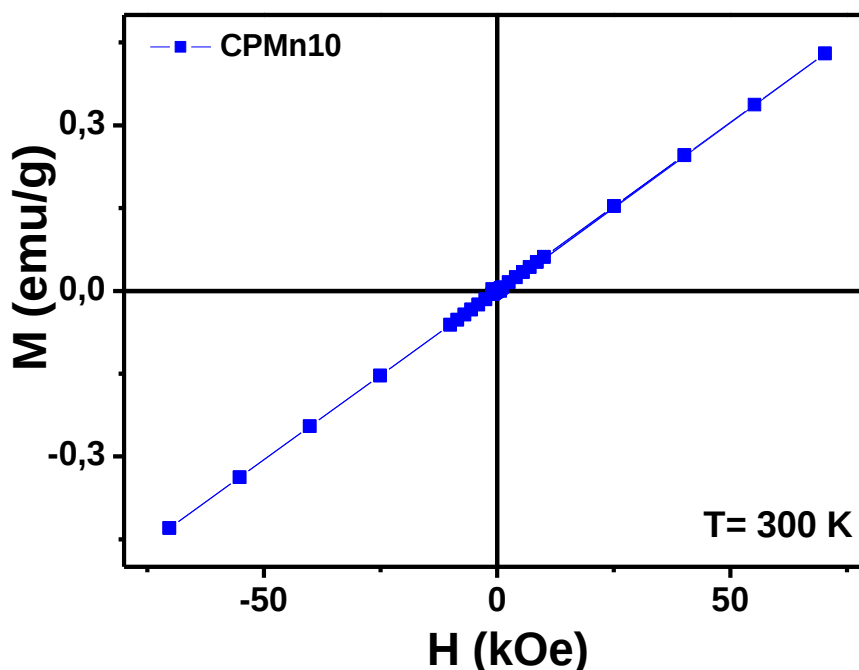


Figura 4.24 Curva de MvsH em 300 K para a amostra CPMn10.

4.3.2 Síntese Hidrotérmica

De forma análoga às amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ sintetizadas anteriormente pelo método da co-precipitação, essa mesma série de amostras foi preparada utilizando o método de síntese hidrotérmica com o objetivo de fazer um estudo comparativo entre os métodos de síntese. A Figura 4.25 da esquerda mostra o padrão de DRX para as amostras dopadas SHMn2, SHMn5 e SHMn10 tratadas termicamente em 200°C. Como podemos verificar nos padrões de difração das amostras houve a formação de uma fase secundária identificada por ZnMn_2O_4 e representada pelo símbolo asterisco (*) somente para a amostra de mais alta concentração, SHMn10. Assim como foi visto em [111] a fase ZnMn_2O_4 é formada pela mistura de dois óxidos de metais de transição, Mn_3O_4 e ZnO . Ao invés da difusão do Mn na matriz do ZnO , acredita-se que a formação dessa deve-se a segregação dos íons de Zn na matriz de Mn_3O_4 formando a fase indesejada. Vale destacar ainda que na mesma série de amostras obtidas pelo método da co-precipitação não observou-se a formação desta fase secundária por DRX. Isso leva-nos a acreditar que pressão existente nesta síntese hidrotérmica em particular, não foi suficiente para favorecer a difusão do Mn na matriz do ZnO .

Almejando obter um composto com fase única, produzimos a mesma série de amostra fazendo um tratamento térmico em maior temperatura, 300°C. A Figura 4.25 da direita ilustra

os padrões de DRX, juntamente com o refinamento, para estas amostras. Verificamos que a temperatura de síntese não influenciou no processo para obtenção do material com uma única fase, pois já para a amostra dopada com 5% de Mn apresentou a fase de ZnMn_2O_4 , apesar da literatura citar esses sistemas são produzidos com sucesso pelo método de síntese hidrotérmico[112].

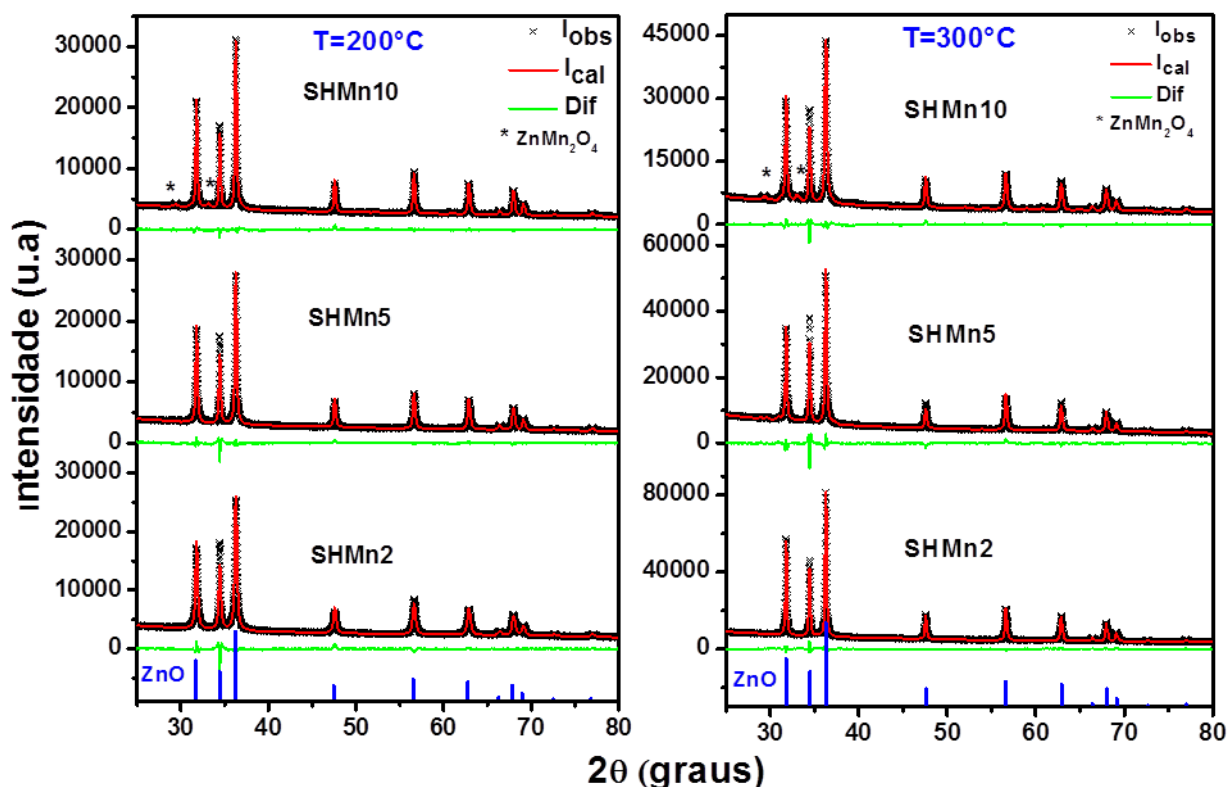


Figura 4.25 Padrões de DRX das séries $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ obtida pelo método hidrotérmico tratadas em 200°C (esquerda) e 300°C (direita) durante 3 horas.

Com o refinamento Rietveld aplicado nas medidas de DRX, além de obter os parâmetros estruturais, foi possível quantificar a fase do composto ZnMn_2O_4 existente nas amostras. Como foi visto anteriormente as amostras SHMn2 e SHMn5 não apresentaram a fase secundária quando tratada em 200°C. Porém para as amostras SHMn10 calcinadas em 200 e 300°C verificamos a formação da fase ZnMn_2O_4 correspondendo a 10% e 13% em massa, respectivamente. Para a amostra SHMn5 tratada em 300°C verificamos a presença em 6% da fase de ZnMn_2O_4 . De fato, isto indica que a temperatura de síntese está relacionada com um aumento da fase secundária. A Tabela 4.7 mostra detalhadamente os parâmetros de rede, volume da célula unitária e o tamanho do cristalito para as amostras que apresentaram fase única referente à fase do ZnO com estrutura wurtzita porém esses valores não foram

apresentados para a amostra com fase espúria visto que teríamos de descrever os parâmetros das duas fases e isso não é de fato nosso interesse.

Tabela 4.7 Dados estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ calcinadas em 200°C e 300°C 3h obtidas pela síntese hidrotérmica.

200°C - 200°C ou 300°C, dependendo da síntese realizada.						
Amostra	Parâmetros de rede		Volume (Å³)	Tamanho (nm)	Quantificação das fases	
	(Å)					
	a = b	c				
200°C					ZnO	ZnMn ₂ O ₄
SHMn2	3.2494 (1)	3.2494 (1)	47.613(3)	32 (3)	100%	-
SHMn5	3.2498(1)	3.2498(1)	47.626(2)	40 (3)	100%	-
SHMn10	-	-	-	40 (3)	90%	10%
300°C						
SHMn2	3.2489(1)	5.2054(1)	47.585(1)	57 (3)	100%	-
SHMn5	-	-	-	50 (2)	94%	6%
SHMn10	-	-	-	40 (2)	87%	13%

A Figura 4.26 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ calcinadas em 300°C e obtidas pela síntese hidrotérmica. Estas imagens foram realizadas com a intenção de observar possíveis mudanças na morfologia e no tamanho das nanopartículas com a inserção do Mn. Foi visto na parte inicial, que a amostra SH300 (ver Figura 4.3) apresenta nanopartículas tendendo a morfologia facetada. Esse mesmo comportamento pode ser observado para as amostras dopadas com Mn tratadas a essa mesma temperatura e o mesmo método de síntese para as concentrações de 2 e 10%. Porém, observamos que a amostra com 5% de dopante possuem tamanhos grandes em forma de bastões. Assim não observamos uma dependência coerente da morfologia com a introdução do dopante. Além da morfologia podemos observar que as amostras não apresentam partículas com tamanhos homogêneos. Isso é bem evidente na amostra dopada com 5% de Mn que além de apresentar grandes bastões, apresenta também partículas esféricas com tamanhos menores.

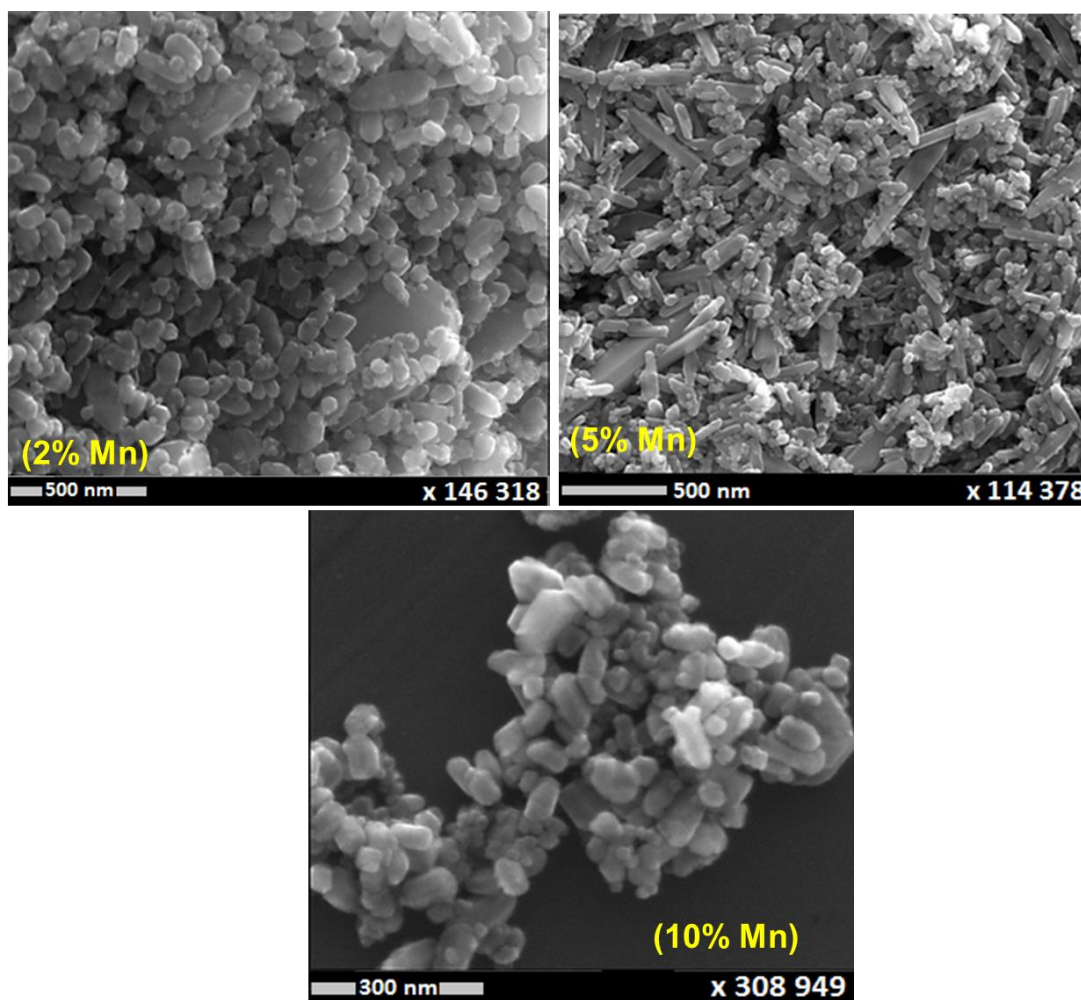


Figura 4.26 Imagens de MEV das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ obtidas pela SH e tratadas termicamente em 300°C por 3h.

Através das medidas de microscopia eletrônica de transmissão foi possível fazer um análise mais detalhada na amostra SHMn5 calcinada em 300°C . Observamos claramente que a amostra sintetizada cresce em forma de um bastão com largura média em torno de 40-50 nm, cujo valor está em acordo com o cálculo obtido através da técnica de DRX. Porém em desacordo com o tamanho em outras direções cristalográfica do bastão. Aplicando a transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier transform* - FFT) na imagem de MET de alta resolução (imagem em destaque parte inferior a direita da Figura 4.27) obtemos um espectro de frequência no espaço recíproco com pontos distribuídos simetricamente ao redor da origem (situado na parte superior da direita da Figura 4.27). Cada par de pontos no espaço recíproco equivale a um conjunto de planos da rede real com mesmo espaçamento interplanar [113] Dessa forma conseguimos determinar, utilizando o programa *Micrograph*, as distâncias interplanares referentes a cada par de pontos obtidos no espectro de frequência da nossa amostra cujos valores caracterizam a família de planos da fase cristalina presente na mesma.

Primeiro verificamos que um par de pontos equivale a planos com distâncias de 2,60 Å cujo valor corresponde a família de planos {002} pertencentes a fase do ZnO com estrutura wurtzita. Para outro par de pontos obtivemos uma distância interplanar igual a 4,86 Å, cujo valor não corresponde a nenhuma distância interplanar da fase cristalina do ZnO. Tendo em vista que na amostra SHMn5, além da fase majoritária também foi possível detectar por DRX a presença de uma fase secundária com estrutura espinel, ZnMn_2O_4 . Sabemos que esta fase apresenta plano com distância interplanar de 4,86 Å correspondendo ao plano (101) identificado pelas imagens de MET. Assim concluímos que fazendo uma análise detalhada nas medidas de MET podemos sugerir se existe ou não a formação de possíveis fases secundárias em uma amostra, uma vez que as imagens de MET corrobora coma a técnica de DRX.

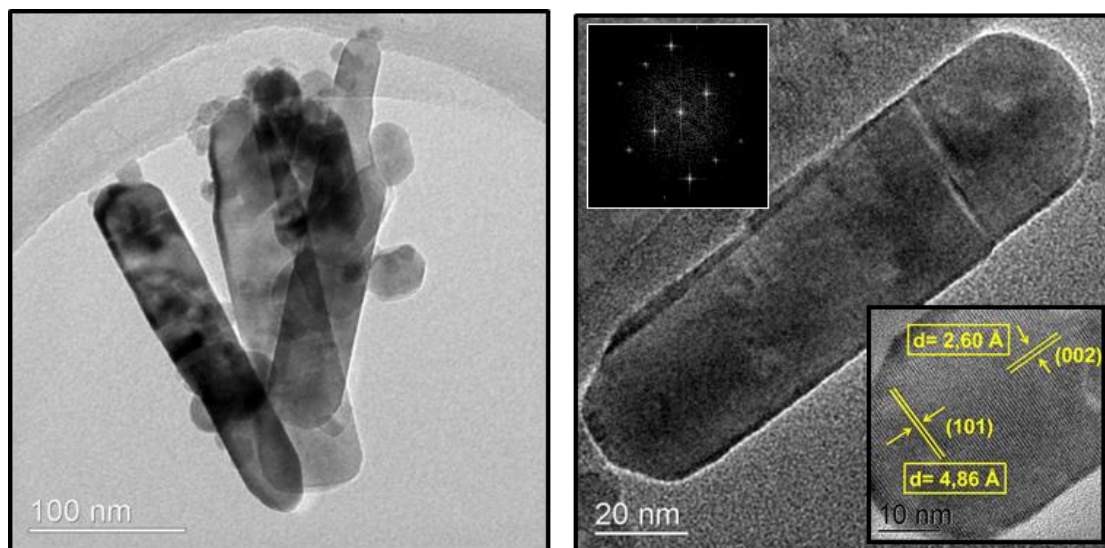


Figura 4.27 Imagens de MET da amostra SHMn5 calcinada em 300°C.

Aproveitando as imagens de MET da Figura 4.27 para fazer um estudo estrutural mais detalhado baseado na determinação da microdeformação, visto que a amostra SHMn5 apresenta um tamanho anisotrópico. A Figura 4.28 mostra o gráfico de Williamson-Hall construído através dos resultados obtidos do refinamento Rietveld para tal amostra. Como podemos verificar o gráfico não apresentou um comportamento linear observado anteriormente para a amostra DTZnO (ver Figura 4.5b). O gráfico nos remete a dois comportamentos lineares, um com inclinação positiva e outro com inclinação negativa indicando que a partícula apresenta regiões nas quais ocorreram uma contração e regiões referentes à expansão na rede cristalina, respectivamente. Esse comportamento é atribuído

principalmente ao possível fato dos nanocristais não apresentarem morfologia esférica. Neste caso, a microdeformação é dita anisotrópica e a partir desse estudo que é possível determinar com a forma de nanocristais [48]. Destacamos na figura somente duas famílias de planos cristalográficos: a famílias **(00l)** representadas pelos planos (002) e (004) bem como a família **(0k0)** representada pelos planos (010) e (020). Também verificamos uma diferença no coeficiente angular referente a cada família, ou seja, a interceptção da reta no eixo y é maior para a família (00l) do que para a família (0k0), indicando dessa forma que a partícula apresenta tamanhos diferentes a depender da direção dos planos cristalinos. Concluimos dessa análise que as partículas não são esféricas e isso pode ser reforçado na Figura 4.27 onde confirmamos as partículas são mais alongadas na direção (002) tendendo a um formato de bastões. A leve inclinação na reta indica a presença de microdeformação sutil na rede cristalina das partículas.

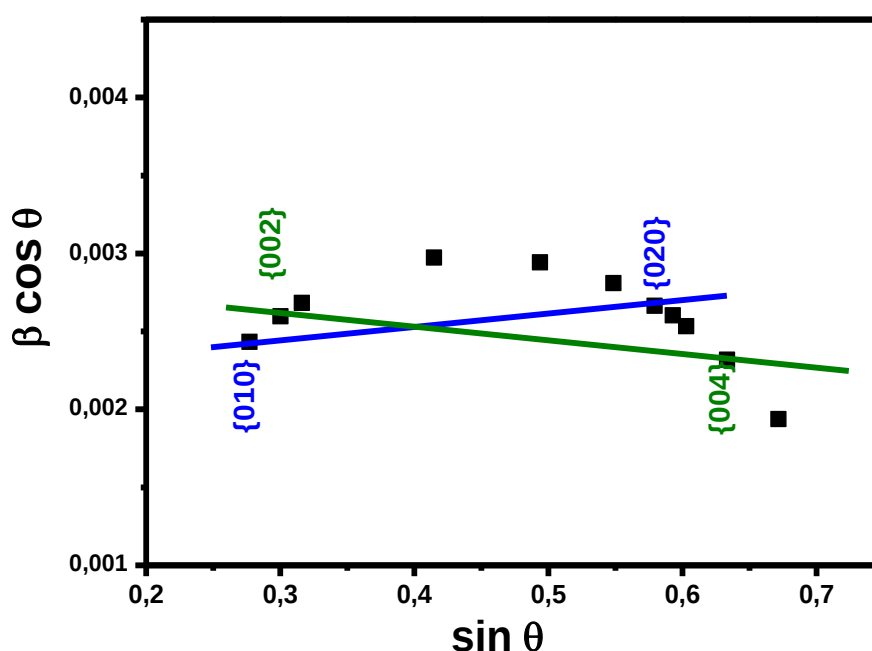


Figura 4.28 Gráfico de Williamson-Hall da amostra SHMn5 calcinada em 300°C, revelando o crescimento anisotrópico.

Do ponto de vista magnético foram realizadas medidas magnéticas somente para a amostra de mais alta concentração de dopante. A Figura 4.29 mostra as medidas de M_{vsH} em 300 K somente para a amostra SHMn10 tratadas termicamente em 300°C da qual observamos que a magnetização da amostra apresenta um comportamento linear com o campo aplicado caracterizando um comportamento paramagnético dos íons nesta temperatura. De acordo com as análises anteriores das quais verificamos a formação da fase $ZnMn_2O_4$ podemos sugerir

que esta fase apresenta uma T_N abaixo da temperatura ambiente. De fato foi observado no trabalho de Menaka *et al* que a fase antiferromagnética $ZnMn_2O_4$ apresenta uma transição de fase em 150 K e dessa forma podemos basear nosso resultado nesse trabalho visto que nenhuma medida de M vs T foi realizada para verificar a transição de fase para a amostra em questão [114].

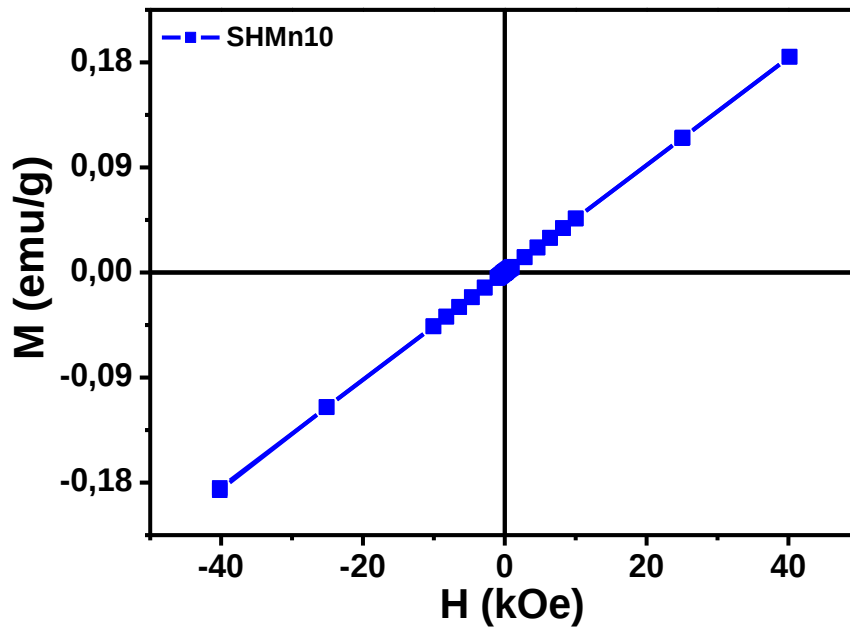


Figura 4.29 Medidas de M vs H em 300 K referente a amostra SHMn10 calcinada em 300°C.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho sintetizamos com sucesso nanopartículas de ZnO puras e dopadas com os metais Fe e Mn por três diferentes métodos de síntese, co-precipitação, hidrotérmico e decomposição térmica. Resultados de DRX mostram que todos os sistemas propostos apresentaram fase única, com estrutura isomorfa ao ZnO pertencente ao grupo espacial *P63mc*, com exceção apenas das amostras dopadas com Mn calcinadas em 200°C e 300°C quando sintetizadas pelo método hidrotérmico as quais apresentaram pequenas quantidades da fase ZnMn_2O_4 quantificadas pelo refinamento Rietveld.

Através dos resultados de DRX com o auxílio da equação de Scherrer verificamos que não houve influência no tamanho das nanopartículas obtidas pelo método de co-precipitação e pela síntese hidrotérmica cujos valores obtidos foram da ordem de 29-40 nm e 31-44 nm, respectivamente. Porém conseguimos obter nanopartículas com tamanho mais reduzido utilizando o método da decomposição térmica cujo valor foi estimado em 18 nm e cujas partículas apresentaram formato facetado.

Do ponto de vista morfológico das nanopartículas, verificamos uma dependência da forma com o aumento da temperatura nas amostras obtidas pela síntese hidrotérmica. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as nanopartículas mudavam de bastões para morfologia facetada com o aumento da temperatura de síntese.

Com o auxílio das imagens de MET juntamente com os dados das análises do gráfico de Williamson-Hall (WH) foi possível fazer um estudo detalhado do tamanho das partículas. Nós temos observado através dos resultados de WH um comportamento linear com pequena inclinação para a amostra DTZnO sendo que esta amostra é composta por partículas com morfologia esférica. Porém para a amostra SHMn5 obtivemos como resultado uma curva não linear indicando que a amostra apresenta uma microdeformação e um tamanho anisotrópico cujas análises estão de acordo com o observado nas imagem de MET.

A partir das medidas espectroscópicas de absorção na região UV-Vis foi possível estimar a energia de *gap* tanto das amostras puras como para as dopadas utilizando a equação de quantização de energia ($E=h\nu$). Temos verificado um leve aumento no *gap* das amostras com o aumento da concentração do dopante. Porém verificamos que todas as amostras mantiveram suas propriedades semicondutoras independente do método de síntese.

Resultados de magnetização em função da temperatura indicaram para os sistemas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ sintetizados tanto pelo método da co-precipitação quanto pelo hidrotérmico que as amostras apresentam um máximo em baixa temperatura (~ 10 K) sugerindo a um comportamento de partículas magnéticas no estado bloqueadas, apesar de não terem sido detectada por DRX. Em particular, a amostra SHFe10 comprovamos através de medidas ZFC-FC em diferentes campos e χ'_{AC} coletadas em diferentes frequências sugerem que essas partículas apresentam um comportamento superparamagnético em mais alta temperatura. Porém para o mesmo sistema de amostras de ZnO dopadas com Fe, obtidas pela método decomposição térmica verificamos um comportamento típico de um material paramagnético. Através de um ajuste com a Lei de Curie-Weiss foi possível determinar o número de íons por molécula cujo valor obtido, $n = 0.024$, é menor que o valor nominal. Resultados de magnetização em função do campo mostra que apenas a amostra DTFe5 apresentou um comportamento ferromagnético em temperatura ambiente sugerindo a esta amostra como material potencial aos SMD.

Através das curvas $MvsT$ foi possível observar também que as amostras de óxido de zinco dopado com Mn obtidas pelo método da co-precipitação não apresentaram fase magnética extra, e todas as amostras obedeceram a Lei de Curie-Weiss. A partir desta foi possível obter os números de íons paramagnéticos para as amostras, CPMn2, CPMn5, CPMn10 cujos valores obtidos variaram de 1,9 a 4,4. A medida que aumenta a concentração do dopante verificamos uma aumento na constante de Curie e consequentemente um maior valor de n .

Em resumo verificamos que o método de síntese influencia de forma direta nas propriedades estruturais (morfologia bem como o tamanho das partículas) e magnéticas das amostras. Porém não interfere em suas propriedades semicondutoras.

Além dos resultados apresentados neste trabalho pretendemos realizar medidas do tipo $MvsH$ e $MvsT$ bem como medidas de MET (HRTEM) e MEV em todas as amostras. Pretendemos também estudar com mais detalhe do ponto de vista magnético novos sistemas de amostras, envolvendo novos dopantes, sintetizadas pelo método da decomposição térmica. Acreditamos (ou sugerimos) que seria de grande importância a aplicação de uma técnica local como, por exemplo, EPR para comprovar a presença de ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente além destas medidas em mais alta temperatura, para determinação de temperatura de Curie.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OHNO, H. et al. Spin-dependent tunneling and properties of ferromagnetic (Ga,Mn)As (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 8, doi:10.1063/1.370343, 1999.
- [2] COEY, J. M. D. Dilute magnetic oxides. *Solid State e Materials Science*, v. 10, n. 2006, p. 83–92, doi:10.1016/j.cossms.2006.12.002, 2006.
- [3] LI, Q. et al. Coexistence of superparamagnetism and ferromagnetism in Co-doped ZnO nanocrystalline films. *Scripta Materialia*, v. 69, n. 9, p. 694–697, doi:10.1016/j.scriptamat.2013.08.007, 2013.
- [4] SINGHAL, R. K. et al. Study of Ferromagnetism in Mn Doped ZnO Dilute Semiconductor System. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 153, doi:10.1088/1742-6596/153/1/012065, 2009.
- [5] OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v. 281, n. 1998, p. 951–955, doi:10.1126/science.281.5379.951, 2010.
- [6] FERT, A. The present and the future of spintronics. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 1, p. 2–5, doi:10.1016/j.tsf.2008.08.172, 2008.
- [7] HALL, K. C. et al. Nonmagnetic semiconductor spin transistor. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 14, p. 2937–2939, doi:10.1063/1.1609656, 2003.
- [8] IWAMOTO, W. A. *Estudos das propriedades magnéticas dos filmes finos de GaAs dopado com Mn e Zn_{1-x}CoxO*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin - [S.l.]. 2007.
- [9] QUESADA, A. et al. Semicondutores magnéticos diluídos: Materiales para la espintrónica. *Revista Espanhola de Física*, v. 21, p. 37–41, 2007.
- [10] Disponível em: <<http://www.iht.uni-stuttgart.de/forschung/spinplasm.php>>. Acesso em 02 dez 2014>.
- [11] PEARTON, S. J. et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science and Technology*, v. 19, p. R59–R74, doi:10.1088/0268-1242/19/10/R01, 2004.
- [12] DIETL, T. et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, v. 287, 2000.
- [13] CUNHA, T. R. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Mn-Doped and SnO₂ Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 26, n. 6, p. 2299–2302, doi:10.1007/s10948-012-1479-3, 2013.
- [14] SELLERS, M. C. K. e SEEBAUER, E. G. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped TiO₂ nanopillar matrices. *Materials Letters*, v. 114, p. 44–47, doi:10.1016/j.matlet.2013.09.097, 2014.

- [15] COSTA, I. M. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. *Scientia Plena*, v. 8, p. 1–5, 2012.
- [16] ALMEIDA, J. M. A. et al. A simple method to obtain Fe-doped CeO_2 nanocrystals at room temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 327, p. 185–188, doi:10.1016/j.jmmm.2012.09.007, 2013.
- [17] CHAKRABORTI, D. *Novel Diluted Magnetic Semiconductor Materials based on Zinc Oxide*. North Carolina State University - [S.l.]. 2007.
- [18] ASHRAFI, a. B. M. A. et al. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on $\text{GaAs}(001)$ substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters*, v. 76, n. 5, p. 550–552, doi:10.1063/1.125851, 2000.
- [19] COLEMAN, V. A. e JAGADISH, C. Basic Properties and Applications of ZnO . *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 1–20.
- [20] KUMAR, M. e SAHU, S. S. *Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Oxidization of Zinc*. National Institute of Technology Rourkela - [S.l.]. 2010.
- [21] WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 25, p. R829–R858, doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01, 2004.
- [22] RAULA, M. et al. Ascorbate-Assisted Growth of Hierarchical ZnO Nanostructures : Sphere , Spindle , and Flower and Their Catalytic Properties. *Langmuir Article*, v. 26, n. 11, p. 8769–8782, doi:10.1021/la904507q, 2010.
- [23] CHEE, C. Y. et al. Optical and structural characterization of solution processed zinc oxide nanorods via hydrothermal method. *Ceramics International*, v. 40, n. 7, p. 9997–10004, doi:10.1016/j.ceramint.2014.02.098, 2014.
- [24] MOULAHI, a. e SEDIRI, F. ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties. *Ceramics International*, v. 40, n. 1, p. 943–950, doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.090, 2014.
- [25] MOULAHI, A. e SEDIRI, F. Pencil-like zinc oxide micro/nano-scale structures: Hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 10, p. 3723–3728, doi:10.1016/j.materresbull.2013.05.116, 2013.
- [26] SAAEDI, A. et al. Optical properties of group-I-doped ZnO nanowires. *Ceramics International*, v. 40, p. 4327–4332, 2014.
- [27] ZHANG, Y. et al. Synthesis of ZnO nanospheres with uniform nanopores by a hydrothermal process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 72, n. 12, p. 1548–1553, doi:10.1016/j.jpcs.2011.09.016, 2011.
- [28] İPEKSAÇ, T.; KAYA, F. e KAYA, C. Hydrothermal synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanotubes and its electrophoretic deposition on nickel filter. *Materials Letters*, v. 100, p. 11–14, doi:10.1016/j.matlet.2013.02.099, 2013.

- [29] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, v. A32, p. 751, 1976.
- [30] KISI, E. H. e ELCOMBE, M. M. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica*, v. 45, n. 12, p. 1867–1870, doi:10.1107/S0108270189004269, 1989.
- [31] CALLISTER, W. D. e RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering An Introduction*. eighth ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [32] BATES, C. H.; WHITE, W. B. e ROY, R. No Title. *Science*, v. 137, p. 993, 1962.
- [33] SATO, K. e KATAYAMA-YOSHIDA, H. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 39, p. L555–L558, 2000.
- [34] LAWES, G. et al. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO. *Physical Review B*, v. 71, p. 1–5, doi:10.1103/PhysRevB.71.045201, 2005.
- [35] KOLESNIK, S. e DABROWSKI, B. Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 9, p. 5379–5381, doi:10.1063/1.1755428, 2004.
- [36] RAMACHANDRAN, S.; NARAYAN, J. e PRATER, J. T. Effect of oxygen annealing on Mn doped ZnO diluted magnetic. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 9–11, doi:10.1063/1.2213930, 2006.
- [37] KARMAKAR, D. et al. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory. *Physical Review B*, v. 75, n. 14, doi:10.1103/PhysRevB.75.144404, 2007.
- [38] FUKUMURA, T. et al. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 21, p. 3366–3368, doi:10.1063/1.125353, 1999.
- [39] WANG, X. L. et al. Effect of the magnetic order on the room-temperature band-gap of Mn-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, v. 102, doi:10.1063/1.4795797, 2013.
- [40] BANERJEE, S. et al. Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 18, doi:10.1063/1.2804081, 2007.
- [41] OPEL, M. et al. Nanosized superparamagnetic precipitates in cobalt-doped ZnO. *The European Physical Journal B*, v. 63, p. 437–444, doi:10.1140/epjb/e2008-00252-4, 2008.
- [42] WAKANO, T. et al. Magnetic and magneto-transport properties of ZnO : Ni filmes. *Physica E*, v. 10, p. 260–264, 2001.
- [43] MARTÍNEZ, B. et al. Structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, p. 1–8, doi:10.1103/PhysRevB.72.165202, 2005.
- [44] LONGEN, F. R. *Semicondutores Magnéticos Diluídos do tipo (Zn, Co, Fe)O Sintetizados por Liofilização*. Universidade Estadual de Maringá - [S.l.]. 2010.

- [45] NORTON, D. P. et al. Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 26, p. 5488–5490, doi:10.1063/1.1637719, 2003.
- [46] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. second ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [47] PECHARSKY, V. K. e ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Power Diffraction and Structural Characterization of Materials*. second ed. [S.l.]: Springer, 2009.
- [48] GUINEBRETIERE, R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. first ed. [S.l.]: ISTE Ltd., 2007.
- [49] WILL, G. *The Rietveld Method and the Two Stage Method*. [S.l.]: Springer, 2006.
- [50] YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. [S.l.]: Oxford University Press, 1993.
- [51] WILES, D. B. e YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Journal of Applied Crystallography*, v. 14, p. 149–151, 1981.
- [52] Portal da pesquisa. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 23 jan. 2015.
- [53] CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J. H. e BHUVANESH, N. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. first ed. [S.l.]: Wiley, 2008.
- [54] LANGFORD, J. I. e WILSON, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.*, v. 11, p. 102–113, 1978.
- [55] BURTON, A. W. et al. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 75–90, doi:10.1016/j.micromeso.2008.06.010, 2009.
- [56] WILLIAMSON, G. K. e HALL, W. H. X-ray Line Broadening From Filled Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 22-31, 1953.
- [57] GONÇALVES, N. S. et al. Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*, v. 72, p. 36–38, doi:10.1016/j.matlet.2011.12.046, 2012.
- [58] KLUG, H. P. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. second ed. [S.l.: s.n.], 1902.
- [59] STOKES, A. R. A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs. v. 382-391, 1948.
- [60] ERGUN, S. Direct method for unfolding convolution products – its application to X-ray scattering intensities. *Journal of Applied Crystallography*, v. 1, n. 19, p. 19–23, doi:10.1107/S0021889868004942, 1968.

- [61] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- [62] KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. oitava ed. [S.l.]: LTC, 2006.
- [63] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- [64] OLIVEIRA, I. S. e JESUS, V. L. B. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Livraria da Física, 2011.
- [65] CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. first ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [66] BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. first ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2001.
- [67] BUSCHOW, K. H. J. e BOER, F. R. De. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [68] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. [S.l.]: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [69] JESUS, C. B. R. De. *Efeito da Desordem Catiônica nas Propriedades Magnéticas da Ferrita de Zinco*. Universidade Federal de Sergipe - [S.l.]. 2012.
- [70] CHOUDHURY, B.; VERMA, R. e CHOUDHURY, A. Oxygen defect assisted paramagnetic to ferromagnetic conversion in Fe doped TiO₂ nanoparticles. *Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 29314–29323, doi:10.1039/c3ra45286g, 2014.
- [71] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, v. 81, p. 403–405, 1951.
- [72] KACMAN, P. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. *Semiconductor Science and Technology*, v. 16, p. R25–R39, 2001.
- [73] SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*. second ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011.
- [74] CALDERÓN, M. J. e SARMA, S. DAS. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. *Annals of Physics*, v. 322, n. 11, p. 2618–2634, doi:10.1016/j.aop.2007.01.010, 2007.
- [75] MATSUKURA, F. et al. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Physical Review B*, v. 57, n. 4, p. R2037–R2040, doi:10.1103/PhysRevB.57.R2037, 1998.
- [76] WOLFF, P. A.; BHATT, R. N. e DURST, A. C. Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 5196–5198, doi:10.1063/1.361338, 1996.

- [77] LEITE, D. M. G. *Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de Filmes de GaMnN*. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - [S.l.]. 2011.
- [78] COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M. e FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, v. 4, p. 173–179, doi:10.1038/nmat1310, 2005.
- [79] HADDAD, P. S. et al. Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications. *Materials Science e Engineering*, v. 28, p. 489–494, doi:10.1016/j.msec.2007.04.014, 2008.
- [80] MENESES, C. T. et al. Synthesis and characterization of TM-doped CuO (TM=Fe, Ni). *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42-44, p. 4830–4832, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.025, 2008.
- [81] XU, H. et al. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceramics International*, v. 30, n. 1, p. 93–97, doi:10.1016/S0272-8842(03)00069-5, 2004.
- [82] FARHADI-KHOUSANI, M. et al. Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol–gel method: synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 64, n. 1, p. 193–199, doi:10.1007/s10971-012-2847-y, 2012.
- [83] SÁNCHEZ, C. et al. On the paramagnetic behavior of heavily doped Zn_{1-x}Mn_xO films fabricated by Pechini’s method. *Superlattices and Microstructures*, v. 52, n. 2, p. 249–260, doi:10.1016/j.spmi.2012.04.017, 2012.
- [84] HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 371, p. 43–48, doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.059, 2014.
- [85] MASTERTON, W. L. e SLOWINSKI, E. J. *Princípios de Química*. 6. ed. [S.l.]: LTC, 1990.
- [86] SUN, J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 80, n. 2, p. 333–341, doi:10.1002/jbm.a.30909, 2007.
- [87] BYRAPPA, K. e YOSHIMURA, M. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. *Handbook of Hydrothermal Technology*. [S.l.]: Noyes Publications, 2001. .
- [88] SHOUHUA, F. e XU, R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Acc. Chem. Res.*, v. 34, p. 239–247, 2001.
- [89] RODRIGUES, M. O. *Síntese, Caracterização, Estudos Espectroscópicos de Redes Híbridas de Coordenação Contendo Lantanídeos*. Universidade Federal de Sergipe - [S.l.]. 2007.

- [90] ALVES, T. M. M. T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. Universidade Estadual de Campinas - [S.l.]. 2007.
- [91] ZHANG, L.; DOU, Y. e GU, H. Synthesis of Ag – Fe₃O₄ heterodimeric nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, p. 660–664, doi:10.1016/j.jcis.2005.11.009, 2006.
- [92] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I. e MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. PUCRS - [S.l.]. 2007.
- [93] GALLETI, S. R. INTRODUÇÃO A MICROSCOPIA ELETRÔNICA. *Instituto Biológico*, v. 65, p. 33–35, 2003.
- [94] BURGER, T. S. *Desenvolvimento de Filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - [S.l.]. 2011.
- [95] MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. Universidade Federal de Santa Catarina - [S.l.]. [S.d.].
- [96] RODELLA, A. A. *LQI-800 Métodos Instrumentais de Análise*. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - [S.l.]. 2006.
- [97] PAVIA, D. L. *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. [S.l: s.n.], 2010.
- [98] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 406–410, 2000.
- [99] FARIA, C. C.; OLIVEIRA J. A. e ORTIZ, W. A. Estudo de Materiais Pela Técnica de Suscetibilidade Magnética AC. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 416–420, 2000.
- [100] WONDRATSCHEK, H. e MULLER, U. *International Tables for Crystallography*. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [101] MHLONGO, G. H. et al. Temperature-dependence on the structural, optical, and paramagnetic properties of ZnO nanostructures. *Applied Surface Science*, v. 293, p. 62–70, doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.076, 2014.
- [102] CAO, G. e WANG, Y. *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications*. 2. ed. [S.l.]: Imperial College Press, 2004.
- [103] SANTOS, D. A. A.; JUNIOR, E. A. S. e MACÊDO, M. A. Radioluminescence in ZnO. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 79, n. 5, p. 612–614, doi:10.1016/j.radphyschem.2009.12.008, 2010.
- [104] TAN, T. L.; LAI, C. W. e ABD HAMID, S. B. Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, n. 1, p. 1–6, doi:10.1155/2014/371720, 2014.

- [105] AKHTAR, M. J. et al. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe_2O_4 investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys: Condens. Matter*, v. 21, doi:10.1088/0953-8984/21/40/405303, 2009.
- [106] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 2836–2857, doi:10.1166/jnn.2008.017, 2008.
- [107] DUQUE, J. G. S. et al. Magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles produced by a new chemical method. *Physica B*, v. 398, n. 2, p. 287–290, doi:10.1016/j.physb.2007.04.030, 2007.
- [108] MENESES, C. T. et al. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in NiO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 108, doi:10.1063/1.3459890, 2010.
- [109] KNOBEL, M. Partículas Finas : Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 387–395, 2000.
- [110] VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C. et al. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, p. 1663–1676, doi:10.1007/s11051-010-9920-7, 2010.
- [111] PEITEADO, M.; CABALLERO, a. C. e MAKOVEC, D. Diffusion and reactivity of ZnO-MnO_x system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 9, p. 2459–2464, doi:10.1016/j.jssc.2007.07.001, 2007.
- [112] ZHANG, X. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Zn-Mn spinel. *Journal of Physics and chemistry of solids*, v. 68, n. 3, p. 1583–1590, doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.044, 2007.
- [113] BARONI, M. P. M. A. et al. Aplicação de programa de análise de imagens na interpretação de fotomicrografias de alta resolução de argilominerais. *Cerâmica*, v. 52, p. 179–184, 2006.
- [114] MENAKA et al. Magnetic and photocatalytic properties of nanocrystalline ZnMn_2O_4 . *Bull. Mater. Sci.*, v. 32, n. 3, p. 231–237, 2009.