

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

NAIARA ARANTES LIMA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO ZnO E DO SISTEMA
ZnO:Mn**

Alfenas - MG
2016

NAIARA ARANTES LIMA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO ZnO DO SISTEMA
ZnO:Mn**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada
Orientador: Prof. Dr. Pérsion Pereira Neves

Alfenas - MG
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Lima, Naiara Arantes

Caracterização estrutural e magnética do ZnO do Sistema ZnO:Mn.
/ Naiara Arantes Lima. -- Alfenas/MG, 2016.
80 f.

Orientador: Péron Pereira Neves
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de
Alfenas, 2016.
Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Nanotecnologia. 3. Ferromagnetismo. I.
Neves, Péron Pereira. II. Título.

CDD-530



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL-MG
Programa de Pós-graduação – Física
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700. Alfenas - MG CEP 37130-000
Fone: (35) 3299-1260 (Coordenação) / (35) 3299-1392 (Secretaria)
<http://www.unifal-mg.edu.br/ppgfisica/>



NAIARA ARANTES LIMA

“CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO ZNO E DO SISTEMA ZNO:MN”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em: 24/02/2016

Prof. Dr. Péron Pereira Neves

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: Péron P. Neves

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Instituição: UNESP-Rio Claro -SP

Assinatura: Alexandre Mesquita

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: Ihosvany Camps Rodriguez

Dedico esta dissertação à Deus, aos meus pais, Patrícia e Cláudio, minha avó Glória e ao meu falecido avô João, que contribuíram de forma essencial nessa etapa da minha vida!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de primeiramente agradecer a Deus por me dar forças para continuar as diversas vezes que estive muito cansada, minha mãe que sempre foi minha melhor amiga em todos os momentos, meu pai pelo incentivo constante, minha avó Glória por todo amor e cuidados, ao meu falecido avô que desde sempre torceu muito para que eu conseguisse concluir mais essa etapa da minha vida e aos demais familiares que sempre estiveram presentes e que me incentivaram e apoiaram em todos os momentos dessa caminhada. Gostaria de fazer um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Pereira Neves por ter sido além de tudo, um grande amigo, por ter se dedicado quatro anos a me ensinar e me estimular com os estudos.

Gostaria de agradecer a pesquisadora Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) pelo auxílio na preparação de algumas amostras e pela realização de medidas que foram fundamentais para o progresso do trabalho. Agradeço a Dra. Angela María Ortiz de Zevallos Márquez pela realização das medidas de Espectroscopia de Espalhamento Raman no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp e pelas medidas de fotoluminescência. Ao Prof. Dr. Valmir Chitta e ao Dr. Xavier Gratens pelas medidas de Magnetometria SQUID no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Aos professores, Dr. Hugo Bonette de Carvalho pela colaboração com a pesquisa e ao Mestre Rafael Tomaz Silva pelos ensinamentos, pela amizade e pelos estímulos durante o mestrado. Agradeço também aos demais amigos, Yodhara Arantes Maciel de Souza, minha amiga de longa data, que me acolheu com palavras amigas as diversas vezes que estive cansada e pensei em desistir. Agradeço aos bons momentos que vivi ao lado dos amigos Luana Mendonça de Souza, Beatriz Zanetti, Rienny Gianasy, Luciana Deivids. Giovanni Barbosa, Helena Battazza e Paulo Henrique Gomes por compartilharem os bons momentos que foram essenciais para transformar

essa caminhada mais prazerosa. Por fim, agradeço à UNIFAL, CNPq, FINEP, FAPEMIG e à CAPES, pela concessão de bolsa e financiamento do projeto.

“Talento é 1% inspiração e 99% transpiração...”

Thomas Edison.

RESUMO

Foram sintetizadas amostras de ZnO puro e ZnO dopadas com Mn (ZnO:Mn) na forma de pós com tamanho de partícula/grão controlado pelo método dos precursores poliméricos. Os parâmetros do método foram manipulados visando obter amostras com diferentes tamanhos de partículas (entre 60 nm a 800 nm). Tanto o ZnO quanto o ZnO dopado com metais de transição (MT), que é um Óxido Semicondutor Magnético Diluído (OSMD), possuem grande potencial em aplicações na spintrônica. A dependência das propriedades magnéticas com o tamanho de partícula é um aspecto relacionado com a compreensão do comportamento ferromagnético deste tipo de material e ele é investigado neste trabalho. As amostras dopadas com Mn foram produzidas nas concentrações de 0,5, 1% e 3% de Mn (% em mol). A identificação das fases cristalinas das amostras e uma estimativa preliminar do tamanho de grão foram realizadas por difração de raios X por pó (DRXP). Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementaram o estudo da morfologia e tamanho das partículas. Estudo estrutural complementar por espalhamento Raman foi feito nas amostras. A análise de Fotoluminescência prevê informações a respeito da formação de defeitos estruturais e medidas de propriedades magnéticas foram feitas através da técnica de magnetometria SQUID.

Palavras-Chave: Óxido de Zinco. Nanotecnologia. Ferromagnetismo.
Estrutura.

ABSTRACT

We have prepared samples of ZnO pure and Mn-doped ZnO (ZnO:Mn) in the form of powders with particle size/grain controlled by the polymeric precursor method. The method parameters were manipulated to obtain samples having different particle sizes (from 60 nm to 800 nm). Both ZnO pure as doped ZnO with transition metal (TM), which is a diluted magnetic oxides (DMOs) has great potential for applications in spintronics. The dependence of the magnetic properties with the particle size is an important aspect to understand the behavior of the ferromagnetic type of material and it is clarified in this work. The samples with Co were prepared with molar concentrations of 0,5, 1% and 3% of Mn (% in mol). The crystal structures of the samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and RAMAN scattering spectroscopy. The microstructure and composition distributions were characterized by scattering electron microscopy (SEM). The photoluminescence analysis clarifies the issues regarding the formation of structural defects and magnetic properties measurements were performed using a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer.

Keywords: Zinc Oxide. Nanotechnology. Ferromagnetism. Structure.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1 - | Esquema de ocupação de bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) isolantes; (d) semicondutor..... | 18 |
| Figura 2 - | Três tipos básicos de materiais semicondutores. (a) Semicondutor não-magnético; (b) Semicondutor magnético; (c) semicondutor magnético diluído. | 19 |
| Figura 3 - | As setas representam momentos de dipolo atômico de um material diamagnético quando submetido a um campo externo (H). | 21 |
| Figura 4 - | Representação dos momentos de dipolo atômico de um material paramagnético na presença de um campo externo (H)..... | 22 |
| Figura 5 - | Temos representados os momentos de dipolo atômico de um material ferromagnético quando submetido a um campo externo (H). | 23 |
| Figura 6 - | Estrutura do ZnO na fase wurtzita hexagonal. | 26 |
| Figura 7 - | Método dos precursores Polimérico. A união de ácido cítrico e metal resulta em um citrato metálico que será acrescido de etileno glicol, formando um poliéster chamado “resina”. | 28 |
| Figura 8 - | Ilustração da Lei de Bragg. | 36 |
| Figura 9 - | Espalhamento Rayleigh, Espalhamento Stokes e Espalhamento anti-stokes. | 37 |
| Figura 10 - | Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:1ac com tratamentos térmicos de 300°C até 1000°C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO. | 43 |
| Figura 11 - | Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:4ac com tratamentos térmicos de 300°C até 1000°C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO. | 44 |
| Figura 12 - | Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:8ac com tratamentos térmicos de 300°C até 1000°C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO. | 44 |
| Figura 13 - | Valores estimados de tamanho de cristalito do ZnO em função da temperatura de tratamento térmico e da concentração de ácido cítrico. | 45 |
| Figura 14 - | Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:1ac com tratamentos térmicos de 400°C até 1000°C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO. | 47 |
| Figura 15 - | Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:1ac com tratamentos térmicos de 400°C até 1000°C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO. | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 16 - Valores de microdeformação para amostras de ZnO tratadas de 400°C até 1000°C. | 48 |
| Figura 17 - Principais modos vibracionais referentes ao ZnO na fase Wurtzita. Os valores obtidos correspondem às amostras de ZnO tratadas em temperaturas que variam de 400°C até 1000°C. | 49 |
| Figura 18 - Pico E2(H) ampliado e deslocamento em valores de energia. | 50 |
| Figura 19 - Imagem de MEV da amostra tratada a 400°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (57nm). | 51 |
| Figura 20 - Imagem de MEV da amostra tratada a 450°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (67nm). | 52 |
| Figura 21 - Imagem de MEV da amostra tratada a 500°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (80nm). | 52 |
| Figura 22 - Imagem de MEV da amostra tratada a 600°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (146nm). | 52 |
| Figura 23 - Imagem de MEV da amostra tratada a 700°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (239nm). | 53 |
| Figura 24 - Imagem de MEV da amostra tratada a 800°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (389nm). | 53 |
| Figura 25 - Imagem de MEV da amostra tratada a 900°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (640nm). | 53 |
| Figura 26 - Imagem de MEV da amostra tratada a 1000°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (785nm). | 54 |
| Figura 27 - Imagem de duas regiões distintas da amostra de 400°C. | 55 |
| Figura 28 - Imagem de duas regiões distintas da amostra de 1000°C. | 56 |
| Figura 29 - Principais picos encontrados experimentalmente para a amostra de ZnO (1m:1ac) feita pelo Método de Pechini e tratada à temperaturas que variam de 400°C até 1000°C. Os picos foram comparados à valores da Ficha ICSD 97957. | 59 |
| Figura 30 - Estimativa de tamanho de Cristalito para amostras de ZnO feitas por Pechini e tratadas a temperaturas que variam de 400°C até 1000°C. | 60 |
| Figura 31 - Valores de Strain para diferentes valores de tratamento térmico. | 61 |
| Figura 32 - Modos vibracionais referentes ao ZnO Wurtzita. | 62 |
| Figura 33 - Valores de energia obtidos do principal modo vibracional do ZnO Wurtzita, E2(H). | 62 |
| Figura 34 - Resultados de fotoluminescência das amostras de ZnO (1m:1ac). | 63 |
| Figura 35 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 400°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente. | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 36 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 450°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente..... | 65 |
| Figura 37 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 500°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente. | 65 |
| Figura 38 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 600°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente..... | 66 |
| Figura 39 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 700°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente. | 66 |
| Figura 40 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 800°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente. | 67 |
| Figura 41 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 900°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente..... | 67 |
| Figura 42 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 1000°C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente. | 68 |
| Figura 43 - Difratoograma das amostras de ZnO tratadas a temperaturas de 600°C, 650°C, 700°C, 750°C e 800°C | 70 |
| Figura 44 - Espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de ZnO tratadas a temperaturas de 600°C, 650°C, 700°C, 750°C e 800°C. | 71 |
| Figura 45 - Valores de energia referentes ao pico $E_2(H)$ | 72 |
| Figura 46 - DRX e RAMAN da amostra de ZnO dopada com 0,5 % de Mn. | 73 |
| Figura 47 - DRX e RAMAN da amostra de ZnO dopada com 1,0 % de Mn. | 74 |
| Figura 48 - DRX e RAMAN da amostra de ZnO dopada com 3,0 % de Mn. | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela 1 - | Materiais que apresentam ferromagnetismo e suas respectivas temperaturas de Curie. | 24 |
| Tabela 2 - | Precursores utilizados nas sínteses. | 31 |
| Tabela 3 - | Precursores utilizados nas sínteses. | 33 |
| Tabela 4 - | Concentrações de Ácido Cítrico testadas no Lote 01. | 42 |
| Tabela 5 - | Valores de 2θ , índices de Miller e distâncias entres os planos do composto ZnO na fase Wurtzita. | 42 |
| Tabela 6 - | Tamanho mediano de grão das amostras de ZnO 1m:1ac | 54 |
| Tabela 7 - | Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área clara da amostra tratada a 400°C. | 55 |
| Tabela 8 - | Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área clara da amostra tratada a 400°C. | 56 |
| Tabela 9 - | Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área clara da amostra tratada a 1000°C. | 56 |
| Tabela 10 - | Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área clara da amostra tratada a 1000°C. | 57 |
| Tabela 11 - | Tamanho de Cristalito para diferentes temperaturas de tratamento térmico. | 60 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 | SEMICONDUCTORES..... | 17 |
| 2.1.1 | <i>Semicondutores magnéticos diluídos</i> | 18 |
| 2.2 | PROPRIEDADES MAGNÉTICAS | 20 |
| 2.2.1 | <i>Diamagnetismo</i> | 20 |
| 2.2.2 | <i>Paramagnetismo</i> | 21 |
| 2.2.3 | <i>Ferromagnetismo</i> | 22 |
| 2.3 | SEMICONDUCTORES COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS: HISTÓRICO..... | 24 |
| 2.4 | ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)..... | 25 |
| 2.5 | TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: MÉTODO DE PECHINI..... | 27 |
| 3 | OBJETIVOS | 30 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 4.1 | SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO | 31 |
| 4.2 | SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADO COM Mn ($Zn_{(1-x)}Mn_{(x)}O$)..... | 33 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA..... | 34 |
| 4.3.1 | <i>Difração de Raios X (DRX)</i> | 35 |
| 4.3.2 | <i>Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)</i> | 36 |
| 4.3.3 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS</i> | 38 |
| 4.3.4 | <i>Fotoluminescencia</i> | 39 |
| 4.3.5 | <i>Magnetometria SQUID</i> | 40 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 41 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO ZnO..... | 41 |
| 5.1.1 | <i>Lote 01: ZnO com diferentes concentrações de ácido cítrico</i> | 41 |
| 5.1.2 | <i>Lote 02: ZnO com concentração 1m:1ac</i> | 47 |
| 5.1.3 | <i>Lote 03: ZnO na concentração 1m:1ac – Análise Completa</i> | 58 |
| 5.1.4 | <i>Lote 04: ZnO na concentração 1m:1ac – Tratamentos térmicos em torno de 700°C</i> | 63 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO $Zn_{(1-x)}Mn_{(x)}O$ | 65 |
| 6 | CONCLUSÕES | 77 |
| | REFERÊNCIAS | 78 |

1 INTRODUÇÃO

A eletrônica utilizada atualmente abre espaço para alguns desafios tecnológicos a serem aprimorados, que dizem respeito a capacidade de processamento, os problemas com aquecimento e o consumo de energia de dispositivos eletrônicos. Dispositivos spintrônicos são uma nova tecnologia que pode revolucionar os dispositivos tradicionais utilizados nos dias atuais. A spintrônica é uma área da ciência de grande interesse para os pesquisadores, pois os dispositivos spintrônicos apresentam grande potencial para promover a integração entre comunicação, memória, armazenamento e processamento de dados em um único dispositivo proporcionando ganho extraordinário na velocidade de processamento de dados e grande economia de energia, quando comparada aos dispositivos tradicionais. (1; 2; 3; 4) De modo geral, um dos requisitos para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos se refere às características do material. É necessário que esses materiais apresentem, simultaneamente, propriedades semicondutoras e magnéticas. A característica de semicondutor se relaciona com a carga do elétron e a característica magnética está ligada aos spins dos elétrons.

Existem relatos de materiais que podem apresentar ferromagnetismo a temperatura ambiente, entre eles, sistemas não-dopados. Ou seja, semicondutores mesmo sem os íons magnéticos podem apresentar características ferromagnéticas. A origem desse comportamento pode ser explicada por defeitos estruturais que podem ser encontrados na amostra. Sendo assim, escolhemos estudar o ZnO puro, variando diferentes parâmetros na síntese do material em busca de explicar a natureza do ferromagnetismo em materiais não dopados. Temos também uma classe bastante interessante, que são os materiais denominados “óxidos semicondutores magnéticos diluídos” (OSMDs). Um dos mais comuns é o $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{O}$, que é um forte candidato para ser empregado em dispositivos spintrônicos. (5; 6)

Na realidade, há poucos anos descobriu-se que vários semicondutores magnéticos a base de óxidos apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente, o que obviamente é de grande importância para as aplicações

tecnológicas. O ZnO e CuO₂, dopados com elementos químicos de transição (Co, Fe, Ni etc.), são dois exemplos desses óxidos. Um OSMD contém uma concentração diluída de íons magnéticos incorporados em uma rede semicondutora. Portanto, estudos apontam que óxidos semicondutores magnéticos diluídos, como ZnO dopado com pequenas quantidades de Metais de transição, como o Mn, que também é um material de interesse do nosso trabalho, podem atender a tais exigências. A vantagem de utilizarmos o ZnO se dá pelo fato de que este é um semicondutor de gap de energia largo (3,4 eV), além de apresentar baixo custo e ser não-tóxico.

Ainda assim, embora exista um grande número de estudos sobre estes tipos de materiais, existem controvérsias a respeito do mecanismo responsável pelo ferromagnetismo em temperatura ambiente em sistemas puros e sistemas dopados, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Sendo assim, faz-se necessário o estudo desses materiais para ajudar a esclarecer sobre a relação entre a estrutura e o comportamento magnético nesses materiais, que é um dos objetivos principais desse trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão apresentados nos tópicos seguintes os temas mais relevantes envolvidos no desenvolvimento da pesquisa. São abordados tópicos sobre semicondutores, propriedades magnéticas, semicondutores magnéticos diluídos, características e propriedades do ZnO, o método de síntese das amostras aqui estudadas e também conceitos sobre as técnicas de caracterização estrutural e magnéticas utilizadas para análise do material de interesse.

2.1 SEMICONDUCTORES

A maioria dos semicondutores são sólidos cristalinos. A principal característica dessa classe de materiais é que eles apresentam condutividade elétrica intermediária entre materiais condutores e isolantes.

A condutividade elétrica dos materiais, sejam eles isolantes, semicondutores ou condutores, é determinada pelos elétrons que ficam em bandas parcialmente cheias. Nos semicondutores podemos observar condutividade à temperatura ambiente quando alguns elétrons conseguem ser excitados da banda de valência para a banda de condução. A quantidade de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e leva-lo à banda de condução é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. No caso de um semicondutor, esta energia, em média, é abaixo dos 4,5 eV (elétron-volt), para isolantes a energia é acima de 4,5eV. (7)

O ZnO, que é o material de interesse desse trabalho, precisa de energia aproximada de 3,3 eV para retirar um elétron da banda de valência e leva-lo para a banda de condução, sendo considerado então, um material semicondutor. (8)

Nos semicondutores a condutividade não é causada apenas pelos elétrons que conseguiram acessar para a banda de condução. Os buracos também chamados de lacunas que eles deixaram na banda de valência também dão contribuição importante.

Tão importante que estes buracos são tratados como partículas normais com carga positiva. Na Figura 1, observa-se a relação entre o tamanho da banda da energia de Gap (EG) e o condutividade do material. Materiais semicondutores são fundamentais para aplicação em dispositivos eletrônicos.

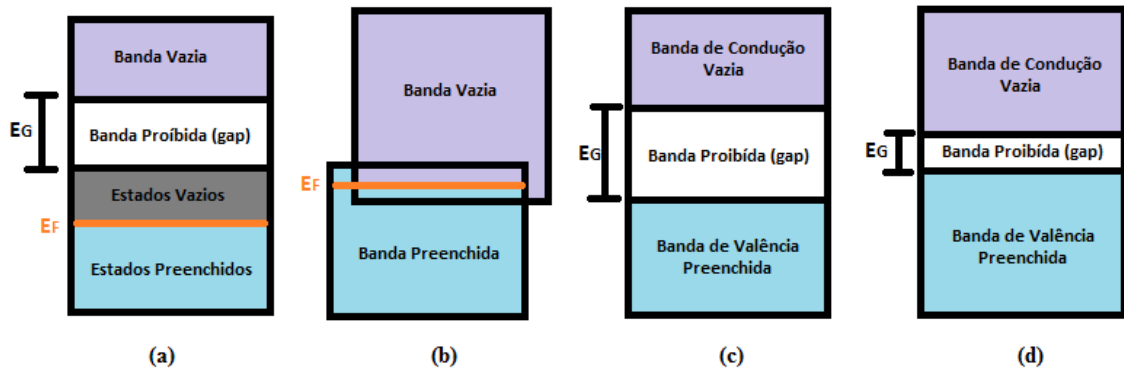


Figura 1 - Esquema de ocupação de bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) isolantes; (d) semicondutor.

Fonte: Adaptado da Referência [7].

Lembrando que E_F corresponde a Energia de Fermi dos materiais. Essa energia é caracterizada como a energia do nível ocupado que apresenta maior valor de energia em um sistema quântico fermiônico com temperatura em zero absoluto.

2.1.1 Semicondutores magnéticos diluídos

Esse grupo de materiais corresponde a uma subclasse dos semicondutores. A característica principal é que, neste caso, os átomos de uma matriz semicondutora são em pequenas proporções e aleatoriamente substituídos por átomos magnéticos. Esses átomos magnéticos utilizados são da classe dos metais de transição. Desta forma, podemos formar materiais semicondutores que apresentem propriedades ferromagnéticas, o que faz desse grupo de materiais potenciais candidatos para aplicação em spintrônica.

Os metais de transição que são aplicados nessas matrizes com maior frequência são Mn, Fe, Co, Ni, dentre outros.

Existem três categorias de semicondutores representadas na Figura 2 abaixo. São elas: (A) Semicondutor não-magnético, (B) Semicondutor magnético, (C) semicondutor magnético diluído.

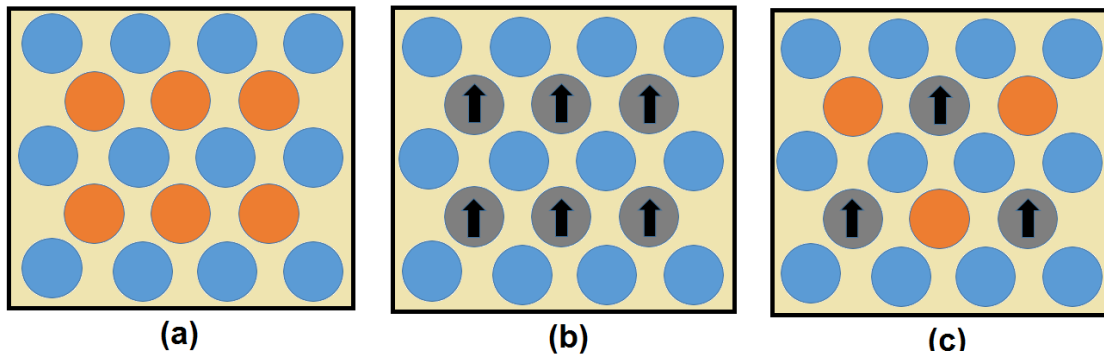


Figura 2 - Três tipos básicos de materiais semicondutores. (a) Semicondutor não-magnético; (b) Semicondutor magnético; (c) semicondutor magnético diluído.
Fonte: Adaptado da Referência [9].

Os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs) são materiais que unem propriedades magnéticas, ópticas de dopantes e propriedades semicondutoras da matriz, fazendo com que o material seja mais interessante para aplicações em spintrônica no desenvolvimento de novos dispositivos. A introdução desses íons magnéticos diluídos na rede não altera as propriedades elétricas do semicondutor, mas traz muitas vantagens para o material como capacidade em amplificar simultaneamente sinais ópticos e eletrônicos combinando lógica, comunicação e de armazenamento em um único dispositivo. (10)

Para aplicação em spintrônica um dos pontos importantes é que faz-se necessário que esses materiais semicondutores apresentem propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente. São exemplos de materiais ferromagnéticos os elementos do grupo dos metais de transição como Fe, Ni e Co, puros ou em ligas, que apresentam alta magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a pequeno campo externo. (11)

Por volta do ano de 2000, Dietl e colaboradores demonstraram teoricamente que semicondutores como GaN e ZnO dopados com o metal de transição Mn, poderiam

apresentar propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente, o que faz desses materiais fortes candidatos para aplicação em spintrônica.

Para o caso de interesse dessa pesquisa, o ZnO, temos que a valência do íon Zn^{+2} é similar a vários metais de transição que apresentam o orbital 3d incompleto, como é o caso do manganês (Mn) e do cobalto (Co), por exemplo. Como esses dois materiais possuem mesma valência, a substituição dos íons de Mn^{+2} nos sítios de Zn^{+2} se torna viável. Os átomos de Mn, quando introduzidos na matriz de Zn como átomos substitucionais, fazem surgir um momento magnético localizado, mas não contribuem para a concentração de portadores livres. O ideal para semicondutores magnéticos diluídos é que os íons magnéticos ocupem a rede cristalina como íons substitucionais, evitando assim mudança ou deformações na estrutura cristalina do ZnO. (12)

Além disso, resultados experimentais evidenciam uma relação direta entre os defeitos estruturais presentes em amostras não-dopadas e o comportamento ferromagnético observado. (13)

2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Visto que o interesse principal do estudo do ZnO e ZnO:Mn está relacionado com propriedades ferromagnéticas introduzidas no material, faz-se necessária a introdução de um tópico a respeito de conceitos sobre as diferentes propriedades magnéticas úteis para essa pesquisa.

Nos tópicos seguintes serão abordados temas como: Diamagnetismo, Paramagnetismo e Ferromagnetismo.

2.2.1 *Diamagnetismo*

O Diamagnetismo é o termo utilizado que descreve o comportamento de alguns materiais serem ligeiramente repelidos na presença de campos magnéticos fortes. Ele é um tipo muito fraco de magnetismo em um sistema e por isso não tem qualquer importância prática. A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação de um campo externo. A explicação para este fenômeno vem da lei de Lenz, na qual uma variação de campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo oposto ao aplicado. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo, mas como ele é muito fraco, só é significativo quando no material não há dipolos magnéticos permanentes que produzem efeitos muito mais pronunciados. (14)

A Figura 3 ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético atômico para um material diamagnético, na ausência e na presença de um campo magnético externo; na figura, as setas representam os momentos de dipolo atômico. Na ausência de um campo externo, não há dipolos; na presença de um campo, são induzidos dipolos que são alinhados em uma direção oposta a direção do campo. Ao retirarmos o campo magnético externo, os átomos voltam a formar dipolos magnéticos atômicos nulos.

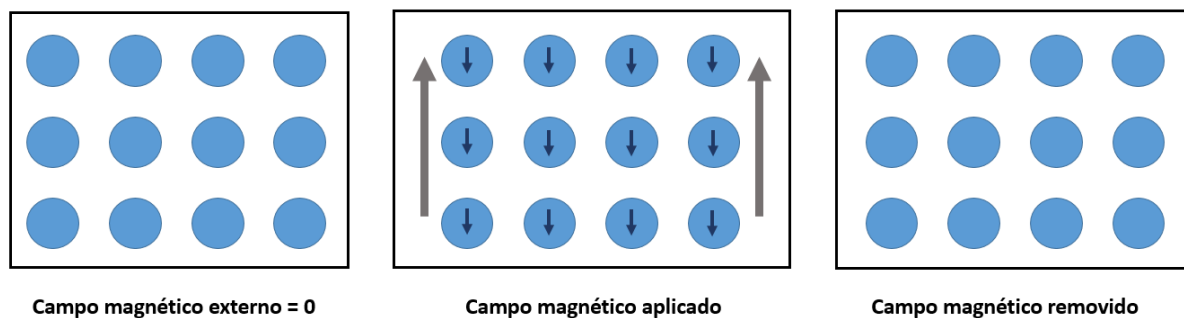


Figura 3 - As setas representam momentos de dipolo atômico de um material diamagnético quando submetido a um campo externo (H).

Fonte: Adaptado da Referência [14].

2.2.2 Paramagnetismo

No paramagnetismo os dipolos magnéticos atômicos tem tendência de se alinhar de forma paralela com o campo magnético externo aplicado. Esses dipolos magnéticos se organizam individualmente, sem que haja interação mútua entre dipolos adjacentes.

Em materiais paramagnéticos os dipolos atômicos não interagem uns com os outros e são orientados aleatoriamente na ausência de um campo externo, tendo como resultado um momento líquido zero. O comportamento paramagnético pode também ser observado nos materiais ferromagnéticos que estão acima da temperatura de Curie, e nos antiferromagnéticos acima da temperatura de Néel. (14)

Quando são aplicados campos magnéticos com valores baixos, os materiais paramagnéticos exibem a magnetização na mesma direção do campo externo, como é ilustrado na Figura 4, no entanto, quando o campo magnético externo é retirado, os dipolos voltam a se desalinhar, tendo momento de dipolo magnético líquido igual a zero.

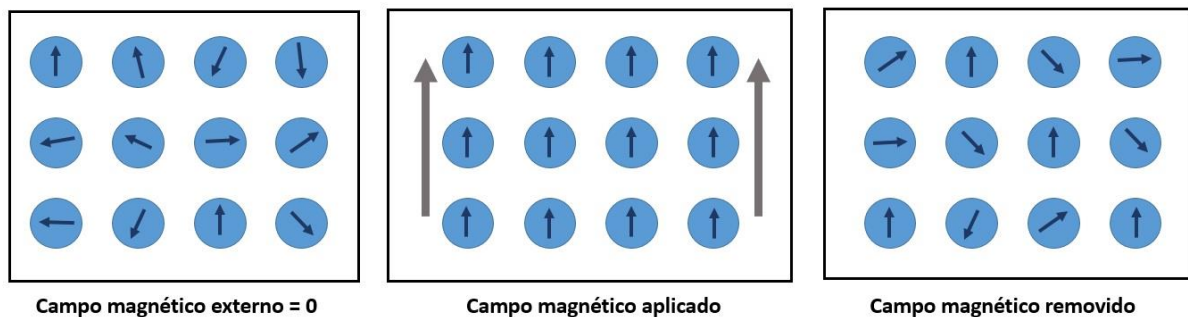


Figura 4 - Representação dos momentos de dipolo atômico de um material paramagnético na presença de um campo externo (H).

Fonte: Adaptado da Referência [14].

2.2.3 Ferromagnetismo

Alguns materiais metálicos apresentam momento magnético permanente na ausência de um campo externo. O ferromagnetismo justifica o comportamento de certos materiais como, por exemplo, o ferro, formarem ímãs permanentes.

Nos materiais ferromagnéticos, quando o campo magnético externo é aplicado sobre esse material, os domínios magnéticos tendem a se orientar na direção do campo magnético, assim como acontece com os materiais paramagnéticos, no entanto os materiais ferromagnéticos mantêm parte da sua orientação magnética mesmo quando o campo externo é retirado, enquanto que os materiais paramagnéticos perdem a orientação quando estão livres do campo externo. Portanto no ferromagnetismo o material se comporta como um ímã. Mesmo depois de retirar o campo magnético externo, os domínios magnéticos permanecem orientados. Essa orientação magnética desaparece quando submetido a temperaturas acima da sua Temperatura de Curie como mostra a Figura 5. (14)

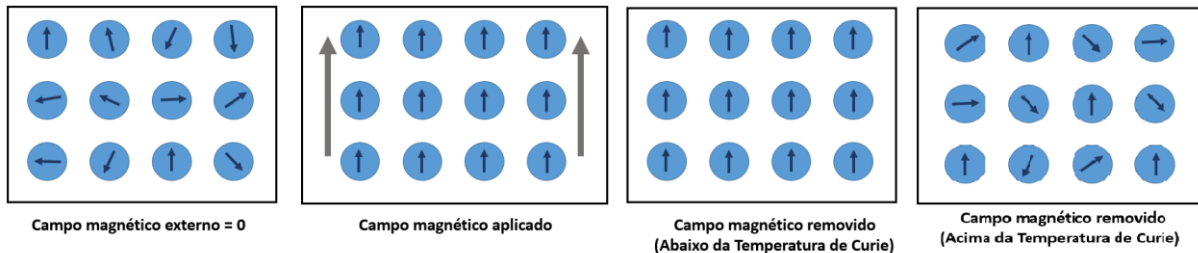


Figura 5 - Temos representados os momentos de dipolo atômico de um material ferromagnético quando submetido a um campo externo (H).

Fonte: Adaptado da Referência [14].

O ferromagnetismo é responsável por fenômenos comuns do magnetismo encontrados no dia-a-dia. Um exemplo mais simples de ferromagnetismo é um ímã de geladeira. É importante lembrar que as substâncias paramagnéticas e diamagnéticas também podem apresentar comportamento magnético, no entanto respondem fracamente a campos magnéticos externos. Essas forças são tão fracas que elas só podem ser detectadas por instrumentos sensíveis em um laboratório.

Quando um campo magnético externo é aplicado em um material ferromagnético os dipolos atômicos irão alinhar-se com ele. Mesmo quando o campo é removido, parte do alinhamento vai ser mantida: dizemos então que o material tornou-se magnetizado. A existência de um momento espontâneo sugere que os spins dos elétrons e os seus momentos magnéticos estão arranjados de uma maneira regular. (15) Uma vez magnetizado, o ímã vai ficar magnetizado por tempo indeterminado. Para desmagnetizar exige-se aplicação de calor ou de um campo magnético na direção

oposta. Este é o efeito que fornece o elemento de memória em uma unidade de disco rígido.

Quando aquecemos o material até temperaturas superiores a temperatura de Curie correspondente, o material perde sua magnetização. A seguir, temos na Tabela 1 com alguns materiais ferromagnéticos e suas respectivas temperaturas de Curie.

Tabela 1 – Materiais que apresentam ferromagnetismo e suas respectivas temperaturas de Curie.

| Material | Temperatura de Curie (K) |
|----------|--------------------------|
| Fe | 1043 |
| Co | 1394 |
| Ni | 631 |
| MnAs | 318 |

Fonte: Do autor [11].

2.3 SEMICONDUTORES COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS: HISTÓRICO

Os primeiros semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) estudados a partir de semicondutores da família II-VI foram os CdTe e ZnSe dopados com Mn. (12) Estes materiais possuem interessantes propriedades magneto-óptica, entretanto, a interação magnética nestes materiais é dominada por uma interação de troca antiferromagnética entre os spins dos íons de Mn, sendo, o ferromagnetismo somente observado a baixas temperaturas (Temperatura de Curie, $T_c \leq 40$ K) [16]. Já em SMDs da família III-V, como GaAs e InAs também dopado com Mn, a T_c é geralmente maior que aquelas em SMDs a base de semicondutores II-VI. Entretanto é ainda muito abaixo da temperatura ambiente. Atualmente os valores máximos giram em torno de 180 K. (17; 18) Nos sistemas III-V entende-se o ordenamento magnético por meio da mediação da interação entre os íons magnéticos através dos portadores livres introduzidos no sistema, devido à dopagem com os MT. (19; 20)

Desde o ano 2000 pesquisadores têm se interessado bastante em estudar materiais que apresentem propriedades ferromagnéticas e semicondutoras a temperatura ambiente, pois são fortes candidatos para aplicação na nova tecnologia chamada “spintrônica”. Essa tecnologia promete revolucionar os sistemas eletrônicos atuais, promovendo maior economia, melhor processamento de dados, armazenamento e velocidade aos dispositivos.

Atualmente sabe-se que materiais semicondutores dopados com alguns tipos de metais de transição podem apresentar ferromagnetismo a temperatura ambiente. (19) No entanto a natureza do ferromagnetismo a temperatura ambiente em óxidos semicondutores magnéticos diluídos ainda é bastante inconclusiva.

Por volta do ano de 2000, pesquisadores demonstraram teoricamente que seria possível obter materiais semicondutores que apresentassem ferromagnetismo a temperatura ambiente em sistemas de ZnO e GaN dopados com o metal de transição Mn. (4)

Os primeiros relatos de ferromagnetismo a temperatura ambiente surgiram em filmes e bulks de ZnO dopados com Mn em proporções menores que 4%. (21) Existem também trabalhos atuais que reportam ferromagnetismo a temperatura ambiente. A origem do ferromagnetismo pode estar relacionada a defeitos no sítio do zinco em sistemas de zinco dopado com 3% de manganês. O ferromagnetismo pode ser explicado pelo modelo “bound magnetic polaron” e por defeitos do tipo “d0”. (22)

Ainda assim, existem trabalhos que afirmam que semicondutores não-dopados podem também apresentar ferromagnetismo a temperatura ambiente. É consenso que defeitos na estrutura do material podem gerar ferromagnetismo.

2.4 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O ZnO é um composto químico e inorgânico de coloração esbranquiçada. Tem característica de ser pouco solúvel em água e bastante solúvel em ácidos. Possui importantes aplicações em várias áreas, como na medicina, que é utilizado como

antisséptico. (23) Pode também ser utilizado como aditivo em vários materiais e produtos, incluindo plásticos, cerâmica, vidro, cimento, borracha, lubrificantes, tintas, pomadas, adesivos, selantes, pigmentos, alimentos (fonte de nutrientes Zn), baterias, ferrites, retardadores de fogo, fitas de primeiros socorros, etc. O ZnO é um material encontrado na crosta terrestre, no entanto, a maior parte do ZnO utilizado comercialmente, é produzida sinteticamente.

Esse material pode ser interessante para esse trabalho devido a sua alta energia de GAP ($\sim 3,3\text{eV}$), proporcionando vantagens, como tensões mais elevadas de degradação, capacidade de sustentar grandes campos elétricos, menor ruído eletrônico, operação de alta temperatura e alta potência, transparência, crescimento em substratos plásticos e aplicação em sistemas de alta frequência, podendo ser aplicado em spintrônica. (19; 20)

O ZnO é considerado um material relativamente estável. Ele se decompõe em vapor de zinco e oxigênio em temperaturas relativamente altas, próximas de 1975°C .

A estrutura do ZnO pode ser de três formas: wurtzita hexagonal (sua fase mais estável), "zinblende" cúbico, e o sal de rocha (menos estável). A fase que interessa à essa pesquisa é a fase mais estável, a fase hexagonal Wurtzita. A distribuição dos átomos na célula unitária do ZnO wurtzita são representadas na Figura 6.

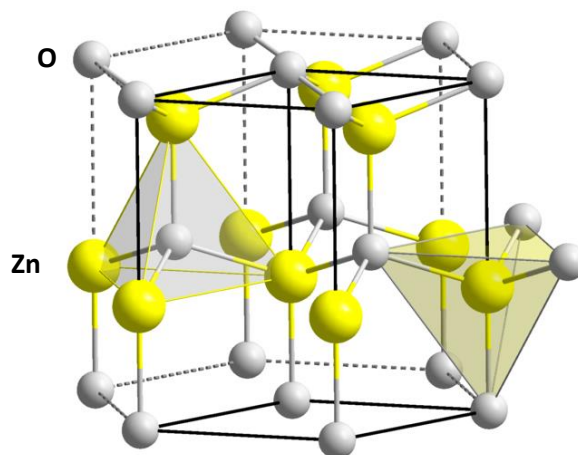


Figura 6 -Estrutura do ZnO na fase wurtzita hexagonal.

Fonte: Adaptado da Referência [24].

Um dos desafios atuais da eletrônica tradicional está relacionada com a miniaturização dos dispositivos e dessa forma os nanomateriais são considerados uma das opções mais viáveis para se atingir esse objetivo. (25) Sabemos também que quando criamos um material em escala nanométrica, temos mudanças significativas em suas propriedades estruturais, físicas e químicas. (26) Dos fatores mais significativos em relação à diminuição do tamanho de partícula que causam estas modificações podemos citar o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra. O aumento da razão da área superficial com relação ao volume, que ocorre à medida que o tamanho das partículas diminuem, leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior. Este fato afeta tanto as propriedades da partícula de forma isolada como sua interação com outras partículas ou com outros materiais. Outro fator relevante se refere ao fato de que quando lidamos com materiais em escala nanométrica, o comportamento clássico é substituído por comportamento predominantemente quântico.

Materiais como o TiO_2 e o ZnO que são largamente utilizados em painéis solares tornam-se transparente em escala nanométrica, devido a sua alta energia de GAP (aproximadamente 3,3eV). Essa propriedade faz desse material ainda mais interessante e desejável na fabricação, por exemplo, de produtos cosméticos utilizados na proteção da luz solar.

2.5 TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: MÉTODO DE PECHINI

Dentre diversos métodos para produção de pós cerâmicos, foi escolhido para o desenvolvimento desse trabalho um método químico denominado Método dos precursores poliméricos, também conhecido como Método de Pechini.

Esse Método foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967 e demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. (27) O Método Pechini é muito

utilizado em pesquisas de materiais e tem sido utilizado cada vez mais explorado devido a algumas vantagens como síntese a baixas temperaturas e pressão atmosférica e possibilidade de obtenção de pós manométricos. (25)

O esquema do Método de Pechini está representado na Figura 7. Nesse processo determinados ácidos carboxílicos, como no caso deste trabalho, o ácido cítrico, tem a função de se quelar com íons metálicos, como o Zn e Mn que por fim serão sujeitos a uma poliesterificação com um poliálcool (etilenoglicol) quando aquecidos a temperaturas de aproximadamente 100° C. A reação de poliesterificação resulta num polímero com vários cátions distribuídos uniformemente em proporções estequiométricas. Esse polímero que contém os cátions quelados pode ser calcinado para a obtenção de pós em escala manométrica. (28)

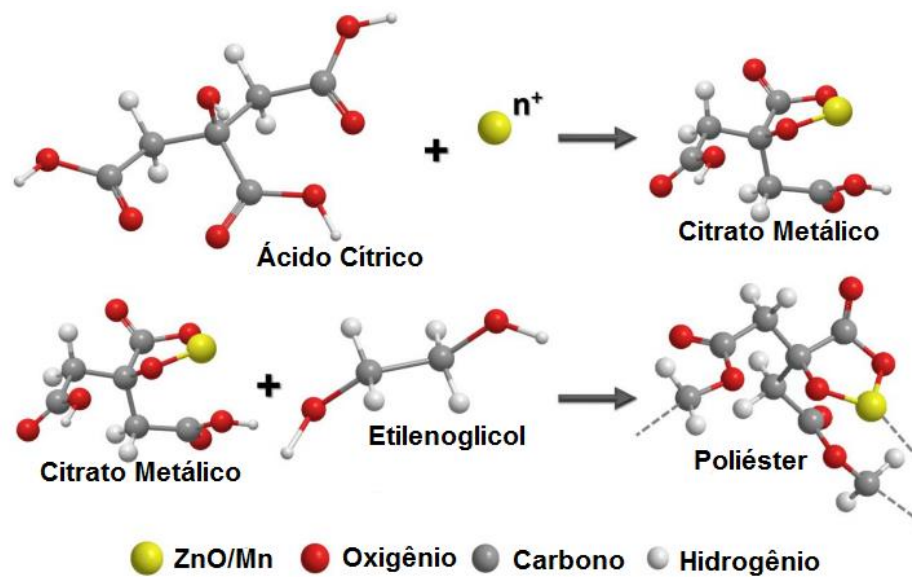


Figura 7 - Método dos precursores Polimérico. A união de ácido cítrico e metal resulta em um citrato metálico que será acrescido de etileno glicol, formando um poliéster chamado "resina".

Fonte: Adaptado da Referência [29].

A Figura 7 ilustra a formação do complexo metálico entre o ácido cítrico e o metal, Mn^{+} . Exibe ainda a reação de poliesterificação, a qual permitirá obter uma rede polimérica de quelatos, a partir de uma resina sólida devido a eliminação de água e excesso de solvente durante a reação. Finalmente, esta resina é então calcinada à 300°

C de forma a obter o chamado *puff* carbonizado. Com essa resina intermediária são realizados tratamentos térmicos para obtenção de amostras com a fase desejada.

Um aspecto importante do método de síntese dos precursores poliméricos é que o metal complexado ao ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rígida rede de poliéster, preservando a estequiometria inicial dos íons metálicos. (31) Outra consequência importante desta mistura, em escala molecular, é a redução na temperatura de calcinação. (27)

3 OBJETIVOS

O trabalho teve como um dos principais objetivos, produzir amostras em escala nanométrica e com diferentes tamanhos de partícula para que posteriormente fosse feita a análise da relação entre o tamanho da partícula e os defeitos obtidos nas amostras. Esta foi a principal proposta do trabalho, pois estudos indicam que a presença de defeitos em amostras não-dopadas pode gerar ferromagnetismo à temperatura ambiente. Quando se tem grupos de amostras com diferentes tamanhos de partículas é possível analisar a relação entre área superficial e volume. Sabemos que essa relação pode influenciar nos tipos de defeitos predominantes na amostra. Se a partícula é muito pequena, os defeitos presentes na superfície terão maior contribuição para o comportamento ferromagnético, enquanto que, quando o volume é maior que a área superficial, os defeitos contidos no volume passam a ser predominantes. Também foram sintetizadas amostras de ZnO dopadas com Mn com objetivo de incorporar o íons metálico no sítio do Zn, sem que ocorra segregação de fase. Busca-se encontrar ferromagnetismo a temperatura ambiente nesses materiais. Além disso, a proposta é determinar a natureza desse comportamento ferromagnético.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito de forma detalhada quais foram os materiais e métodos utilizados para a síntese das amostras estudadas no presente trabalho.

4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO

Todas as amostras de ZnO foram sintetizadas pelo Método dos Precursores Poliméricos, que é um método que permite sintetizar amostras em escala nanométrica. Essa síntese foi escolhida visto que faz-se interessante o estudo de materiais em escala nanométrica, para que seja possível esclarecer a natureza do comportamento ferromagnético nesses materiais.

Os materiais que foram utilizados na síntese de ZnO puro são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Precursores utilizados nas sínteses.

| Reagente | Formula Química | Fonte | Peso Mol. (g/mol) | Pureza (%) |
|------------------|------------------------|----------------------|-------------------|------------|
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 192,12 | 99,0 |
| Nitrato de Zinco | $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 297,49 | 99,0 |
| Etileno Glicol | $C_2H_6O_2$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 62,07 | 99,8 |

Fonte: Do autor.

Portanto, com o intuito de variar tamanho de partícula, foram modificados dois parâmetros:

- a) concentração de ácido cítrico;
- b) temperatura do tratamento térmico.

Para todas as amostras de ZnO foi mantida a relação de “ácido cítrico: etilenoglicol” na proporção de 60:40.

O processo inicia com a pesagem de todos os reagentes utilizados na síntese, que são eles: Nitrato de zinco, como fonte do metal Zn, ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol como agente polimerizante.

Com os reagentes devidamente pesados, faz-se uma solução de nitrato zinco e ácido cítrico, de forma que as duas substâncias sejam diluídas completamente com o mínimo possível de água destilada, formando uma solução homogênea e sem precipitados. Depois de ter uma solução homogênea de nitrato de zinco e ácido cítrico, a amostra é colocada em agitação por 2 horas em temperatura de aproximadamente 70° C para que ocorra a distribuição homogênea do metal na matriz. Depois de passadas as 2 horas o etilenoglicol é acrescentado devagar na solução ainda em agitação. Então mantemos em agitação e aumentamos a temperatura para aproximadamente 95° C para que ocorra a polimerização do material. Quando a solução se torna bastante viscosa, temos a chamada “resina”. A resina é a base para a formação do “*Puff*” que será posteriormente submetido à tratamentos térmicos.

O *Puff* de todas as amostras foi feito da seguinte maneira: A resina é levada ao forno e é aquecida até 150° C com taxa de aquecimento de 5° C/min e permanência de 2 horas. Em seguida elevamos a temperatura de 150° C até 300° C mantendo a taxa de aquecimento de 5° C/min e permanência de 2 horas. Logo após, resfriamos a amostra à 20° C/min até 25° C. Assim é formado o chamado *Puff*, que é a etapa do processo em que a amostra elimina o restante de água que ainda estava presente na resina. Na próxima etapa, com o *Puff* em mãos, é preciso que ele seja macerado em almofariz de ágata, formando um pó bastante fino e de coloração marrom. Esse pó foi a base para todos os tratamentos térmicos que foram realizados nas amostras.

Três lotes de amostras são compostos por ZnO puro. São eles:

a) lote 01: amostras de ZnO sintetizadas com diferentes concentrações de ácido cítrico em relação ao metal “Metal: Ácido Cítrico”. São elas: 1m: 1ac, 1m: 2ac, 1m: 4ac, 1m: 6ac e 1m: 8ac. Todas essas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de: 300° C, 350° C, 400° C, 450° C, 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C e 1000° C.

b) lote 02: amostras de ZnO preparadas na proporção de 1m:1ac foram escolhidas para estudos detalhados. Tratamentos Térmicos foram feitos à 400° C, 450° C, 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C e 1000° C.

c) lote 03: amostras de ZnO na proporção 1m:1ac foram novamente sintetizadas para que fosse testada uma nova reprodução das amostras e resultados que fossem semelhantes ao Lote 02. Tratamentos térmicos feitos à 400° C, 450° C, 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C e 1000° C.

4.2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADO COM Mn ($Zn_{(1-x)}Mn_{(x)}O$)

Além de amostras de ZnO puro, foram sintetizadas também amostras de ZnO dopado com diferentes e pequenas proporções de Mn. A proposta da síntese de amostras dopadas com Mn foi fazer exatamente os mesmos estudos feitos para o óxido de zinco puro, em busca de descobrir a natureza das propriedades ferromagnéticas do material dopado com íons magnéticos.

Os materiais utilizados na síntese são descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Precursores utilizados nas sínteses.

| Reagente | Formula Química | Fonte | Peso Mol. (g/mol) | Pureza (%) |
|--------------------|--------------------|----------------------|-------------------|------------|
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 192,12 | 99,00 |
| Nitrato de Zinco | $N_2O_6Zn_6H_2O$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 297,49 | 99,00 |
| Manganês Hidratado | $Mn(NO_3)_4(H_2O)$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 178,95 | 98,00 |
| Etileno Glicol | $C_2H_6O_2$ | <i>Sigma Aldrich</i> | 62,07 | 99,80 |

Fonte: Do autor.

Neste grupo de amostras também foi mantida a proporção de “Ácido Cítrico: Etilnoglicol” de 60: 40, como foi feito para todas as amostras de ZnO. A concentração de “Metal:Ácido Cítrico” escolhida foi de 1m: 3ac e 1m: 1ac, devido ao fato de possivelmente indicarem menores quantidades de carbono e pela concentração de ácido cítrico não ter apresentado variações significativas no tamanho das partículas. A dopagem com o metal de transição Mn foi feita em diferentes concentrações. São elas: 0,5% (1m:1ac), 1,0% (1m:1ac) e 3,0% (1m: 3ac). As amostras que apresentam fase

secundária não são de interesse do trabalho e não são selecionadas para estudos aprofundados.

As amostras dopadas a 0,5 e 1,0% e 3,0% de Mn foram selecionadas para estudo comparativo com as amostras de ZnO puro.

Novamente, dando início a síntese das amostras dopadas com Mn, foi feita uma solução composta de nitrato de zinco, nitrato de manganês e ácido cítrico, neste caso. Deixamos a solução em aproximadamente 70° C em agitação por 2 horas. Em seguida foi adicionado etilenoglicol devagar e a temperatura foi elevada para aproximadamente 95° C. A amostra foi mantida nessa temperatura até apresentar característica bastante viscosa. Nessa etapa a amostra forma um polímero, chamada também de resina.

Na sequência, a resina foi levada ao forno para a eliminação do restante de água presente no material, formando o *Puff*. O *Puff* foi feito da seguinte maneira: A temperatura do forno é elevada para 150° C com taxa de aquecimento de 5° C/min com permanência de 2 horas em 150° C. Em seguida aumenta-se a temperatura de 150° C até 300° C mantendo a taxa de aquecimento de 5° C/min e permanência de 2 horas. Para resfriar a amostra a taxa de resfriamento é de 20° C/min até 25° C. Formado o *Puff*, este foi macerado em almofariz de ágata, formando um pó de cor marrom escuro.

O pó formado pelo *Puff* é a base para o tratamento térmico das amostras. Assim como as amostras de ZnO puro, as amostras de ZnO:Mn também foram submetidas a tratamentos térmicos de 400° C, 450° C, 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C e 1000° C.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA

As amostras sintetizadas neste trabalho foram submetidas a diversas análises estruturais e magnéticas para que fosse feita a caracterização completa de interesse para essa pesquisa. Sendo assim, nos tópicos seguintes serão apresentados os tipos de técnicas de caracterização presentes neste trabalho.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises pela técnica de difração de raios X foram realizadas à temperatura ambiente usando a radiação $K\alpha$ do Cu de um difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, instalado no Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG. As amostras na forma de pó fino foram depositadas em um porta amostra de vidro sendo levadas ao difratômetro para realizar a varredura em 2θ . Para a caracterização preliminar das amostras de forma a identificar as fases cristalinas presentes, as medidas de DRX foram feitas no modo de varredura contínua no intervalo de 5 a 75 graus 2θ , a um passo de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de varredura de $2\theta \text{ min}^{-1}$.

A base de dados de estrutura cristalinas do ICSD (sigla em inglês para Inorganic Crystal Structure Database) foi utilizada como referência para a identificação das fases cristalinas obtidas na síntese.

A difração de raios X surgiu em 1895, quando o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen descobriu acidentalmente os Raios X. Essa descoberta se deu através de um experimento chamado de “tubo de raios catódicos”. Esse tubo é composto por um vidro ligado a uma bomba de vácuo e dentro dele existe um anodo e um cátodo com grande diferença de potencial entre eles, gerando uma corrente elétrica. Raios vindos do cátodo são absorvidos pela matéria e a placa fluorescente de cianeto de platina e bário ficava luminosa quando recebia essa radiação invisível e tornou-se então um “detector de radiação”.

Conrad fez a primeira radiografia da história e ela foi chamada de Raios X por não saber exatamente o que era aquele efeito. No início não eram conhecidos os malefícios da radiação. Foi uma descoberta bastante útil para a indústria e para a medicina.

Então, após alguns estudos concluiu-se que os raios X eram ondas eletromagnéticas assim como a luz visível e sendo assim, deveria se comportar segundo as leis vigentes para a luz. Portanto, os raios X apresentariam fenômenos como difração, interferência, reflexão, refração, etc.

É de comum conhecimento que para que ocorra a difração é necessário que a fenda ou o obstáculo seja da ordem do tamanho do comprimento de onda utilizado. Sendo assim, utilizaram uma rede cristalina como anteparo e foi observado picos de difração. Logo, puderam estimar o comprimento de onda dos raios X que era menor que o comprimento de onda do ultravioleta e da ordem de tamanho de um átomo.

Em 1913 Bragg formulou uma equação que prevê os ângulos em que são encontrados máximos de difração.

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (01)$$

Na Figura 8 é possível visualizar o que é descrito pela Equação de Bragg.

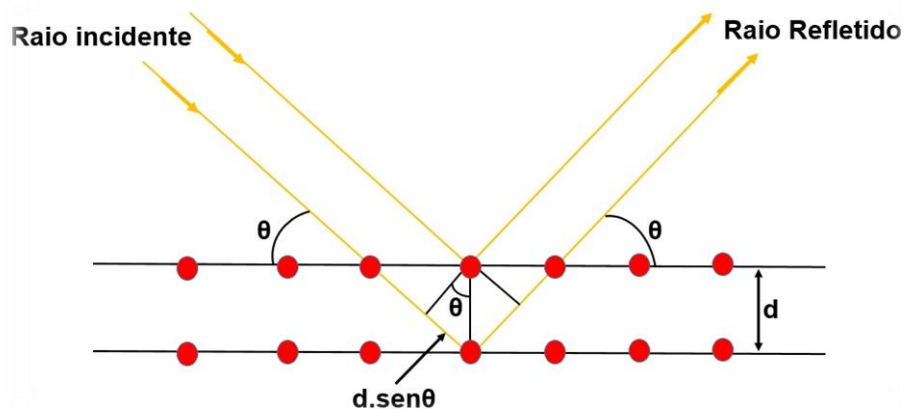


Figura 8 -Ilustração da Lei de Bragg.
Fonte: Do autor.

Em 1913 Bragg formulou uma equação que prevê os ângulos em que são encontrados máximos de difração.

4.3.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em um Raman Jobin-Yvon-64000, as amostras foram colocadas no porta amostra e a medida realizada na

geometria de retroespalhamento, usando a linha de 430 nm. O equipamento está instalado no Laboratório de Propriedades ópticas e elétricas da UNIFAL sob responsabilidade do Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

A espectroscopia Raman é capaz de dar informações sobre a estrutura e características químicas do material. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman.

Na espectroscopia de espalhamento Raman a luz que incide no material é espalhada. A maior parte dessa radiação que é espalhada apresenta a mesma frequência da radiação incidente, espalhamento elástico, que chamamos de espalhamento Rayleigh. Esse tipo de espalhamento não exibe nenhuma informação do material. Somente uma pequena parte da radiação é espalhada inelasticamente e esta é de grande importância, pois dá informação a respeito do material e é chamada de efeito Raman. Além disso, é uma técnica que não altera a superfície do material.

O espalhamento inelástico pode ser subdividido em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O efeito Stokes ocorre quando as moléculas recebem a energia no seu estado fundamental, e o anti-stoke a molécula já está em estado excitado.

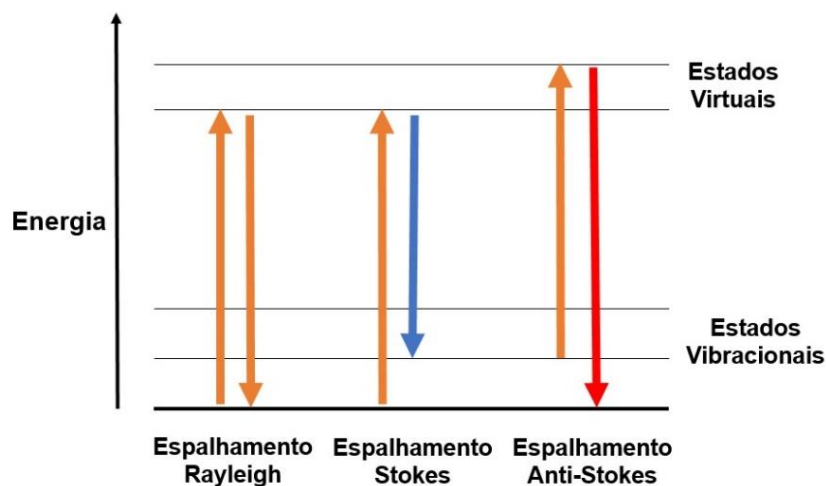


Figura 9 - Espalhamento Rayleigh, Espalhamento Stokes e Espalhamento anti-stokes.

Fonte: Do autor.

4.3.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS*

A técnica de MEV foi utilizada para determinar a morfologia e o tamanho de grão das amostras obtidas nesse trabalho. Todas as medidas de microscopia eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia da USP de São Carlos. Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo (FEG - FEI).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é feita por um microscópio eletrônico que produz imagem com boa resolução da superfície da amostra.

O funcionamento de um equipamento de microscopia eletrônica de varredura é baseado na emissão de elétrons a partir de um cátodo, geralmente formado de tungstênio ou hexaboreto de lantânio. Esses elétrons se desprendem do cátodo através de temperaturas altas e são acelerados por um ânodo. Esse feixe de elétrons produzido pode atingir até 100 keV. Existem lentes eletromagnéticas que focam o feixe em pontos da amostra que apresentam tamanho de aproximadamente 0,5nm.

A interação entre o feixe de elétrons e a amostra também resulta em elétrons secundários, retroespalhados que podem ser de elétrons Auger, raios X, infravermelho, visível e ultravioleta.

As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

Para análise da composição da amostra, foram realizadas análises semi-quantitativas por EDS (sigla em inglês de Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Estas análises foram realizadas inicialmente obtendo-se imagens em um MEV de 20kV (JEOL JSM-6360) para selecionar agregados de grãos maiores em que foram especificadas regiões planas. Foram escolhidas regiões claras predominantes na amostra e regiões escuras em alguns pontos. Quanto à preparação das amostras, para análise MEV e EDS, as amostras foram depositadas em um suporte de silício recoberto com um filme de carbono.

O EDS é um acessório útil no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

4.3.4 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência desse trabalho foram realizadas na Unicamp, e as medidas foram caracterizadas por Near-Band Edge (NBE) com emissão centrada em 3,30 eV.

O uso da técnica de fotoluminescência proporciona a detecção de defeitos pontuais e impurezas presentes no material de estudo.

A fotoluminescência consiste na emissão de fótons de um material depois que esse material foi submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton captado está relacionado diretamente com o tipo de material que está sendo analisado, pois cada material possui transições eletrônicas distintas.

O fóton absorvido pelo material possui energia maior que a energia da banda proibida do material.

Para ser feita a medida é necessário que a amostra seja resfriada a temperaturas próximas de 1,8K para garantir que os portadores estejam nos seus estados fundamentais. Temperaturas baixas produzem estreitamento nas faixas espectrais e diminuem os decaimentos relacionados a decaimentos devido a temperatura.

Os resultados de fotoluminescência são apresentados em forma de gráfico com intensidade por frequência dos fótons emitidos.

4.3.5 Magnetometria SQUID

Para determinação da magnetização, utiliza-se magnetômetros, os quais podem ser descritos a partir do fornecimento de corrente elétrica para as bobinas de um eletroímã, as quais geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra, contida em um porta amostra. Nesta proposta de trabalho as caracterizações magnéticas foram realizadas por magnetometria SQUID, equipamento Quantum Design, MPMS XL7, no âmbito desse trabalho de mestrado, apenas de forma preliminar. Foram obtidas curvas de $M \times H$ a temperatura ambiente. As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Valmir Chitta e o Dr. Xavier Gratens no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

SQUID é acrônimo de Superconducting Quantum Interference Device, ou seja, um dispositivo de interferência quântica supercondutora. Magnetômetros que utilizam o SQUID como elemento detector, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético. O princípio básico de funcionamento é baseado na lei de indução de Faraday a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo. A amostra magnetizada por um campo magnético homogêneo sofre um deslocamento (e não um movimento periódico) dentro das bobinas de detecção. A voltagem induzida nas bobinas durante o deslocamento da amostra devido à variação do fluxo é detectada e integrada no tempo. Assim a variação do fluxo fica diretamente relacionada com o momento magnético da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão discutidos os resultados obtidos para as amostras de ZnO puro e ZnO:Mn. São apresentadas as caracterizações estruturais feitas por Difração de Raios X, Espectroscopia de Espalhamento Raman e Fotoluminescência, caracterização morfológica feita por Microscopia Eletrônica de Varredura e na sequencia serão discutidos os resultados magnéticos obtidos por Magnetometria SQUID.

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO ZnO

Serão apresentados quatro lotes de amostras de ZnO que serão discutidos separadamente para melhor compreensão nos próximos tópicos. O Lote 01 é referente à amostras de ZnO puro feitas com diferentes concentrações de ácido cítrico. O Lote 02 é composto de amostras de ZnO na proporção de “1 metal: 1 ácido cítrico” feitas para análises preliminares, o Lote 03 é também composto de amostras de ZnO na proporção “1m:1ac”, feito para análise completa e detalhada e o Lote 04 corresponde a amostras de ZnO tratadas a temperaturas em torno de 700°C devido ao comportamento não linear de tal amostra.

5.1.1 *Lote 01: ZnO com diferentes concentrações de ácido cítrico*

O Lote 01 é composto de amostras de ZnO sintetizadas com diferentes concentrações de ácido cítrico, que são descritas na Tabela 4:

Tabela 4 - Concentrações de Ácido Cítrico testadas no Lote 01.

| Metal: Ácido Cítrico |
|----------------------|
| 1m:1ac |
| 1m:2ac |
| 1m:4ac |
| 1m:6ac |
| 1m:8ac |

Fonte: Do autor.

Um dos objetivos da síntese de amostras com diferentes concentrações de ácido cítrico foi a obtenção de diferentes tamanhos de partícula, pois o gradiente de tamanho, pode introduzir no material diferentes tipos de defeitos e estes podem estar relacionados com a presença de ferromagnetismo a temperatura ambiente em materiais não dopados. Lembrando que um dos objetivos do trabalho foi avaliar a relação entre o tamanho de partícula e a natureza do comportamento magnético no material.

Depois de fazer o *puff* para cada grupo de amostras com concentração de ácido cítrico diferentes, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, sendo elas: 300° C, 350° C, 400° C, 450° C, 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C e 1000 °C por 2 horas a 5°C.min⁻¹.

A primeira análise feita nas amostras foi por difração de raios X, em busca de mensurar a cristalinidade e confirmar a fase formada pelo material. Os valores de 2θ e os índices de Miller correspondentes ao ZnO na fase Wurtzita são descritos na Tabela 5. Os dados experimentais foram comparados com o padrão de difração da fase Wurtzita do ZnO, encontrado na base de dados ICSD de ficha no. 97957.

Tabela 5 - Valores de 2θ e índices de Miller do ZnO na fase Wurtzita.

(continua)

| 2θ (graus) | Índices de Miller (h, k, l) |
|-------------------|-----------------------------|
| 31,8 | 1, 0, 0 |
| 34,4 | 0, 0, 2 |
| 36,3 | 1, 0, 1 |

Tabela 5 - Valores de 2θ e índices de Miller do ZnO na fase Wurtzita.

(conclusão)

| 2θ (graus) | Índices de Miller (h, k, l) |
|-------------------|-----------------------------|
| 47,5 | 1, 0, 2 |
| 56,6 | 1, 1, 0 |
| 62,9 | 1, 0, 3 |
| 66,4 | 2, 0, 0 |
| 68,0 | 1, 1, 2 |
| 69,1 | 2, 0, 1 |

Fonte: Do autor.

Na Figura 10, Figura 11 e Figura 12 estão dispostos os difratogramas referentes a amostras de ZnO nas concentrações de 1m: 1ac, 1m: 4ac e 1m: 8ac elucidando os principais picos referentes a fase Wurtzita do ZnO, que é a fase mais estável desse composto. Foram escolhidos três grupos com valores intermediários de concentração de ácido cítrico (1m: 1ac, 1m: 4ac e 1m: 8ac) para serem apresentados nessa dissertação. As amostras de 1m:2ac e 1m: 6ac não foram mostrados pois se comportam de maneira semelhante. Foram analisados 9 picos encontrados experimentalmente, que foram comparados com as posições e intensidades encontrados na ficha do ZnO obtida na base de dados ICSD 97957 da Tabela 5.

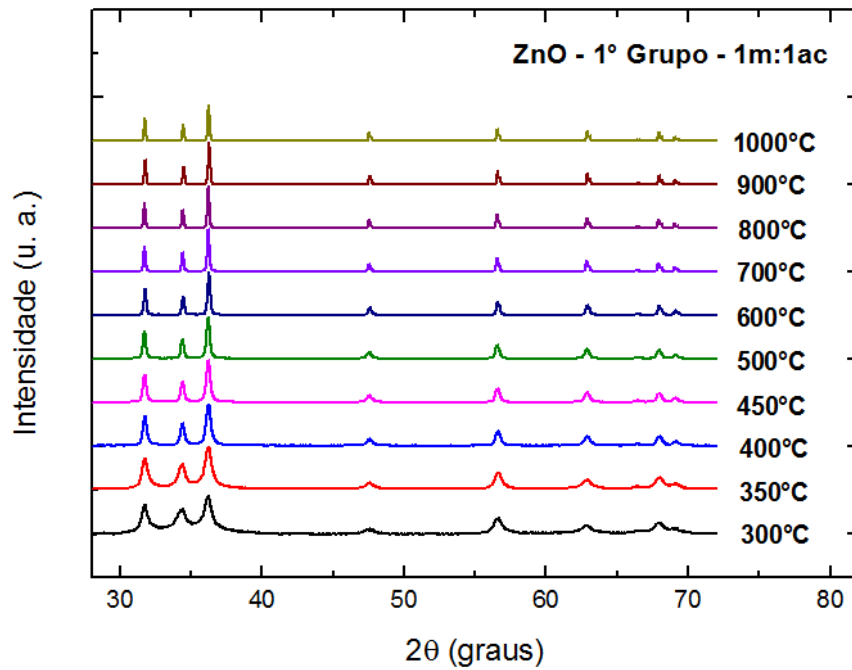


Figura 10 Difratoograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:1ac com tratamentos térmicos de 300° C até 1000° C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO.

Fonte: Do autor.

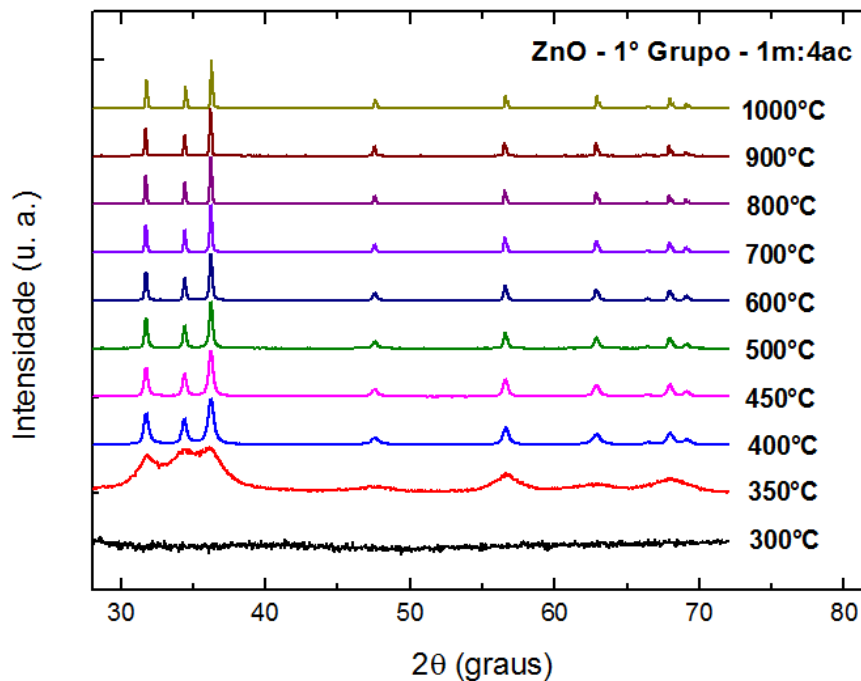


Figura 11 Difratoograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:4ac com tratamentos térmicos de 300° C até 1000° C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO.

Fonte: Do autor.

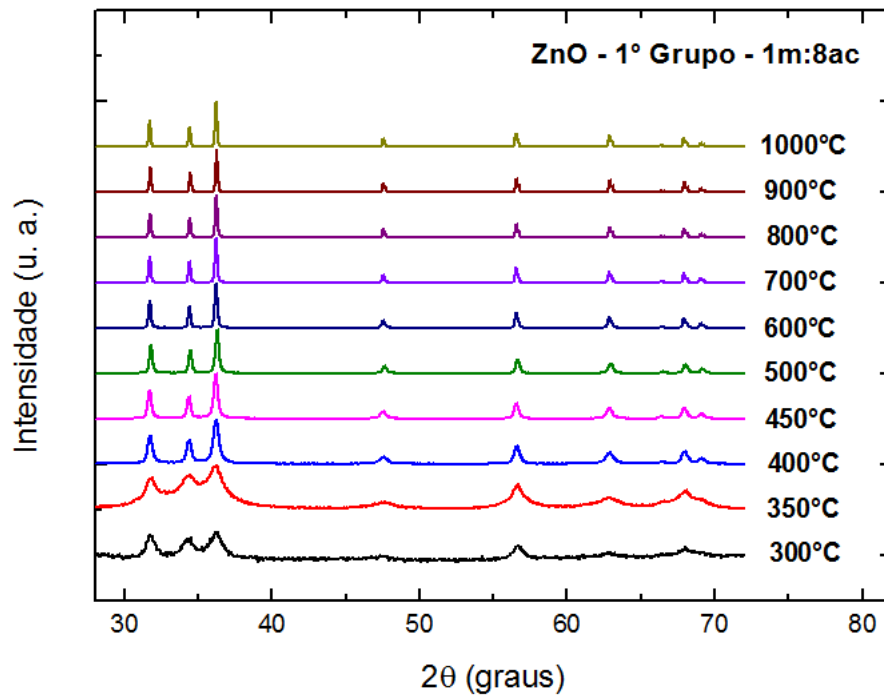


Figura 12 Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:8ac com tratamentos térmicos de 300° C até 1000° C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO.

Fonte: Do autor.

Observa-se que algumas amostras tratadas à 300° C e 350° C apresentam características de material amorfo. Portanto, não são de interesse para este trabalho e foram descartadas para as amostras feitas nos próximos Lotes.

Ainda através de resultados de Difração de Raios X, das amostras de ZnO nas concentrações de 1m: 1ac, 1m: 4ac e 1m: 8ac, foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos, que podem ser estimados com base na largura a meia altura dos picos do difratograma. A estimativa foi realizada por meio da Equação de Williamson-Hall (2).

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (02)$$

Onde β é a largura a meia altura do pico de difração, D é o tamanho do cristalito, ϵ é a microdeformação, λ é o comprimento de onda dos raios X, e θ é o ângulo de Bragg da reflexão.

Os resultados obtidos da estimativa de tamanho de cristalito estão explicitados na Figura 13. Os valores obtidos são referentes as amostras de ZnO nas concentrações de 1m: 1ac, 1m: 4ac e 1m: 8ac.

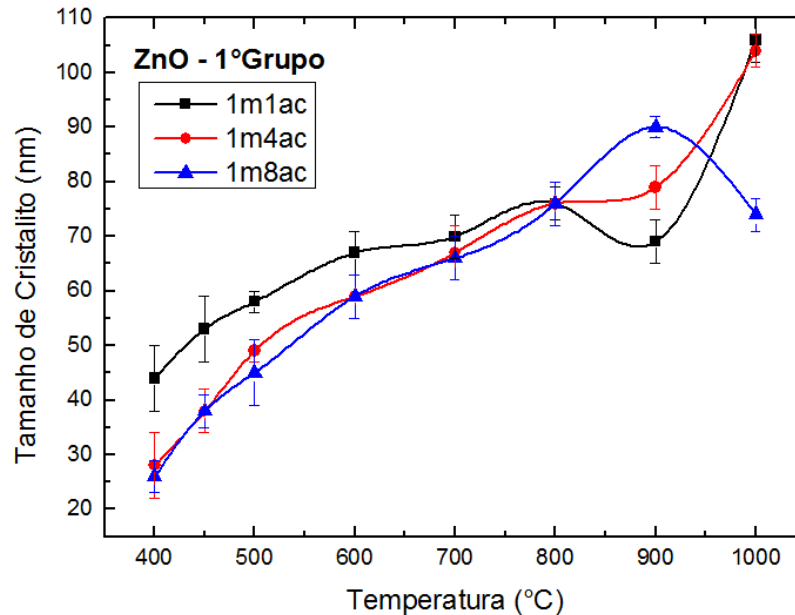


Figura 13 -Valores estimados de tamanho de cristalito do ZnO em função da temperatura de tratamento térmico e da concentração de ácido cítrico.

Fonte: Do autor.

Portanto, pela equação de Williamson-Hall foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos. Os valores obtidos variam de 25 nm até aproximadamente 100 nm. Logo, tem-se um indicativo de que foram sintetizadas amostras em escala nanométrica e com variação do tamanho das partículas, que foi um dos interesses do trabalho.

Depois de estimativas preliminares de tamanho de cristalito, escolheu-se que a temperatura do tratamento térmico influência de forma significativa no tamanho dos cristalitos enquanto que a concentração de ácido cítrico não é suficientemente relevante. Portanto, foi escolhido trabalhar com a variação de tratamento térmico para obtenção de diferentes tamanhos de partícula.

O método Pechini possibilitou a obtenção de amostras ZnO relativamente puras e cristalinas, na fase Wurtzita, e também proporcionou a obtenção de amostras com diferentes tamanhos de cristalito, o que mostra a pertinência de seu uso para a obtenção dos OMDs de interesse nesse. Sendo assim, devido a quantidade insuficiente

de material para análises de fotoluminescência e magnéticas, foram preparadas mais amostras de ZnO 1m: 1ac a partir do mesmo *Puff*, o novo grupo de amostras foi chamado de Lote 02.

5.1.2 Lote 02: ZnO com concentração 1m:1ac

Neste lote foram refeitas amostras de ZnO na proporção de 1m: 1ac, a partir do mesmo *Puff* das amostras anteriores, para estudo detalhado. Novamente foram feitas medidas de difração de Raios X para análise preliminar das novas amostras de ZnO e o resultado pode ser observado na Figura 14.

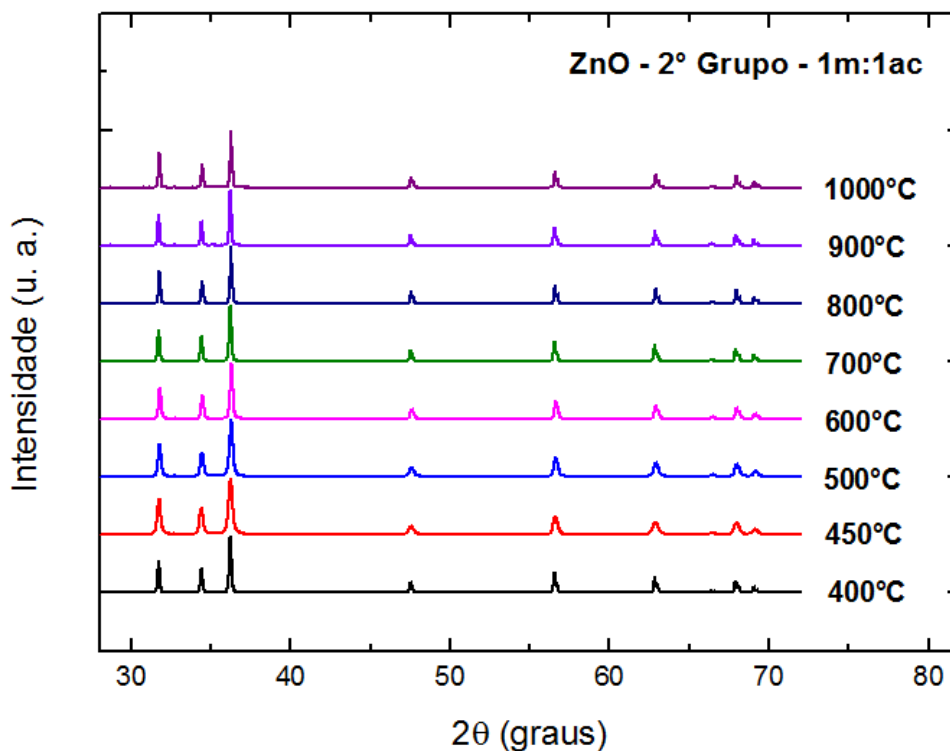


Figura 14 - Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m:1ac com tratamentos térmicos de 400°C até 1000°C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO.

Fonte: Do autor.

O resultado de difração de raios X é condizente com a amostra de ZnO na concentração de 1m: 1ac do Lote 01. Os picos são referentes a fase Wurtzita do ZnO e se mostram bastante cristalinos. No entanto, nesse grupo de amostras, não foram feitos tratamentos a temperaturas de 300° C e 350° C, devido à característica amorfa apresentada no lote anterior.

Também foram repetidos os cálculos de estimativa do tamanho de cristalito pelo mesmo método, Equação de Williamson-Hall (2). Os valores obtidos estão explicitados na Figura 15. Obteve-se tamanhos variando de aproximadamente 30 nm até 65 nm. Nota-se que o valor difere um pouco do lote anterior e essa variação pode ser entendida como algo relacionado ao processo de síntese.

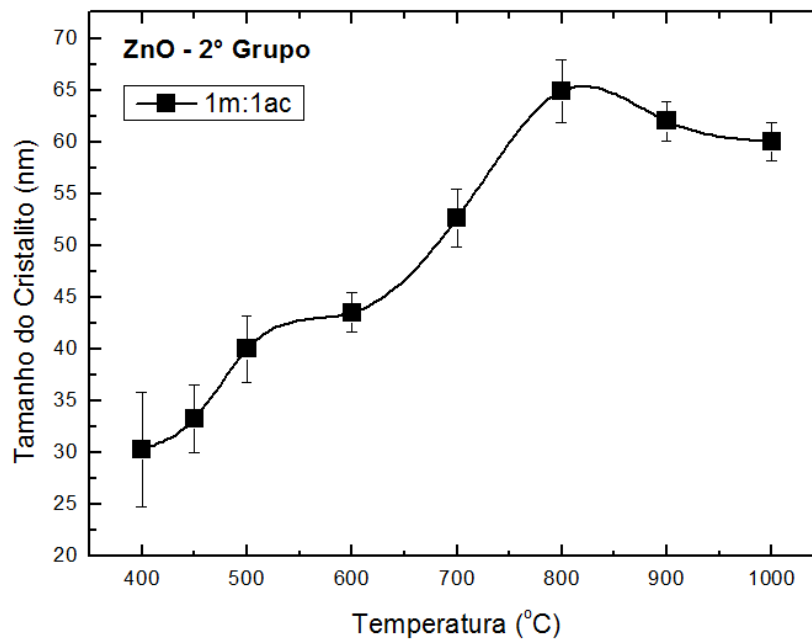


Figura 15 -Difratograma da amostra de ZnO na proporção de 1m: 1ac com tratamentos térmicos de 400° C até 1000° C. Picos referentes a fase Wurtzita do ZnO

Fonte: Do autor.

Ainda pela Equação de Williamson- Hall foram estimados também valores de Strain, que também podem ser chamados de microdeformação. Estão eles na Figura 16.

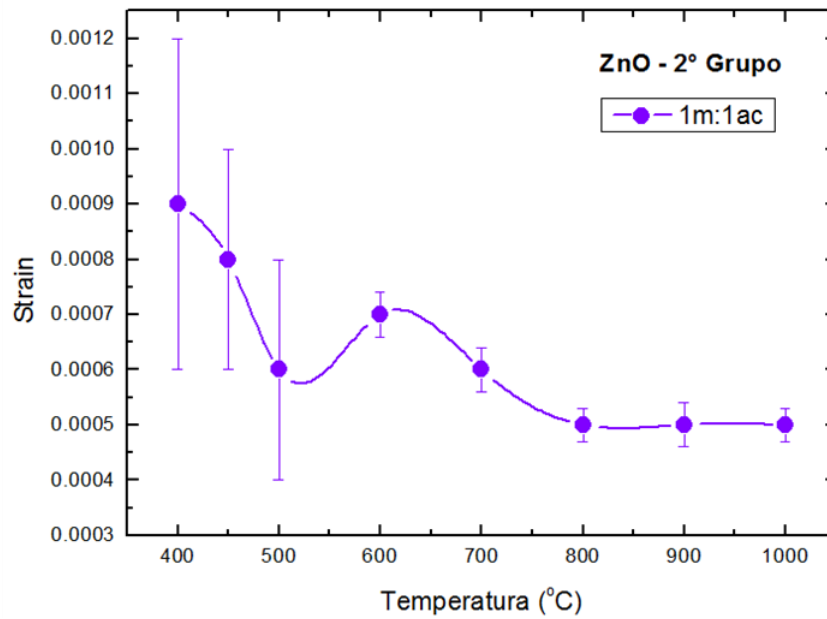


Figura 16 -Valores de microdeformação para amostras de ZnO tratadas de 400° C até 1000° C.

Fonte: Do autor.

Os valores mostrados na Figura 16 indicam que a microdeformação da estrutura diminui para grãos maiores, ou seja, a rede se mostra mais organizada para amostras tratadas a temperaturas mais elevadas.

Complementar aos difratogramas de raios X, este conjunto de amostras foi caracterizado também por espectroscopia de espalhamento Raman, devido maior sensibilidade da técnica em detectar presença de possíveis fases espúrias no sistema. Os picos referentes aos modos vibracionais característicos do ZnO na fase Wurtzita são confirmados e estão ilustrados na Figura 17.

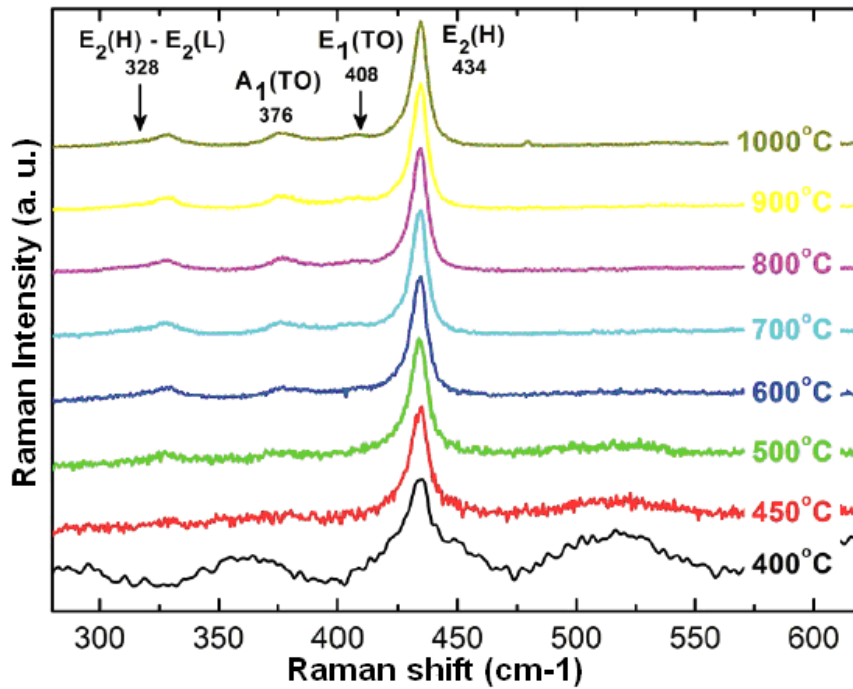


Figura 17 - Principais modos vibracionais do ZnO na fase Wurtzita. Os valores obtidos correspondem às amostras de ZnO tratadas em temperaturas que variam de 400° C até 1000° C.

Fonte: Do autor.

A Figura 17, acima apresenta os resultados obtidos pela espectroscopia de espalhamento Raman. Os modos A_1 , E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Esses modos são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, $E_2(H)$ e $E_2(L)$ que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco, respectivamente. Na Figura 17 apresentamos os espectros obtidos para as amostras normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$. Foram identificados três modos principais de ZnO centrados em aproximadamente 328, 382 e 434 cm^{-1} , estes três modos correspondem aos modos $E_2(H)-E_2(L)$, $A_1(TO)$ e $E_2(H)$, respectivamente. A presença dos principais modos vibracionais do ZnO nas amostras confirma a estrutura de ZnO para todas as amostras. Um resultado significativo é a completa ausência de picos relacionados à segregação de fases secundárias associadas a qualquer tipo de contaminante.

Mais abaixo, na Figura 18 temos o principal modo vibracional da estrutura hexagonal do ZnO, o pico $E_2(H)$.

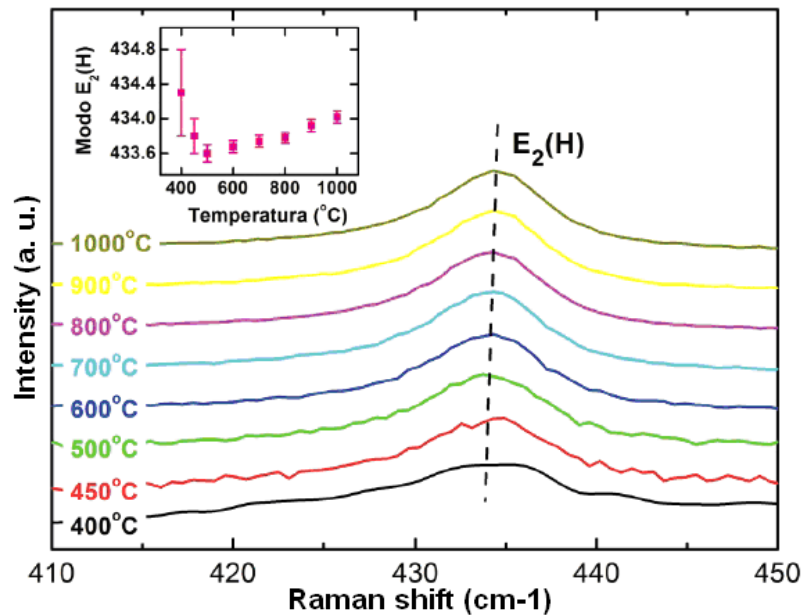


Figura 18 -Pico E₂(H) ampliado e deslocamento em valores de energia

Fonte: Do autor.

Na Figura 18, é possível observar que ocorre um deslocamento no pico E₂(H). Para as amostras tratadas a 400° C, 450° C e 500° C temos deslocamentos para valores menores de energia. A partir de 600°C os valores dos deslocamentos voltam a aumentar. Este comportamento do modo E₂(H) com a temperatura indica que a estrutura da rede tem sua configuração bastante modificada. A estrutura ou configuração dos átomos de oxigênio e zinco no intervalo entre as temperaturas de 500 e 700°C é afetada de forma diferente dos tratamentos em temperaturas abaixo e acima desse intervalo.

Foram realizadas também medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com intuito de analisar características estruturais e morfológicas das amostras de ZnO 1m:1ac. Através das imagens de MEV, foi possível determinar o valor mediano do tamanho dos grãos. A contagem dos grãos foi feita manualmente usando o software Image4. As imagens de MEV e os histogramas estão dispostos nas Figuras 19, Figura 20, Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25, Figura 26. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá os diâmetros medianos de tamanho de grão (\bar{d}) e o desvio padrão geométrico (σ_g).

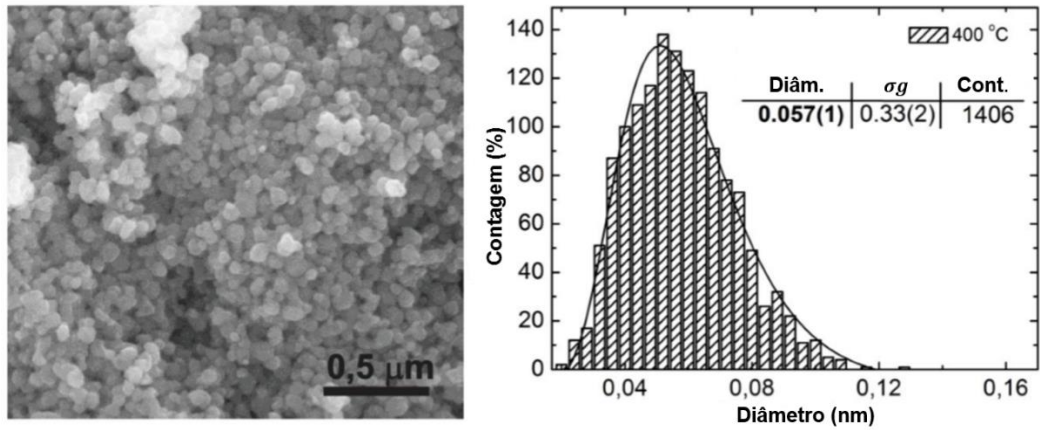


Figura 19 - Imagem de MEV da amostra tratada a 400°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (57nm).

Fonte: Do autor.

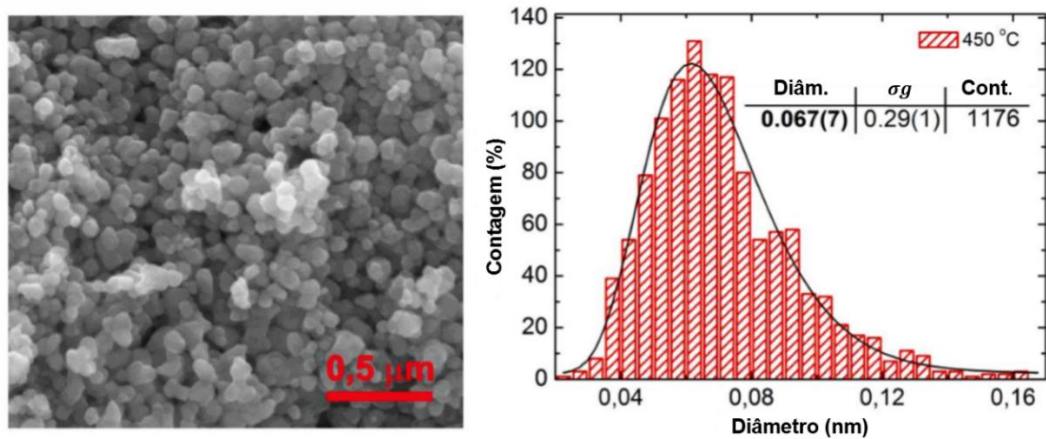


Figura 20 - Imagem de MEV da amostra tratada a 450°C e o histograma com valor médio de tamanho de grão (67nm).

Fonte: Do autor.

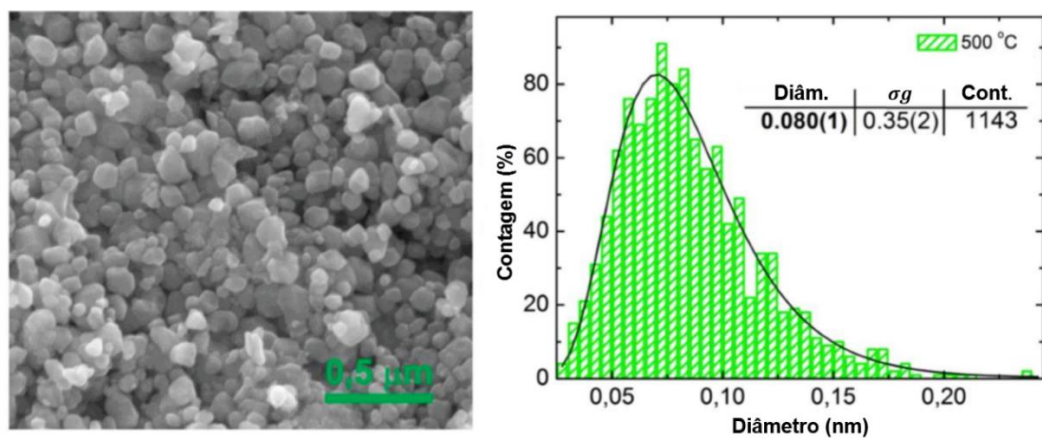


Figura 21 - Imagem de MEV da amostra tratada a 500°C e o histograma com valor mediano de tamanho de grão (80nm).

Fonte: Do autor.

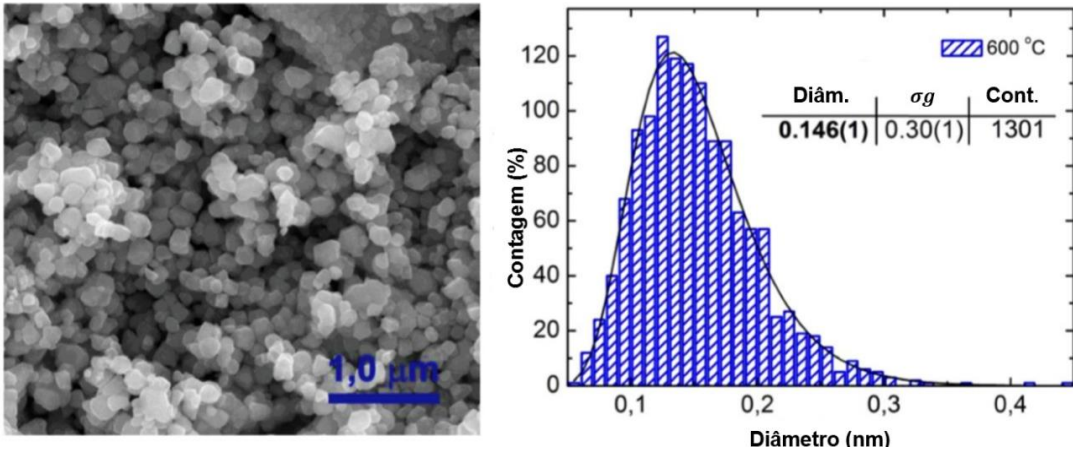


Figura 21 -Imagem de MEV da amostra tratada a 600°C e o histograma com valor médio de tamanho de grão (146nm).

Fonte: Do autor.

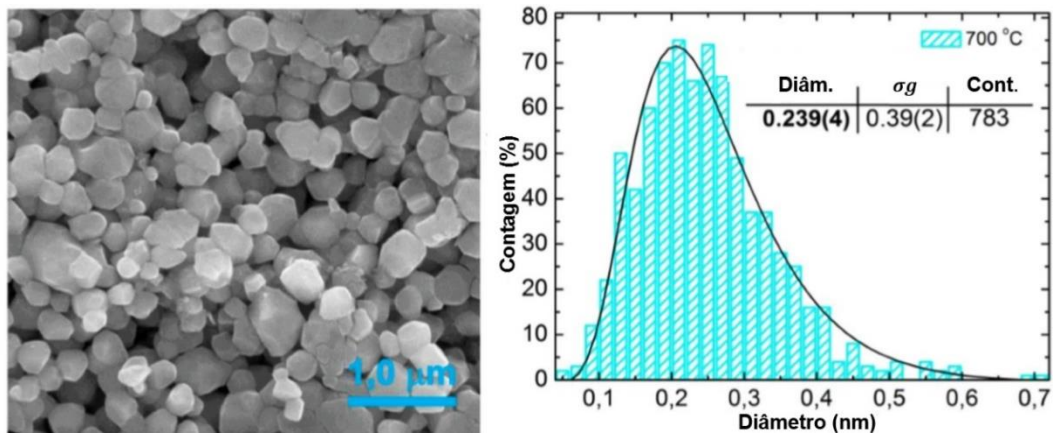


Figura 22 - Imagem de MEV da amostra tratada a 700°C e o histograma com valor médio de tamanho de grão (239nm).

Fonte: Do autor.

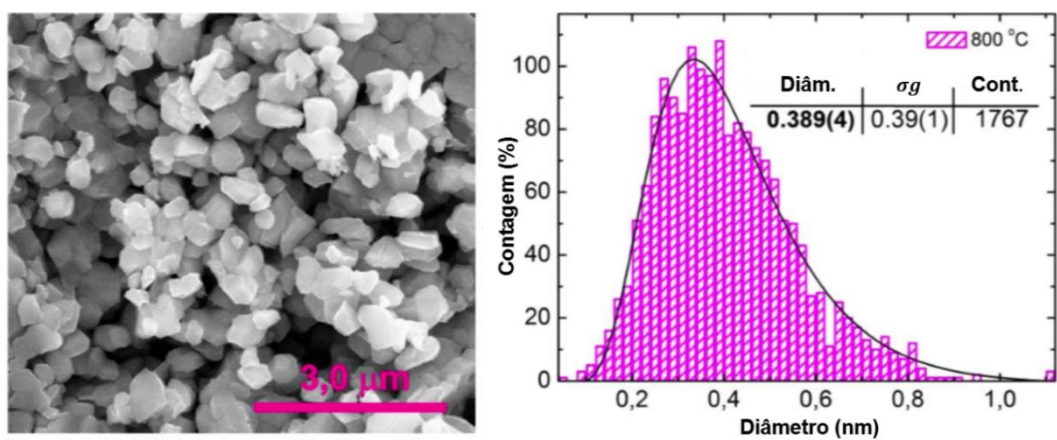


Figura 23 -Imagem de MEV da amostra tratada a 800°C e o histograma com valor médio de tamanho de grão (389nm).

Fonte: Do autor.

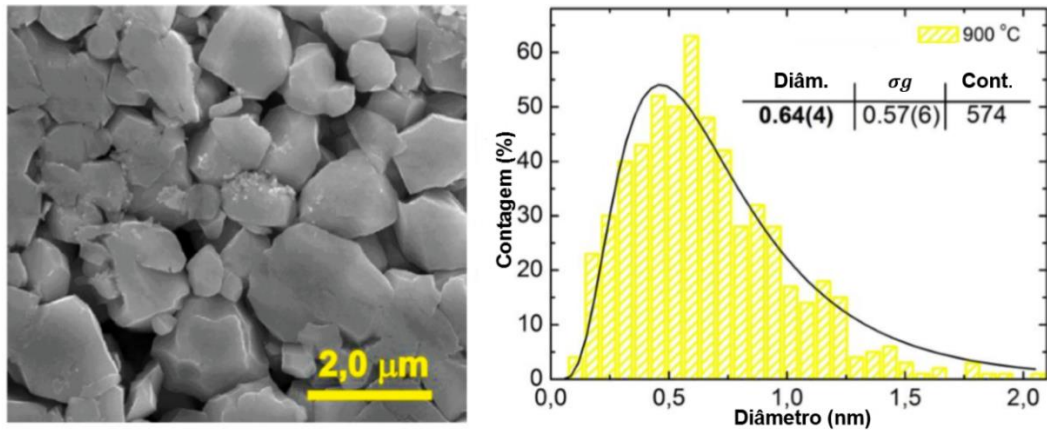


Figura 24 -Imagem de MEV da amostra tratada a 900°C e o histograma com valor médio de tamanho de grão (640nm).

Fonte: Do autor.

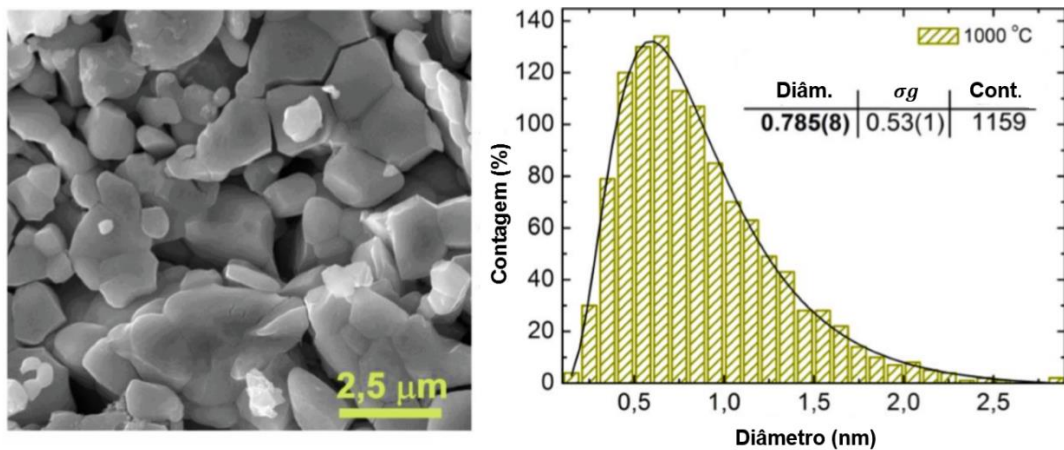


Figura 25 -Imagem de MEV da amostra tratada a 1000°C e o histograma com valor médio de tamanho de grão (785nm).

Fonte: Do autor.

Na Tabela 6 estão distribuídos os tamanhos de grão obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras tratadas a diferentes temperaturas.

Os valores são comparáveis aos mostrados nos histogramas.

Tabela 6 - Tamanho mediano de grão das amostras de ZnO 1m:1ac.

| Temperatura de Tratamento Térmico (°C) | Tamanho de Grão (nm) |
|--|----------------------|
| 400 | 57 (1) |
| 450 | 67 (7) |
| 500 | 80 (1) |
| 600 | 146 (1) |
| 700 | 239 (4) |
| 800 | 389 (4) |
| 900 | 640 (4) |
| 1000 | 785 (8) |

Fonte: Do autor.

Pelos resultados de MEV, tem-se a confirmação da produção de amostras com diferentes tamanhos de partícula e tendo diversidade de tamanhos de grão, partindo de grãos nanométricos até partículas não-nanométricas. Obtivemos grãos com tamanho variando de 57nm até 785nm. Outro fator importante se relaciona ao desvio padrão geométrico (σg), uma distribuição em tamanhos de grãos é dita monodispersa se $\sigma g \leq 1,25$ [33]. Levando-se em consideração este parâmetro, podemos afirmar que os tamanhos dos grãos das amostras de ZnO 1m:1ac tratadas na temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800 °C estão relativamente próximos da condição de homogeneidade.

Foram feitas medidas de EDS para análises semi-quantitativas das amostras de ZnO tratadas a 400° C e 1000° C. Somente amostras tratadas a valores extremos de temperatura foram analisadas em busca de compararmos quantidade de material orgânico presente nas amostras.

As imagens das regiões analisadas estão dispostas nas Figura 27 e Figura 28 abaixo, e a composição de cada uma das regiões está organizada nas tabelas 7, 8, 9 e 10.

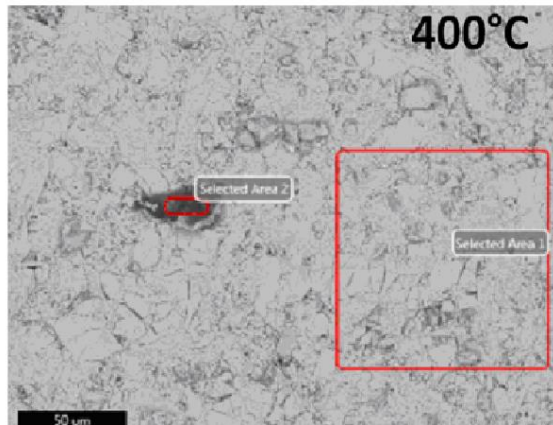


Figura 26 - Imagem de duas regiões distintas da amostra de 400° C.

Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área clara da amostra tratada a 400°C.

| Elemento | Porcentagem em Peso | Porcentagem Atômica | Intensidade (u. a.) | Erro |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| C | 1,8 | 6,14 | 46,78 | 0,03 |
| O | 16,76 | 42,87 | 2119,26 | 0,00 |
| Zn | 81,44 | 50,99 | 1912,89 | 0,00 |

Fonte: Do autor.

Tabela 8 - Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área escura da amostra tratada a 400°C.

| Elemento | Porcentagem em Peso | Porcentagem Atômica | Intensidade (u. a.) | Erro |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| C | 57,19 | 71,26 | 4276,07 | 0,00 |
| N | 11,67 | 12,47 | 220,69 | 0,01 |
| O | 9,63 | 9,01 | 607,29 | 0,01 |
| Na | 4,31 | 2,81 | 954,71 | 0,01 |
| Mg | 0,16 | 0,1 | 48,41 | 0,05 |
| Al | 0,08 | 0,04 | 27,12 | 0,10 |
| Si | 0,14 | 0,08 | 55,58 | 0,04 |
| S | 1,35 | 0,63 | 454,29 | 0,01 |
| K | 0,26 | 0,1 | 62,93 | 0,08 |
| Ca | 0,17 | 0,06 | 34,77 | 0,13 |
| Zn | 15,03 | 71,26 | 367,7 | 0,01 |

Fonte: Do autor.

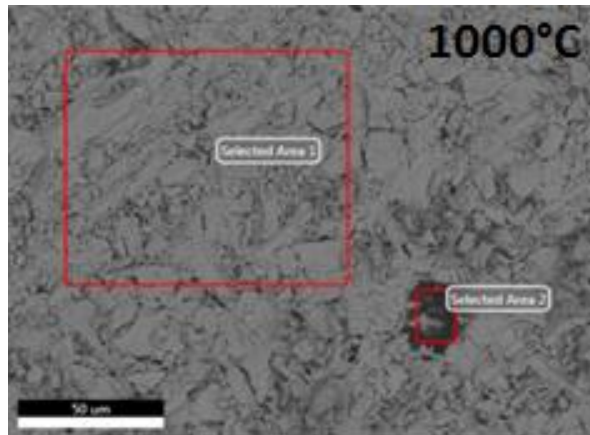


Figura 27 - Imagem de duas regiões distintas da amostra de 1000° C.

Fonte: Do autor.

Tabela 9 - Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área clara da amostra tratada a 1000°C.

| Elemento | Porcentagem em Peso | Porcentagem Atômica | Intensidade (u. a.) | Erro |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| C | 1,60 | 5,9 | 44,03 | 0,03 |
| O | 13,24 | 36,56 | 1506,06 | 0,00 |
| Zn | 85,15 | 57,53 | 1172,31 | 0,00 |

Fonte: Do autor.

Tabela 10 - Composição por análise de EDS (semi-quantitativo) da área escura da amostra tratada a 1000°C.

| Elemento | Porcentagem em Peso | Porcentagem Atômica | Intensidade (u. a.) | Erro |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| C | 49,97 | 71,25 | 2635,47 | 0,00 |
| N | 6,62 | 8,09 | 129,22 | 0,01 |
| O | 10,52 | 11,26 | 704,66 | 0,00 |
| Zn | 29,81 | 7,81 | 2849,75 | 0,00 |
| Mg | 0,18 | 0,13 | 32,75 | 0,05 |
| Si | 0,02 | 0,01 | 4,13 | 0,58 |
| S | 1,98 | 1,06 | 366,15 | 0,01 |
| Ca | 0,90 | 0,39 | 97,70 | 0,03 |

Fonte: Do autor.

Tanto a amostra calcinada a 400°C quanto a de 1000°C indicam que as partes claras, predominantes nas amostras estão livres de carbono (apenas 1,6 - 1,8% de C,

aproximadamente) e a parte escura, que é bem pequena em relação a toda a amostra, é composta de vários elementos, justificados pela composição dos reagentes utilizados e a alguma contaminação.

Logo, tem-se um indicativo de que todas as amostras de ZnO “1m:1ac” do Segundo Grupo de Amostras estão relativamente livres de carbono, formando então o composto desejado, o ZnO.

Pelas análises feitas para o Lote 02 observa-se que foi possível obter diferentes tamanhos de grão apenas com a variação do tratamento térmico e que possivelmente pode-se induzir diferentes tipos de defeitos nesses materiais. Para grãos menores teremos defeitos de superfície predominantes e para amostras um pouco maiores, defeitos do volume terão maior contribuição. Sendo assim, foi sintetizado outro Lote de amostras de ZnO na proporção de 1m:1ac, o Lote 03, para análise completa do material. Nesse lote serão repetidas as análises estruturais e também serão apresentadas análises magnéticas.

Foi necessário fazer um novo lote de amostras devido à pouca quantidade de amostra feita no Lote 02 e o grande interesse em reproduzir e estudar o sistema ZnO sem dopantes.

5.1.3 Lote 03: ZnO na concentração 1m:1ac – Análise Completa

No Lote 03, amostras foram feitas para reprodução e análise mais elaborada do ZnO sem dopantes na proporção de 1m:1ac. A partir de agora serão apresentados resultados de caracterização estrutural, feitas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sobre as novas amostras, confirmando os valores encontrados nos Lotes anteriores. É correto afirmar que o método de Pechini é um método adequado para a produção de ZnO de forma homogênea e de fácil reprodução. Além das

medidas que estão sendo repetidas, foram feitas medidas de fotoluminescência e medidas magnéticas por Magnetometria SQUID.

Novamente análises preliminares foram feitas por Difração de Raios X. Foi confirmada a obtenção da fase Wurtzita do ZnO. Na Figura 29 temos a representação dos principais picos encontrados do ZnO Wurtzita.

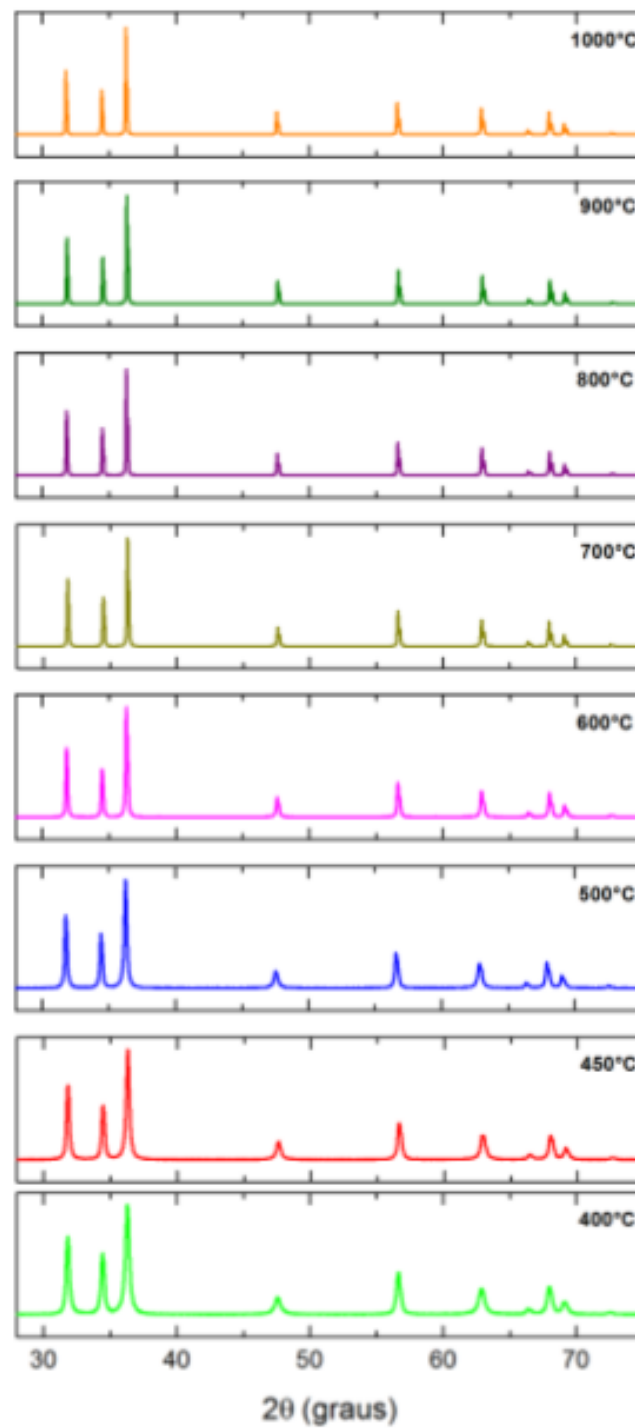


Figura 28 - Principais picos encontrados experimentalmente para a amostra de ZnO (1m: 1ac) feita pelo Método de Pechini e tratada à temperaturas que variam de 400° C até 1000° C. Os picos foram comparados à valores da Ficha ICSD 97957.

Fonte: Do autor.

Portanto, temos novamente a confirmação da formação de ZnO Wurtzita com estrutura hexagonal para todas as amostras do Lote 03.

A partir dos difratogramas, estimamos o tamanho de cristalito pela Equação de Williansom-Hall (1). A Figura 30 mostra os valores encontrados.

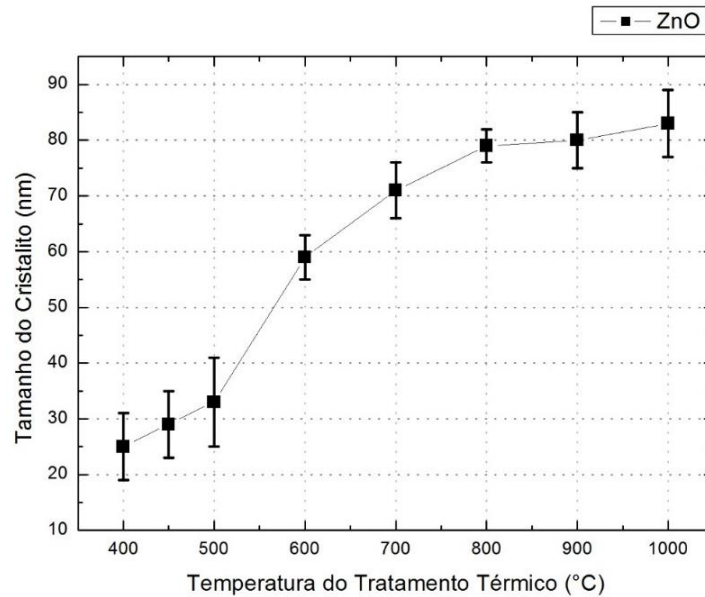


Figura 29 - Estimativa de tamanho de Cristalito para amostras de ZnO feitas por Pechini e tratadas a temperaturas que variam de 400° C até 1000° C.

Fonte: Do autor.

Na Tabela 11, temos os valores obtidos distribuídos conforme os valores de tratamento térmico.

Tabela 11 - Tamanho de Cristalito para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

| Temperatura de Tratamento Térmico (°C) | Tamanho do Cristalito (nm) |
|--|----------------------------|
| 400 | 25 (6) |
| 450 | 29 (6) |
| 500 | 33 (8) |
| 600 | 59 (4) |
| 700 | 71 (5) |
| 800 | 79 (3) |
| 900 | 80 (5) |
| 1000 | 83 (6) |

Fonte: Do autor.

Pela estimativa obtivemos valores de tamanho de Cristalito variando de aproximadamente 25 nm até 80 nm. Portanto, novamente foi possível obter tamanhos de partículas diferentes e escala nanométrica.

Também foi estimado valores de Strain que estão dispostos na Figura 31.

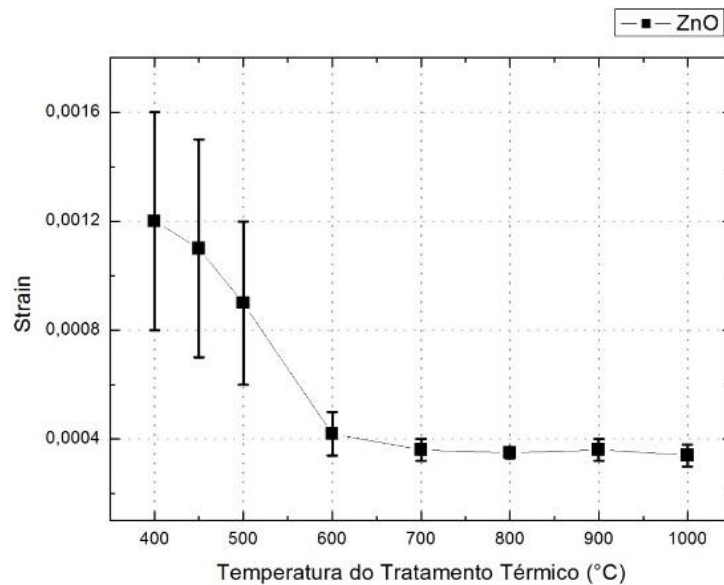


Figura 31 - Valores de Strain para diferentes valores de tratamento térmico.

Fonte: Do autor.

Observa-se a diminuição do valor do strain conforme a temperatura de calcinação aumenta.

Análises complementares foram feitas para caracterização estrutural. A seguir temos na Figura 32 os resultados de Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN) do Lote 03. Podemos observar os principais modos vibracionais correspondentes a fase Wurtzita do ZnO.

Na Figura 33 temos os valores de energia encontrados no principal pico do ZnO Wurtzita, o modo vibracional E2(H). Os resultados são semelhantes aos encontrados para o grupo antigo de ZnO 1m: 1ac, Lote 02. Para temperaturas de calcinação de 400° C até 600° C temos uma diminuição dos valores de energia e de 700° C até 1000° C os valores de energia são deslocados para valores mais altos.

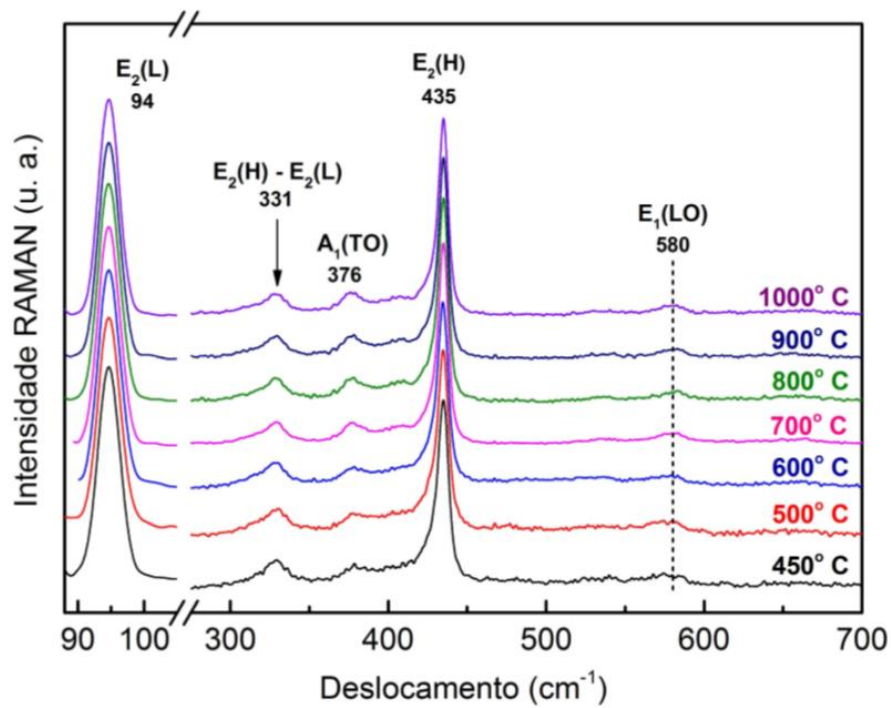


Figura 32 - Modos vibracionais referentes ao ZnO Wurtzita.
Fonte: Do autor.

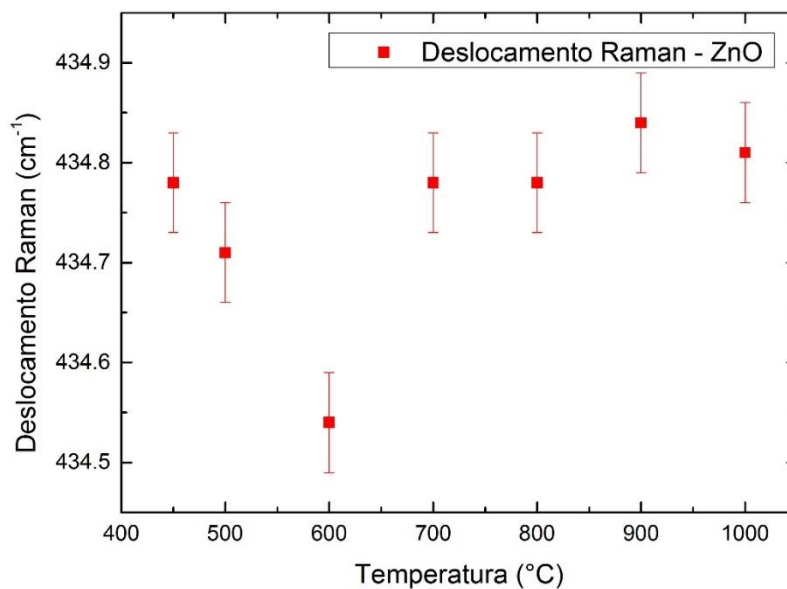


Figura 33 - Valores de energia obtidos do principal modo vibracional do ZnO Wurtzita, $E_2(H)$.
Fonte: Do autor.

Também foram feitas medidas de fotoluminescência para o Lote 03. O resultado está elucidado na Figura 34.

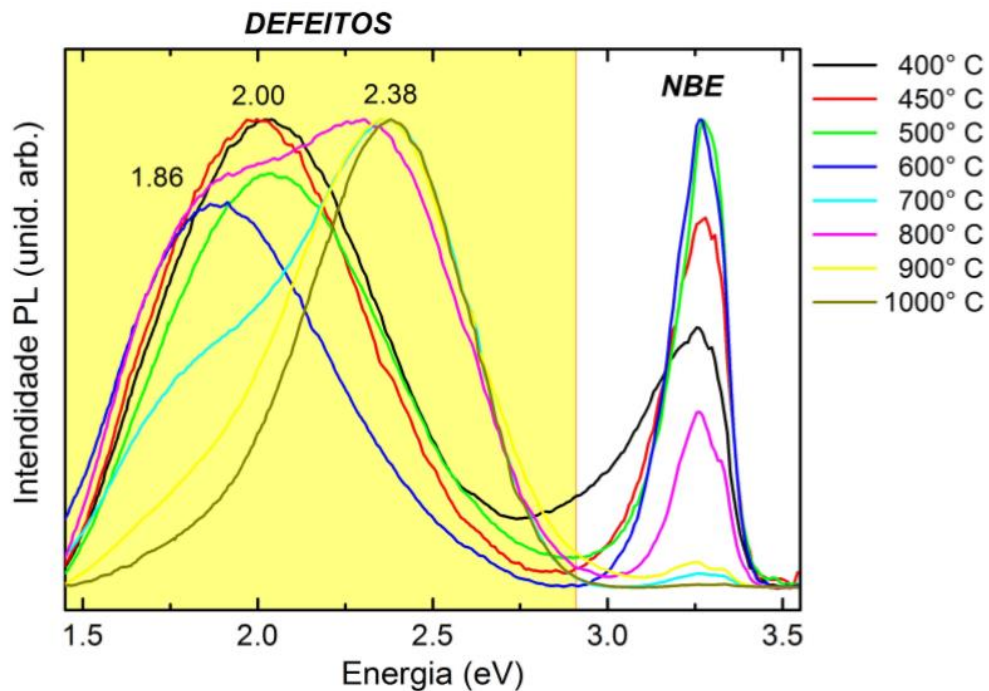


Figura 34 - Resultados de fotoluminescência das amostras de ZnO (1m:1ac).
Fonte: Do autor.

Os valores de energia centrados em 1,86 eV correspondem a defeitos de vacâncias de oxigênio (v_0), os que estão em 2,00 eV correspondem a defeitos do tipo oxigênios intersticiais (O_i) e os picos centrados em 2,38 eV indicam a presença de defeitos do tipo Oxigênio em sítio de Zinco (O_{zn}). É possível observar que as amostras de ZnO tratadas a temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C estão centradas em valores de energia de aproximadamente 2,00 eV, que correspondem a amostras com defeitos de oxigênio intersticial. A amostra tratada a 600°C indica valores de energia próximos de 1,86 eV, correspondendo a defeitos do tipo vacâncias de oxigênio. A amostra tratada a 700°C indica um pico bem centrado em 2,38 eV correspondente a defeitos de oxigênio em sítio de Zinco, mas também observa-se um pico menor que abrange tanto defeitos centrados em 1,86 eV, quanto defeitos centrados em 2,00 eV. Logo percebe-se que a amostra tratada a 700°C indica conter defeitos de oxigênio em sítio de Zinco, vacâncias de oxigênio e também oxigênio intersticial. A amostra tratada a 800°C também se comporta de forma semelhante a amostra de 700°C, porém indica picos aproximadamente de mesma intensidade, um centrado em 2,38 eV e outro centrado entre 1,86 eV e 2,00 eV. Amostras tratadas a 900°C e 1000°C mostram-se deslocadas

cada vez mais para valores próximos de 2,38, indicando defeitos de oxigênio em sítio de Zinco.

Com relação a valores centrados em 3,25 eV (NBE), nota-se que este pico é crescente para valores de 400° C, 450° C, 500° C e 600° C, sendo de intensidades pouco menores que picos referentes a defeitos. Para a amostra tratada a 700° C observa-se um aumento brusco na intensidade dos picos de defeito em relação ao NBE. Isso se comporta de forma semelhante para temperaturas tratadas a 900° C e 1000° C. A amostra de 800° C mostra-se com pico de defeito não tão intenso em relação ao NBE. (34; 35; 36)

Para que fosse feita a análise magnética das amostras de ZnO puro, foram feitas medidas magnéticas por magnetometria SQUID. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com objetivo de mensurar a resposta magnética do material quando submetido a pequenos campos magnéticos. Os resultados estão dispostos na Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42.

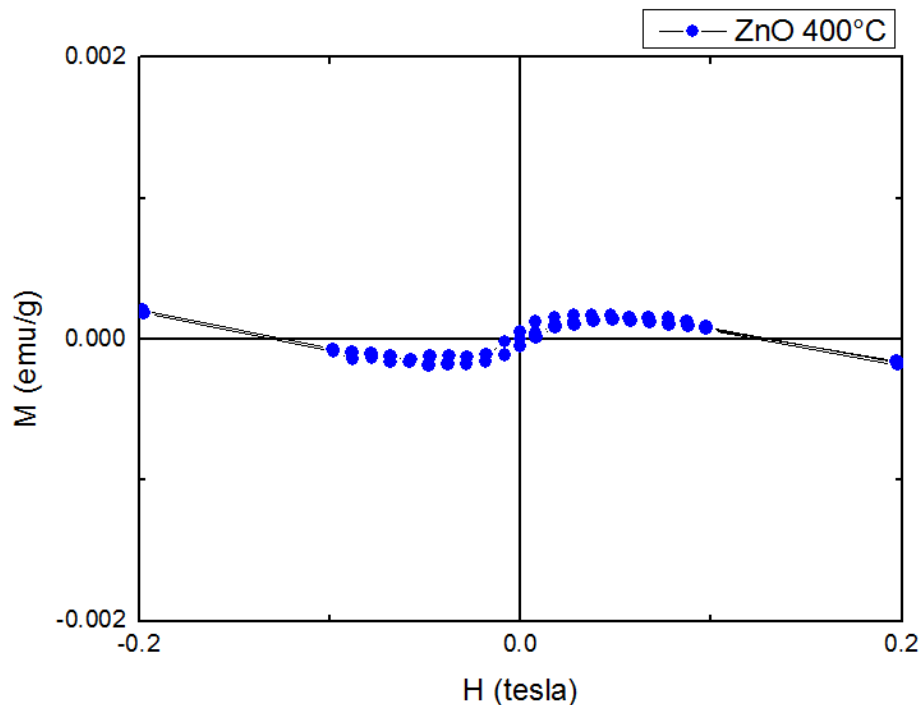


Figura 35 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 400° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

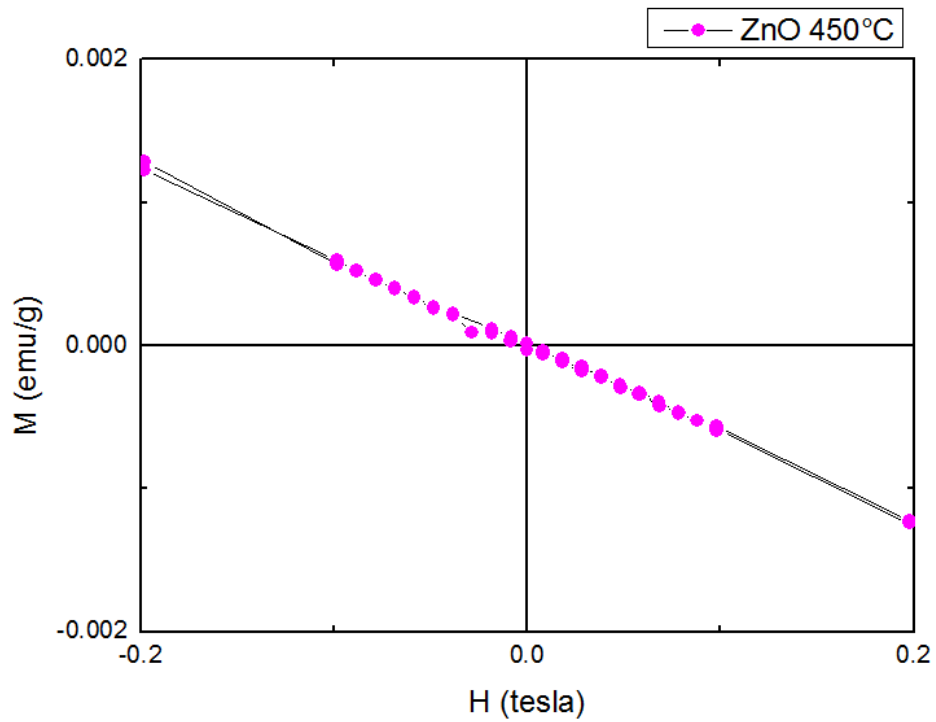


Figura 36 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 450° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

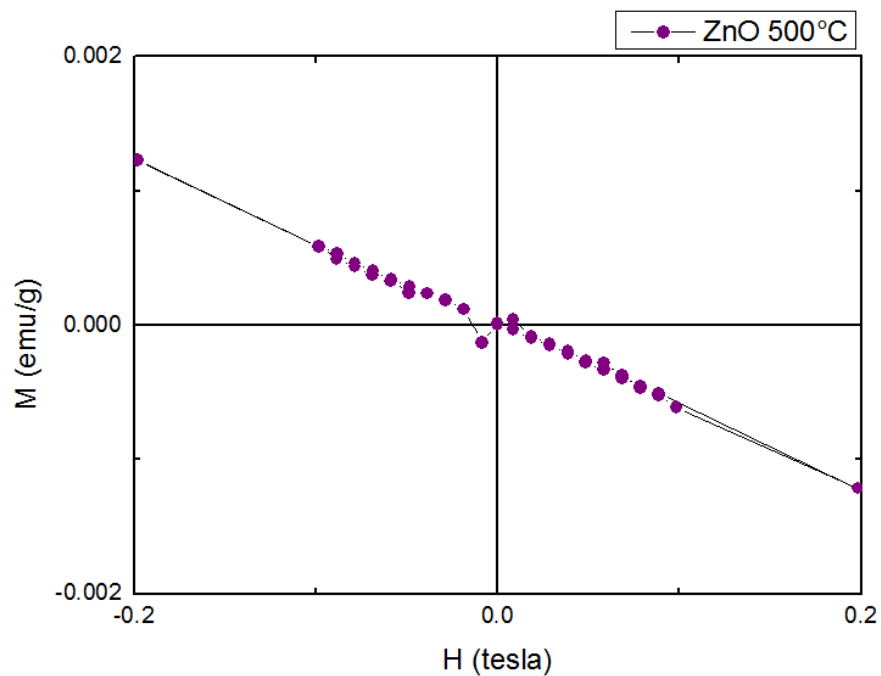


Figura 37 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 500° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

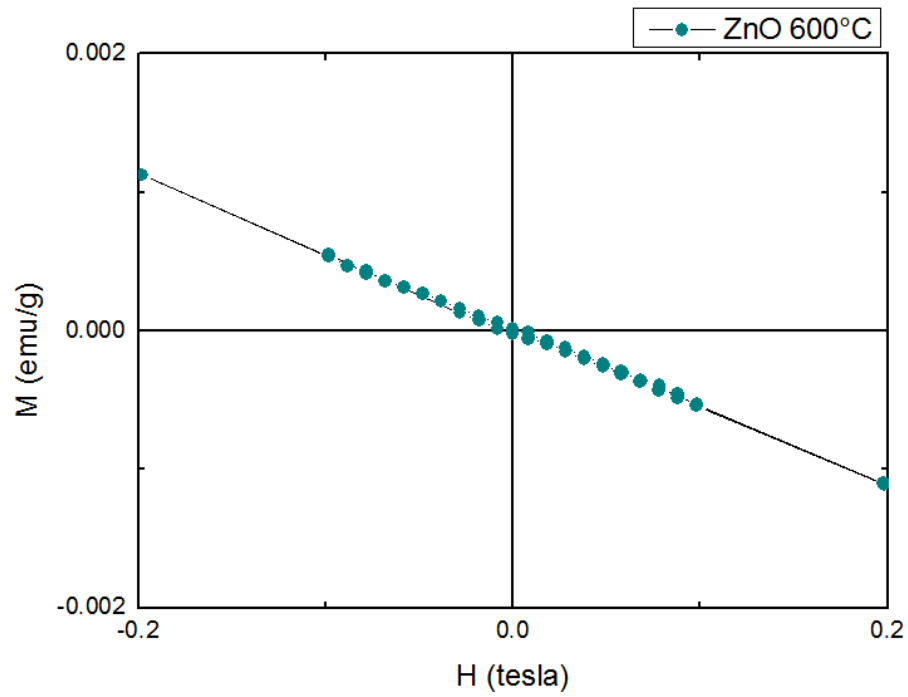


Figura 38 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 600° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

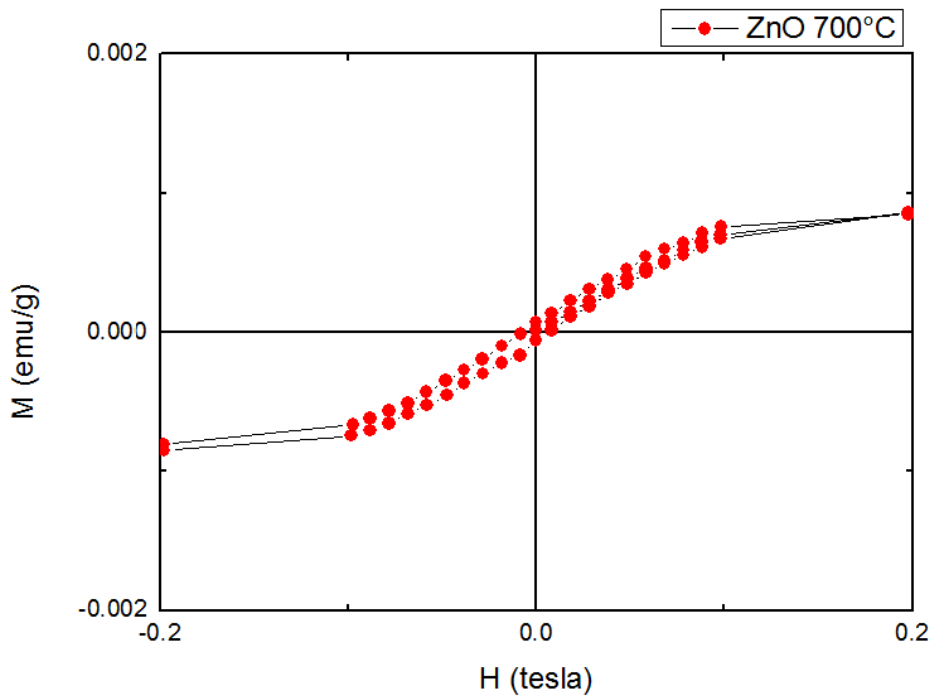


Figura 39 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 700° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

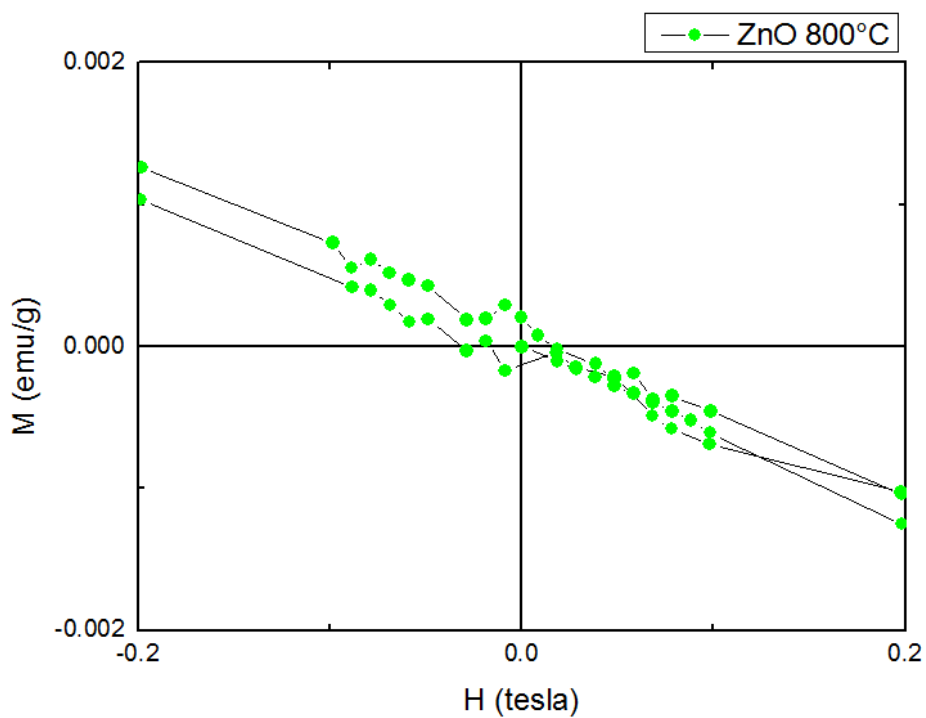


Figura 40 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 800° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

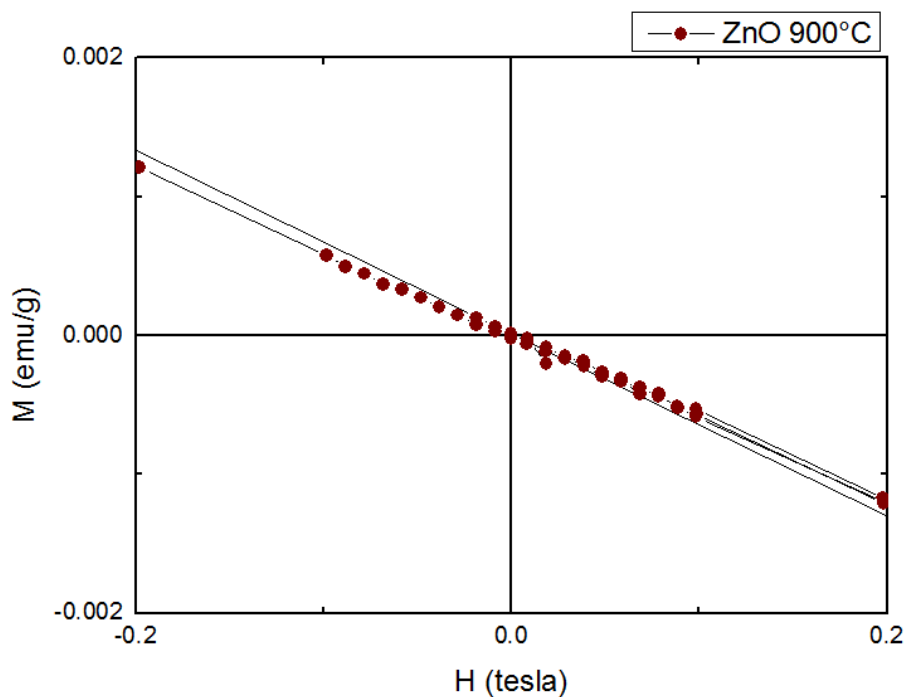


Figura 41 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 900° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

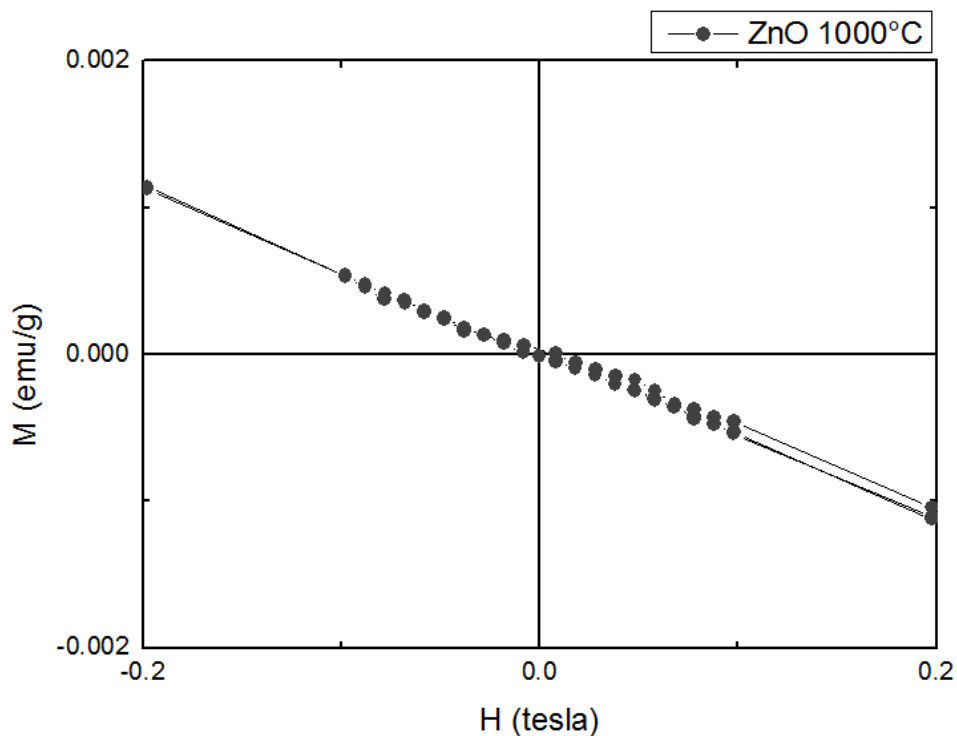


Figura 42 - Comportamento magnético da amostra de ZnO tratada a 1000° C quando submetida a um campo magnético. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

Sobre resultados magnéticos pode-se afirmar que a amostra tratada a 400° C indica comportamento diamagnético, a amostra tratada a 700° C apresentou comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, enquanto que as amostras tratadas a 450° C, 500° C, 600° C, 800° C, 900° C e 1000° C se mostram paramagnéticas quando submetidas a um campo magnético a temperatura ambiente. O tipo e estrutura de defeitos presentes na amostra tratada a 700° C deve ser responsável pelo ferromagnetismo na mesma. A amostra tratada a 700° C apresenta grande quantidade de defeitos do tipo “Vacância de oxigênio” em relação a quantidade presente no restante das amostras do grupo. Para valores mais altos de temperatura do tratamento térmico, 900° C e 1000° C as amostras apresentam grande quantidade de defeitos do tipo “oxigênio em sítio de Zinco”. Portanto, tudo indica que a amostra de ZnO tratada em temperatura de 700°C, que diferente do restante das amostras, apresentou ferromagnetismo em temperatura ambiente, possui grande quantidade de defeito do tipo “vacância de oxigênio”. Esse tipo de defeito é indicado como o responsável pelo surgimento do ferromagnetismo no material.

5.1.4 Lote 04: ZnO na concentração 1m:1ac - Tratamentos térmicos em torno de 700°C

Visto que a amostra tratada a 700°C se comportou como material ferromagnético quando submetida a um campo externo e estando a temperatura ambiente, foi produzido um novo lote de amostras de ZnO 1m:1ac. Nesse lote de amostras foram feitos tratamentos térmicos em torno da temperatura de 700°C. Foram feitos então tratamentos a 600°C, 650°C, 700°C, 750°C e 800°C.

A primeira análise realizada foi por difração de raios X e os resultados estão dispostos na Figura 43.

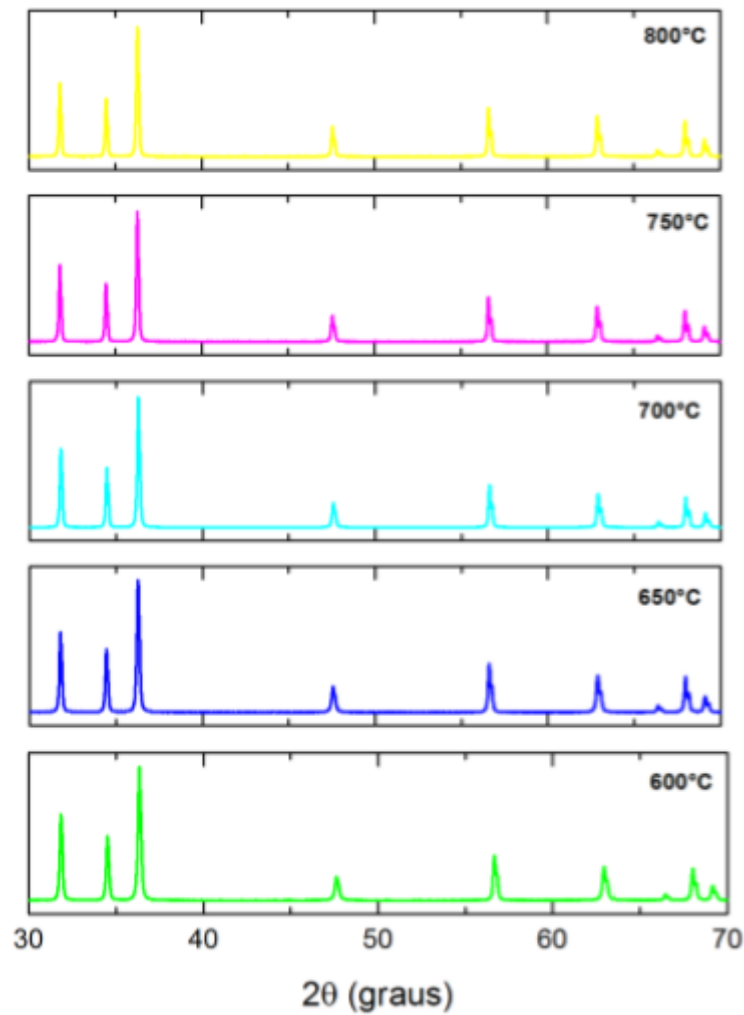


Figura 43 - Difratoograma das amostras de ZnO tratadas a temperaturas de 600° C, 650° C, 700° C, 750° C e 800° C.

Fonte: Do autor.

Com base nos valores encontrados na Ficha ICSD no. 97957, afirma-se que obteve-se a formação da fase Wurtzita do ZnO para todas as amostras analisadas.

Além das análises por difração de raios X, também foram feitas medias de Espectroscopia de Espalhamento Raman. Os picos encontrados são mostrados na Figura 44.

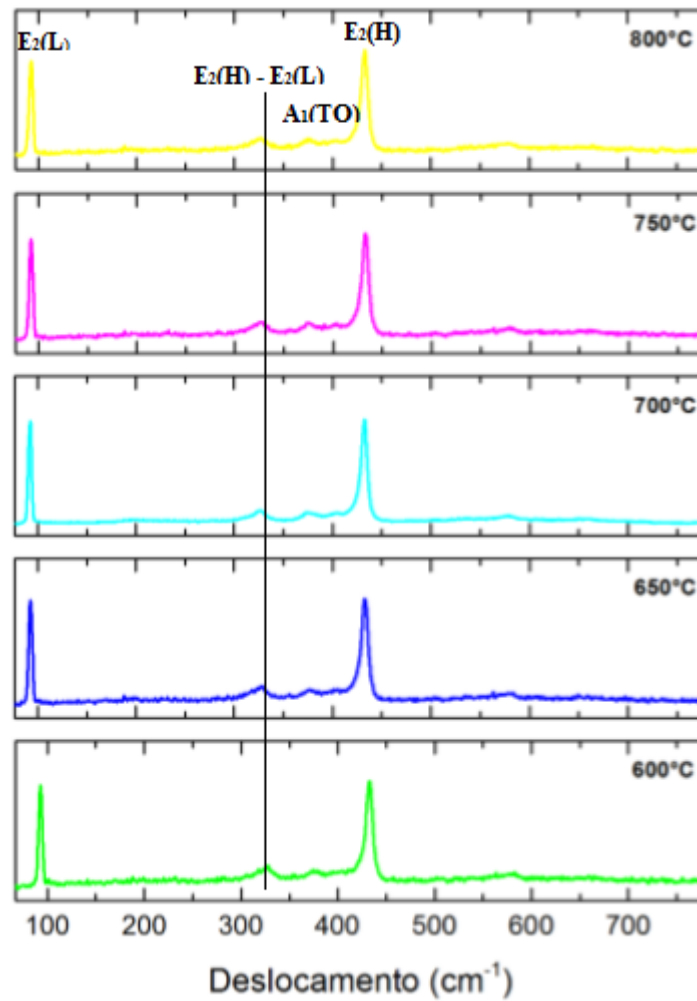


Figura 44 -Espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de ZnO tratadas a temperaturas de 600° C, 650° C, 700° C, 750° C e 800° C.

Fonte: Do autor.

Foi feita também análise do deslocamento do principal modo vibracional do ZnO na fase Wurtzita, o pico $E_2(H)$. Uma análise preliminar da reprodução das amostras é mostrada na Figura 45.

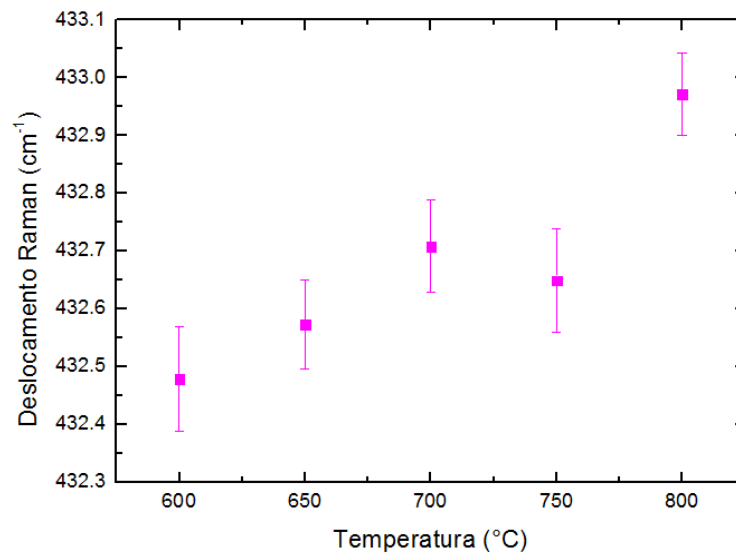


Figura 45 - Valores de energia referentes ao pico $E_2(H)$.
Fonte: Do autor.

Observa-se que as amostras de ZnO tratadas a temperaturas acima de 600° C continuam apresentando deslocamento para valores mais altos de energia, assim como nos lotes anteriores.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO $Zn_{(1-x)}Mn_{(x)}O$

Amostras de ZnO dopado com pequenas porcentagens de Mn foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Foram feitos três Lotes de amostras, sendo elas:

Lote 05: ZnO dopado com 0,5% de Mn

Lote 06: ZnO dopado com 1,0% de Mn

Lote 07: ZnO dopado com 3,0% de Mn

Um dos objetivos da dopagem do ZnO foi a obtenção de óxidos magnéticos diluídos, ou seja, deseja-se incorporar os íons magnéticos, o Mn, na matriz óxida, o ZnO. Não é de interesse desse trabalho que haja segregação de fase no material.

Medidas de DRX e Espectroscopia de Espalhamento Raman foram realizadas com intuito de identificar possíveis fases secundárias no material e descobrir o limite de solubilidade do íon magnético na matriz. Os resultados obtidos para a amostra de ZnO dopada com 0,5%, 1% e 3% de Mn estão ilustradas nas Figuras 46, 47 e 48.

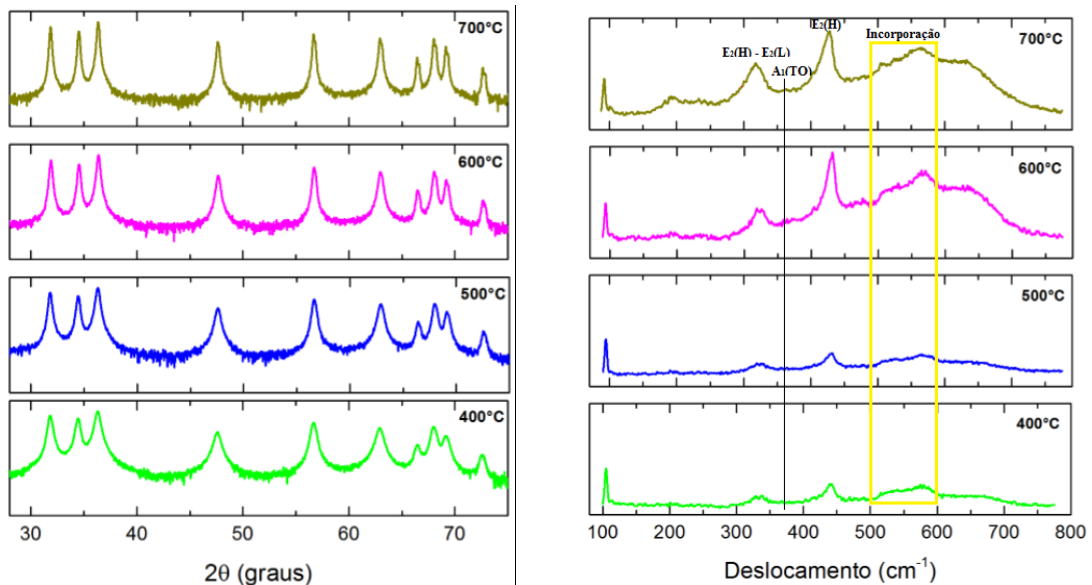


Figura 46 - DRX (eixo y em escala logarítmica) e RAMAN da amostra de ZnO dopada com 0,5 % de Mn.

Fonte: Do autor.

É importante ressaltar que em todos os resultados de difração de raios X de ZnO dopado com Mn, os difratogramas foram analisados na função Log 10, para que fosse possível encontrar possíveis picos referentes a fases secundárias no material. Devido a esse tipo de análise, os picos apenas aparentam ser mais largos. Na verdade a largura dos picos são correspondentes aos encontrados nas amostras de ZnO não dopadas.

A partir da Figura 46, observa-se que o difratograma não indica nenhum pico referente a fase secundária no material. Ainda pode-se afirmar que o material está suficientemente cristalino e a fase observada é a Wurtzita do ZnO.

Na imagem de Espectroscopia de espalhamento Raman observa-se os modos vibracionais do ZnO. Os picos centrados entre 500 e 600 cm^{-1} indicam a incorporação do Mn no sítio do Zn, porém o pico centrado entre 600 e 700 cm^{-1} pode indicar presença de fase secundária no material, mas não é o caso do Grupo 01, de amostras de ZnO dopado com 0,5% de Mn. Observa-se também que para tratamentos térmicos mais

elevados (600°C e 700°C) há um aumento no pico referente ao modo vibracional E₂H, que está relacionado com o oxigênio.

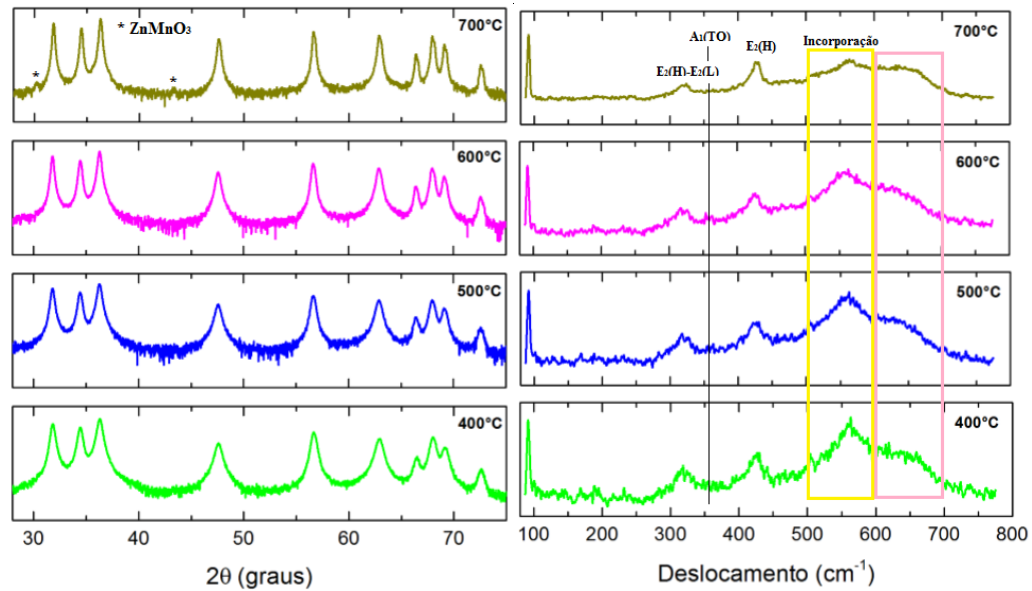


Figura 47 - DRX e RAMAN da amostra de ZnO dopada com 1,0 % de Mn.
Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos para a amostra de ZnO dopada com 1% de Mn indicam a formação de material cristalino e na fase Wurtzita do ZnO, com indícios de segregação de fase na amostra tratada a 700°C. Observa-se claramente picos referentes ao ZnMnO₃. Como confirmação, quando analisa-se os resultados da medida de RAMAN, para a amostra tratada a 700°C observa-se um pico centrado entre 600 e 700 cm⁻¹ que confirma a presença de fase segregada na amostra. Fica evidente que quanto maior o valor da temperatura do tratamento térmico, maior fica o pico que indica fase secundária.

Visto que a concentração de ácido cítrico no material pode fazer com que os íons metálicos fiquem mais distantes uns dos outros e tenham mais chances de incorporarem no sítio do Zn, as amostras dopadas com 3% de Mn foram sintetizadas na proporção de 1m:3ac. Medidas preliminares de DRX foram feitas e estão ilustradas na Figura 47.

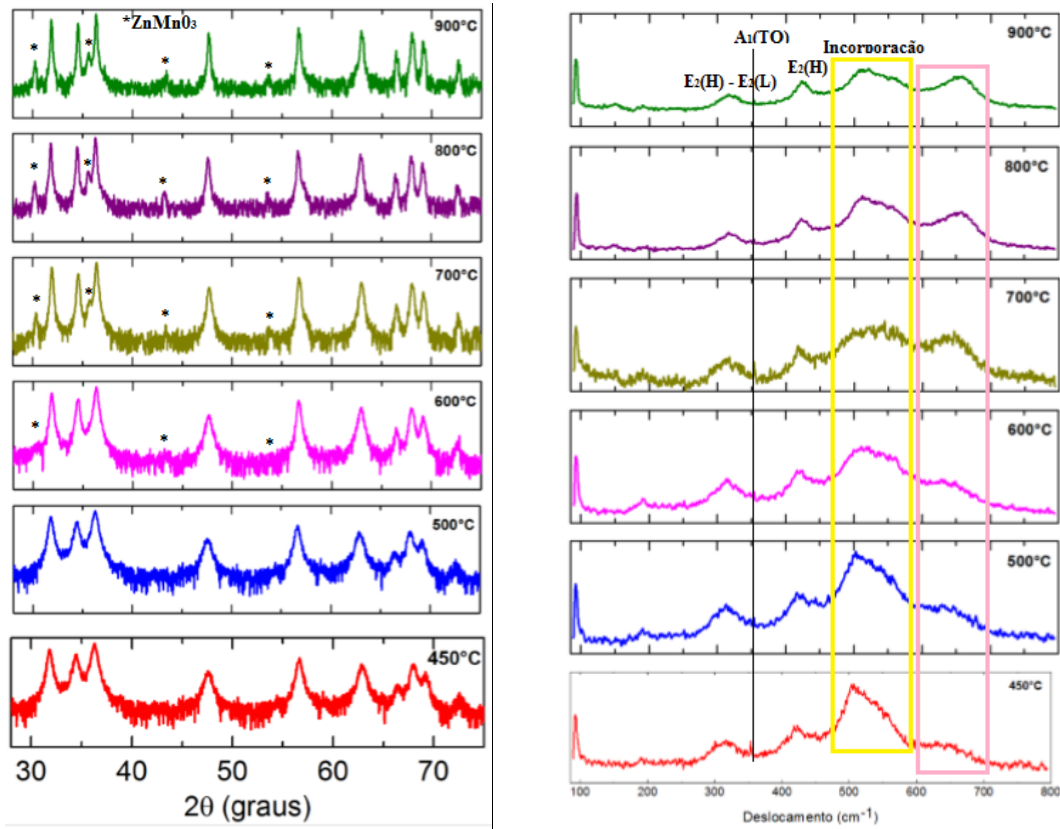


Figura 48 - DRX e RAMAN da amostra de ZnO dopada com 3,0 % de Mn.
Fonte: Do autor.

No difratograma, fica evidente os picos característicos do ZnO, no entanto para amostras tratadas a temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C fica claro que há formação de picos que indicam fase segregada no material. Esses picos são referentes ao ZnMnO₃. Nota-se que quanto maior o valor da temperatura do tratamento térmico, mais evidente fica o pico que indica fase espúria.

Nas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman observa-se os principais modos vibracionais referente a estrutura Wurtzita do ZnO, no entanto, na faixa de 600 cm⁻¹ até aproximadamente 700 cm⁻¹ aparece um pico que indica a presença de fase secundária. Na amostra tratada a 600°C o pico não é tão intenso, mas para valores maiores de tratamento térmico fica bastante evidente. Logo, amostras de ZnO dopadas com 3% de Mn tratadas a temperaturas de 450°C e 500°C indicam a incorporação do Mn no sítio do Zn, sem formação de fases espúrias. O restante do lote mostra formação de ZnO e ZnMnO₃.

6 CONCLUSÕES

Podemos concluir então que foi possível sintetizar amostras cristalinas de ZnO na fase Wurtzita e que conseguiu-se tamanhos variados de partícula, desde grãos nanométricos até grãos não-nanométricos, devido aos diferentes tratamentos térmicos feitos com o *Puff*, preparado via Método Pechini. Portanto, o tamanho dos aumenta a medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada. A concentração de ácido cítrico não influenciou significativamente no tamanho das partículas geradas.

Ainda sobre as amostras de ZnO não dopado, obtivemos a confirmação de que é possível obter-se um material ferromagnético à temperatura ambiente sem que haja a inserção de íons magnéticos no material, pois a amostra de ZnO 1m:1ac apresentou comportamento ferromagnético na amostra tratada a 700°C. Tudo indica que a grande concentração de defeito do tipo vacância de oxigênio (V_O) nas proporções encontradas na amostra de ZnO tratada a 700°C pode fazer com que o material se organize formando um material ferromagnético.

Observou-se que para as amostras dopadas com o metal de transição Mn, somente para baixas concentrações não houve segregação e fase espúria. O Lote de amostras dopadas com 0,5% de Mn mostra-se inteiramente livre de fase segregada. Já os Lotes de ZnO com 1,0% e 3% de Mn apresentaram segregação da fase de $ZnMnO_3$ em temperaturas acima de 600 °C. Para verificar a reposta magnética das amostras dopadas com manganês primeiro é importante realizar um estudo para encontrar as concentrações e temperaturas de formação e segregação das fases cristalinas do sistema ZnO:Mn para amostras preparadas nas mesmas condições do lote das amostras de ZnO puro.

REFERÊNCIAS

- 1 NAVROTSKY, A.; JAMIESON, J.; KLEPPA, O. Enthalpy of transformation of a high-pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification. **Science**, v. 158, n. 3799, p. 388-9, 1967.
- 2 OHNO, Y. et al. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. **Nature**, v. 402, n. 6763, p. 790-792, 1999.
- 3 AWSCHALOM, D. D.; LOSS, D.; SAMARTH, N. **Semiconductor Spintronics And Quantum Computation**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- 4 DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000.
- 5 KASUYA, T.; YANASE, A. Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys. **Rev Mod Phys**, v. 40, n. 4, p. 684-696, 1968.
- 6 MAUGER, A.; GODART, C. The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides. **Physics Reports**, v. 141, n. 2-3, p. 51-176, 1986.
- 7 CALLISTER, W. D. Propriedades elétricas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012, p. 613-665.
- 8 TOKUMOTO, M. S. et al. Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures. **Thin Solid Films**, v. 416, n. 1-2, p. 284-293, 2002.
- 9 PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, n. 37, p. R1583-R1601, 2003.
- 10 FLATTE, M. E. Spintronics. **Electron Devices, IEEE Transactions on**, v. 54, n. 5, p. 907-920, 2007.

- 11 REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Magnéticos. In: **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo, 2004, p.385-422.
- 12 OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 951-956, 1998.
- 13 LIU, E.-Z.; HE, Y.; JIANG, J. Z. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. -, 2008.
- 14 CALLISTER, W. D. Propriedades Magnéticas. In: **Ciência e engenharia de materiais: uma intrdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012, p.682-715.
- 15 REZENDE, S. M. Materiais semicondutores. In: **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo, 2004, p.122-134.
- 16 SAMARTH, N.; FURDYNA, J. K. Diluted Magnetic Semiconductors. **MRS Bulletin**, v. 13, n. 06, p. 32-36, 1988.
- 17 OLEJNIK, K. et al. Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study. **Phys Rev B**, v. 78, n. 5, 2008.
- 18 WANG, M. et al. Achieving high Curie temperature in (Ga, Mn)As. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, 2008.
- 19 PEARTON, S. J. et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **JPN J Appl Phys**, v. 93, n. 1, p. 1-13, 2003.
- 20 FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S103-S111, 2005.
- 21 SHARMA, V. K.; VARMA, G. D. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO. **JPN J Appl Phys**, v. 102, n. 5, p. -, 2007.
- 22 DE ALMEIDA, V. M. et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **J Alloy Compd**, v. 655, p. 406-414, 2016.
- 23 BROWN, M. E. **ZnO - Rediscovered**. New York: The New Jersey Zinc Company, 1957.

- 24 BOUKHACHEM, A. et al. Quantum Effects of Indium/Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-DiDomenico Single-Oscillator Models Parameters. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 10, 2012.
- 25 WANG, Y.; CAO, G. Z. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chem Mater**, v. 18, n. 12, p. 2787-2804, 2006.
- 26 RAO, C. N. R.; CHEETHAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **J Mater Chem**, v. 11, n. 12, p. 2887-2894, 2001.
- 27 P, P. M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**: Google Patents 1967.
- 28 BERNARDI, M. I. B. et al. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method. **Ceram Int**, v. 35, n. 1, p. 463-466, 2009.
- 29 LEE, H. et al. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **J Mater Chem**, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, 2003.
- 30 BRANKOVIĆ, G.; BRANKOVIĆ, Z.; VARELA, J. A. Nonlinear properties and stability of SnO₂ varistors prepared by evaporation and decomposition of suspensions. **J Eur Ceram Soc**, v. 25, n. 12, p. 3011-3015, 2005.
- 31 KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.
- 32 SILVA, I. F. Espectroscopia de Fotoluminescência. **IE 607 A - Medidas de Caracterização e Análise de Materiais**, Campinas, SP, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>>. Acesso em 23 de jul de 2015.
- 33 LIMPert, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. **Bioscience**, v. 51, n. 5, p. 341-352, 2001.
- 34 TAM, K. H. et al. Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. **J Phys Chem B**, v. 110, n. 42, p. 20865-20871, 2006.

- 35 MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO. **JPN J Appl Phys**, v. 106, n. 7, p. 071101, 2009.
- 36 JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Phys Rev B**, v. 76, n. 16, 2007.