



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de ciências exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

BRUNO VERÍSSIMO DE MIRANDA FARIAS

**Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO
dopadas com Co e Cr sintetizadas por sol gel**

Recife
2019

BRUNO VERÍSSIMO DE MIRANDA FARIAS

**Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO
dopadas com Co e Cr sintetizadas por sol gel**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não-metálicos

Orientadores: Dr. Eduardo Padrón Hernández
Dr. Ramón Raudel Peña Garcia
Co-orientador: Dr. André Galembeck

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

F224p Farias, Bruno Veríssimo de Miranda
 Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de
 ZnO dopadas com Co e Cr sintetizadas por sol gel / Bruno
 Veríssimo de Miranda Farias. – 2019.
 102 f.: il. fig., tab.

 Orientadores: Eduardo Padrón Hernández, Ramón Raudel
 Peña García
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
 CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
 Inclui referências e anexo.

 1. Ferromagnetismo. 2. Sol-gel. 3. Lei de Bloch. 4.
 Nanopartículas. I. Padrón Hernández, Eduardo. (orientador). II.
 Peña García, Ramón Raudel (orientador). III. Título.

 620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-99

BRUNO VERÍSSIMO DE MIRANDA FARIAS

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO DOPADAS COM Co E Cr SINTETIZADAS POR SOL-GEL.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 26/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria Goreti Carvalho Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Janaína Versiani dos Anjos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Seria impossível terminar este trabalho sem a ajuda, direta ou indireta, de várias pessoas.

Aos meus pais (Francisco Farias e Suane Farias) e à minha irmã (Natalie Farias) pelo apoio, carinho, ninho, cuidado e amor incondicionais.

A minha esposa (Laura Alecrim Farias) por toda companhia, pelas figuras presentes nesse trabalho e paciência dedicados a mim.

Ao meu professor e orientador Eduardo Padrón pela orientação, lições, apoio, incentivo em todas as atividades, dentro e fora da academia. Professor, muito obrigado!

A Ramón Raudel pela orientação, conversas, por toda ajuda com o trabalho e toda amizade.

A Ariel e Yuseti pelos cafés, conversas, ideias e todo suporte.

Ao professor Rogério Porto, fonte de inspiração e professor dos professores, por todo incentivo para a conclusão deste trabalho.

A Mara Lúcia Sbizzera Pérez por me lembrar constantemente a importância de não arrastar correntes.

.

RESUMO

Neste trabalho foi preparado, por meio do método sol-gel, nanopartículas de $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}, \text{Cr}$ e $y = 0,00 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$) sinterizadas a 600°C por 2h. A composição estrutural das amostras foi investigada por meio da difração de raios-X. As técnicas espectroscópicas Raman e FTIR confirmaram os resultados obtidos a partir da difração de raios-X. A morfologia a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades magnéticas por meio da magnetometria da amostra vibrante (MAV) e os resultados desta última análise foram estudados sobre a base da lei de Bloch extendida. Os resultados da difração de raios-X, Raman e FTIR demonstraram a formação da estrutura hexagonal wurtzita para todas as amostras. Também foi verificado que os íons de cobalto e cromo foram incorporados à estrutura do ZnO sem formação de fases secundárias. As imagens de MEV revelaram nanopartículas com formato predominantemente esférico e com tamanhos que variam entre 32 nm e 61 nm. As medidas das propriedades magnéticas indicaram que todas as amostras apresentaram, simultaneamente, comportamentos ferromagnético e paramagnético em 90 K e 300 K.

Palavras-chave: Ferromagnetismo. Sol-gel. Lei de Bloch. Nanopartículas. Cromo. Cobalto.

ABSTRACT

In this work was prepared, by sol-gel method, nanoparticles of $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}, \text{Cr}$ and $y = 0,00 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$) sintered at 600°C per 2h. The structural composition of the samples was investigated using X-ray diffraction (XRD). Raman and FTIR spectroscopic techniques has confirmed XRD results. The morphology was studied from scanning electron microscopy (SEM). The magnetic properties by vibrating sample magnetometry (VSM) and the results of this latter analysis were studied on the basis of the extended Bloch's law. The results of X-ray diffraction, Raman and FTIR have demonstrated the formation of hexagonal wurtzite structure for all samples. It was also verified that the cobalt and chromium ions were incorporated into the ZnO structure without formation of secondary phases. Scanning Electron Microscopy (SEM) images revealed nanoparticles with predominantly spherical shape and sizes ranging from 32 nm to 61 nm. The measurements of the magnetic properties indicated that all samples presented, simultaneously, ferromagnetic and paramagnetic behaviors in 90 K and 300 K.

Keywords: Ferromagnetism. Sol-gel. Bloch`s law. Nanoparticles. Chrome. Cobalt.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1– Representação esquemática dos momentos magnéticos (a) orbital e (b) de spin 17
- Figura 2– Configuração esquemática de um material diamagnético sem campo externo aplicado. Cada uma das esferas simboliza um átomo. (a), com campo externo aplicado (b) e (c) gráfico do campo induzido em função do campo externo aplicado. As setas em vermelho representam o aumento e a diminuição do campo externo aplicado 18
- Figura 3– (a) Configuração esquemática de um material paramagnético sem campo externo aplicado, (b) com campo externo aplicado e (c) gráfico do campo induzido em função do campo externo aplicado 19
- Figura 4– Esquema de um material antiferromagnético e sua curva de magnetização em função do campo externo aplicado 20
- Figura 5– Esquema de um material ferrimagnético. As esferas em laranja representam os íons divalentes que ocupam os sítios tetraédricos. As esferas em verde representam os íons trivalentes ocupantes do sítio octaédrico. Os íons em amarelo representam os íons trivalentes que ocupam os sítios tetraédricos..... 21
- Figura 6– Comportamento dos domínios magnéticos de um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético externo. M_s corresponde a magnetização do material, ou seja, quando todos os domínios magnéticos estão orientados em um sentido privilegiado 22
- Figura 7– Laço de histerese típico de um material ferromagnético. Após atingida a magnetização de saturação, ao retirarmos o campo externo aplicado observamos uma magnetização residual. Para anular a magnetização do material é necessário aplicar um campo em sentido contrário, chamado de campo coercivo, ao inicial 23
- Figura 8– Representação da estrutura hexagonal wurtzita. As bolas amarelas representam os ânions oxigênio e as bolas azuis representam os cátions zinco 24
- Figura 9– Esquema gráfico de um semicondutor com íons não-magnéticos. As esferas representam os átomos de um semicondutor não-magnético... 26

Figura 10– Semicondutor com íons não-magnéticos e íons magnéticos. As esferas em vermelho representam os átomos. As em azul representam os íons magnéticos do semicondutor.....	27
Figura 11– Esquema gráfico de um semicondutor magnético diluído. As esferas em azul representam os íons magnéticos diluídos na matriz condutora.....	27
Figura 12– Esquema gráfico da estrutura wurtzita do ZnO dopado com metal de transição. As bolas amarelas representam os íons oxigênio, as bolas azuis e vermelhas representam o zinco e o metal de transição, respectivamente	34
Figura 13– Esquema que representa a deformação da rede cristalina pela presença do elétron compensador de carga.....	35
Figura 14– Representação esquemática da interação da órbita do elétron compensador de carga com os momentos magnéticos do íons dopante	36
Figura 15– Esquema do processo sol-gel. A partir do sol, pode-se obter filmes densos pela evaporação e aquecimento. A partir do aquecimento direto do sol obtêm-se fibras do material. Optando-se pela extração do solvente por aquecimento e tratamento térmico adequado o pó do material desejado pode ser obtido	43
Figura 16– Esquema da difração de raios-x em um cristal. As esferas azuis representam os átomos do material. 1 e 2 representam parte do feixe incidente. 1'e 2'são as representações de parte do feixe difratado	45
Figura 17– Perfis de refinamento Rietveld dos dados de DRX do ZnO sinterizado a diferentes temperaturas. Todas as amostras apresentam a fase única da estrutura da wurtzita	53
Figura 18– Comparação das curvas M-H a 300 K das amostras de ZnO sinterizadas a 600 ° C, 800 ° C, 1000 ° C e 1200 ° C. Inserção inferior à direita mostra as curvas de histerese confirmando o comportamento ferromagnético das amostras de ZnO puro e pode-se observar também a contribuição diamagnética da amostra sinterizada a 1200 °C.....	55
Figura 19– Curvas M-H das amostras após subtração do componente paramagnético correspondente. A parte superior esquerda inserida exhibe o ajuste pela lei da Aproximação.....	56

Figura 20–	DRX das amostras, sinterizadas a 600 °C por 2h, de ZnO puro e dopadas com cobalto (a) e cromo (b). De baixo para cima, as figuras apresentam o DRX das amostras de ZnO puro e dopadas nas porcentagens de 1% a 4%	58
Figura 21–	(a) variação do parâmetro de rede a da estrutura do ZnO com o aumento na concentração dos íons dopantes. (b) variação do parâmetro de rede c da estrutura do ZnO com o aumento na concentração dos íons dopantes	59
Figura 22–	(a) comportamento da deformação de rede e do tamanho do cristal em função da concentração de íons cobalto na estrutura do ZnO. (b) comportamento da deformação de rede e do tamanho do cristal em função da concentração de íons cromo na estrutura do ZnO	62
Figura 23–	Imagem MEV do ZnO puro sinterizado a 600°C durante 2h.....	63
Figura 24–	Imagens de MEV de ZnO dopado com Co sinterizados a 600 °C. (a) $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ (b) $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$, (c) $Zn_{0,97}Co_{0,03}O$ e (d) $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	64
Figura 25–	Imagens de MEV de ZnO dopado com Cr sinterizados a 600 °C. (a) $Zn_{0,99}Cr_{0,01}O$ (b) $Zn_{0,98}Cr_{0,02}O$, (c) $Zn_{0,97}Cr_{0,03}O$ e (d) $Zn_{0,99}Cr_{0,01}O$	66
Figura 26–	Espectro Raman do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600 ° C durante 2 horas. a) $Zn_{1-y}Co_yO$, b) $Zn_{1-y}Cr_yO$. As linhas pontilhadas verdes indicam uma mudança nos picos de Raman para todas as amostras de ZnO dopadas com Co ou Cr	68
Figura 27–	Espectro de FTIR do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600 ° C durante 2 horas. a) $Zn_{1-y}Co_yO$, b) $Zn_{1-y}Cr_yO$	71
Figura 28–	Reflectância óptica difusa do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600 ° C durante 2 horas. a) $Zn_{1-y}Co_yO$, b) $Zn_{1-y}Cr_yO$	73
Figura 29–	Band-gap óptico, E_g , determinado a partir dos espectros de reflectância difusa óptica do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizados a 600 °C durante 2 horas. a) $Zn_{1-y}Co_yO$, b) $Zn_{1-y}Cr_yO$	75

- Figura 30– Momento magnético versus campo magnético aplicado (M-H) do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a $600\text{ }^{\circ}C$ por 2 horas. a) e b) $Zn_{1-y}Co_yO$ a 90K e 300K, c) e d) $Zn_{1-y}Cr_yO$ a 90K e 300K, respectivamente. As inserções superior à esquerda apresentam as conexões de aproximação com lei de aproximação e as inserções inferior à direita mostram a histerese com valores de baixo campo 77
- Figura 31– Dependência do campo coercitivo com a concentração de dopagem de a) $Co:ZnO$ e b) $Cr:ZnO$ 79
- Figura 32– Dependência da temperatura da saturação magnética do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a $600\text{ }^{\circ}C$ por 2 horas. Linhas sólidas representam os ajustes pela lei de Bloch 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1–	Massas de nitratos de zinco e cobalto para a fabricação do $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	39
Tabela 2–	massas dos nitratos de zinco e cromo para a fabricação do $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$	40
Tabela 3–	Valores para parâmetros de rede ($a = b$ e c), tamanho médio de cristalito, deformação de rede, R_w , R_p e χ^2 para o ZnO sinterizado a diferentes temperaturas por 2 horas.	54
Tabela 4–	Valores dos parâmetros de rede a e c , e o tamanho dos cristais das amostras $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$ ($y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$).	60
Tabela 5–	Tendência geral de decrescimento a medida que o nível de dopagem de íons Co aumenta	64
Tabela 6–	Valores percentuais das tensões de rede das amostras de ZnO dopadas com cobalto (em azul) e dopadas com cromo (em vermelho)	66
Tabela 7–	Parâmetros fixos do ajuste da lei de Bloch do sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($A = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizados a 600°C durante 2 horas.	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	ESTRUTURA CRISTALINA E EFEITOS MAGNÉTICOS NO ZnO	16
2.1	NOÇÕES BÁSICAS SOBRE MAGNETISMO	16
2.2	ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO	24
2.3	EFEITOS MAGNÉTICOS NO ZnO	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1	SÍNTESE DOS COMPOSTOS: ZnO, $Zn_{1-y}Co_yO$ e $Zn_{1-y}Cr_yO$ POR MEIO DO MÉTODO SOL-GEL.....	38
3.2	MÉTODO SOL-GEL	40
3.3	DRX, MEV, RAMAN, FTIR, REFLECTÂNCIA DIFUSA E MAV	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	ÓXIDO DE ZINCO	52
4.2	ÓXIDO DE ZINCO DOPADO	57
5	CONCLUSÕES	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
	ANEXO A – ARTIGOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS.....	102

1 INTRODUÇÃO

A importância do óxido de zinco (ZnO), entre outros óxidos metálicos, está aumentando devido ao seu potencial em muitas aplicações. Nanopartículas desse material combinam propriedades, como não-toxicidade, alta transmitância luminosa, aderência ao substrato, dureza, comportamento óptico, piezoelétrico e baixo custo (IVANOVA et al., 2010). O ZnO pode também ser dopado com íons de metais de transição e adquirir comportamento ferromagnético em temperatura ambiente.

Dietl (2000) previram teoricamente que semicondutores não magnéticos dopados com metal de transição podem apresentar natureza ferromagnética em temperatura ambiente (FMTA). Este tipo de material recebe o nome de semicondutor magnético diluído (SMD) (ÖZGÜR et al., 2005). Sendo assim, propriedades e aplicações advindas desse comportamento magnético são acrescentadas às propriedades já existentes da matriz semicondutora.

O ZnO é conhecido por ser um semicondutor de *band gap* largo. Por essa razão ele é um dos candidatos mais promissores para apresentarem FMTA (WANG; WAN; CHEN, 2010). Semicondutores de *band gap* largo são importantes porque além das propriedades ópticas e magnéticas, que possibilitam diversas aplicações, podem ser produzidos com baixo custo. Por esta razão, vários grupos de pesquisa estão produzindo ZnO dopado com metais de transição em busca do FMTA.

O cobalto, em particular, foi o dopante mais estudado em SMDs baseados em ZnO devido à sua alta solubilidade nesse semicondutor e possui magnetização de saturação elevada. No entanto, os resultados experimentais dos SMDs são bastante controversos e a origem do FMTA ainda não está clara.

Vários modelos teóricos e experimentos foram propostos para investigar os mecanismos ferromagnéticos, como, por exemplo, teorias baseadas em interações mediadas por íons magnéticos, como Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) e interações de troca.

Entretanto, todos esses modelos possuem suas próprias deficiências. Não se pode também excluir a possibilidade de origem extrínseca do FMTA, como clusters de átomos de metal de transição ou precipitação de fase magnética secundária (ZHANG et al., 2012).

A certeza é que o magnetismo nos SMDs é muito sensível aos métodos de preparação e aos defeitos intrínsecos os quais esses métodos podem provocar. O que foi notado é que a origem do FMTA em SMDs tem forte correlação com as vacâncias de oxigênio ou zinco e os íons de zinco intersticiais (CHEN et al., 2013).

Foi verificado também ferromagnetismo em temperatura ambiente em semicondutores de *band gap* largo não dopados, tais como TiO_2 , ZnO , HfO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 e CeO_2 . A observação do ferromagnetismo nesses sistemas não dopados intensificou o interesse e iniciou um debate mais amplo quanto à origem do magnetismo nesses semicondutores de *band gap* largo.

O ferromagnetismo nesses sistemas nanométricos têm sido atribuído às vacâncias de oxigênio. Entretanto, até hoje, não houve explicação consistente de como exatamente o ferromagnetismo ocorre devido à elas. A natureza e a organização específica dos defeitos que podem originar ferromagnetismo é uma questão importante. Existem evidências de que a cristalinidade perfeita e a maior presença de oxigênio podem degradar o FMTA. Outra observação relatada recentemente é que o ZnO fabricado pela técnica sol-gel também mostra comportamento ferromagnético (YU et al., 2014).

Tendo isso em vista, o objetivo geral deste trabalho é explicar o ferromagnetismo existente em temperatura ambiente em amostras de ZnO puro e dopadas com cobalto e cromo fabricadas a partir do método sol-gel. E como objetivos específicos,

1. estudar a estrutura cristalina do ZnO puro, as diferenças causadas nessa pela dopagem com os íons de cobalto e cromo;
2. analisar a morfologia das amostras e observar as possíveis diferenças causadas pela dopagem;
3. estudar o tipo de magnetismo a 90 K e 300 K apresentado pelas amostras por meio de um campo externo aplicado.

Esse trabalho está dividido em 5 capítulos. O capítulo 1 trata da parte introdutória e problemática associada ao estudo de SMDs e do ferromagnetismo em temperatura ambiente.

No capítulo 2 é feita uma revisão teórica sobre os conceitos básicos de magnetismo e também sobre os efeitos magnéticos do ZnO puro e dopado. Nesse capítulo também falamos sobre a estrutura cristalina da estrutura do ZnO e sobre o

método sol-gel, utilizado para fabricação das nossas amostras.

O capítulo 3 trata dos materiais utilizados e dos métodos para a obtenção das nossas amostras. Ainda nesse capítulo apresentamos as técnicas de caracterização para a análise da estrutura cristalina, morfologia e o comportamento magnético de nossos materiais.

Os resultados e discussões estão presentes no capítulo 4 onde discutimos os resultados do difratograma de Raios – X, imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, medidas de FTIR, Reflectância difusa, medida dos campos $M \times H$ para a verificação do comportamento magnético apresentado pelas nossas amostras e análise sobre a lei de Bloch extendida.

Por fim apresentamos as conclusões deste trabalho.

2 ESTRUTURA CRISTALINA E EFEITOS MAGNÉTICOS NO ZnO.

2.1 NOÇÕES BÁSICAS SOBRE MAGNETISMO

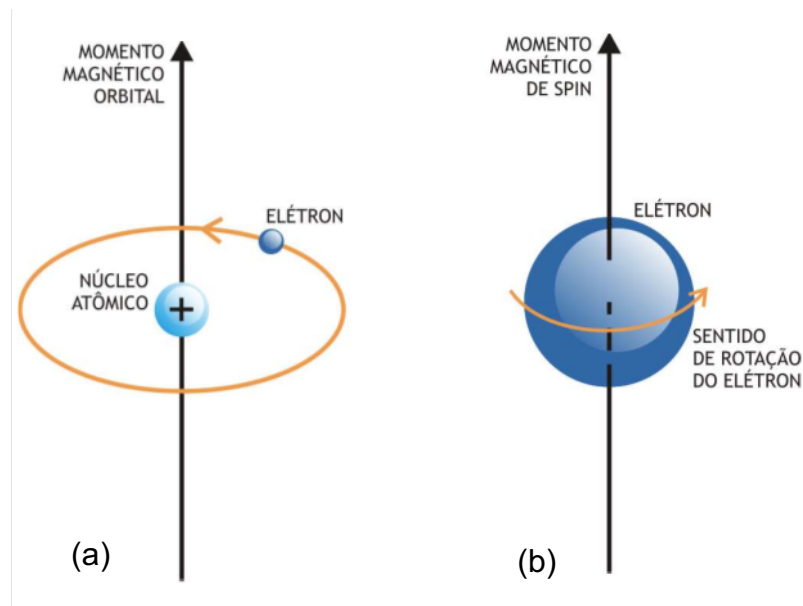
Neste capítulo é apresentado um resumo dos efeitos magnéticos no ZnO puro e dopado e da estrutura cristalina desse material. Foram também abordados os conceitos básicos do magnetismo, como as origens dos momentos magnéticos orbital e de spin, bem como os comportamentos paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético e diamagnético.

As propriedades magnéticas macroscópicas apresentadas pelos materiais estão relacionadas com os momentos magnéticos dos seus elétrons. Existem duas contribuições magnéticas associadas a cada elétron de um átomo. Um devido ao movimento do elétron em torno do átomo, *momento magnético orbital*, e o outro relacionado com o movimento de rotação do elétron em torno de seu próprio eixo, *momento magnético de spin*.

Cargas elétricas em movimento dão origem a campos magnéticos. A Figura 1(a) mostra que o movimento no sentido anti-horário do elétron origina um pequeno campo magnético, o qual chamaremos de *momento magnético orbital*. Analogamente, a rotação do elétron em torno do seu próprio eixo dá origem a um outro momento magnético orientado de baixo para cima, Figura 1(b) (FARIA; LIMA, 2005; SPALDIN, 2013).

Sabe-se que o spin é uma propriedade fundamental da matéria, entretanto utilizaremos esses modelos simples para melhor visualização e entendimento do magnetismo apresentado pelos materiais.

Figura 1– Representação esquemática dos momentos magnéticos (a) orbital e (b) de spin



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

O momento magnético resultante de um átomo é dado pela soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons. Os átomos com camadas eletrônicas completamente preenchidas apresentam momento magnético resultante nulo. Em alguns materiais, o cancelamento incompleto dos momentos magnéticos dá origem a magnetização não nula, ou um dipolo magnético (FARIA; LIMA, 2005).

Materiais diamagnéticos apresentam magnetização nula. Quando são submetidos a campos magnéticos externos, tendem a se afastar das regiões onde o campo é mais intenso e por essa razão diz-se que esses materiais possuem magnetismo negativo.

O comportamento diamagnético é atribuído ao movimento orbital dos elétrons em redor do núcleo. Em cada órbita, dois elétrons circulando em direções opostas dão origem a um momento magnético resultante igual a zero. Na presença de um campo magnético externo o emparelhamento dos momentos magnéticos opostos fica desbalanceado, pois segundo a lei de Lenz o fluxo do campo magnético externo induzirá no material um campo magnético que se opõe ao campo externo.

Macroscopicamente, o estado magnético do material é definido pela grandeza denominada Magnetização ($\vec{M}$). A resposta magnética de um material, quando este é submetido a um campo $\vec{H}$, é caracterizada pelo comportamento de $\vec{M}$ e regido pela susceptibilidade magnética χ , dada pela relação.

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0}$$

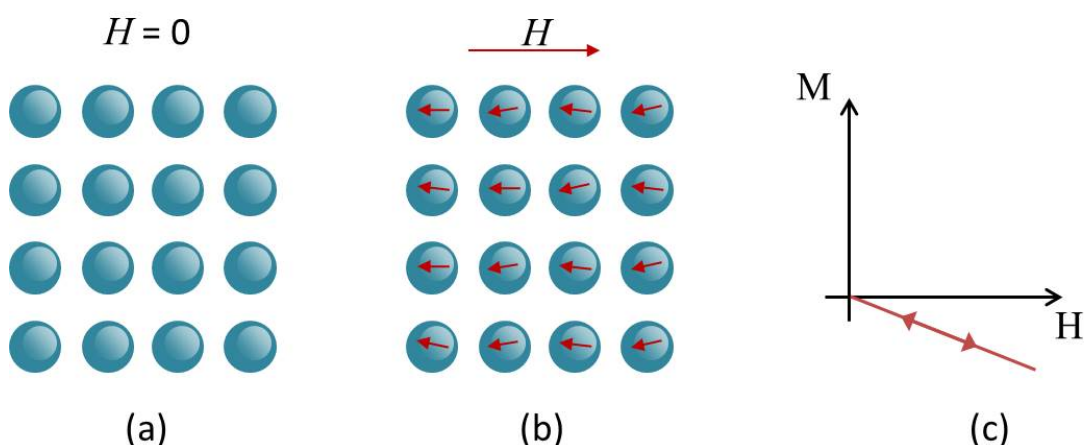
A partir do comportamento da susceptibilidade magnética, inferimos como um sistema reage ao campo magnético aplicado.

A magnitude do momento magnético induzido é muito pequena em um material diamagnético, dessa forma a permeabilidade magnética é baixa e a suscetibilidade volumétrica é negativa da ordem de -10^{-5} , ou seja, a magnitude do campo magnético no interior do sólido diamagnético é menor do que no vácuo.

A Figura 2 mostra esquematicamente a configuração dos dipolos magnéticos em um sólido diamagnético com e sem um campo magnético externo aplicado, bem como o gráfico do campo magnético induzido em função do campo magnético externo aplicado.

O resultado coletivo de todos os átomos que formam o material diamagnético é uma reação contrária ao campo aplicado externamente, portanto o efeito macroscópico observado é o material se afastar do campo aplicado.

Figura 2– Configuração esquemática de um material diamagnético sem campo externo aplicado. Cada uma das esferas simboliza um átomo. (a), com campo externo aplicado (b) e (c) gráfico do campo induzido em função do campo externo aplicado. As setas em vermelho representam o aumento e a diminuição do campo externo aplicado



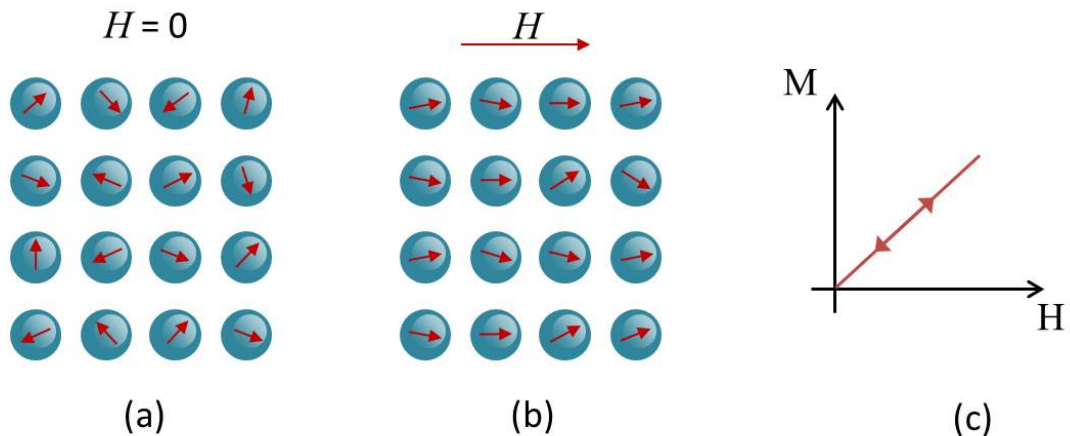
Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

Os materiais paramagnéticos possuem número ímpar de elétrons, o que causa cancelamento incompleto dos momentos magnéticos e um momento magnético resultante diferente de zero existirá devido ao elétron desemparelhado. Cada átomo do material paramagnético possui momento de dipolo permanente.

Como os momentos magnéticos nesse tipo de material estão fracamente acoplados, a energia térmica pode causar aleatoriedade no alinhamento desses momentos, fazendo com que esse material apresente uma magnetização resultante nula. Entretanto, na presença de um campo magnético externo aplicado, uma fração desses momentos são defletidos de modo a se alinhar com esse campo magnético externo.

A Figura 3 mostra as configurações dos momentos magnéticos de um material paramagnético sem e com um campo magnético externo aplicado, bem como o gráfico do campo induzido em função do campo aplicado.

Figura 3– (a) Configuração esquemática de um material paramagnético sem campo externo aplicado, (b) com campo externo aplicado e (c) gráfico do campo induzido em função do campo externo aplicado



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

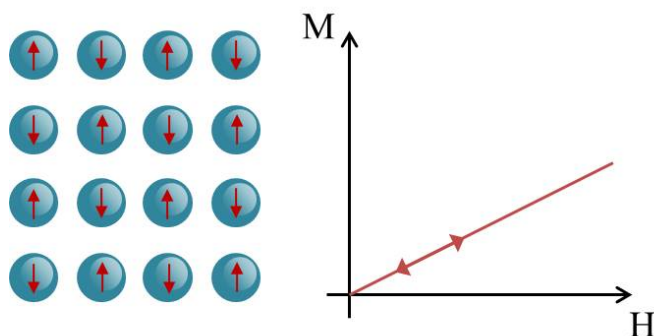
Como a energia térmica possui influência direta na aleatoriedade dos momentos magnéticos, a diminuição da temperatura da amostra pode provocar maior número de momentos magnéticos alinhados com o campo magnético externo. Contrariamente, se a temperatura da amostra for elevada, mesmo com campo externo aplicado, maior aleatoriedade será causada e portanto ocorrerá diminuição da suscetibilidade magnética.

Como os momentos magnéticos se alinham ao campo magnético externo, eles fazem com que a magnetização total aumente dando origem a uma permeabilidade magnética maior que a unidade e a uma suscetibilidade magnética positiva apesar de pequena que varia entre 10^{-5} e 10^{-2} (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; SPALDIN, 2013).

O antiferromagnetismo ocorre quando os momentos magnéticos dos átomos ou íons adjacentes são antiparalelos. O óxido de manganês (MnO) é um exemplo de material que exhibe esse comportamento. Nesse, não há nenhum momento resultante associado aos íons O^{2-} porque ocorre cancelamento total tanto do momento orbital quanto do momento de spin.

Por outro lado, momento magnético resultante diferente de zero advindo majoritariamente dos momentos de spin ocorre para os íons Mn^{2+} . A forma com a qual os íons estão arranjados na estrutura cristalina força os momentos de spin a se organizarem em sentidos opostos. Como resultado, o material apresenta momento magnético resultante nulo. A Figura 4 representa esquematicamente esse comportamento.

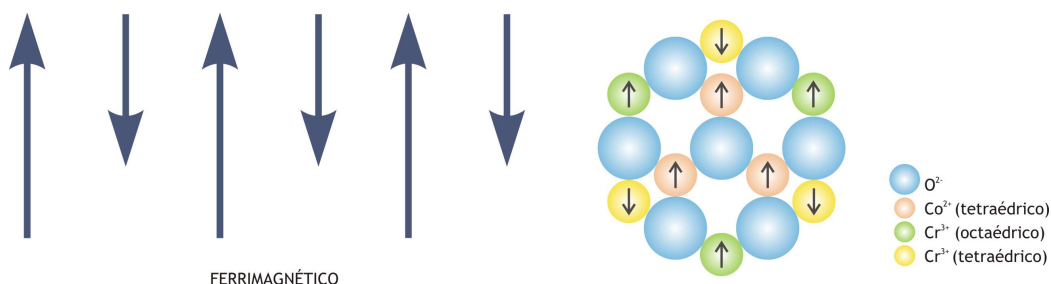
Figura 4– Esquema de um material antiferromagnético e sua curva de magnetização em função do campo externo aplicado



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

O ferrimagnetismo é semelhante ao antiferromagnetismo, mas com duas sub-redes diferentes. Os materiais ferrimagnéticos e os ferromagnéticos apresentam características magnéticas semelhantes e a diferença entre eles está na fonte do momento magnético resultante. O ferrimagnetismo é uma fase intermediária entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo. A Figura 5 apresenta um esquema do comportamento dos momentos magnéticos nos materiais ferrimagnéticos.

Figura 5– Esquema de um material ferrimagnético. As esferas em laranja representam os íons divalentes que ocupam os sítios tetraédricos. As esferas em verde representam os íons trivalentes ocupantes do sítio octaédrico. Os íons em amarelo representam os íons trivalentes que ocupam os sítios tetraédricos



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

Materiais que macroscopicamente podem apresentar magnetização sem a presença de um campo externo são chamados de materiais ferromagnéticos. Eles apresentam magnetização espontânea. A existência de ímãs permanentes naturais à base de ferro é evidência da magnetização espontânea.

Daí o nome ferromagnetismo para materiais que apresentam esse comportamento. Na ausência de campo magnético externo os momentos magnéticos estão alinhados em um sentido preferencial (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Como a temperatura exerce influência sobre a organização dos momentos magnéticos, há uma temperatura na qual os materiais ferromagnéticos podem sofrer uma transição de fase e se tornarem paramagnéticos.

Quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo, o campo magnético total, dado pela adição do campo externo com o campo induzido, é aproximadamente 10^3 a 10^4 vezes maior do que o campo aplicado. A permeabilidade e a susceptibilidade magnética de um material ferromagnético não são constantes apresentando valores positivos e altos.

Os valores da susceptibilidade magnética podem variar entre $10^{-2} < \chi < 10^6$. Nem o campo total nem a magnetização crescem linearmente com o campo aplicado, mesmo para pequenos valores deste campo aplicado (FARIA; LIMA, 2005).

Ao aplicar um campo magnético externo em um material ferromagnético pode-se atingir a magnetização de saturação. Ela é a máxima magnetização possível que um material pode apresentar em uma dada temperatura.

Como já dissemos, a temperatura influencia nas características magnéticas dos materiais porque seu aumento acarreta o aumento das vibrações atômicas e consequentemente provoca maior aleatoriedade na orientação dos momentos magnéticos.

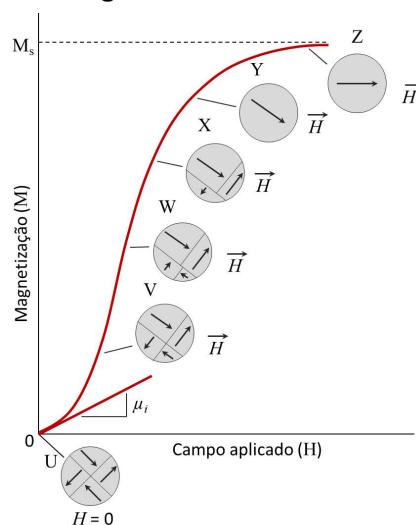
Dito isso, um aumento de temperatura provoca, quase sempre, diminuição da magnetização de saturação de um material. A temperatura na qual a magnetização de um ferromagnético cai bruscamente até zero é chamada de temperatura de Curie (KITTEL, 2005).

Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos que estejam abaixo da temperatura de Curie possuem regiões, chamadas de domínios, nas quais existe um alinhamento mútuo de momentos magnéticos em um sentido. Os domínios adjacentes estão separados por contornos chamados paredes de domínio.

Para uma temperatura abaixo da temperatura de Curie, à medida que aumentamos a intensidade de um campo magnético externo, a magnetização total aumenta. Os domínios modificam de forma e tamanho devido ao movimento de suas paredes.

Na Figura 6, pode-se observar que conforme o campo magnético externo aumenta os domínios que estão orientados favoravelmente em relação a esse campo crescem à medida em que os domínios orientados em sentidos desfavoráveis ao do campo aplicado diminuem.

Figura 6– Comportamento dos domínios magnéticos de um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético externo. M_s corresponde a magnetização do material, ou seja, quando todos os domínios magnéticos estão orientados em um sentido privilegiado



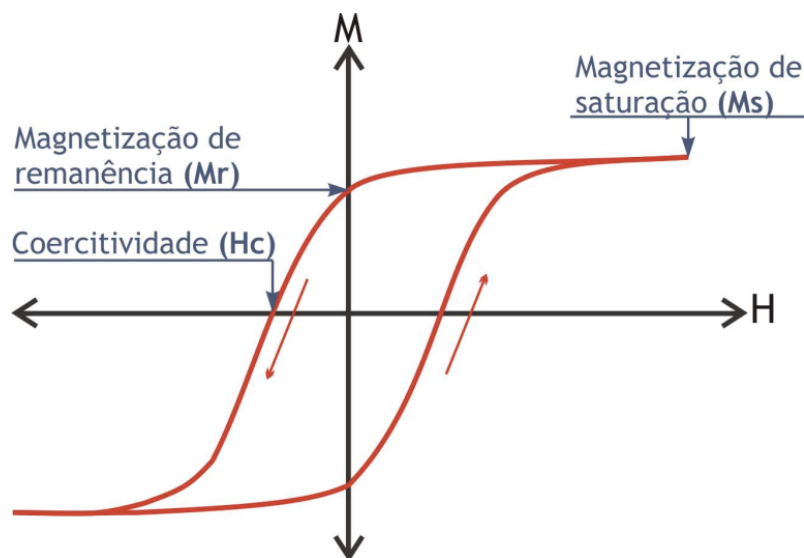
Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

Quando o material apresenta um único domínio, a magnetização da amostra torna-se independente do campo aplicado e diz-se que ela atingiu a magnetização de saturação. A partir deste ponto, quando a intensidade do campo externo aplicado é reduzida, a magnetização da amostra não se reduz da mesma forma como aumentou, produzindo um efeito de histerese.

A Figura 7 mostra um laço de histerese típico de ferromagnético e ferrimagnético (KITTEL, 2005). A partir desta figura percebemos que, após a magnetização de saturação ser atingida, a redução do campo externo H diminui a magnetização da amostra.

Entretanto, quando o campo externo atinge o valor zero, o material apresenta uma magnetização remanescente M_r . A intensidade do campo externo aplicado, capaz de zerar a magnetização da amostra, é chamado de campo coercivo, H_c . A existência desse campo evidencia o comportamento ferromagnético dos materiais.

Figura 7– Laço de histerese típico de um material ferromagnético. Após atingida a magnetização de saturação, ao retirarmos o campo externo aplicado observamos uma magnetização residual. Para anular a magnetização do material é necessário aplicar um campo em sentido contrário, chamado de campo coercivo, ao inicial



Fonte: Produzida pelo autor

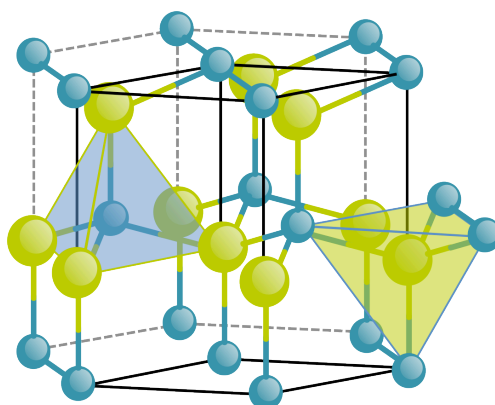
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO

Em condições ambientes, a forma termodinamicamente estável de cristalização do óxido de zinco é na estrutura da wurtizita do tipo B4. Essa estrutura é hexagonal e pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ e é caracterizada por duas subredes de Zn^{2+} e O^{2-} interconectadas em que cada íon Zn é rodeado por um tetraedro de íons O, e vice-versa (Figura 8).

Essa coordenação tetraédrica dá origem a uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, a qual é um fator chave para o crescimento de cristais, geração de defeitos e surgimento de propriedades como piezoelectricidade e polarização espontânea (COLEMAN; JAGADISH, 2006). As cargas opostas dos íons Zn e O produzem superfícies eletricamente carregadas, a superfície positiva Zn-(0001) e a negativa O-(000 $\bar{1}$), e dão origem a um momento de dipolo ao longo do eixo hexagonal (BARUAH; DUTTA, 2009).

As quatro superfícies mais comuns da estrutura wurtizita do óxido de zinco são as polares supracitadas e as não-polares $(11\bar{2}0)$ e $(10\bar{1}0)$, que contêm igual quantidade de átomos Zn e O. As superfícies polares e a $(10\bar{1}0)$ são estáveis, enquanto a superfície $(11\bar{2}0)$ é menos estável e possui alto grau de rugosidade (WANG, 2004).

Figura 8– representação da estrutura hexagonal wurtizita. As bolas amarelas representam os ânions oxigênio e as bolas azuis representam os cátions zinco



Fonte: Produzida pelo autor

Além de causar inerente polaridade no cristal de ZnO, a coordenação tetraédrica também é indicadora da ligação covalente do tipo sp^3 . Contudo, a ligação Zn – O possui forte caráter iônico e por isso o ZnO é classificado como um composto covalente-iônico, com ionicidade 0,616 na escala de ionicidade Phillips. Os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do ZnO são $a = 3.2495 \text{ \AA}$ e $c = 5.2069 \text{ \AA}$, e densidade $5,605 \text{ g/cm}^3$ (ÖZGÜR et al., 2000).

Os parâmetros de rede de um material são comumente medidos a partir da difração de raios-X (DRX) de alta resolução, por um conjunto de reflexões simétricas e assimétricas. Os parâmetros de rede de um semicondutor dependem dos seguintes fatores:

- a) concentração de elétrons livres agindo por meio do potencial de deformação de uma banda ocupada por esses elétrons;
- b) concentração de átomos de impureza e a diferença entre o raio desse átomo, com o raio do íon substituído;
- c) ação de força externa, como a ação de um substrato;
- d) temperatura.

Os parâmetros de rede em temperatura ambiente do óxido de zinco (ZnO) na estrutura wurtzita, medidos teórica e experimentalmente estão em concordância. O parâmetro **a** varia de 3,2475 a 3,2501 $\text{\AA}$ e o parâmetro **c** de 5,2042 a 5,2075 $\text{\AA}$. A razão **c/a** tem flutuação pouco maior entre as medidas experimentais e teóricas.

A referência ideal para o parâmetro **c/a** possui valor 1,633 e os resultados experimentais mostram variação de 1,593 a 1,6035. É provável que os desvios em relação aos valores ideais para o cristal de wurtzita ocorram por causa da estabilidade da rede e da ionicidade.

Os defeitos pontuais como os intersticiais e vacâncias de oxigênio também alteram os parâmetros de rede. Os valores ideais para a relação axial **c/a** é preservada à medida que a rede ZnO wurtzita se torna mais densa.

2.3 EFEITOS MAGNÉTICOS NO ZnO

O ZnO é um semicondutor. Um semicondutor é um material sólido que possui condutividade elétrica entre condutores e isolantes, que diferentemente dos outros materiais tem sua resistência elétrica diminuída quando sua temperatura é elevada.

Essa elevação da temperatura causa excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução e a quantidade de energia necessária para esse fenômeno é o fator diferenciador para definir se um material é isolante, semicondutor ou condutor.

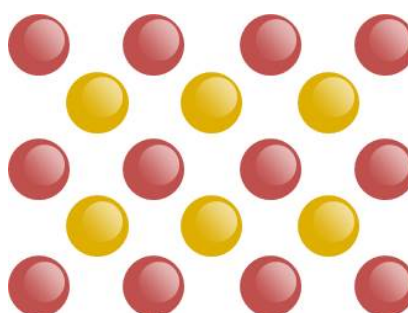
Se a energia para levar os elétrons da banda de valência para a banda de condução for inferior a 4,5 eV, o material é dito semicondutor. Com valores igual ou acima deste, o material será dito isolante. Os condutores sempre possuem elétrons na banda de condução e por isso não possuem valor para energia mínima de excitação (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Em temperatura ambiente, o ZnO comumente apresenta-se como um material diamagnético. Entretanto, dependendo da forma como é produzido e quando dopado com metais de transição ele pode apresentar FMTA.

Essa possibilidade faz com que esse semicondutor chame atenção por conta da gama de aplicações que ele pode apresentar especialmente no campo da spintrônica, a qual se baseia no spin e em seu grau de liberdade para o transporte de informações.

Por conta dessa habilidade, o ZnO quando dopado com metais de transição se enquadra na classe dos semicondutores magnéticos diluídos (SMD) (ÖZGÜR et al., 2005). Os semicondutores mais utilizados na indústria eletrônica são constituídos por dois tipos de átomos não magnéticos arranjados periodicamente (Figura 9).

Figura 9– Esquema gráfico de um semicondutor com íons não-magnéticos. As esferas representam os átomos de um semicondutor não-magnético



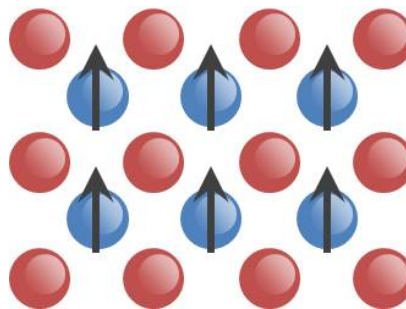
Fonte: Produzida pelo autor

Outro grupo de semicondutores são feitos de ligas que apresentam dois tipos de íons, um magnético e outro não magnético (Figura 10). Entretanto, estes apresentam temperatura de transição ferromagnética – paramagnética abaixo da temperatura ambiente, são de difícil produção e possuem estrutura cristalina

diferentes da estrutura dos semicondutores convencionais.

Por essas razões, tornou-se necessária a busca para a fabricação de um material no qual coexistissem as propriedades semicondutoras e ferromagnéticas. Esses materiais são os semicondutores magnéticos diluídos SMD.

Figura 10– Semicondutor com íons não- magnéticos e íons magnéticos. As esferas em vermelh representam os átomos. As em azul representam os íons magnéticos do semicondutor

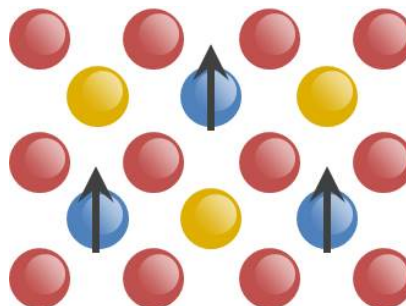


Fonte: Produzida pelo autor

Um semicondutor magnético diluído consiste em um material semicondutor no qual íons magnéticos são introduzidos na matriz semicondutora. Esses íons magnéticos ficam diluídos aleatoriamente na rede do material semicondutor, substituindo íons não magnéticos por íons magnéticos na rede do semicondutor (Figura 11).

Os SMDs são diferenciados porque permitem que propriedades do material dopante se aliem às propriedades da matriz, ou seja, as propriedades semicondutoras e magnéticas coexistirão. Como os íons magnéticos são diluídos na rede, a deformação provocada por eles é tão pequena que não altera as propriedades da matriz.

Figura 11– Esquema gráfico de um semicondutor magnético diluído. As esferas em azul representam os íons magnéticos diluídos na matriz semicondutora



Fonte: Produzida pelo autor

Para que os SMDs sejam aplicáveis na spintrônica, é necessário que eles se apresentem como ferromagnéticos em temperatura ambiente para que não sejam necessários equipamentos reguladores de temperatura. O comportamento ferromagnético nesses materiais é verificado através da curva de histerese.

Vários avanços na área dos SMDs foram feitos, novas condições e técnicas de crescimento, novos substratos e diferentes concentrações de dopantes foram utilizados. Os semicondutores mais utilizados para a fabricação dos SMDs são os do tipo $A^{II}B^{VI}$ e o $A^{III}B^V$, onde A e B representam os elementos dos grupos II, III, IV, V e VI da tabela periódica. Dentro desses dois grupos destacam-se o ZnO e o GaAs, respectivamente, por serem os mais pesquisados principalmente quando utiliza-se como dopantes o cobalto (Co) e o manganês (Mn).

Desde a publicação da teoria de Dietl (2000), a qual afirma que ferromagnetismo em temperatura ambiente pode ser criada pela substituição por íons de manganês em semicondutores de *band gap* largo, como é o caso do ZnO, a investigação para se obter esse tipo de magnetismo em temperatura ambiente no ZnO dopado com metais como o Co, Cr, Mn, Fe e Ni foi intensificada (CHEN et al., 2013; LIU et al., 2007; FUKUMURA et al., 2001; WANG; WAN; CHEN, 2010; YU et al., 2014).

Essa previsão teórica juntamente com a observação do ferromagnetismo em ZnO não dopado, abriu a possibilidade de utilizar esse semicondutor em tecnologias magneto-eletrônica (spintrônica) e magneto-óptica (FUKUMURA et al., 2001; BANERJEE et al., 2007).

Diversos grupos de pesquisa fizeram diferentes tipos de estudo sobre o magnetismo desse tipo de SMD. Enquanto alguns grupos observaram o comportamento FMTA no ZnO dopado, outros grupos só conseguiram obter esse tipo de magnetismo em baixas temperaturas.

Łukasiewicz et al., (2012) sugerem que o FMTA no ZnO é observado na maioria das amostras nas quais a distribuição dos metais de transição na estrutura do ZnO é não-uniforme. Já Fabbiyola et al., (2016) sugerem que o modo de preparação do material é o principal fator nas mudanças das propriedades magnéticas do ZnO dopado.

Existem diversas teorias propostas na literatura que tentam explicar a origem do FMTA nos SMDs. Apesar de todo esforço, a resposta ferromagnética em amostras de ZnO dopado com metais de transição ainda não é clara.

A resposta pode ocorrer devido a um efeito extrínseco por conta da interação de troca direta entre os momentos locais das impurezas magnéticas (BOULLOUDENINE et al., 2005; COLIS et al., 2006; ZHANG et al., 2012). Entende-se por troca direta a interação que ocorre entre momentos magnéticos do mesmo íon ou por momentos magnéticos de íons adjacentes. Esse tipo de interação pode ser ferromagnética ou antiferromagnética.

Quando a interação ocorrer entre momentos magnéticos de elétrons pertencentes ao mesmo íon, essa interação será antiferromagnética. Entretanto, se a interação ocorrer devido aos momentos magnéticos de íons adjacentes ela será ferromagnética (SPALDIN, 2013).

O FMTA pode também é atribuído a uma propriedade intrínseca causada pela dupla-troca entre os spins dos íons e os momentos magnéticos locais (ZHANG et al., 2012; SONG et al., 2006). Esse tipo de interação ocorre entre os momentos de íons magnéticos não adjacentes, ela é mediada por um íon não magnético situado entre dois íons magnéticos (SPALDIN, 2013).

A resposta ferromagnética também é atribuída aos defeitos intrínsecos da matriz semicondutora, como as vacâncias de oxigênio ou íons Zn presos nos interstícios, e suas interações com os metais de transição (ZHANG et al., 2012; SONG et al., 2006). Outros grupos afirmam que a propriedade ferromagnética é originada pela presença das impurezas, por exemplo as nanofases de Co no ZnO dopado com esse íon (NEY et al., 2011).

Yu et al., (2014) produziram, por meio do método sol-gel, microesferas de ZnO dopadas com cobalto aonde todas as amostras se apresentaram como ferromagnéticas em temperatura ambiente e a habilidade magnética das amostras decrescia a medida em que aumentava a concentração do dopante.

Resultado similar ao encontrado por Zhunge et al., (2009) e Liu et al., (2012). Na medida que a concentração de Co^{2+} aumenta no sistema, a interação de troca $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$ domina a interação de troca de $\text{Zn} - \text{O} - \text{Co}$ ocorre diminuição tanto na capacidade de magnetização como na susceptibilidade diamagnética. Também foi notado que o comportamento diamagnético das amostras fica evidente quando se

atinge a magnetização de saturação. Esse comportamento diamagnético é atribuído às propriedades intrínsecas do ZnO.

Shatnawi et al., (2016) produziram nanopartículas de óxido de zinco e de óxido de zinco dopadas com cobalto por reação de estado sólido. As amostras apresentaram propriedades semelhantes às aquelas produzidas (Liu et al., 2007).

As nanopartículas de ZnO puro apresentaram comportamento diamagnético em temperatura ambiente, mas por outro lado o comportamento ferromagnético foi verificado com claro formato em S da curva de histerese para todas as amostras dopadas com cobalto.

Entretanto, a não saturação da magnetização sugere a existência do comportamento anti-ferromagnético misturado com o comportamento ferromagnético no interior dessas nanopartículas. Esses resultados foram similares aos encontrados por outro grupos (SRINET et al., 2013; KÖSEOĞLU, 2015; GÖZÜAK et al., 2009; TIAN et al., 2008).

Estudos teóricos mostraram que o ZnO dopado com Cu possui um estado fundamental ferromagnético o que foi verificado experimentalmente (YE; FREEMAN; DELLEY, 2006; PARK; MIN, 2003; SHARMA; DUTTA; PANDEY, 2009; LIU et al., 2009). Entretanto, com maior concentração de dopagem, ocorre a formação de uma fase secundária (CuO), o que diminui a concentração dos íons Cu na matriz do ZnO.

Como a não formação de uma fase secundária pode ser inibida pela co-dopagem, Jayakumar et al., (2005) verificaram que a co-dopagem do Cu com o Co aumenta a concentração de íons diluídos na matriz o que aumenta a resposta ferromagnética.

Ashokkumar et al., (2015) fabricaram nanopartículas de $\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{O}$ não dopadas e co-dopadas com diferentes concentrações de Co entre 0 a 4% sintetizadas pelo método de co-precipitação e essas nanopartículas também apresentam comportamento ferromagnético em temperatura ambiente.

Apesar dessas amostras serem FMTA, a magnetização de saturação apresenta decréscimo a medida em que a concentração de cobalto aumenta. Tal comportamento é inesperado e foi atribuído a uma distorção trigonal quando os íons Co substituem o Zn na interação Zn-Cu-O. O ambiente trigonal distorcido perto de Co^{2+} afeta as propriedades magnéticas e ópticas do ZnO dopado com cobalto, por razões que ainda não são claras.

Fabbiyola et al., (2016) fabricaram amostras de ZnO dopadas com Mn por meio do método de co-precipitação e essas apresentaram comportamento ferromagnético em temperatura ambiente. As curvas de magnetização *versus* campo externo aplicado revelaram que, além do comportamento ferromagnético, uma contribuição paramagnética também estava presente.

A magnetização ferromagnética (M_{FM}) deve ocorrer por conta dos spins correlacionados, enquanto a magnetização paramagnética (M_P) deve ocorrer pela presença dos spins não-correlacionados.

As propriedades magnéticas fundamentais, como campo coercivo, magnetização de remanescente e magnetização de saturação, dependem da variação do tamanho, formato e composição das partículas (estequiometria, natureza e concentração do dopante). Como é sabido, essas características podem ser modificadas pelo método de preparação do material.

Para uma mesma concentração de material dopante, no caso ZnO dopado com Mn (Fabbiyola et al., 2016) conseguiram observar magnetização de saturação mais alta do que (Bououdina et al., 2012) que produziram o mesmo material através do método sol-gel. Essa observação indica que maior número de íons Mn foram incorporados na estrutura cristalina do ZnO quando o método da co-precipitação foi utilizado.

As amostras de ZnO dopadas com Mn, além de apresentarem ferromagnetismo em temperaturas pouco acima da temperatura ambiente, são fáceis de serem fabricadas quando comparadas com óxidos de outros materiais (MONTRAGOON; PINITISOONTORN; THONGBAI, 2013). A similaridade dos raios iônicos do Mn e do Zn promove alta solubilidade do Mn na estrutura do ZnO, o que facilita o aparecimento do FMTA na estrutura, sendo o ideal para a fabricação de dispositivos spintrônicos (YANG et al., 2007).

O FMTA desse material é atribuído tanto à formação de defeitos intrínsecos, tais como vacância de zinco, interstícios de zinco, vacâncias de oxigênio e oxigênios intersticiais, quanto à presença de íons magnéticos que substituem os elementos não magnéticos da estrutura (PAL et al., 2014).

Quase todas as publicações que relataram FMTA em sistemas de óxido de zinco dopado com metais de transição (MT:ZnO) se referem à origem desse comportamento. Isto é importante não só para compreender a natureza de sistemas

MT:ZnO, mas também para buscar aplicações no campo da spintrônica. Muitos mecanismos foram propostos para explicar o comportamento magnético dos SMDs.

No entanto, é difícil caracterizar experimentalmente e analisar quantitativamente a natureza do FMTA porque muitos fatores afetam o comportamento magnético dos sistemas MT:ZnO, como por exemplo o tipo do metal de transição e a concentração de defeitos na estrutura cristalina dentre outros.

Devido a essas dificuldades ainda não se revelou qual a origem do magnetismo nesse tipo de sistema, se ele é devido à fenômenos intrínsecos do material ou se surge devido às impurezas. Há também trabalhos que lançam dúvidas sobre a existência do FMTA de amostras de ZnO dopado com MT (SHESHADRI et al., 2005).

Apesar da grande quantidade de dados experimentais é difícil tirar conclusões gerais sobre a natureza das interações magnéticas no ZnO dopado com metais de transição. A situação exige uma posição crítica e mesmo subjetiva a respeito desse tópico.

Os mecanismos mais populares sugeridos para FMTA nos sistemas MT:ZnO são as de troca mediada por transportadores (*carrier-mediated exchange*), quando ocorrem injeções de portadores de carga durante a dopagem, e o modelo BMP (*bound magnetic polaron*) com respeito à interação entre o momento magnético advindo dos íons dopantes e os defeitos na estrutura cristalina do ZnO, incluindo as vacâncias de oxigênio e Zinco (V_O , V_{Zn}) e a presença de zinco em interstícios (Zn_i).

Desde de que o FMTA decorrente de interações de troca foi previsto para vários sistemas MT:ZnO, diversos grupos de pesquisa começaram a fabricar SMDs para, através da dopagem, injetar de transportadores de spins a fim de obter dispositivos para aplicação no campo da spintrônica (KIKOIN; FLEUROV, 2006; DIETL, 2000; SATO; KATAYAMA-YOSHIDA, 2000).

As interações de troca se caracterizam por um forte acoplamento entre os elétrons localizados no subnível d dos íons MT e os portadores sp do ZnO. O termo *carrier-mediated exchange* refere-se às interações entre os momentos magnéticos localizados que são mediados por transportadores (elétrons ou buracos) livres no sistema.

Os elétrons do subnível d de alguns metais de transição, como o cobalto e o cromo, são desemparelhados e possuem momento magnético não-nulo, dessa

forma eles podem polarizar os portadores de carga da matriz semicondutora, os quais podem mediar o ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos dos íons dos metais de transição dando origem ao ferromagnetismo.

Em contraponto ao modelo *carrier-mediated exchange*, vários trabalhos publicados relataram que o aumento da concentração de portadores de carga não possui impacto relevante no FMTA (HONG et al., 2005; LIU et al., 2007; ILVILL et al., 2005; TIWARI et al., 2008).

Por exemplo, amostras de Co:ZnO ao serem codopadas com Cu sofrem aumento significativo na resistividade sem mudança no momento magnético, sugerindo que o mecanismo no qual a interação entre os momentos magnéticos é mediado por transportadores (*carrier-mediated exchange*) não é uma explicação viável para o ferromagnetismo nesse material (CHAKRABORTI et al., 2007; COEY, 2006).

Adicionado a isso, um número crescente de resultados experimentais demonstram que o comportamento ferromagnético pode ser observado em sistemas MT:ZnO em estado dielétrico (COEY, 2006; LIU et al., 2007; COEY et al., 2004; SONG et al., 2006; DINIA et al., 2005; SCHMIDT, 2006; SONG et al., 2007; WANG, 2006; LIU et al., 2007).

Outros resultados mostram que sistemas de ZnO puro ou dopados com metal de transição (MT:ZnO) que possuem estrutura cristalina praticamente sem defeitos apresentam ferromagnetismo em temperatura ambiente desprezível (RAMACHANDRAN et al., 2005; KASPAR et al., 2010; ANDO; CHIBA; TANQUE, 1998).

A eliminação de defeitos, como por exemplo o preenchimento de vacâncias de oxigênio, degradam o FMTA (HONG et al., 2005; LIU et al., 2007; HUANG; ZHU; MA, 2007). Por exemplo, sistemas de Cr:ZnO fabricados em várias condições revelaram que a eliminação de defeitos estruturais degradaram o FMTA (HONG et al., 2005).

Do mesmo modo, o tratamento térmico ZnO dopado com Cu em ambiente rico em oxigênio levou a uma diminuição das V_O e teve efeito prejudicial no efeito ferromagnético do material (CHAKRABORTI et al., 2007). Também é relatado que um segundo tratamento térmico leva a uma diminuição no parâmetro de rede c

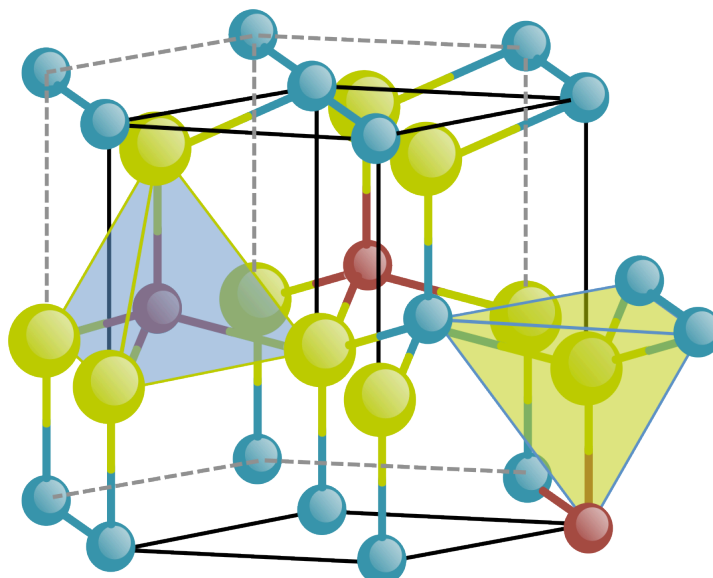
afetando a concentração de zinco intersticial (Zn_i), acarretando diminuição no FMTA (MACMANUS-DRISCOLL et al., 2007).

Entretanto, amostras de Co:ZnO tratados termicamente em ambiente rico em argônio e hidrogênio mostraram aumento de vacâncias de oxigênio e os resultados das análises magnéticas nesses materiais demonstraram FMTA mais intenso do que o mesmo tipo de material tratado termicamente em ambiente rico em O_2 (HSU et al., 2006).

Destaca-se dessas observações que o tratamento térmico de amostras de MT:ZnO em ar e vácuo, demonstra relação direta entre ferromagnetismo e os defeitos estruturais como Zn_i e V_O (HERNG et al., 2004; KHARE et al., 2006; KITTILSTVED et al., 2006).

Esses resultados experimentais realizados por diferentes grupos de pesquisa revelaram que os defeitos como vacâncias de oxigênio (V_O) e/ou zinco intersticial (Zn_i) possuem influência significativa no FMTA dos sistemas MT:ZnO.

Figura 12– esquema gráfico da estrutura wurtzita do ZnO dopado com metal de transição. As bolas amarelas representam os íons oxigênio, as bolas azuis e vermelhas representam o zinco e o metal de transição, respectivamente



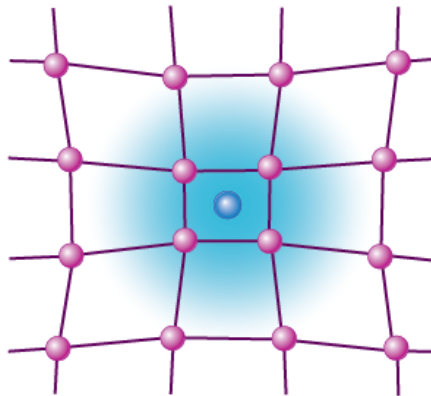
Fonte: Produzida pelo autor

Uma vez que a presença de defeitos estruturais (V_O , Zn_i) tem função importante no ferromagnetismo apresentado pelos sistemas de ZnO, é importante entender o mecanismo da relação entre esses defeitos e os momentos magnéticos dos íons dopantes.

A Figura 12 acima mostra um esquema da estrutura wurtzita na qual íons do metal de transição foram inseridos por substituição nos sítios tetraédricos do Zn^{2+} . Como no processo sol-gel os íons ficam distribuídos uniformemente durante o processo de preparação, é provável que as impurezas e os defeitos fiquem distribuídos por toda a estrutura (PAN et al., 2008).

A vacância de oxigênio forma um elétron compensador de carga. O pólaron resulta da interação do elétron com as vibrações da rede cristalina. Enquanto o elétron se movimenta pelo cristal, um estado ligado se forma e a rede sofre distorções geradas pela atração dos íons positivos do cristal por esse elétron (Figura 13).

Figura 13– Esquema que representa a deformação da rede cristalina pela presença do elétron compensador de carga [70]



Fonte: Produzida pelo autor

O elétron associado a esse defeito fica confinado em um orbital hidrogênico cujo raio é dado pela fórmula:

$$r_H = \varepsilon_r \cdot \left(\frac{m}{m^*} \right) \cdot a_0$$

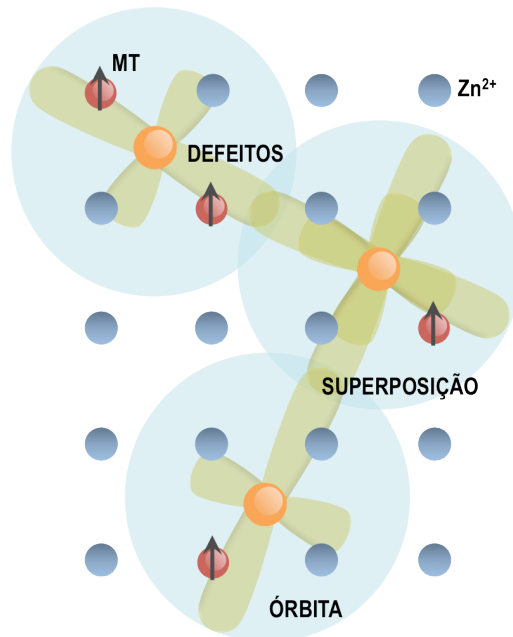
Onde: r_H é o raio efetivo de Bohr, ε_r é a constante dielétrica, m é a massa do elétron, m^* é a massa efetiva do elétron na estrutura e a_0 é o raio de Bohr.

O raio de Bohr efetivo para amostras de ZnO vale aproximadamente 0,76 nm (PAN et al., 2008; FRANCO; PERSON; SOARES, 2014). Esse mecanismo, conhecido como BMP (*bound magnetic polaron*), consiste na interação do elétron

compensador de carga com os spins dos íons MT, os quais estão dentro do orbital hidrogênico de raio r_H do elétron compensador de carga.

A interação entre o elétron e os íons do MT provoca alinhamento dos momentos magnéticos, neste caso o BMP se assemelha a uma "bola ferromagnética" (Figura 14) incorporada na rede cristalina do ZnO dopado com íons MT (PAN et al., 2008).

Figura 14– representação esquemática da interação da orbita do elétron compensador de carga com os momentos magnéticos do íon dopante



Fonte: Adaptado de Franco e Pessoni (2016)

A percolação de BMPs promove alto momento magnético e alta temperatura de Curie. Podemos estimar a concentração de BMPs nas amostras de ZnO a partir do ajuste das curvas M versus H pelo modelo BMP com a equação:

$$M = M_0 L(x) + \chi_m H$$

Onde, o primeiro termo da equação refere-se à contribuição BMP e o segundo termo refere-se à contribuição paramagnética da matriz. $M_0 = Nm_s$, sendo N o número de BMPs e m_s o momento magnético espontâneo verdadeiro por BMP. $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ é a função de Langevin, com $x = \frac{m_{eff} H}{k_B T}$ na qual m_{eff} é o momento magnético espontâneo efetivo por BMP, k_B é a constante de Boltzmann, H

é o campo magnético externo aplicado, T é a temperatura e χ_m é a susceptibilidade paramagnética da matriz (PAN et al., 2008; FRANCO; PERSON; SOARES, 2014).

O momento magnético espontâneo verdadeiro por BMP (m_s) é a magnitude do momento magnético alinhado de um único BMP. Por outro lado, o momento magnético espontâneo efetivo por BMP (m_{eff}) na função de Langevin determina o quão rápido o momento magnético verdadeiro se alinha ao longo do campo magnético.

Fisicamente, valores altos de m_{eff} corresponde a um aumento mais rápido da magnetização do BMP com o campo aplicado. Para temperaturas altas pode-se assumir que $m_s = m_{eff}$ e daí estimar a concentração de BMPs utilizando como valor do raio efetivo de Bohr $r_H = 0,76 \text{ nm}$ (PAN et al., 2008; FRANCO; PERSON; SOARES, 2014; FRANCO JR et al., 2017).

Segundo Coey e col (2006), para esse valor de raio efetivo de Bohr a concentração de BMP deve ser da ordem de 10^{20} BMP/cm^3 para que o modelo explique satisfatoriamente o FMTA, entretanto esse valor é da ordem de 10^3 a 10^5 maior do que a concentração de BMP em amostras de ZnO dopada com diversos metais de transição. Por essa razão o mecanismo BMP também não explica a origem do FMTA dos sistemas MT:ZnO em sua totalidade.

A discussão aqui apresentada mostra que as relações entre os resultados experimentais em relação ao comportamento magnético dos sistemas MT:ZnO ainda são divergentes, dificultando o entendimento do mecanismo que explica o FMTA em tais sistemas. Nos resultados apresentados, mostramos que tanto as amostras puras quanto as dopadas apresentaram FMTA.

Vale ressaltar que os parâmetros temperatura e tempo para a formação da fase do material foram pequenos, o que pode ter causado maior número de defeitos na estrutura cristalina. O fato da amostra pura também ter apresentado FMTA com intensidade comparável aos das amostras dopadas nos sugere que os defeitos intrínsecos no material são a causa do surgimento do comportamento ferromagnético.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS COMPOSTOS: ZnO , $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$ e $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$ POR MEIO DO MÉTODO SOL-GEL

Na área de Ciências dos Materiais, independente do método de preparação escolhido para a fabricação de materiais, estão presentes os seguintes passos:

- 1) Preparação do material de estudo;
- 2) Caracterização físico-química a fim de garantir a qualidade do método de preparação do material;
- 3) Determinação de propriedades específicas que definem as aplicações tecnológicas.

Esse capítulo descreve os métodos e técnicas de preparação e caracterização utilizados nessa pesquisa. Primeiro descrevemos o método sol-gel para obtenção das nanopartículas de ZnO puro, de ZnO dopado com cobalto e de ZnO dopado com cromo.

Em seguida, na seção 3.3, é descrita de forma resumida a técnica de difração de raios-X usada para a caracterização da amostra. Com essa técnica é possível obter a formação da(s) fase(s) do material, presença de impurezas e o tamanho médio de cristalito em cada fase que esteja presente.

Na seção 3.4, são descritas as principais características da microscopia eletrônica de varredura. Por fim, na seção 3.5, é descrita a técnica de magnetometria da amostra vibrante, utilizada para a caracterização magnética na região de temperatura de 90 K e 300 K a fim de verificar o comportamento magnetismo do ZnO , $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$ e do $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$ ($y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$).

Para a preparação das amostras de ZnO , $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$ e $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$ ($y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$) com diferentes concentrações, foram utilizadas quantidades estequiométricas de nitrato de zinco hexahidratado [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 98% de pureza] (Sigma-Aldrich), nitrato de cobalto hexahidratado [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 98% de pureza] (Sigma-Aldrich), nitrato de cromo nonahidratado [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 99% de pureza] (Sigma-Aldrich) e ácido cítrico anidro [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 99,5% de pureza] (Sigma-Aldrich) como matérias-primas.

Para a síntese do composto de ZnO puro, 1,4874 g de nitrato de zinco foi dissolvido juntamente com 3,8424 g de ácido cítrico em 25 mL de água destilada com o intuito de se obter concentrações molares de 0,2 M e 0,8 M de nitrato de zinco e ácido cítrico, respectivamente. O pH da solução foi mantido constante em 2 pela adição de hidróxido de amônia (NH₄OH), uma vez que esse valor é crítico para a homogeneidade química das partículas.

A solução ficou sob agitação constante durante 30 minutos e apresentou-se incolor e transparente. Mantendo-se a agitação, a temperatura foi elevada de 23°C para 90°C, permanecendo nesse último valor por uma hora, com a finalidade de obter o gel. Após essa etapa, o material foi mantido em repouso durante 48 horas à temperatura de 23°C, temperatura do laboratório.

Após o repouso, a secagem do material foi realizada a uma temperatura de 150°C durante 24 horas. Em seguida, o gel seco foi colocado em um bécker para ser realizado um novo tratamento térmico com a finalidade de obter o produto final. A temperatura foi elevada de 23°C para 350°C a uma taxa de 1°C/min permanecendo nessa temperatura por 30 minutos.

O objetivo dessa etapa foi de eliminar a fase orgânica remanescente após a secagem. A partir daí a temperatura voltou a subir sob a mesma taxa de variação anterior até a temperatura de 600°C para se obter a fase do ZnO puro. Finalmente, foi realizado um resfriamento lento a uma taxa de 1°C/min até a temperatura de 23°C. O pó do ZnO puro apresentou coloração branca.

Tabela 1– massas dos nitratos de zinco e cobalto para a fabricação do Zn_{1-x}Co_xO

Zn _{1-x} Co _x O	MASSA DE Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MASSA DE Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
x = 1%	1,4725 g	0,0145 g
x = 2%	1,4577 g	0,0291 g
x = 3%	1,4428 g	0,0436 g
x = 4%	1,4279 g	0,0582 g

Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 2– massas dos nitratos de zinco e cromo para a fabricação do $Zn_{1-x}Cr_xO$

$Zn_{1-x}Cr_xO$	MASSA DE $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MASSA DE $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
x = 1%	1,4725 g	0,0200 g
x = 2%	1,4577 g	0,0400 g
x = 3%	1,4428 g	0,0600 g
x = 4%	1,4279 g	0,0800 g

Fonte: Produzida pelo autor

Para a obtenção do $Zn_{1-x}Co_xO$ e do $Zn_{1-x}Cr_xO$, tanto o procedimento realizado como a quantidade de ácido cítrico foram idênticos ao descrito acima. Mas, neste caso, a massa de nitrato de zinco foi alterada a medida em que a concentração dos dopantes era aumentada.

As massas dos nitratos de zinco e cobalto para a obtenção do ZnO dopado com cobalto estão apresentadas na Tabela 1 e as massas dos nitratos de zinco e cromo para obtenção do ZnO dopado com cromo estão na Tabela 2.

3.2 MÉTODO SOL-GEL

A fabricação dos primeiros materiais por meio do processo sol-gel data do século XIX. Entretanto, foi somente após (Roy et al., 1954) reconhecerem o potencial do método para alcançar níveis elevados de homogeneidade química em géis coloidais para sintetizar óxidos cerâmicos que vários grupos experimentais começaram a utilizar o método sol-gel (WEST et al., 1990).

Della e Rustum Roy (1955), prepararam uma série de compostos de tetraetóxido de silício e sais de nitratos metálicos para estudar equilíbrio de fase. Utilizando o método sol-gel, eles obtiveram compostos mais homogêneos se comparado àqueles obtidos por meio de métodos cerâmicos convencionais (KLEIN, 1988).

Dentre as vantagens do método sol-gel, além da obtenção de materiais com alto nível de homogeneidade, podemos citar o fácil controle da temperatura, número reduzido de equipamentos e o baixo custo em relação a outros processos de preparação de materiais (WEST et al., 1990).

O processo sol-gel possibilita a fabricação de uma diversidade de compostos, em sua maioria de óxidos, em diversas formas: pós, fibras, filmes finos e membranas porosas. Entende-se por sol dispersões de partículas coloidais em um líquido. Os colóides são partículas sólidas com diâmetros de 1-100 nm.

O gel é um aglomerado de partículas que formam uma rede sólida contínua, tridimensional e porosa, que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. Nesse contexto, entende-se aglomerado como conjunto de partículas unidas por ligações covalentes, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio etc (KLEIN, 1988).

No processo sol-gel, os precursores (ou materiais de partida) são geralmente sais inorgânicos dissolvidos em água ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. O objetivo inicial do processo é obter uma solução em que todos os materiais precursores estejam dissolvidos.

Normalmente um ácido ou uma base são utilizados como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou 'cluster' em um líquido orgânico ou solvente aquoso (HENCH; WEST, 1990). A partir daí eles passam por duas reações químicas na preparação do sol; a hidrólise e a condensação.

A reação de hidrólise consiste na quebra pela molécula de água em cátions de hidrogênio (H^+) e ânions de hidroxila (OH^-), dessa forma os materiais precursores se fragmentam e têm suas ligações completadas pelos íons resultantes da molécula de água. A reação de condensação ocorre quando duas ou mais moléculas se unem eliminando um produto inorgânico, geralmente a água (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Os materiais de partida mais utilizados nas preparações sol-gel são os alcóxidos metálicos. Todos os metais formam alcóxidos e possuem fórmula geral $M(OR)_x$, na qual M é o metal, R é o grupo alcóxi e x é a valência do metal. Em contato com a água ele realiza ligações com a hidroxila e o hidrogênio liberado forma um álcool como subproduto.

A maioria dos alcóxidos metálicos são hidrolisados rapidamente para o hidróxido ou óxido correspondente. Esse composto ao entrar em contato com a água dá início às reações de hidrólise que são capazes de provocar reações de adição, as quais podem dar origem à estruturas mais complexas, como os polímeros, pela condensação ou policondensação. Essas reações ocorrem simultaneamente e dependem de fatores como o pH e a temperatura. Daí a importância de se controlar

tais parâmetros (KLEIN, 1988; WEST et al., 1990).

Sais de metais também podem ser utilizados como materiais precursores no processo sol-gel desde que sejam facilmente convertidos no óxido por decomposição térmica ou oxidativa e que sejam solúveis em solventes orgânicos ou água.

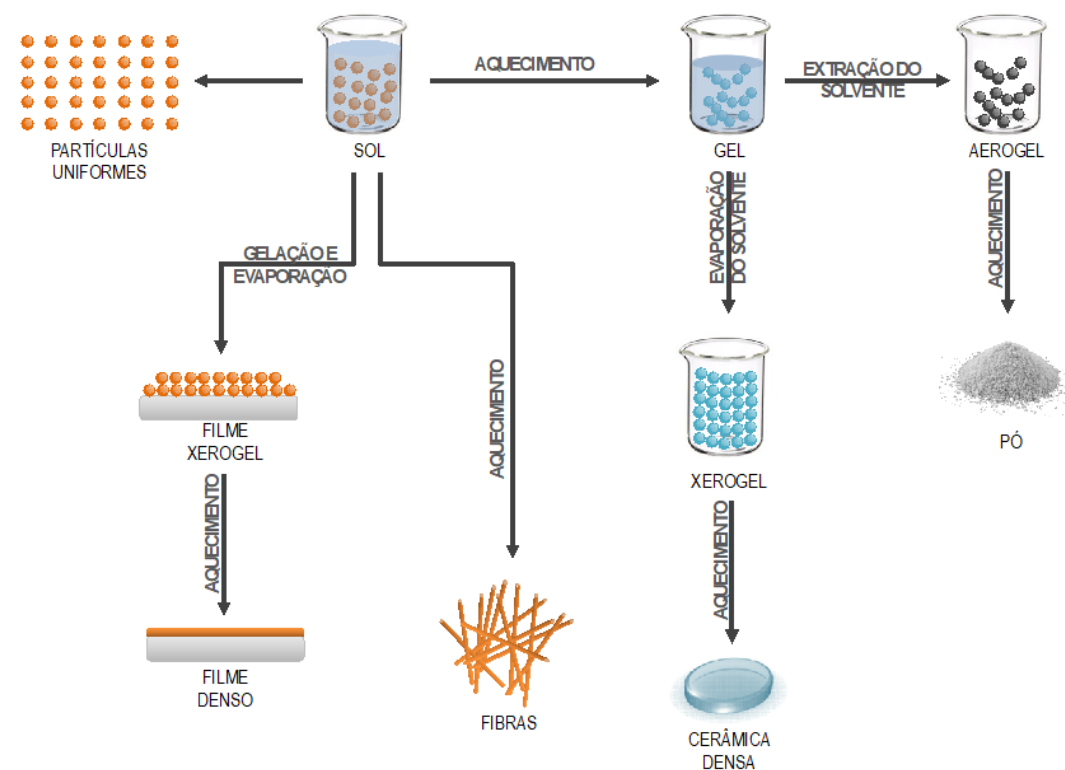
Os nitratos são os sais mais adequados porque outros sais, como os cloretos e os sulfatos, são termicamente mais estáveis tornando a remoção dos ânions mais difícil. O método mais utilizado de preparação por sol-gel utilizando sais é análogo àquele no qual se utiliza os alcóxidos. Todos os componentes são então uniformemente dispersos e a posterior gelificação deve “congelar” os elementos em uma rede de gel (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

O ponto de gelificação de qualquer sistema é fácil de observar qualitativamente, mas extremamente difícil de medir analiticamente. Ao ponto que as partículas crescem e colidem, a condensação ocorre e as macropartículas se formam. O sol torna-se um gel quando quando é capaz de suportar um estresse elástico. Isto é tipicamente definido como o ponto de gelificação ou o tempo de gelificação.

Não há uma energia de ativação que possa ser medida, nem se pode definir com precisão o ponto no qual o sol muda de um fluido viscoso para um gel elástico. A mudança é gradual à medida que mais e mais partículas se interconectam. O aumento acentuado da viscosidade que acompanha a gelificação “congela” essencialmente em uma estrutura de polímero particular no ponto de gel.

Neste momento, a gelificação pode ser considerada um processo de solubilização rápida. Esta estrutura “congelada” pode mudar sensivelmente com o tempo, a depender da temperatura, do solvente e das condições de pH ou após a remoção do solvente (BRINKER; SCHERER, 1990).

Figura 15– Esquema do processo sol-gel. A partir do sol, pode-se obter filmes densos pela evaporação e aquecimento. A partir do aquecimento direto do sol obtêm-se fibras do material. Optando-se pela extração do solvente por aquecimento e tratamento térmico adequado o pó do material desejado pode ser obtido



Fonte: Produzida pelo autor

Depois de formado o gel, a forma com a qual é feita a extração do solvente pode dar origem ao que chamamos de aerogel ou xerogel. Na Figura 15 é mostrado um esquema sobre o método sol-gel e como a partir dele podem ser obtidos filmes, fibras, cerâmicas densas e pós.

A secagem por evaporação normal provoca uma pressão capilar que leva ao encolhimento da rede do gel, isso resulta na formação do xerogel. Em outras palavras, o xerogel é um gel secado em condições normais de temperatura e pressão.

Por outro lado, se a extração do solvente for realizada em diferentes condições de temperatura e pressão, em um forno por exemplo, tem-se a formação do que chamamos de aerogel (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

3.3 DRX, MEV, RAMAN, FTIR, REFLECTÂNCIA DIFUSA E MAV

A difração de raios-X é uma das técnicas principais para caracterizar materiais cristalinos. Diversos campos do conhecimento utilizam essa técnica, em especial as engenharias metalúrgica, química, de minas, de materiais e as ciências física, química e de materiais.

A estrutura cristalina dos materiais pode ser determinada por meio da difração de raios-X. Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que têm altas energias e comprimentos de onda na ordem dos espaçamentos atômicos para sólidos. Quando um feixe de raios-x invade um material sólido, uma parte desse feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que fica dentro do caminho do feixe.

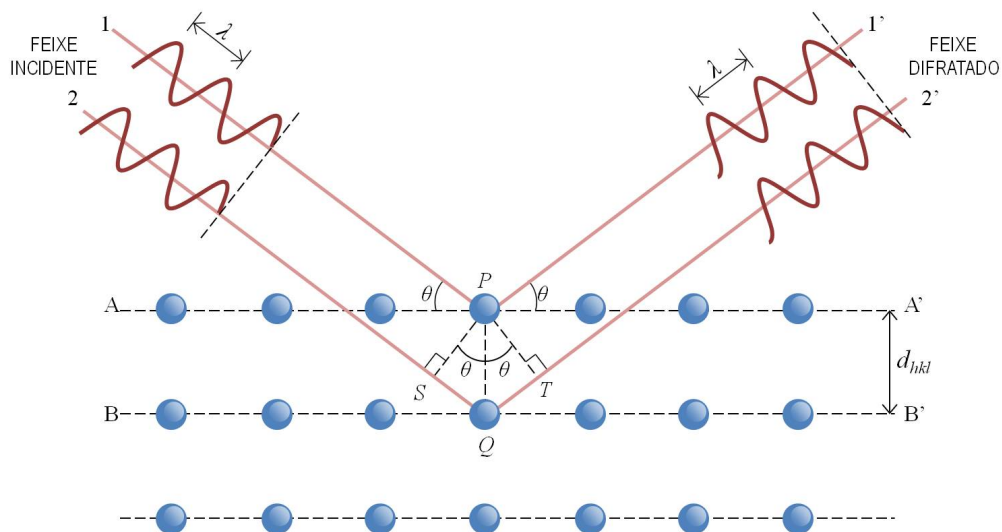
A Figura 16 mostra o esquema da difração de raios-X em um cristal. Quando o comprimento de onda da radiação (λ) é da ordem das distâncias interplanares da estrutura cristalina do material (d), pode-se obter radiação difratada em diferentes direções daquela da radiação incidente.

As duas ondas da Figura 16 possuem o mesmo comprimento de onda e foram espalhadas de tal forma que atravessam caminhos diferentes até se encontrarem. Nesse encontro elas sofrem interferência, podendo ser esta construtiva ou destrutiva. O tipo de interferência dependerá da diferença de comprimento do caminho entre elas. Note na Figura 16 que a onda 2 percorre um caminho maior (distância adicional $\overline{SP} + \overline{QT}$) do que a onda 1.

Uma possibilidade resulta quando esta diferença de comprimento do caminho é um número inteiro de comprimento de onda, se essa condição for satisfeita e as ondas estiverem em fase, a interferência é do tipo construtiva.

Como os fótons de raios – X após a colisão com os elétrons sofrem espalhamento coerente, ou seja, eles mudam a trajetória e mantêm a mesma fase e a mesma energia antes da colisão, ocorrerá em vários locais interferências construtivas. Nesse caso diz-se que as ondas se reforçam mutuamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Figura 16– Esquema da difração de raios-x em um cristal. As esferas azuis representam os átomos do material. 1 e 2 representam parte do feixe incidente. 1' e 2' são as representações de parte do feixe difratado



Fonte: Adaptado de Peña-Garcia (2017)

Do ponto de vista ondulatório, o elétron funciona como centro de emissão de raios – X uma vez que o fóton incidente é absorvido e reemitido instantaneamente. Se os átomos que compõem o material estiverem organizados periodicamente, como em uma estrutura cristalina, e apresentarem distâncias de ordem igual ou próximas aos dos comprimentos das ondas incidentes, as interferências construtivas entre os fótons espalhados podem ser observadas sob vários ângulos (KLUG, 1974; CULLITY, 1978).

A condição para a ocorrência de interferência construtiva será dada pela lei de Bragg:

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

Nessa relação, λ é comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro denominado ordem de difração, d é a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura e θ o ângulo formado pelo feixe incidente e os planos cristalinos. Assim, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios-x e o espaçamento interatômico (VITALIJ; PECHARSKY, 2005).

Outras relações de fase são possíveis entre ondas dispersas que levarão a um reforço parcial. Entretanto, também pode ocorrer interferência do tipo destrutiva quando a diferença de comprimento do caminho das ondas espalhadas é igual a um número ímpar vezes a metade do comprimento de onda. Se a lei de Bragg não for satisfeita, a interferência será de natureza não-estrutural, de modo a produzir um feixe difratado de baixa intensidade (CALLISTER, 2012; CULLITY, 1978).

A intensidade da radiação difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam por consequência, distintas para os diversos planos (CALLISTER, 2012; VITALIJ; PECHARSKY, 2005; CULLITY, 1978).

Por meio dos espectros de difração de raios-x ou de nêutrons é possível determinar a estrutura cristalina e fazer análise quantitativa de fases de um material utilizando o método Rietveld. Após obtido o padrão de difração, utilizando o método dos mínimos quadrados é possível ajustá-lo e, a partir daí, realizar simultaneamente o refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial.

Com ele também podemos comparar o espectro de difração obtido com o espectro de difração teórico (SANTOS, 2009). Outra importante vantagem desse método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos (SANTOS, 2009).

Nesta pesquisa, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro de raios X Bruker, modelo D8 Advance com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) e filtro de níquel. Para o estudo morfológicos das amostras, realizamos medidas de microscopia eletrônica de varredura.

A partir dos elétrons secundários, que são gerados após a interação do feixe de elétrons incidentes sobre uma amostra, é possível obter imagens topográficas de alta resolução em escala nanométrica (KNOLL, 1935) .

Após a interação, vários processos podem ocorrer, dos quais se destacam: a emissão de elétrons Auger, elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios-x

característicos. Destes processos, os de maior interesse são os que originam os elétrons secundários e retro-espalhados.

Os elétrons secundários são originados da superfície da amostra e por essa razão são sensíveis à topografia. Já os elétrons retro-espalhados são utilizados tanto para estudar a topografia como para estudar diferença de composição de uma região para outra.

Como para o estudo topográfico da amostra é necessário sinais mais fortes, os elétrons retro-espalhados são pouco utilizados para esse fim, uma vez que seria necessário acelerar os elétrons incidentes por meio do aumento da diferença de potencial. Isso causa aumento no volume de interação comprometendo a resolução espacial.

Estudos de composição são mais comuns com este tipo de sinal, uma vez que os elétrons retro-espalhados são sensíveis ao raio atômico médio das partículas que formam a região da amostra atingida pelo feixe.

A microscopia eletrônica de varredura permite também a realização de análises químicas na amostra já que pode ser adaptada e utilizada para a detecção de raios – X. Por meio da captação e da análise dos raios-x característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região sub-micrométrica de incidência do feixe de elétrons.

Esse procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-x, sendo que, devido à confiabilidade e principalmente à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS) (REIMER, 1985; MALISKA, 2010; GOLDSTEIN et al., 1992).

Finalmente, as imagens de MEV apresentadas neste trabalho para o pó de ZnO puro, e dopado com íons de Zn, foram adquiridas no departamento de física da UFPE, usando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG 20, FEI Company.

A análise pela espectroscopia Raman consiste em fazer incidir um feixe de luz monocromática de determinada frequência sobre uma amostra a qual deseja-se determinar as características moleculares. Quando um grupo de moléculas são iluminadas por luz monocromática, cujo comprimento de onda é tal que não permite sua absorção, a maior parte da luz incidente é transmitida diretamente através da amostra e outra parte é espalhada em frequências menores ou maiores que da radiação incidente (FARIA; SANTOS; GOLÇALVES, 1997).

Estas últimas são chamadas espalhamento Raman, as quais podem ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Raman Stokes, o fóton colide com a molécula, passando do estado fundamental para um estado excitado e decai em seguida. O fóton espalhado terá energia menor que a radiação incidente.

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já em um estado excitado, a leva para a uma energia mais alta e depois a molécula decai para o estado fundamental e o fóton espalhado terá energia maior que a radiação incidente (FARIA; SANTOS; GOLÇALVES, 1995).

O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados e obter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente etc.

O espectro Raman de uma determinada molécula consiste de uma série de bandas, cada uma transferida por uma frequência vibracional característica daquela molécula. Cada molécula tem o seu próprio espectro característico e, dessa forma, o espectro Raman pode fornecer uma “impressão digital” de uma substância da qual a composição molecular pode ser determinada, sendo que as linhas espectrais são fornecidas em função de frequências denominadas deslocamentos Raman (FARIA; SANTOS; GOLÇALVES, 1997).

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro de varredura mono Bruker Senterra, com um sistema de detecção de dispositivo de carga acoplada (CCD). As amostras foram excitadas usando um laser de estado sólido através da linha de 532 nm. A resolução de 2 cm^{-1} e 10 acumulações por 10s foi usada para cada espectro. A faixa espectral de 100 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} foi investigada.

A espectroscopia no infravermelho apresenta como grande vantagem a possibilidade de estudar amostras em diversas formas: líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies. Ela obteve avanço significativo com a introdução da transformada de Fourier nos espectômetros.

A introdução do processo melhorou a qualidade dos espectros e diminuiu o tempo para obtenção dos dados. Atualmente a técnica é conhecida pela sigla FTIR (*Fourier transform infrared*). A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. O espectro infravermelho é comumente obtido pela passagem de uma radiação infravermelha através de uma amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida com uma determinada energia (FARIA; SANTOS; GOLÇALVES, 1997).

A energia que aparece em qualquer banda no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte da amostra da molécula. Os comprimentos de onda que são absorvidos e a eficiência da absorção dependem tanto da estrutura da molécula como do meio onde ela está, fazendo da espectroscopia uma ferramenta útil para caracterizar amostras.

A interação da radiação infravermelha com a matéria pode ser entendida em termos de mudanças nos dipolos moleculares associados com vibrações e rotações. De forma básica, uma molécula pode ser entendida como um sistema de massas unidas por vínculos com propriedades do sistema massa-mola.

As moléculas diatômicas possuem três graus de liberdade translacionais e dois graus de liberdade rotacionais. Para uma molécula diatômica, apenas uma vibração que corresponde a alongação e a compressão da ligação é possível. Isto representa um grau de liberdade vibracional.

Espectros infravermelhos são normalmente registrados como um gráfico de intensidade (absorção ou porcentagem de transmitância) versus posição (comprimento de onda ou número de onda). Para reagir com radiação infravermelha, a molécula deve ter um momento dipolar permanente e deve vibrar sobre uma ligação química (mudando o comprimento ou o ângulo da ligação), ou rotacionar sobre um eixo perpendicular à ligação.

Essa relação da radiação com as vibrações e rotações que originam o surgimento das bandas de absorção no espectrograma. O espectro da maior parte dos compostos mostra um número de bandas, o comprimento de ondas ou

frequências nos quais aparece suprimindo o dado primário usado para identificar o composto (FARIA; SANTOS; GOLÇALVES, 1997).

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram medidos por transmitância usando o método do pó de KBr, a razão de 1:100 da amostra. Os espectros de FTIR foram medidos na região de 400 cm^{-1} – 2500 cm^{-1} usando um espectrômetro Agilent Technology, modelo CARY 630.

Para o estudo das interações eletrônicas e determinação do band-gap óptico das nossas amostras realizamos análise do espectro da reflectância difusa. Quando a luz incide sobre uma amostra de pó, ela é refletida em todas as direções. Parte da luz é refletida especularmente na superfície do pó. Essa reflexão ocorre em várias direções, ao contrário da luz refletida de forma regular por um espelho plano.

O restante da luz sofre refração a medida que entra no pó, depois pode ser espalhada pelas superfícies dos grãos ou continuar sofrendo refrações. Esse pedaço de luz se torna mais fraco se ocorrer absorção pelos pós. Isso resulta em um espectro de reflexão difusa similar ao espectro de transmissão. Em tal espectro de reflectância difusa, as posições de número de onda absorvidas são as mesmas que o espectro de transmissão.

No entanto, a intensidade relativa entre os picos difere do espectro de transmissão porque os picos fracos no espectro tornam-se comparativamente mais fortes no espectro de reflectância difusa. A chamada função de Kubelka-Munk é usada para comparação com espectros de transmissão ou análise quantitativa (LIMA, 2013).

A determinação do *band gap* em materiais é importante para investigação das propriedades dos sólidos. O *band gap* indica a diferença de energia entre o topo da banda de valência cheia de elétrons e a parte inferior da banda de condução. Os valores de *band gap* podem ser determinados através dos espectros de reflectância difusa.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos utilizando um espectômetro UV / VIS / Near (Perkin-Elmer WB 1050) na gama de 250-800 nm e pó de sulfato de bário (BaSO_4) como material de referência.

Para relacionar os resultados estruturais com os magnéticos, realizamos medidas magnéticas pela magnetometria da amostra vibrante. A técnica de magnetometria da amostra vibrante se baseia na lei da indução de Faraday para

coletar informação sobre o momento magnético de um material.

A técnica vem sendo utilizada como ferramenta essencial para a investigação magnética de pós nanocristalinos, sistemas macroscópicos em geral, antiferromagnetos, ímãs permanentes, vidros de spin e filmes. Sua sensibilidade, que pode chegar à casa dos 10^{-5} emu, depende de diversos fatores dos quais podemos listar: a qualidade do amplificador e filtro do sistema *lock-in*, a rigidez da haste para evitar deslocamento vertical da amostra e a centralização da amostra numa região de homogeneidade do campo são alguns desses fatores (PEÑA-GARCIA et al., 2017).

Devido a versatilidade da técnica podemos estudar o magnetismo de sistemas em uma ampla região de temperatura. Além disso, um magnetômetro de amostra vibrante pode facilmente ser transformado susceptômetro AC através da adição de uma bobina geradora de campo alternado.

O VSM tem esse nome, porque faz a amostra vibrar em torno de sua posição de equilíbrio em frequências que variam entre 40 e 80 Hz. Isso faz variar o fluxo de campo magnético nas bobinas e gerar uma força eletromotriz proporcional à magnetização da amostra (FONER, 1996; FONER, 1956).

Para gerar o movimento do momento magnético, o VSM é constituído por uma haste que é presa a um transdutor (cabeçote) responsável por gerar o movimento. A amostra fica na outra extremidade da haste localizada no centro das bobinas de detecção.

As curvas de magnetização de todas as amostras desse trabalho, foram medidas, usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante da marca VersaLab, do programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE. A campo magnético máximo de 30 kOe e temperatura de 90K e 300K.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ÓXIDO DE ZINCO

Para entender o papel dos defeitos estruturais na matriz ZnO, fizemos estudo das amostras por difração de raios – X . A Figura 17 mostra a análise quantitativa, a partir do método de Rietveld, das nanopartículas de ZnO tratadas a 600°C, 800°C, 1000°C e 1200°C por 2 h.

Os símbolos pretos representam os dados experimentais enquanto as linhas vermelhas mostram o perfil calculado. A diferença entre os dados observados e o perfil calculado é fornecida abaixo e está representada pela linha azul.

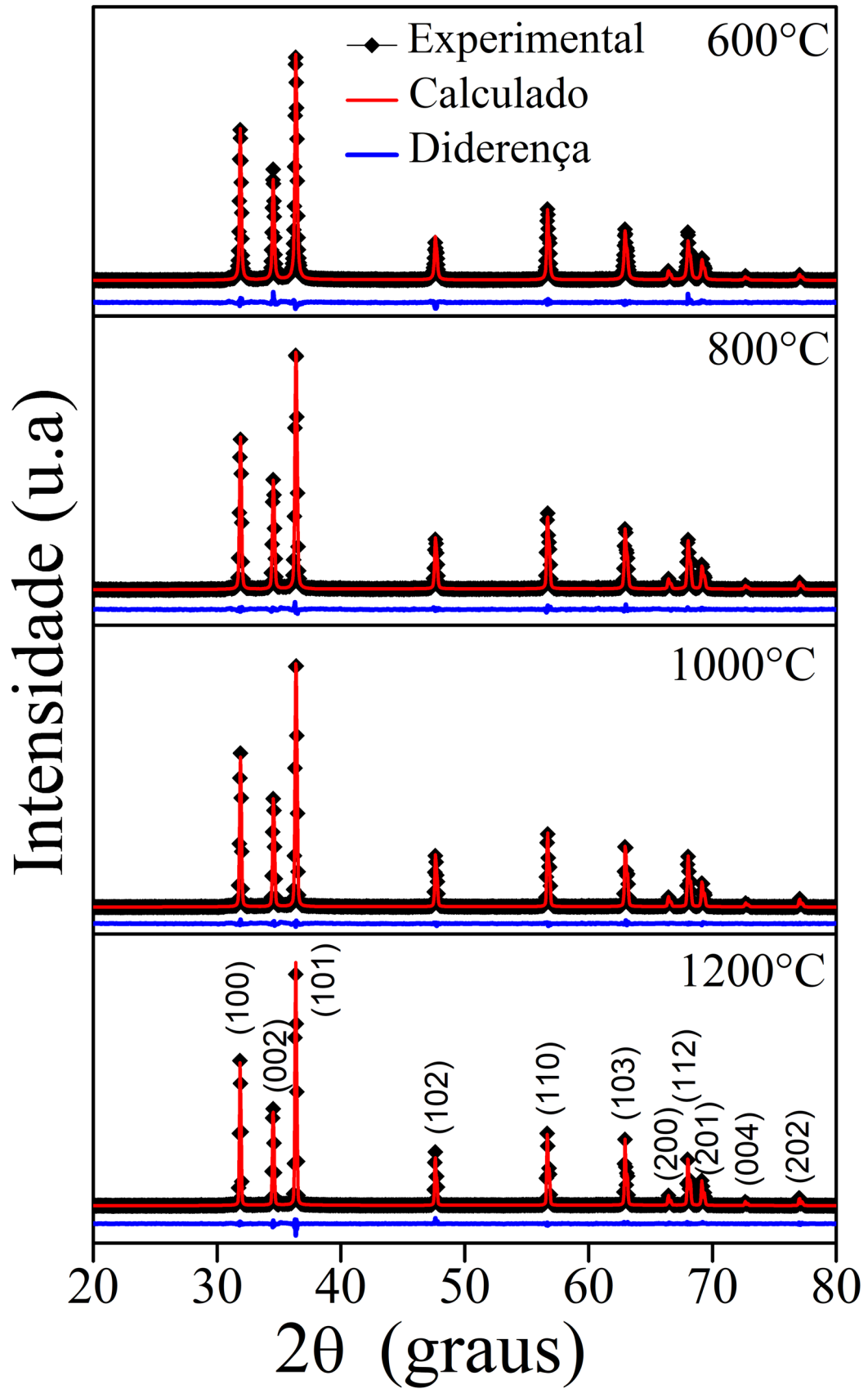
Os índices de Miller, associados à estrutura hexagonal do ZnO, são mostrados entre parênteses. Todas as amostras apresentam uma fase única pertencente à estrutura wurtzita com estrutura hexagonal, o que está em concordância com os dados relatados em trabalhos anteriores (ROUTRAY; GUO; PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Uma diminuição na largura à meia altura (FWHM) de 0,2017° para 0,1658° com o aumento da temperatura de 600°C para 1200°C, foi observada para os planos (101). A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld.

Observa-se que os parâmetros de rede **a** e **c** e o tamanho do cristalito crescem com o aumento da temperatura, enquanto a deformação da rede diminui; o que é consistente com melhor cristalinidade das amostras.

A Tabela 3 também mostra os valores obtidos para parâmetros R_p (fator de perfil) , R_w (fator de perfil ponderado) e χ^2 (qualidade do ajuste). Esses parâmetros são indicadores estatísticos numéricos utilizados durante o processo de cálculo (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Figura 17– Perfis de refinamento Rietveld dos dados de DRX do ZnO sinterizado a diferentes temperaturas. Todas as amostras apresentam a fase única da estrutura da wurtzita.



Fonte: Produzida pelo autor

Finalmente, a partir do estudo dos difratogramas, espera-se que o ordenamento cristalino nas amostras aumente com o aumento da temperatura de sinterização. Para a amostra sinterizada a 600 °C, é esperado maior desordem atômico. O que é importante para a discussão das propriedades magnéticas.

Para iniciar a análise das propriedades magnéticas, realizamos medições de magnetização (M) versus campo (H) à temperatura ambiente (300 K). Os ciclos de histerese na Figura 18 correspondem às amostras de ZnO sinterizadas a 600°C, 800°C, 1000°C e 1200°C durante 2 horas.

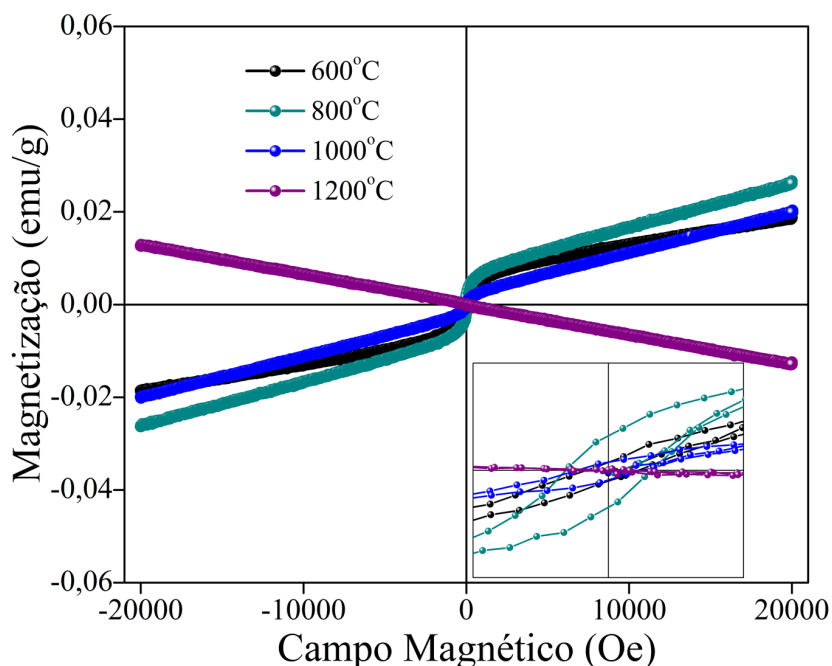
As amostras tratadas a 600°C, 800°C e 1000°C exibem ferromagnetismo e para campos acima de 800 Oe, predomina o comportamento paramagnético (sem saturação). Para a amostra sinterizada 1200°C, a linha em lilás representa a contribuição diamagnética esperada para o bulk ZnO (PEÑA-GARCIA et al., 2018; MOHAPATRA et al., 2011).

Tabela 3– Valores para parâmetros de rede (a = b e c), tamanho médio de cristalito, deformação de rede, R_w , R_p e χ^2 para o ZnO sinterizado a diferentes temperaturas por 2 horas

ZnO	Parâmetro de rede a [Å]	Parâmetro de rede c [Å]	Tamanho do cristalito [nm]	Deformação da rede [%]	R_w	R_p	χ^2
600°C	3,2512	5,2079	61	0,181	6,48	7,09	1,09
800°C	3,2527	5,2083	61	0,181	6,17	6,27	1,02
1000°C	3,2541	5,2089	65	0,176	4,82	5,5	1,14
1200°C	3,2567	5,2093	70	0,169	5,29	5,85	1,09

Fonte: Produzida pelo autor

Figura 18– Comparação das curvas M-H a 300 K das amostras de ZnO sinterizadas a 600 ° C, 800 ° C, 1000 ° C e 1200 ° C. Inserção inferior à direita mostra as curvas de histerese confirmando o comportamento ferromagnético das amostras de ZnO puro e pode-se observar também a contribuição diamagnética da amostra sinterizada a 1200 ° C



Fonte: Produzida pelo autor

Este resultado indica que, utilizando o método sol gel e tratamento térmico adequado, é possível obter amostras de ZnO em estado diamagnético. Por outro lado, o incomum ferromagnetismo para as amostras tratadas a 600°C, 800°C e 1000°C pode ser observado com mais detalhes no canto inferior direito da Figura 18.

Os valores de coercividade com o aumento da temperatura do tratamento são: 50,52 Oe, 82,13 Oe e 67,75 Oe. O componente paramagnético começa a predominar à medida que a temperatura de tratamento aumenta de 600°C para 800°C e depois diminui para 1000°C. Isso indica que a desordem atômica e as vacâncias de oxigênio são as principais razões para a existência de ferromagnetismo nessas amostras (ROUTRAY et al., 2014; ZHAO; ABIADÉ, 2012).

A contribuição paramagnética foi ajustada com uma função linear e depois removida dos dados de magnetização originais, como mostrado na Figura 19. O valor da magnetização de saturação (M_s) foi determinado pelo ajuste através da lei de aproximação [98,99] (inserção superior à esquerda na Figura 19).

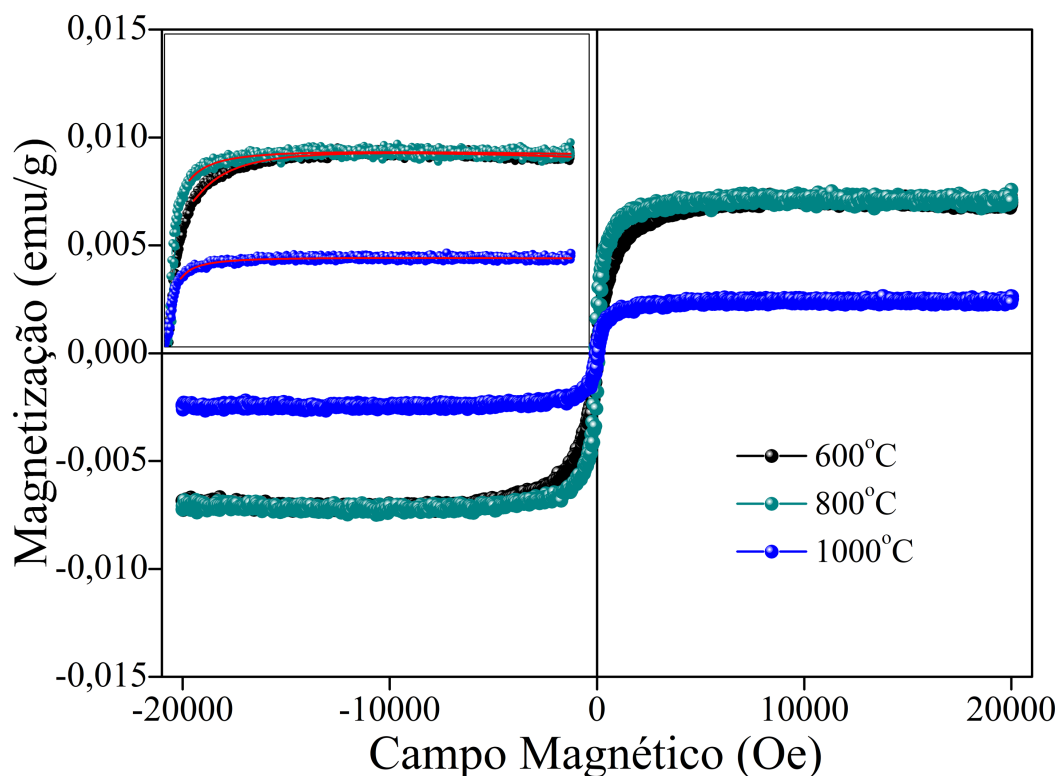
A magnetização de saturação diminuiu de 0,008 emu/g para 0,002 emu/g com o aumento da temperatura de tratamento de 600°C para 1000°C. Este resultado é esperado de acordo com a hipótese, uma vez que um aumento na temperatura

contribui para a diminuição da desordem atômica dentro da estrutura, o que deve reduzir a contribuição ferromagnética.

O comportamento esperado para o ZnO é a resposta diamagnética [96], que foi obtida para a amostra tratada a 1200 °C. Então, é possível sintonizar o ferromagnetismo em amostras de ZnO usando o método sol gel, pois é possível realizar tratamentos térmicos de maneira controlada, permitindo o ajuste da desordem atômico nas amostras.

Nesse estudo, o tratamento térmico realizado foi feito com baixa taxa de aumento de temperatura para não gerar muito estresse na estrutura. O tratamento térmico é a razão principal dos momentos magnéticos descompensados no ZnO puro pois a baixa temperatura para a formação da fase e pequeno intervalo de tempo para que isso ocorra, desfavorece a organização atômica na estrutura (PENA-GARCIA et al., 2018).

Figura 19– Curvas M-H das amostras após subtração do componente paramagnético correspondente. A parte superior esquerda inserida exibe o ajuste pela lei da Aproximação



Fonte: Produzida pelo autor

Até aqui podemos concluir que ao utilizar o método sol-gel com tratamento térmico adequado é possível estudar de forma controlada as transições de fase magnética em nanopartículas de ZnO.

O ferromagnetismo de amostras de ZnO obtidas por sol-gel pode ser justificado por desordem atômica e vacâncias de oxigênio. As temperaturas de tratamento térmico de 600°C a 1200°C em 2 horas são adequadas para o ajuste das propriedades magnéticas das nanopartículas de ZnO (PENA-GARCIA et al., 2018).

4.2 ÓXIDO DE ZINCO DOPADO

As Figuras 20a e 20b mostram os difratogramas das amostras $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co, Cr$ e $y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$) sinterizadas a 600°C por 2h. As informações quantitativas como parâmetro de rede e tamanho do cristalito, foram obtidas por meio do refinamento do difratograma pelo método Rietveld.

Nas duas figuras, as linhas pretas representam as medidas experimentais do difratograma, as linhas vermelhas mostram o difratograma teórico e as linhas azuis representam as diferenças entre os dados experimentais e teóricos. A correspondência entre as linhas teóricas e experimentais indicam boa qualidade de todas as amostras.

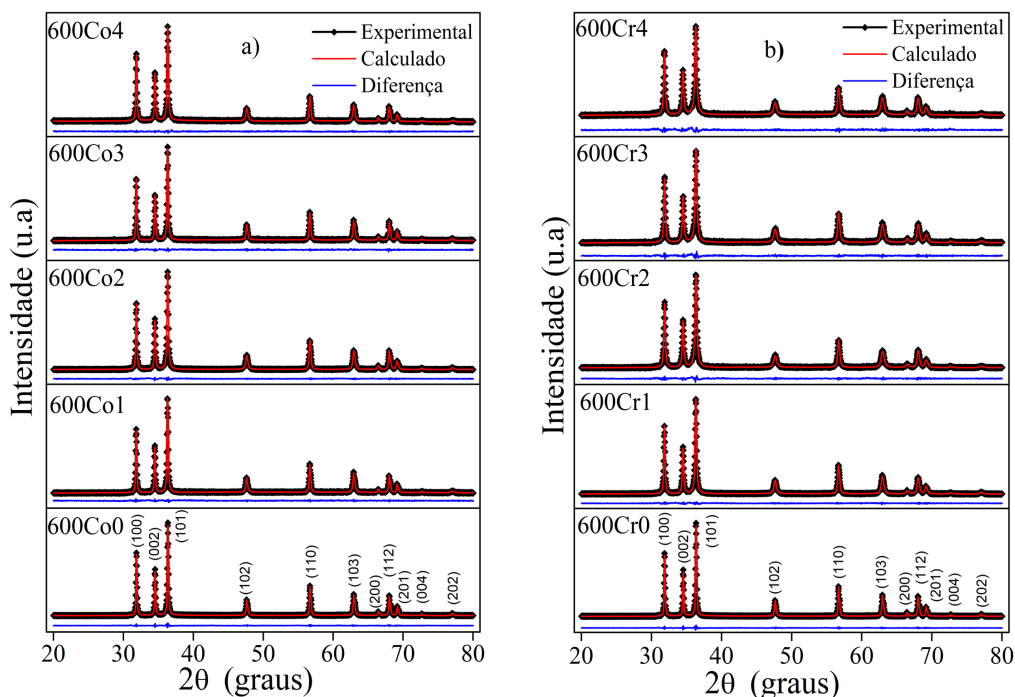
Os difratogramas mostram existência de uma única fase. A inexistência de fases secundárias pode estar relacionada com o controle do pH, a distribuição espacial dos íons dopantes dentro da estrutura hexagonal de ZnO e o estresse interno criado durante o processo de formação de fase devido ao tratamento térmico.

Os picos apresentados no difratograma são da estrutura hexagonal wurtizita e estão de acordo com a ficha cristalográfica ISDD 01 - 075 – 0576. Para a estrutura wurtizita as distâncias interplanares são relacionadas com os parâmetros de rede a e c via os índices de Miller (hkl). Os parâmetros de rede do composto hexagonal $Zn_{1-y}A_yO$ são calculados a partir da fórmula:

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}} \right)^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Na qual d é o espaçamento entre planos de rede, hkl são os índices de Miller, e pode ser calculado a partir da lei de Bragg $\lambda = 2d\sin\theta$; onde θ é o ângulo de Bragg que corresponde à metade do ângulo de posição do pico e λ é o comprimento de onda incidente (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Figuras 20– DRX das amostras, sinterizadas a 600 °C por 2h, de ZnO puro e dopadas com cobalto (a) e cromo (b). De baixo para cima, as figuras apresentam o DRX das amostras de ZnO puro e dopadas nas porcentagens de 1% a 4%



Fonte: Produzia pelo autor

A Figura 21 mostra a evolução dos parâmetros de rede a e c para o sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{AyO}$, com o aumento da concentração de $A = (\text{Co e Cr})$, de $y = 0,00$ até $0,04$. Para todas as amostras, os parâmetros de rede diminuem com o aumento da concentração de dopante, se comparadas com a amostra de ZnO não dopada.

A diminuição dos parâmetros de rede é contínua quando a concentração de dopante varia de $0,00$ a $0,02$ (Figura 21 a e b), o que sugere que os íons Co e Cr são incorporados à estrutura do ZnO substituindo os íons de Zn. Caso contrário, os parâmetros da rede se desviariam mais dos valores da ISDD.

A contração da célula cristalina pode ser justificada pela substituição dos íons de zinco pelos íons cobalto e cromo, uma vez que esses íons dopantes possuem raios iônicos menores do que o do zinco.

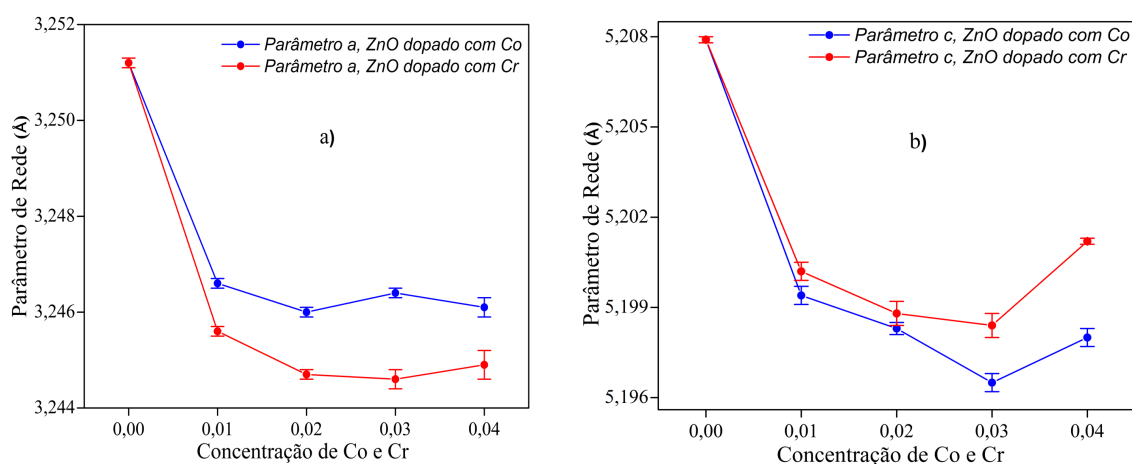
Os raios iônicos para Co, Cr e Zn são 0,58 Å, 0,52 Å e 0,60 Å respectivamente (LARIZA et al., 2017). Para concentrações maiores de Cr e Co ($y > 0,02$) os parâmetros *a* e *c* experimentam um comportamento não monotônico, gerado por tensões estruturais ou distorções na rede. Este fato sugere que para concentrações mais altas de material dopante ($y > 0,02$) os íons causam, além de defeitos substitucionais, defeitos intersticiais na estrutura cristalina.

Para todas as amostras o tamanho médio dos cristais foi estimado a partir dos picos do difratograma utilizando a fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{E\lambda}{B\cos\theta}$$

A quantidade D_{hkl} é o diâmetro médio calculado no pico *hkl* em nm, *E* é o fator de forma, *B* é o alargamento da linha de difração, que é medida à metade da sua intensidade máxima em radianos, λ é o comprimento de onda do raio-X utilizado e θ é o Ângulo de difração de Bragg (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Figura 21– (a) variação do parâmetro de rede *a* da estrutura do ZnO com o aumento na concentração dos íons dopantes. (b) variação do parâmetro de rede *c* da estrutura do ZnO com o aumento na concentração dos íons dopantes



FONTE: Produzida pelo autor

Tabela 4– Valores dos parâmetros de rede a e c , e o tamanho dos cristais das amostras $Zn_{1-y}A_yO$ ($y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$)

Amostra	Parâmetro de rede a [Å]	Parâmetro de rede c [Å]	Razão c/a	Tamanho do cristalito (nm)	Deformação da rede [%]
ZnO	3,2512	5,2079	1,6018	61	0,181
Zn_{0,99}Co_{0,01}O	3,2466	5,1994	1,6014	50	0,222
Zn_{0,98}Co_{0,02}O	3,246	5,1983	1,6006	44	0,252
Zn_{0,97}Co_{0,03}O	3,2464	5,1965	1,6006	51	0,218
Zn_{0,96}Co_{0,04}O	3,2461	5,198	1,6015	42	0,264
Zn_{0,99}Cr_{0,01}O	3,2456	5,2002	1,6022	40	0,278
Zn_{0,98}Cr_{0,02}O	3,2447	5,1988	1,6022	32	0,347
Zn_{0,97}Cr_{0,03}O	32.446	51.984	1,6021	32	0,342
Zn_{0,96}Cr_{0,04}O	32.449	52.012	1,6028	32	0,338

Fonte: Produzida pelo autor

A Tabela 4 acima apresenta os valores dos parâmetros de rede a e c e os tamanhos dos cristais, medidos a partir da fórmula de Scherrer para todas as amostras. A razão entre os parâmetros de rede (c/a) para todas as amostras de ZnO dopadas tanto com cobalto como com cromo possuem boa correlação com o valor padrão de 1,60 sugerindo que os íons dopantes entram e assumem posição sem alterar a estrutura geral da amostra.

A deformação da rede e o tamanho do cristalito foram determinados pela equação de Williamson e Hall:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta$$

Onde: β_{hkl} é a largura máxima de meia altura, corrigida para o alargamento instrumental dos picos de DRX, θ é o ângulo de difração, D é o tamanho médio do cristalito a ser calculado, K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda da radiação $Cu-K\alpha$ e ε é a deformação (a ser determinada) induzida devido à imperfeição e distorção do cristal (KOBLE; HOSER, 2003).

Os valores calculados da deformação da rede e tamanho de cristalito para o sistema $Zn_{1-y}A_yO$ são mostrados nas Figuras 22a, 22b e na Tabela 4. De acordo com a tabela, é possível observar que a deformação da rede tem comportamento inverso do tamanho do cristalito.

Este efeito é observado nas duas famílias de compostos: $Zn_{1-y}Co_yO$ e $Zn_{1-y}Cr_yO$. Resultados semelhantes também foram obtidos por Fabbiyola et al. para ZnO dopado com Co e Bhargava et al. em ZnO dopado com Cr.

Bhargava atribui o comportamento ferromagnético à presença de uma fase secundária para altas concentrações ($y \geq 0,2$) de Cr, conforme observado pela análise de DRX apresentada pelos autores. Para eles, as distorções são decorrentes das diferenças de volume entre as duas fases (secundária e primária) (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

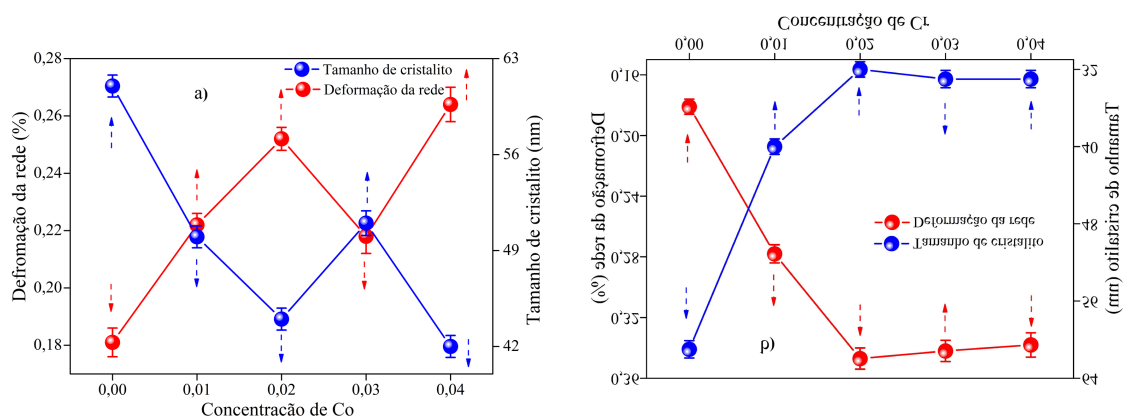
Pela análise de DRX, nossos compostos não mostraram existência de fases secundárias. Sugerindo que outros fatores, como defeitos substitucionais e intersticiais, contribuem para modificações do tamanho do cristalito e deformações da rede.

Esses fatores podem estar relacionados ao controle do pH, distribuição espacial da dopagem dentro da estrutura hexagonal do ZnO e ao estresse interno criado durante o processo de formação de fase devido ao tratamento térmico utilizado (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Comparando os gráficos da Figura 22 (Figura 22a, $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$ e Figura 22b, $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$), é possível observar que as amostras dopadas com cromo apresentam tamanho de cristalito menor e deformação mais elevada, em comparação com amostras dopadas com cobalto. Isso indica que a variação da deformação da rede e do tamanho do cristalito é fortemente dominada pela substituição de Co e Cr na estrutura hexagonal do ZnO.

Em geral, para ambos os sistemas a deformação da rede aumenta e o tamanho do cristalito diminui com o aumento da dopagem. Além disso, como os raios iônicos do Co^{2+} e Cr^{2+} são menores do que Zn^{2+} , a incorporação de cobalto ou cromo na estrutura de ZnO causa a diminuição dos parâmetros de rede, como mostrado Figura 22, e conseqüentemente altera a deformação da rede.

Figura 22– (a) comportamento da deformação de rede e do tamanho do cristal em função da concentração de íons cobalto na estrutura do ZnO. (b) comportamento da deformação de rede e do tamanho do cristal em função da concentração de íons cromo na estrutura do ZnO



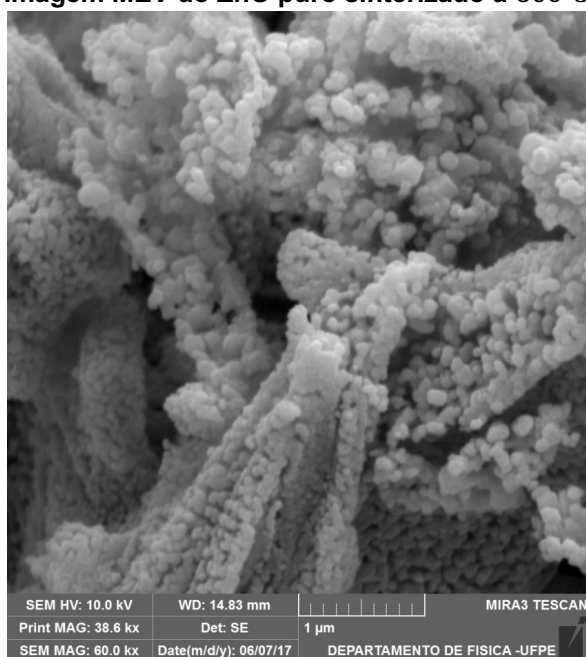
Fonte: Produzida pelo autor

De acordo com a Figura 21, para o sistema $Zn_{1-y}A_yO$, $A = Co$ ou Cr e $y = 0,03\%$, o parâmetro de rede experimenta uma pequena alteração. É exatamente neste ponto que a deformação da rede e o tamanho do cristalito sofre uma transformação, como mostrado na Figura 22. Acreditamos que isto ocorre devido à substituição de Co ou Cr na estrutura ZnO , causando defeitos na superfície do material.

Para analisar a morfologia dos pós obtidos, imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co, Cr$ e $y = 0,00; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$) sinterizadas a $600\text{ }^{\circ}C$ durante 2 horas são apresentadas. Na Figura 23 está a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra com ZnO puro.

As partículas de ZnO apresentam formato esférico, superfície lisa e as partículas individuais mais aglomeradas em comparação com as partículas das amostras dopadas tanto com íons cobalto quanto com íons cromo, resultado semelhante ao publicado por (Shatnawi et al., 2016; Yu et al., 2014; Riyadh et al., 2015; Yilmaza et al., 2011).

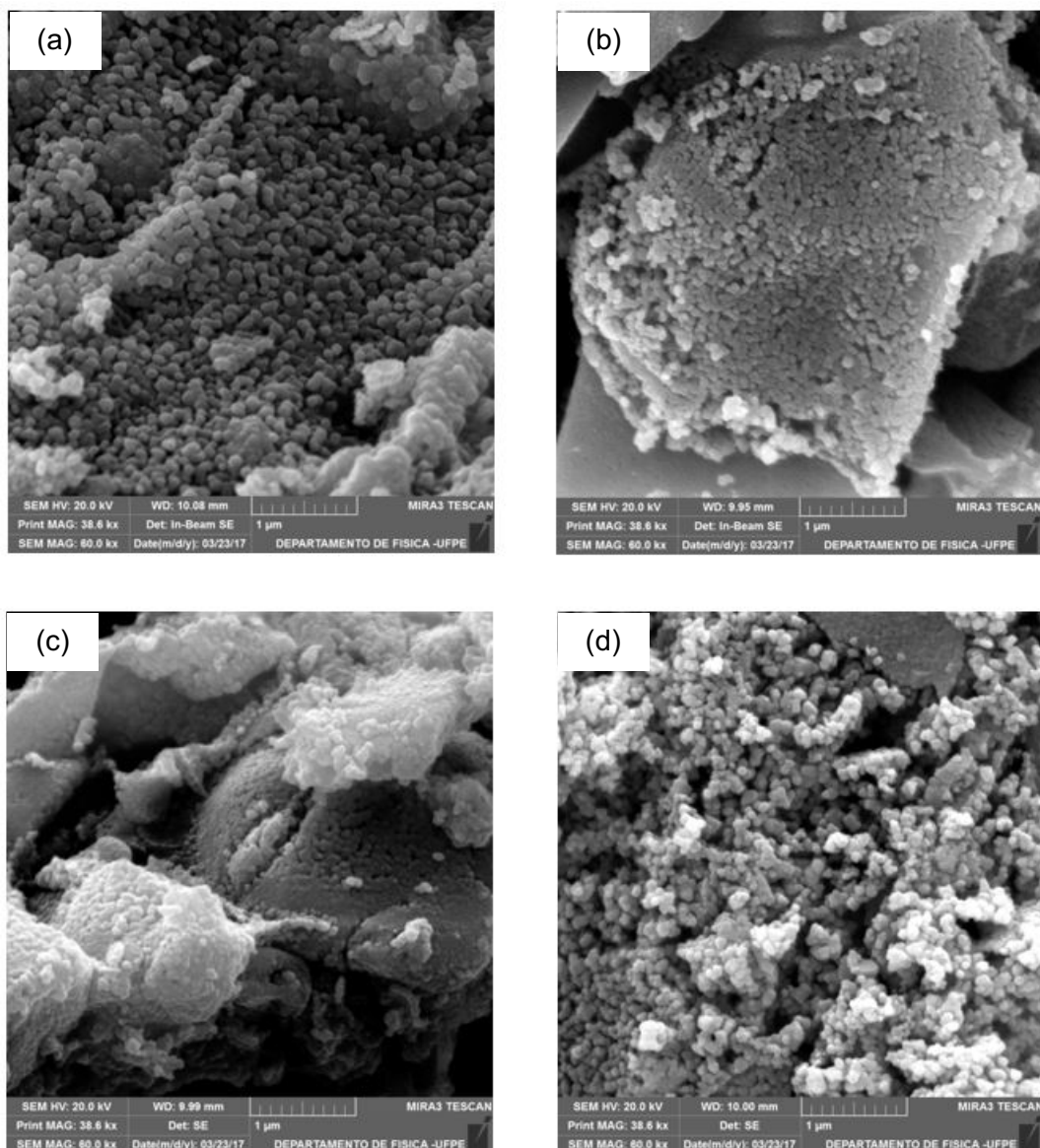
Figura 23– Imagem MEV do ZnO puro sinterizado a 600°C durante 2h



Fonte: Produzida pelo autor

Na Figura 24, na qual a, b, c e d correspondem, respectivamente, às amostras $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$ ($y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04$) podemos observar grandes agregados de nanopartículas individuais. Em cada imagem nota-se uniformidade no tamanho das partículas. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das amostras analisadas.

Figura 24– Imagens de MEV de ZnO dopado com Co sinterizados a 600 °C. (a) $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$ (b) $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$ e (d) $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$



Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 5– Tendência geral de decrescimento a medida que o nível de dopagem de íons Co aumenta

AMOSTRAS	TAMANHO DOS CRISTALITOS (nm)
ZnO	61
$\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$	50
$\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$	44
$\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$	51
$\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$	42

Fonte: Produzida pelo autor

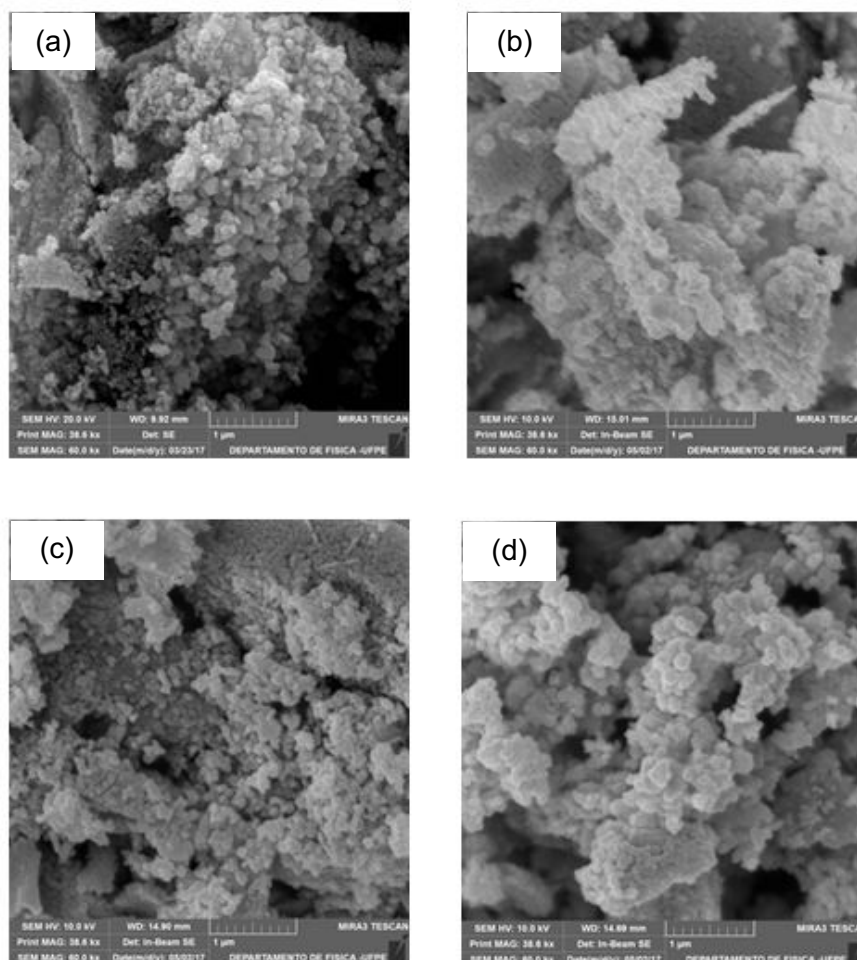
Esse resultado distoa do apresentado por Yu et al., (2014) no qual as partículas de ZnO dopadas com cobalto se apresentam em tamanho maior do que as partículas do ZnO puro. Isso sugere que nas nossas amostras, os íons de zinco foram substituídos pelos íons cobalto, enquanto nas amostras obtidas por (Yu et al., 2014), não ocorreu a substituição e sim possíveis defeitos intersticiais (PEÑAGARICA et al., 2018).

A Figura 25, apresenta as imagens de MEV das amostras $Zn_{1-y}Cr_yO$ aonde a, b, c e d correspondem às imagens com dopagens de $y = 1\%$, 2% , 3% e 4% de íons cromo, respectivamente. As partículas dessas amostras apresentam tamanho reduzido em comparação com as amostras de ZnO dopadas com cobalto e a amostra do ZnO puro. Isso porque o raio iônico do cromo é o menor do que os íons Zn^{2+} e Co^{2+} .

Por meio das imagens da Figura 25 nota-se que as partículas também apresentam formato predominantemente esférico, entretanto com maior distorção se comparadas com as imagens das partículas do ZnO puro e do ZnO dopado com íons cobalto.

Essa observação corrobora com os valores percentuais das deformações da rede obtidas pela análise de difração de raios – X. A Tabela 6 a seguir confronta os valores percentuais das deformações da rede das amostras de ZnO dopadas com cromo e com cobalto. A amostra de ZnO puro apresentou porcentagem de deformação de rede de 0,181.

Figura 25: Imagens de MEV de ZnO dopado com Cr sinterizados a 600 °C. (a) $\text{Zn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}$ (b) $\text{Zn}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}$ e (d) $\text{Zn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}$



Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 6– valores percentuais das tensões de rede das amostras de ZnO dopadas com cobalto (em azul) e dopadas com cromo (em vermelho)

Amostras de ZnO dopadas com cobalto	Deformações da rede [%]	Amostras de ZnO dopadas com cromo	Deformações da rede [%]
$\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$	0,222	$\text{Zn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}$	0,278
$\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$	0,252	$\text{Zn}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}$	0,347
$\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$	0,218	$\text{Zn}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}$	0,342
$\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$	0,264	$\text{Zn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}$	0,338

Fonte: Produzida pelo autor

A fim de obter mais informações sobre a influência da dopagem com cobalto e cromo nas propriedades estruturais do ZnO, foram realizadas análises por espectroscopia Raman. Essa técnica pode ser usada para obter informações sobre

a estrutura cristalina, porque os modos vibracionais são muito sensíveis a defeitos cristalinos, tensão e concentração de dopantes.

Para ZnO com estrutura wurtzita, a quantidade de átomos por célula unitária é $s = 4$ e há um total de 12 modos fonônicos, divididos em 1 acústica longitudinal (AL), 2 acústicas transversais (AT), 3 ópticas longitudinais (OL) e 6 ópticas transversais (OT).

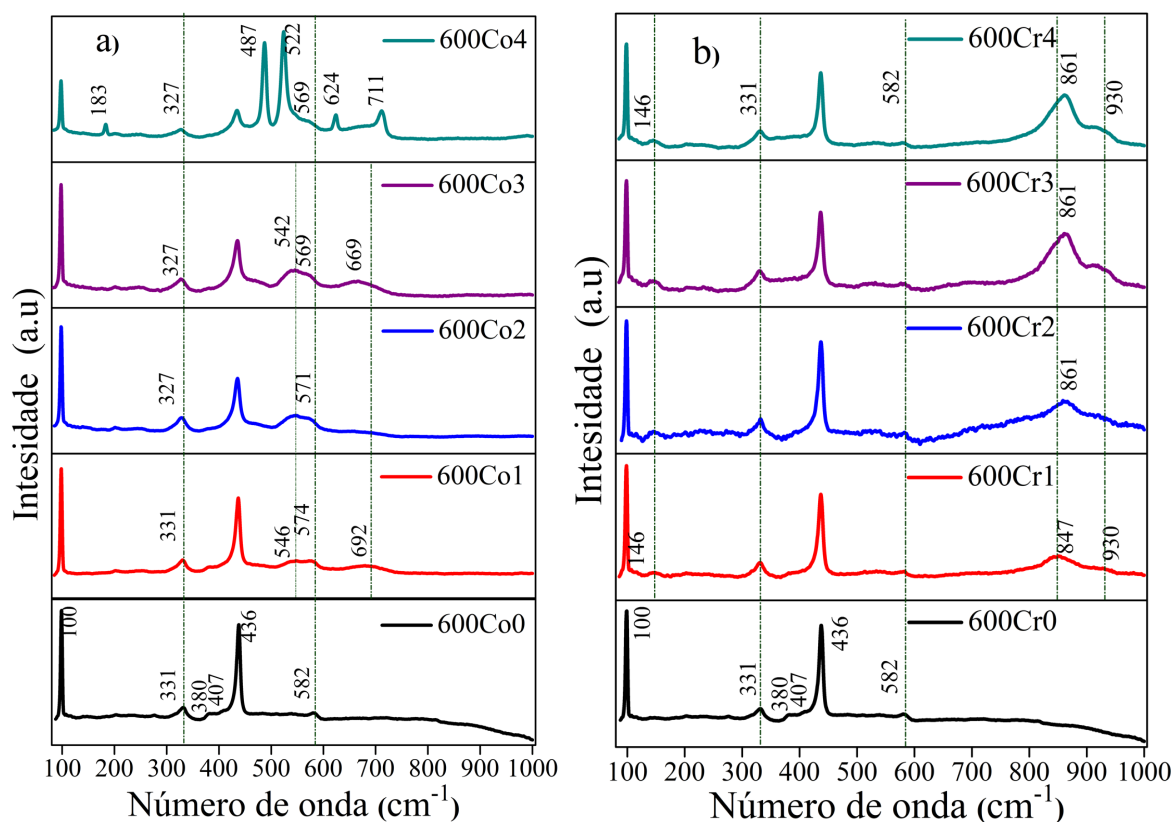
De acordo com a teoria de grupos, na estrutura hexagonal com grupo espacial e simetria de $P6_3mc$, oito conjuntos de modos normais de fônons no ponto são estimados e podem ser expressos como, $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$. Um conjunto de modos A_1 e E_1 é acústico, enquanto os seis modos restantes $\Gamma_{\text{Óptico}} = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$, são modos óticos (BLOCH, 1930). A A_1 e E_1 são modos ativos Raman e infravermelho, os dois modos E_2 não-polares são ativos somente no Raman e os modos B_1 são inativos (conhecidos como modos silenciosos).

Os modos A_1 e E_1 são separados em componentes óticos longitudinais (OL) e óticos transversais (OT) com frequências distintas devido aos campos elétricos macroscópicos conectados aos fônons LO. Para as vibrações de rede com simetria A_1 e E_1 , os átomos se movem paralelamente e perpendicularmente ao eixo c , respectivamente. Esses modos são de primeira ordem em modo Raman, de acordo com a regra de seleção Raman (DYSON, 1956).

A Figura 26 mostra os espectros Raman para os compostos $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$). Todas as amostras apresentam as bandas típicas de ZnO, mas, algumas mudanças podem ser observadas com o aumento da concentração de dopagem de Co e Cr.

Os picos mais intensos nos espectros estão em 100 cm^{-1} e 436 cm^{-1} (Figuras 26a e 26b) e são atribuídos aos modos, E_2 (baixa) para vibração da sub-rede de zinco e E_2 (alta) para vibração da sub-rede de oxigênio. Estes relacionam-se com as bandas características da estrutura cristalina da wurtzita de ZnO (SARMA; HWANG; KAMINSKI, 2003).

Figura 26– Espectro Raman do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a $600^\circ C$ durante 2 horas. a) $Zn_{1-y}Co_yO$, b) $Zn_{1-y}Cr_yO$. As linhas pontilhadas verdes indicam uma mudança nos picos de Raman para todas as amostras de ZnO dopadas com Co ou Cr



Fonte: Produzida pelo autor

A definição deste modo indica que todas as amostras possuem qualidade cristalina perfeita, em concordância com os resultados de difração de raios-X. Em comparação ao composto puro, o modo E2 (alta) em amostras dopadas com Co e Cr (Figuras 26a e 26b) mostram uma diminuição na intensidade, sendo mais evidente para as amostras dopadas com Co.

Isso indica que íons Co^{2+} e Cr^{2+} substituem os íons Zn^{2+} , perturbando os modos vibracionais originais do ZnO e estão relacionados à concentração de dopagem e à distribuição das posições ocupadas dos íons Co^{2+} e Cr^{2+} na estrutura hexagonal de ZnO.

Macroscopicamente, espera-se que um esforço de tração diminua a frequência dos modos vibracionais e vice-versa. Além disso, mudanças nos modos Raman podem ser causadas pelo estresse interno na estrutura da matriz de ZnO. Esse estresse poderia aparecer devido a incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica das nanopartículas.

Neste caso, a substituição de Co ou Cr por Zn na estrutura hexagonal de ZnO pode ser contemplada como elemento fundamental, gerando as distorções da rede devido ao diferente tamanho dos raios iônicos Co, Cr e Zn. Por outro lado, o pico em 331 cm^{-1} para a amostra pura e dopada com 0,01 de Co é deslocada para 327 cm^{-1} . Os picos observados em 380 cm^{-1} e 407 cm^{-1} são atribuídos aos modos A_1 (OT) e E_1 (OT), respectivamente (SARMA; HWANG; KAMINSKI, 2003).

Geralmente, em nanopartículas de ZnO um pico a 582 cm^{-1} é característico do modo E_1 (LO), indicando que o eixo c da estrutura wurtzita do ZnO é perpendicular à superfície da amostra. O fônon A_1 (OL) é observado quando ocorre uma mudança na posição deste pico a 574 cm^{-1} .

Este modo também é conhecido como um modo misto entre E_1 (OL) / A_1 (OL), sugerindo que a direção de propagação não é nem perpendicular nem paralela ao eixo c. Na Figura 26a, há uma mudança na posição desse pico, passando para 571 cm^{-1} (amostra dopada a 0,02 de Co), para 569 cm^{-1} (amostra dopada a 0,03 e 0,04 de Co, respectivamente).

A frequência de vibração deste modo misto tem uma forte dependência com a direção de propagação e como a substituição de Co por Zn dentro da estrutura hexagonal ocorre aleatoriamente, é possível encontrar mudanças neste modo, devido ao estresse induzido pela incorporação de Co (LARIZA et al., 2017).

Para o sistema dopado com Cr (Figura 26b) não foram observadas alterações significativas neste modo, porém observa-se uma diminuição na sua intensidade relativa, o que pode ser devido a deformações na estrutura hexagonal causada pela substituição de Cr.

Os principais modos Raman são consistentes com os resultados de DRX e, conseqüentemente, a fase cristalina de wurtzita hexagonal de nanopartículas de ZnO dopadas com Co e Cr existe. Apesar disso, a substituição por Co e Cr na estrutura do ZnO trouxe claramente a ativação de novos modos de vibração.

Dois pequenos picos aparecem em 546 cm^{-1} e 692 cm^{-1} para $y = 0,01$ de Co, em seguida, um deslocamento para 542 cm^{-1} e 669 cm^{-1} , respectivamente, e um aumento na intensidade é observado para $y = 0,03$ (Co), Figura 26a. Para $y = 0,04$ de Co, novas bandas a 183 cm^{-1} , 484 cm^{-1} , 522 cm^{-1} , 624 cm^{-1} e 711 cm^{-1} são observadas. Resultados semelhantes foram relatados para o ZnO dopado com Co sintetizado pelo método de combustão (LARIZA et al., 2017; AKHIEZER; POL'NIK, 1983; PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Os espectros Raman sugerem a presença de três modos anômalos para as amostras dopadas com Cr ($y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$), Figura 26b. O primeiro modo aparece em 146 cm^{-1} . O segundo modo aparece em 847 cm^{-1} para $y = 0,01$ de Cr, enquanto um desvio para 861 cm^{-1} é observado com o aumento da dopagem. Finalmente, uma faixa é observada em 930 cm^{-1} em todas as amostras dopadas.

A explicação para o aparecimento das bandas anômalas no sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($A = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) pode ser atribuído à formação de defeitos estruturais, criação de defeitos intrínsecos, efeito da tensão de tração, estresse residual e formação de vacâncias de oxigênio induzidas pela incorporação de Co ou Cr, devido à diferença de raios iônicos.

Quando os íons Co^{2+} ou Cr^{2+} ocupam os locais do Zn^{2+} , alguns novos defeitos são introduzidos na estrutura cristalina ou defeitos intrínsecos são ativados. Isso faz com que novos modos vibracionais induzidos por substituição apareçam no espectro Raman. Os resultados do espectro Raman corroboram com as pequenas mudanças observadas no parâmetro de rede, deformação da rede e tamanho de grão, na análise por difração de raios-X.

A substituição de zinco por cobalto ou cromo no interior da estrutura hexagonal origina distorção estrutural e diferentes defeitos, que aparecem com o aumento da dopagem; essa informação pode explicar as propriedades magnéticas encontradas à temperatura ambiente e serão apresentadas posteriormente (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

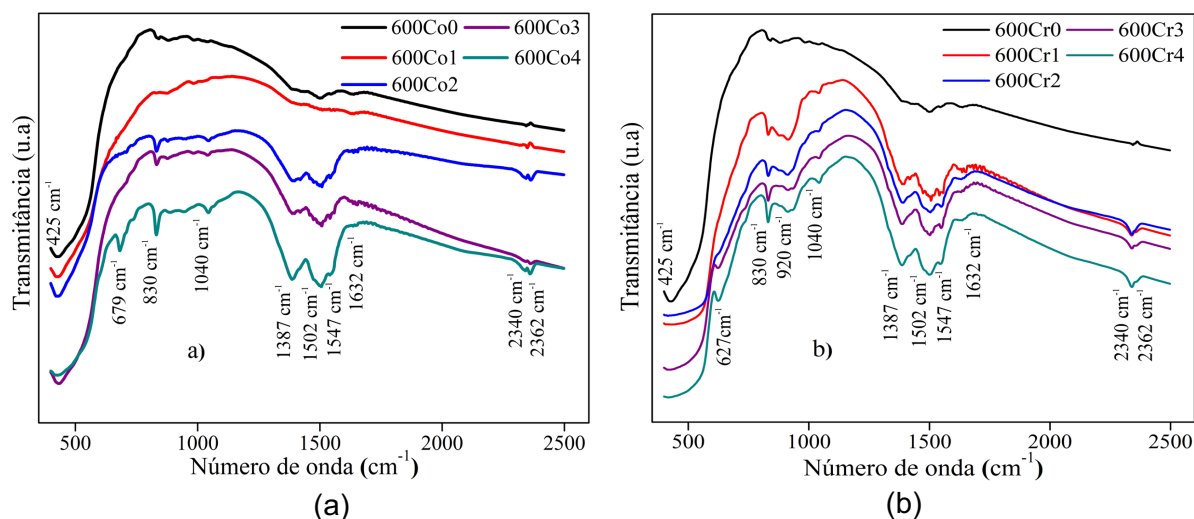
Para entender melhor os efeitos da adição de Co ou Cr na estrutura do ZnO hexagonal, realizamos a medição por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica é considerada uma das ferramentas mais poderosas para identificar tipos de ligações químicas, grupos funcionais e interações intra ou inter-moleculares presentes nos compostos.

As posições e números de bandas no espectro FTIR são fortemente dependentes da composição química e estrutura cristalina. A partir dos espectros de FTIR, analisamos a existência ou ausência de modos de vibração na amostra pura. Dopamos com Co ou Cr e posteriormente detectamos as mudanças nesses modos com o aumento da dopagem.

A Figura 27 mostra os espectros de FTIR na faixa de 400 cm^{-1} - 2500 cm^{-1} do sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizados a 600°C por 2 horas. Como observado nas Figuras 27a e b, uma banda proeminente a 425 cm^{-1} para o composto puro e dopado com Co ou Cr é característica de uma vibração de alongamento da ligação Zn-O na coordenação tetraédrica.

Os espectros de FTIR para amostras dopadas com Co (Figura 27a) na faixa de 500 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} mostraram modos vibracionais de 679 cm^{-1} e 830 cm^{-1} . Estes modos podem ser atribuídos às vibrações de ligação local Zn-O-Co e aos modos de estado de defeito que são gerados devido à dopagem de Co na matriz ZnO.

Figura 27– Espectro de FTIR do sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600°C durante 2 horas. a) $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$, b) $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$



Fonte: Produzida pelo autor

Para as amostras dopadas com Cr (Figura 27b), nesta faixa, apenas o modo vibracional a 830 cm^{-1} coincide com aqueles observados na figura 27a para amostras dopadas com Co. Além do modo Zn-O-Cr a 830 cm^{-1} , espera-se que o íon dopante dê origem a novos modos devido à substituição de Zn por Cr na estrutura hexagonal. Isso é óbvio quando observamos os modos vibracionais em 627 cm^{-1} e 920 cm^{-1} (Figura 27b).

A variação na densidade de defeitos quando pequenas quantidades de Co ou Cr são substituídas por Zn na estrutura do ZnO geralmente são evidenciadas pelas mudanças observadas nas frequências dos modos vibracionais Zn-O-Co ou Zn-O-Cr, extinção ou formação de novos modos (CASTRO et al., 2017).

Em nossas amostras no modo 679 cm^{-1} aparece apenas quando a dopagem com Co atinge 4% ($y = 0,04$) (Figura 27a). Para a dopagem com Cr a 627 cm^{-1} , o modo começa a aparecer em concentrações superiores a 2% (Figura 27b). Estes resultados demonstram a modificação da ligação do Zn-O e a variação nos modos de vibração devido à dopagem com Co ou Cr.

O aumento da concentração de Co ou Cr na estrutura wurtzita pode dar origem à dominância da interação Co-O ou Cr-O nas ligações Zn-O-Co ou Zn-O-Cr, o que poderia causar defeitos estruturais e estresse, levando à formação de novos modos vibracionais. Como na análise Raman, esta informação é importante para explicar as características ferromagnéticas do composto.

Para ambos os sistemas (Figuras 27a e 27b) o modo em torno de 1040 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações normais de O-H das moléculas de H_2O na rede Zn-O, Zn-O-Co ou Zn-O-Cr. Devido à adsorção do CO, observa-se uma vibração de alongamento simétrica de 1387 cm^{-1} (COO-).

Os dois modos a 1502 cm^{-1} e 1547 cm^{-1} são atribuídos à vibração de flexão H-O-H, que está relacionada a uma pequena quantidade de H_2O . O pico de absorção em 1636 cm^{-1} é atribuído ao modo de estiramento de Zn-O [109]. Finalmente, em todas as amostras foram observados modos em 2340 cm^{-1} e 2362 cm^{-1} , características do grupo O-H e modo de estiramento de CO_2 (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

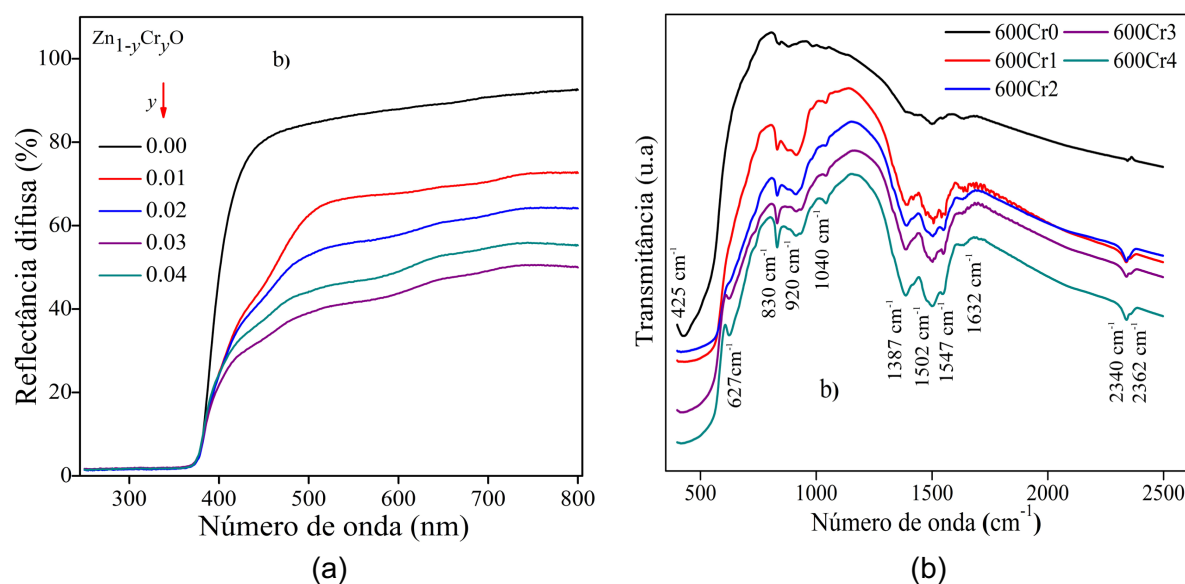
As interações eletrônicas próximas à região do gap óptico devido à substituição de zinco por cobalto ou cromo na estrutura hexagonal por ZnO foram estudadas por meio de medidas de reflectância difusa na região UV-vis em

temperatura ambiente. A Figura 28 mostra os espectros de reflectância difusa na gama de 250 - 800 nm do sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizados a 600 °C durante 2 horas.

Para o sistema dopado com Co (Figura 28a), foram definidas três bandas de absorção observadas a 566 nm, 611 nm e 655 nm. Um resultado semelhante foi obtido para amostras de ZnO dopado com cobalto obtidas pelo método de combustão em (PESSONI; FRANCO, 2015)

Essas bandas são atribuídas a transições eletrônicas d - d internas de íons Co^{2+} em coordenação tetraédrica, correspondendo às transições $4\text{A}_2 (4\text{F}) \rightarrow 4\text{A}_1 (4\text{G})$, $4\text{A}_2 (4\text{F}) \rightarrow 4\text{T}_1 (4\text{P})$, $4\text{A}_2 (4\text{F}) \rightarrow 4\text{E}_1 (4\text{G})$, respectivamente. Em amostras dopadas com Cr (Figura 28b), não foram observadas bandas significativas.

Figura 28– Reflectância óptica difusa do sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600 ° C durante 2 horas. a) $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$, b) $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$



FONTE: Produzida pelo autor

Comparando as amostras dopadas com Co e Cr com a amostra pura de ZnO, observamos que a intensidade da reflectância diminui com a dopagem até $y = 0,03$, isto pode ser explicado devido ao Co e Cr possuírem a propriedade de reduzir o efeito fotônico.

Em ambas as famílias de amostras, podemos notar que, a intensidade da reflectância tende a aumentar para $y = 0,04$. Essa mudança poderia ser condicionada por defeitos estruturais, criação de níveis de defeitos na lacuna de banda e estresse causado pela substituição relativamente alta dos valores de dopagem.

A variação sistemática da reflectância difusa nas amostras dopadas em comparação com a amostra não dopada é uma indicação adicional da substituição do Zn por Co e Cr na estrutura hexagonal do ZnO [100]. O intervalo óptico de banda E_g para o sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr) foi calculado a partir da absorção espectral óptica usando a equação [30]:

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu}$$

Nesta equação o termo esquerdo representa a função Kubelka-Munk [111], R_{∞} é a reflectância difusa da amostra relacionada a um material de referência ($BaSO_4$), A é uma constante, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, $m = 1/2$ ou 2 para transições indiretas e diretas, respectivamente.

Os valores diretos de band-gap, E_g , para todas as amostras foram obtidos pela extrapolação do ramo linear de $((1-R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}) h^2$ vs. $(h\nu - E_g)$, gráficos mostrados na Figura 29.

Nas amostras dopadas com Co, observamos uma diminuição no valor de E_g de 3,26 eV para 3,20 eV até a dopagem atingir $y = 0,03$, enquanto houve um aumento de E_g para a concentração de Co $y = 0,04$ (Figura 29a).

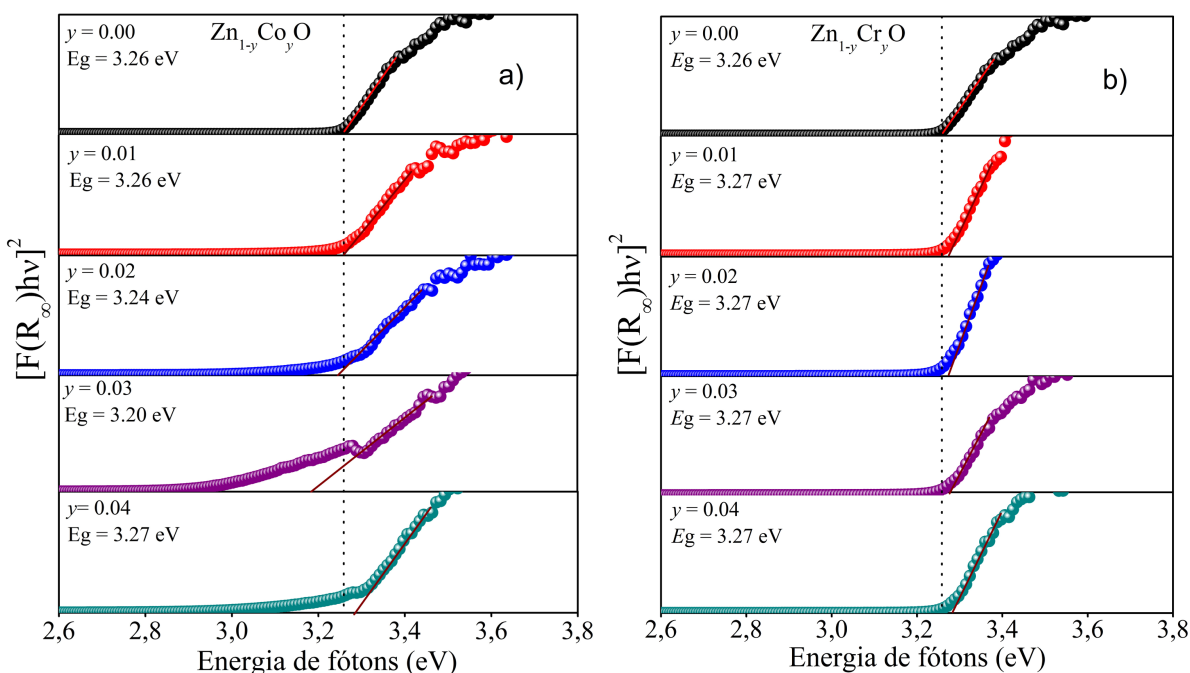
Comparando a amostra pura com amostras dopadas com Cr, observou-se um pequeno aumento de 3,26 eV para 3,27 eV para todas as concentrações de dopantes (Figura 29b).

A origem da diminuição em E_g em amostras dopadas com cobalto pode ser explicada devido à interação de troca sp-d entre os elétrons d localizados e os elétrons de banda dos íons Co^{2+} que estão na estrutura do ZnO. Além disso essa diminuição pode ser atribuída a defeitos, como vacâncias de oxigênio ou oxigênio intersticial que são introduzidos devido à dopagem (PESSONI; FRANCO, 2015)

Estes efeitos podem levar a um excesso de elétrons livres (com energia menor que a energia de ZnO) na banda de valência, que pode incorporar novos níveis eletrônicos dentro do intervalo de banda de ZnO e, conseqüentemente, diminuir o intervalo de bandas nas amostras dopadas.

O aumento de E_g para 3,27 eV na concentração de Co ($y = 0,04$), como nas amostras dopadas com Cr, se deve ao fato de que o nível de Fermi se funde na banda de condução com o aumento da concentração de portadores, que bloqueia as transições de baixa energia (PESSONI; FRANCO, 2015; KAUR et al., 2014).

Figura 29– Band-gap óptico, E_g , determinado a partir dos espectros de reflectância difusa óptica do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizados a 600 °C durante 2 horas. a) $Zn_{1-y}Co_yO$, b) $Zn_{1-y}Cr_yO$



Fonte: Produzida pelo autor

O principal objetivo deste trabalho é estudar o comportamento magnético em ZnO dopado com metais de transição. A análise da resposta magnética para amostras dopadas com Co e Cr ($y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) é apresentada na figura 30. Observa-se as curvas de magnetização a 90 K e 300 K para ZnO dopadas com Co^{2+} e Cr^{2+} , sinterizados a 600 °C por 2 h.

Em geral, todas as amostras (incluindo a amostra pura de ZnO) apresentam uma contribuição paramagnética, combinada com um comportamento ferromagnético. Para o comportamento ferromagnético são necessárias duas

condições: a existência de íons sem momentos magnéticos nulos e a interação cambial entre eles (CULLITY; GRAHAM, 2008).

Isto sugere que, para as amostras de $\text{Zn}_{1-y}\text{AyO}$ ($A = \text{Co}$ ou Cr), momentos magnéticos não compensados estão presentes e parte deles interage fortemente com os vizinhos, condicionando o comportamento ferromagnético. Por outro lado, alguns momentos magnéticos não interagem por meio da troca e condicionam a existência da contribuição paramagnética.

A partir de nossa análise de DRX, Raman e FTIR, há momentos magnéticos associados à desordem estrutural (distorção, vacância de oxigênio, defeitos de cristal), originando o ferromagnetismo de nossas amostras essa conclusão também está apoiada por relatos na literatura (DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; SOWA; AHSBAHS, 2006; COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; PEÑA-GARCIA et al., 2018; YU et al., 2014; BAGHDAH et al. 2017; DOKE et al., 2017; FRANCO; PESSONI, 2015; FRANCO JR et al., 2017; VAKULOV et al., 2017; RANA et al., 2017).

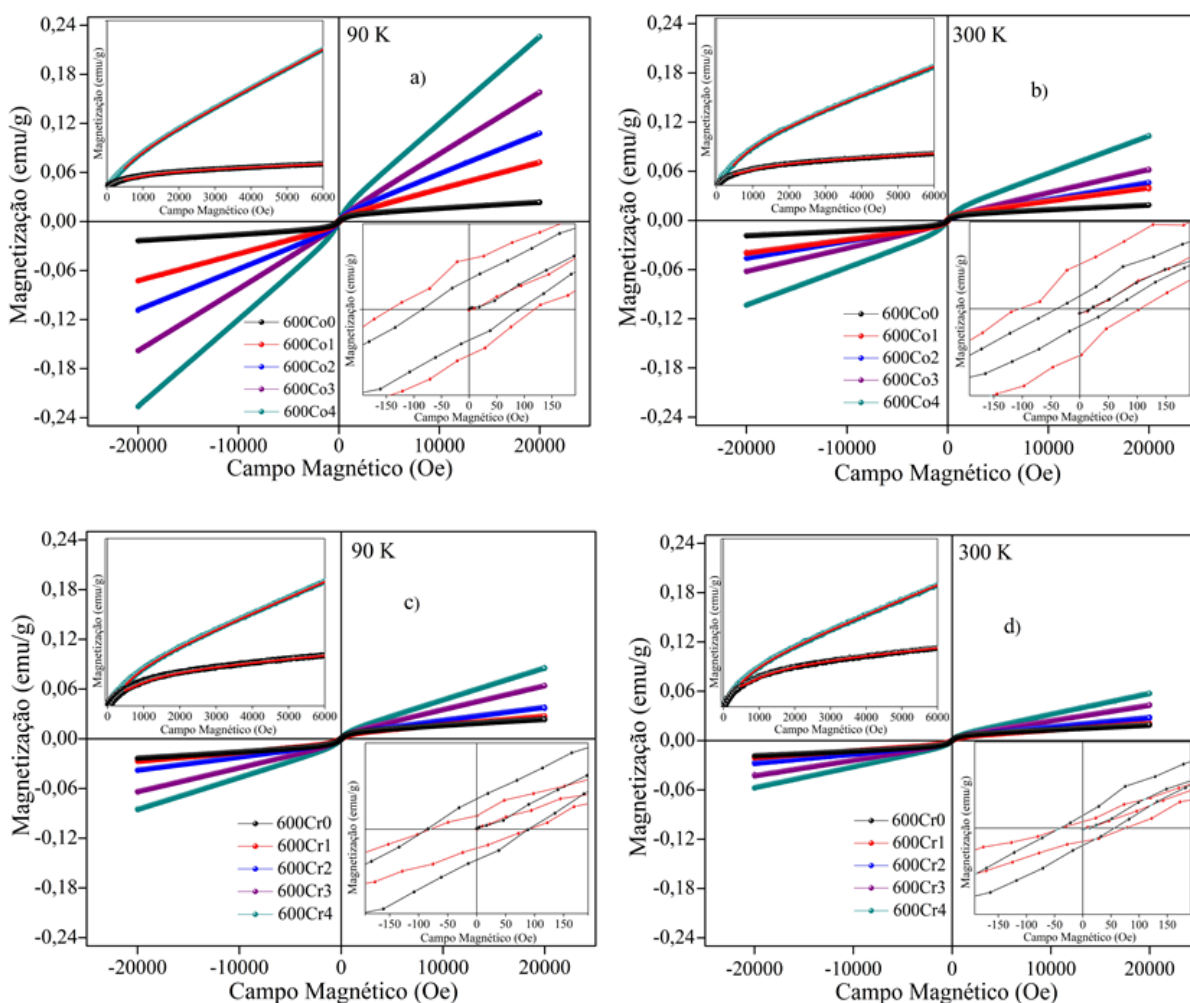
Observando a Figura 30, a amostra de ZnO não dopada já apresenta o comportamento ferromagnético (inserção inferior direita). A existência de vacâncias de oxigênio, defeitos e desordem estrutural podem estar relacionadas ao valor da temperatura (600 °C) e ao curto tempo de tratamento utilizado (2h) (PEÑA-GARCIA et al., 2018; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; NAJIM; SHARMA; VARMA, 2012). Para o ZnO puro, o momento magnético da contribuição paramagnética é maior para 90 K do que para 300 K, como esperado.

Isso ocorre porque a temperatura mais baixa favorece o alinhamento se o campo magnético for aplicado. Em relação à contribuição ferromagnética, também temos pequenas mudanças que serão discutidas em mais detalhes. É possível concluir que, as condições de tratamento térmico (valor de temperatura e tempo de tratamento) são o principal motivo que leva à existência de momentos magnéticos.

As Figuras 30a e 30b apresentam a resposta magnética para amostras dopadas com Co onde há aumento progressivo na contribuição paramagnética à medida que a concentração de dopante aumenta. Este comportamento é esperado pela inclusão de íons magnéticos na estrutura. Para as duas temperaturas medidas (90 K e 300 K) ocorre o mesmo resultado qualitativo, além do aumento no momento global com a diminuição da temperatura.

Observa-se que o momento magnético resultante tem um valor maior em amostras dopadas com Co^{2+} comparando com amostras dopadas com Cr^{2+} . Uma forma de verificar o ferromagnetismo é extrair o valor do campo coercitivo de todas as amostras (inserção inferior direita) (CULLITY; GRAHAM, 2008).

Figura 30– Momento magnético versus campo magnético aplicado (M-H) do sistema $\text{Zn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}$, ($\text{A} = \text{Co}$ ou Cr e $y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600°C por 2 horas. a) e b) $\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$ a 90K e 300K, c) e d) $\text{Zn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}$ a 90K e 300K, respectivamente. As inserções superior à esquerda apresentam as conexões de aproximação com lei de aproximação e as inserções inferior à direita mostram a histerese com valores de baixo campo



Fonte: Produzida pelo autor

A Figura 31 apresenta o comportamento de coercividade para amostras dopadas com Cr^{2+} e Co^{2+} para diferentes concentrações. Focando a discussão em amostras dopadas com Co^{2+} , ocorre um aumento na coercividade com a concentração do dopante.

O ferromagnetismo nestes compostos pode ocorrer em “regiões” determinadas, ou seja, momentos magnéticos podem ser acoplados ferromagneticamente em regiões de acordo com a condutividade elétrica local e a distribuição de momentos magnéticos no interior das partículas (COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005).

Assim, aumentando a concentração de dopantes, essas “regiões” poderiam crescer em tamanho e modificar a condutividade, condicionando maiores valores na coercividade. Em outras palavras, a amostra dopada com 1% seria favorecida para o alinhamento ferromagnético.

Um aumento na concentração de dopantes favorece o número de momentos magnéticos dentro do material (PEÑA-GARCIA et al., 2018; DOKE et al., 2017; FRANCO JR et al., 2017; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; DUC et al., 1999; WOHLFARTH; RHODES, 1962; PAL; GIRI, 2011; FONOBEROV et al., 2006).

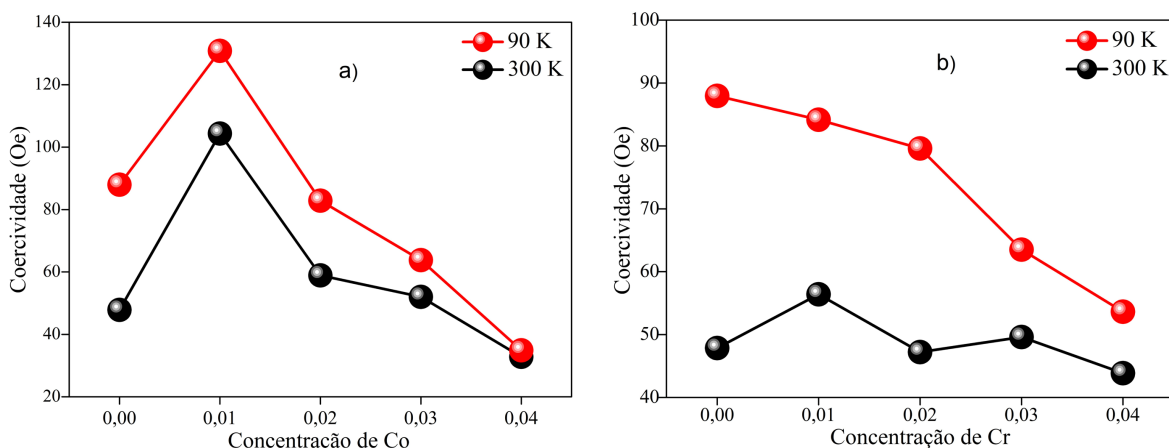
Na Figura 31a, a diminuição da temperatura preserva o comportamento e os valores dos campos coercivos são maiores. É possível que a diminuição da temperatura favoreça o acoplamento ferromagnético e aumente a coercividade. A dependência da coercividade com a concentração de dopantes na figura 31b mostra como a quantidade de Cr^{2+} na estrutura do ZnO modifica o campo coercivo.

O ZnO não dopado já era ferromagnético e agora íons Cr^{2+} foram colocados. Para 300 K, a coercividade não é muito afetada, mas, para 90 K, é possível ver o comportamento presente nas amostras dopadas com o cobalto.

Os mecanismos responsáveis pelo ferromagnetismo à temperatura ambiente em ZnO não dopado e dopado com metais de transição têm sido muito discutidos nos últimos anos (SOWA; AHSBAHS, 2006; COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; PEÑA-GARCIA et al., 2018; YU et al., 2014; BAGHDAH et al., 2017; DOKE et al., 2017; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; QI; ÓLAFSSON; GÍSLASON, 2017).

A figura 31 apresenta em detalhes o comportamento desta magnitude para amostras dopadas com cromo e cobalto para diferentes concentrações de dopagem. Focando a discussão em amostras dopadas com cobalto, podemos verificar que há um aumento na coercividade quando ocorre dopagem. Lembrando que a amostra pura já era ferromagnética como mostra a Figura 31.

Figura 31– Dependência do campo coercitivo com a concentração de dopagem de a) Co:ZnO e b) Cr:ZnO



Fonte: Produzida pelo autor

Para alguns pesquisadores, o comportamento ferromagnético em ZnO dopado com metais de transição ocorre devido à formação de fase secundária. No entanto, nas nossas amostras as fases CoO e Co₂O₃ ou Cr e Cr₂O₃ podem ser descartadas devido à natureza antiferromagnética, com temperatura de Neel (293 e 30 K para CoO e Co₂O₃, respectivamente) e temperatura de Neel (308 e 307 K para Cr e Cr₂O₃, respectivamente) (DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; DUC et al., 1999; PAL et al., 2014; PAL; GIRI, 2011; FONOBEROV et al., 2006).

Além disso, a partir dos resultados das medidas de DRX, FTIR e Raman, acreditamos que os íons dopantes de Co²⁺ e Cr²⁺ foram incorporados na rede de wurtzita nos locais de Zn, formando uma solução homogênea sem precipitados. Portanto, de acordo com os métodos de caracterização aplicados neste estudo, o comportamento ferromagnético observado em nossas amostras dopadas não está relacionado com a presença das fases secundárias.

Consequentemente, espera-se que o ferromagnetismo surja da interação de troca intrínseca de momentos magnéticos. Vários mecanismos têm sido propostos na literatura para explicar o ferro-magnetismo em SMDs, como ferromagnetismo induzido por mudanças estruturais, interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), super troca, dupla troca entre os estados de íons de metais de transição, troca mediada de transporte livre e mecanismo de troca sp-d etc (ASHOKKUMAR; MUTHUKUMARAN, 2015; BRINKER; SCHERER, 1990; KLUG, 1974; DUC et al., 1999; WOHLFARTH; RHODES, 1962; PAL; GIRI, 2011; FONOBEROV et al., 2006).

A interação RKKY é baseada em elétrons livres, porém em nosso estudo o ZnO não pode se transformar em metal devido ao baixo percentual de dopagem utilizado (PAL; GIRI, 2011). Pois as interações diretas como troca dupla ou super troca não podem ser responsáveis pelo ferro-magnetismo porque os cátions magnéticos são diluídos em nossas amostras (PEÑA-GARICA et al., 2018).

Das teorias propostas e discutidas acima, nenhuma está de acordo com nossos resultados experimentais. De acordo com o trabalho anterior, os cátions magnéticos, portadores e defeitos podem compensar os polarons magnéticos (BMPs) (PAL; GIRI, 2011; FONOBEROV et al., 2006; ALJAWFI; RAHMAN; SHUKLA, 2013).

Além disso, para o efeito de dopagem magnética, foi sugerido que os defeitos de vacância de oxigênio (Vo) desempenham papel importante na origem magnética em semicondutores magnéticos diluídos (COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; PEÑA-GARCIA et al., 2018; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; PAL; GIRI, 2011; ALJAWFI; RAHMAN; SHUKLA, 2013; ROUTRAY et al., 2014; YING et al., 2016; YING et al., 2015).

Estudos teóricos realizados por Coey et al., (2005) sugeriram que as vacâncias de oxigênio podem causar mudanças na estrutura da banda dos óxidos do hospedeiro, contribuindo significativamente para o ferromagnetismo no ZnO.

Para explicar o ferromagnetismo em semicondutores dopados com metais de transição, propuseram um mecanismo envolvendo as vacâncias de oxigênio, que formam os centros F com elétron aprisionado (COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005). A superposição dos orbitais de elétrons com os orbitais d dos spins vizinhos de metais de transição (TM) para formar grupos MT-Vo-MT é fundamental para o acoplamento ferromagnético.

A partir da discussão acima e com base nos modos de defeitos internos observados em Raman, FTIR e nas mudanças observadas nos parâmetros de rede, o mecanismo de troca ferromagnética envolvendo o modelo de vacâncias de oxigênio desempenha papel essencial e explica a origem do ferromagnetismo em nossas amostras.

Especificamente para amostras dopadas com Co^{2+} ou Cr^{2+} , o ferromagnetismo é causado pela inclusão de íons magnéticos e defeitos estruturais, como as vacâncias de oxigênio (PEÑA-GARCIA et al., 2018). Para amostra de ZnO não dopada, a vacância de oxigênio é a principal causa do ferromagnetismo, como relatado por (Peña-garcia et al., 2018).

Cada átomo de oxigênio na estrutura tetraédrica de ZnO é circundado por quatro átomos de Zn e vice-versa. Assim, as vacâncias de oxigênio como imperfeições podem deixar uma ligação pendente não compensada ao lado de um íon Zn (PEÑA-GARCIA et al., 2018; ALJAWFI; RAHMAN; SHUKLA, 2013).

Em todas as amostras este fenômeno é causado devido à temperatura de 600 °C utilizada para a sinterização e o tempo de 2h (PEÑA-GARCIA et al., 2018). Este estudo está de acordo com os resultados relatados na literatura para amostras de ZnO não dopadas e dopadas obtidas por outros métodos de síntese (SOWA; AHSBAHS, 2006; COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; PEÑA-GARCIA, et al., 2018; YU et al., 2014; BAGHDAH et al., 2017; DOKE et al., 2017; ÓLAFSSON; GÍSLASON, 2017; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; ALJAWFI; RAHMAN; SHUKLA, 2013; YING et al., 2016).

Por outro lado, usando medições magnéticas é possível obter a magnetização de saturação (M_s) e aplicar a “Lei de Aproximação” para o ajuste de saturação [113], (inserções superiores à esquerda nas figuras 31 a – d). Geralmente é escrito pela seguinte equação, $M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right) + \chi H$. O termo χH representa o campo induzido aumentando pela magnetização, geralmente pequena a temperaturas muito abaixo do ponto de Curie para materiais ferromagnéticos convencionais.

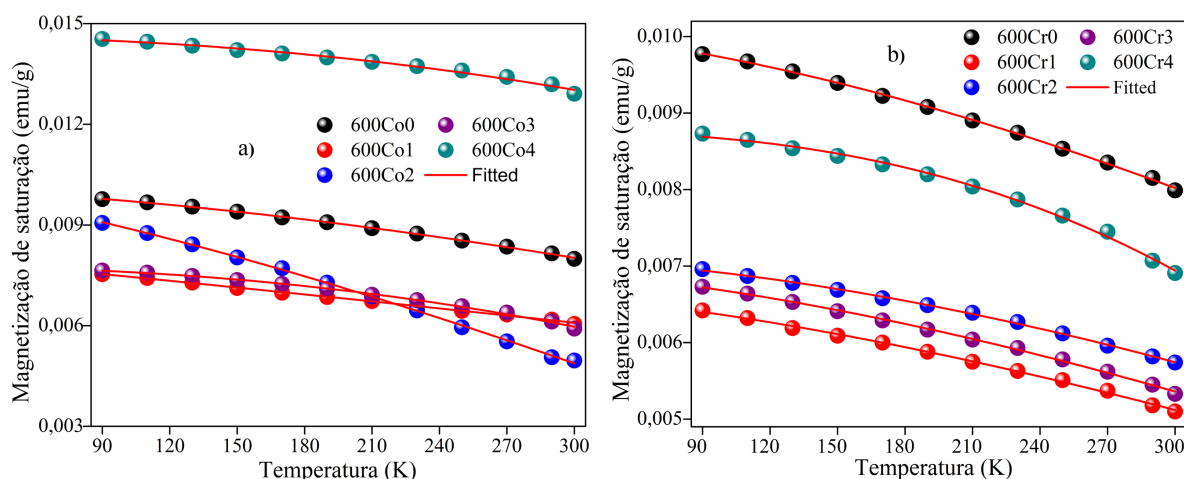
Constantemente, a geralmente é interpretado como inclusões e / ou micro-stress, e b é devido à anisotropia de cristal. Os dados obtidos deste ajuste podem ser usados de várias maneiras.

A quantidade de importância a ser estudada com a dopagem é a magnetização de saturação M_s obtida a partir de medições de vários valores de temperatura. As Figuras 32a e 32b mostram a dependência da temperatura da magnetização de saturação para ZnO dopado com Co^{2+} e Cr^{2+} , de 90K a 300K.

A dependência da temperatura se mostrou como uma função da concentração do dopante (Co e Cr). Nas Figuras 32a e 32b, uma dependência térmica incomum da magnetização de saturação é observada para esses sistemas.

Este fenômeno confirma a natureza ferromagnética de nossas amostras, que é causada pela presença de vacâncias de oxigênio e pela inclusão de íons magnéticos (PEÑA-GARCIA et al., 2018; ALJAWFI; RAHMAN; SHUKLA, 2013; ROUTRAY et al., 2014; YING et al., 2016; YING et al., 2015).

Figura 32– Magnetização de saturação em função da temperatura do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, ($A = Co$ ou Cr e $y = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) sinterizado a 600 °C por 2 horas. Linhas sólidas representam os ajustes pela lei de Bloch



Fonte: Produzida pelo autor.

Para amostras dopadas com cobalto, podemos verificar dependência monotônica da magnetização com a temperatura. A amostra que mais chama a atenção é a dopada a 2%, porque sofre uma alteração mais acentuada do que as outras, Figura 32a.

Assim, se definirmos um valor de temperatura para verificar a dependência com a concentração de dopantes, podemos encontrar grandes diferenças para temperaturas baixas e altas. Ou seja, para 300 K, a magnetização ferromagnética diminui da amostra pura até 2% de cobalto e então ocorre um aumento significativo até um valor máximo na amostra dopado para 4%. Este comportamento é quase evidente nas curvas da Figura 32b.

A mesma família de amostras medidas a 90 K apresentam mudanças de momento ferromagnético de maneira não monotônica, à medida que a concentração de dopante aumenta. O mesmo comportamento pode ser observado em amostras dopadas com cromo para 90 K e para 300 K incluindo todas as temperaturas da faixa medida, Figura 32b.

Em geral, todas essas dependências são condicionadas pelos momentos associados à desordem estrutural e à contribuição dos momentos do metal de transição, modificados pelos efeitos térmicos (PEÑA-GARCIA et al., 2018; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; NAJIM; SHARMA; VARMA, 2012).

Uma análise experimental sobre a dependência da magnetização de saturação com a temperatura é através da adequação da lei de Bloch. Os ajustes através da Lei de Bloch modificada, $1 - m_s(T) = \alpha T^n$, propostos em vários estudos realizados por (Kobler; Hoser, 2003; Kobler; Hoser, 2014; Cornejo et al., 2004). Aqui, m_s é a magnetização de saturação reduzida e α , n são parâmetros de ajuste.

Neste caso, o ajuste pode ser feito para valores de alta temperatura até 85% TC e permite obter indiretamente quantidades como temperatura de transição e outras (KOBLER; HOSER, 2003; KOBLER; HOSER, 2014). Nesta proposta empírica, todos os ferromagnéticos do tipo Heisenberg obedecem à lei da escala e os valores de n dependem apenas de dois fatores: o spin que gera o magnetismo é inteiro ou semi-inteiro; a dimensionalidade do sistema, ou seja, 1D, 2D ou 3D.

De acordo com todos os resultados até agora relatados os valores teriam valores bem definidos que caracterizam a universalidade desta proposta, sendo estes valores: $9/2$, 2 , 3 , $3/2$ e $5/2$. Esta regularidade seria válida apenas para Hamiltonianos do tipo Heisenberg (KOBLER; HOSER, 2003).

Na Figura 32, podemos ver as curvas referentes aos ajustes para o intervalo de 90 K a 300 K. Os resultados dos ajustes são mostrados na Tabela 6. Ao verificar os valores n dos ajustes, nenhum deles é igual aos valores esperados pela lei Bloch proposta acima mencionada.

A novidade mais significativa do nosso trabalho está centrada nesses valores. Os valores do ajuste pela lei de Bloch estão oscilando significativamente e mudam com a quantidade de dopante na amostra. O primeiro parâmetro de ajuste importante decorrente desse ajuste é a magnetização ferromagnética a temperatura zero.

Para as amostras dopadas com cobalto e dopadas com cromo, as dependências permanecem oscilando, Tabela 7. Referindo-se agora ao expoente da lei de Bloch, o valor da amostra pura é 1,5842. No caso de amostras dopadas com cobalto, o expoente cresce de 1,0676 para amostra com 1% de dopante a 2,2030 com 3% de dopante.

Tabela 7– Parâmetros fixos do ajuste da lei de Bloch do sistema $Zn_{1-y}A_yO$, (A = Co ou Cr e y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04) sinterizados a 600°C durante 2 horas

Amostras	$M_s(\text{emu/g})$	$\alpha(K^{-n})$	n
600ZnO	0.0100	2.4346×10^{-5}	1,5842
600Co1	0.0080	5.6056×10^{-4}	1,0676
600Co2	0.0101	2.7044×10^{-4}	1,3256
600Co3	0.0077	8.0709×10^{-7}	2,203
600Co4	0.0146	5.8089×10^{-7}	2,1293
600Cr1	0.0066	4.3960×10^{-5}	1,2572
600Cr2	0.0071	1.0266×10^{-5}	1,7251
600Cr3	0.0069	2.9616×10^{-5}	1,5723
600Cr4	0.0087	6.7501×10^{-8}	2,6197

Fonte: Produzida pelo autor

Em seguida, uma ligeira queda ocorre em 2,1293 para a amostra com 4% de cobalto. Os valores são geralmente dentro daqueles relatados na literatura para outros sistemas. Para amostras dopadas com Cr, o expoente varia de 1,2572% a 1% e 2,6197-4%.

Finalmente, o valor dos expoentes obtidos por ajustes da lei de Bloch estendida (Tabela 8), não são iguais aos esperados para ferromagnéticos convencionais (9/2, 2, 3, 3/2 e 5/2). A proposta da lei de Bloch estendida não é válida para compostos cujas interações de troca envolvem alta complexidade (ZnO dopado com Co e Cr).

Este resultado confirma que o ferromagnetismo em nossas amostras está associado à inclusão de íons magnéticos e defeitos estruturais como as vacâncias de oxigênio (COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; PEÑA-GARCIA et al., 2018).

No entanto, isso não diminui a universalidade da lei estendida de Bloch, mas deixa um caminho aberto para encontrar o comportamento universal, caso estejamos na presença de ZnO dopado. Discrepâncias com a lei estendida de Bloch também foram relatadas recentemente para sistemas com desordem atômica (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

5 CONCLUSÕES

Utilizando o método sol-gel com tratamento térmico adequado, é possível estudar de forma controlada as transições de fase magnética em nanopartículas de ZnO. O ferromagnetismo de amostras de ZnO obtidas por sol-gel pode ser justificado por desordem atômica, vacâncias de oxigênio e seus clusters. As temperaturas de tratamento de 600 ° C a 1200 ° C a 2 horas são adequadas para o ajuste das propriedades magnéticas das nanopartículas de ZnO.

Nanopós de óxido de zinco puro e dopado com íons Co^{2+} e Cr^{2+} foram sinterizados usando o método sol gel e tratados termicamente a 600 °C por 2 h. As medidas de difração de raios X, espectroscopia Raman e FTIR sugeriram a presença de defeitos em todas as amostras. Para amostra de ZnO não dopada, a vacância de oxigênio é a principal causa do comportamento ferromagnético.

Argumentamos que, para amostras dopadas com cobalto ou cromo, o ferromagnetismo é causado pela inclusão de íons magnéticos e defeitos estruturais, como as vacâncias de oxigênio. A lei de Bloch estendida mostra valores de expoentes diferentes dos esperados para os materiais ferromagnéticos convencionais.

Uma revisão da proposta de lei estendida de Bloch é necessária para estabelecer os intervalos de valores esperados para o expoente. Análises estruturais refinadas sobre o distúrbio atômico podem ser esclarecidas usando técnicas como a ressonância paramagnética eletrônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHIEZER, I. A.; SPOL'NIK, A. I. **On the temperature dependence of themagnetization of ferromagnetic metallic glasses**, J. Exp. Theor. Phys. 57 (1983) 593.

ALJAWFI, R. N.; RAHMAN, F.; SHUKLA, D. K. Effect of the annealing temperature on the structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, [s.l.], v. 99, p. 18-20, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.064>.

ANDO, K.; CHIBA, A.; TANOUE, H. **Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms**. [S.l.]: J. Appl. Phys. 83, 1998.

ASHOKKUMAR, M.; MUTHUKUMARAN, S. Electrical, dielectric, photoluminescence and magnetic properties of ZnO nanoparticles co-doped with Co and Cu. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 374, p. 61-66, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.023>.

BAGHDAD, R.; LEMÉE, N.; LAMURA, G.; ZEINERT, A.; HADJ-ZOUBIR, N.; BOUSMAHA, M.; BEZZEROUK, M.a.; BOUYANFIF, H.; ALLOUCHE, B.; ZELLAMA, K.. Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis method. **Superlattices and Microstructures**, [s.l.], v. 104, p. 553-569, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.11.069>.

BANERJEE, S. et al. **Applied Physics**. Letters. v. 91, p. 182501, 2007.

BLOCH, F. **Zur Theorie des Ferromagnetismus**, Z. Phys. 61 (1930) 206.

BARUAH, S.; DUTTA, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Science and Technology of advanced Materials**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 013001, jan. 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>.

BOUOUDINA, M.; OMRI, K.; EL-HILO, M.; AMIRI, A. E. I.; LEMINE, O. M.; ALYAMANI, A.; HLIL, E. K.; LASSRI, H.; MIR, L. E. L. Structural and magnetic

properties of Mn-doped ZnO nanocrystals. **Physica e: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [s.l.], v. 56, p. 107-112, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.08.024>.

BOULLOUDENINE, M.; VIART, N.; COLIS, S.; KORTUS, J.; DINIA, A. Antiferromagnetism in bulk $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 87, n. 5, p. 052501, ago. 2005. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2001739>.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. [S.l.]: Elsevier, 1990.

CALLISTER JR. W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASTRO, T. J.; RODRIGUES, P. A. M.; OLIVEIRA, A. C.; NAKAGOMI, F.; MANTILLA, J.; COAQUIRA, J. A. H.; FRANCO JÚNIOR, A.; PESSONI, H. V. S.; MORAIS, P. C.; SILVA, S. W. da. Optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 121, n. 1, p. 013904, 7 jan. 2017. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4973526>.

CHAKRABORTI, D. et al. **Room temperature ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ thin films**. [S.l.]: J. Appl. Phys., 2007.

CHEN, B.; YU, Q. X.; GAO, Q. Q.; LIAO, Y.; WANG, G. Z.. Structural reconstruction and defects transition in mediating room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO film. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 102, n. 13, p. 132405, abr. 2013. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4799641>.

COEY, J. M. D. **Room temperature ferromagnetism in Mn- and Fe-doped indium tin oxide thin films**. [S.l.]: Solid State Mater, 2006.

COEY, J. M. D.; ET.AL. [S.l.]: Appl. Phys. Lett., 2004.

COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. **Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides**, Nat. Mater. 4 (2005) 173.

COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. **Basic Properties and Applications of ZnO**. In: JAGADISH, C.; PEARTON, S. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 1-20.

COLIS, S.; BIEBER, H.; BÉGIN-COLIN, S.; SCHMERBER, G.; LEUVREY, C.; DINIA, A. Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 422, n. 4-6, p. 529-533, maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.109>.

CORNEJO, D. R.; HERNÁNDEZ, E. P.; RECHENBERG, H. R.; AZEVEDO, A.; REZENDE, S. M. Study of magnetic properties in ball-milled MnFeCo. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 272-276, p. 1211-1213, maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.01.067>.

CUGLIERI, C. et al. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 2094, 2014.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2.ed. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1978. 555p p.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, Second edition, Copyright IEEE Press, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008, p. 326. [S.l.]: [s.n.].

DIETL, T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, [s.l.], v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 11 fev. 2000. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>.

DINIA, A.; BOULOUDENINE M.; VIART N.; COLIS S.; KORTUS J.; (2005). **Antiferromagnetism in bulk Zn_{1-x}CoxO magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique**, Appl. Phys. Lett., Vol. 87, pp. 052501.

DJAJA, N. F.; MONTJA, D. A.; SALEH, R. **The effect of Co incorporation into ZnO nano-particles**, Adv. Mater. Phys. Chem. 3 (2013).

DOKE, S.; SONAWANE, K.; BANERJEE, A.; MAHAMUNI, S. Evidence of various stabilizing mechanisms in ferromagnetic Co doped ZnO nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 726, p. 947-954, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.034>.

DUC, N. H. et al. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Vol. 26 Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 178. [S.l.]: [s.n.].

DYSON, F. J. **Thermodynamic behavior of an ideal ferromagnet**, Phys. Rev. 102 (1956) 1230.

FABBIYOLA, S.; KENNEDY, L. J.; DAKHEL, A. A.; BOUOUDINA, M.; VIJAYA, J. J.; RATNAJI, T. Structural, microstructural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanostructures. **Journal of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1109, p. 89-96, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.071>.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1995. [S.l.]: [s.n.].

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: repetindo o experimento de raman: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 319-323, jun. 1997. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421997000300014>.

FONER, S. **The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volumeter**. Journal of Applied Physics, v. 79, p. 4740, 1996.

FONER, S. Rev. Sci. Instr., v. 27, p. 548, 1956.

FONOBEROV, V. A.; ALIM, K. A.; BALANDIN, A. A.; XIU, F.; LIU, J. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals. **Physical Review B**, [s.l.], v. 73, n. 16, p. 1-9, 17 abr. 2006. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.73.165317>.

FUKUMURA, T.; JIN, Z.; KAWASAKI, M.; SHONO, T.; HASEGAWA, T.; KOSHIHARA, S.; KOINUMA, H. Magnetic properties of Mn-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 78, n. 7, p. 958-960, 12 fev. 2001. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1348323>.

FRANCO, A.; PESSONI, H. V. S.; SOARES, M. P. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 355, p. 325-330, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.028>.

FRANCO, A.; PESSONI, H. V. S.; RIBEIRO, P. R. T.; MACHADO, F. L. A. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 426, p. 347-350, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.159>.

FRANCO, A.; PESSONI, H. V. S. Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nanoparticulate powders. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 476, p. 12-18, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.004>.

FRANCO, A.; PESSONI, H. V. S.; RIBEIRO, P. R. T.; MACHADO, F. L. A. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 426, p. 347-350, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.159>.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 2. ed. [S.l.]: Plenum Press, 1992 p.

GÖZÜAK, F.; KÖSEOĞLU, Y.; BAYKAL, A.; KAVAS, H. Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. **Journal of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 321, n. 14, p. 2170-2177, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.008>.

GUO, T.; ZHANG, Y.; LUO, Y.; NAN, C-W.; LIN, Y-H. Magnetical behaviors observed in nanostructured ZnO with different morphologies. **Materials Letters**, [s.l.], v. 108, p. 273-275, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.012>.

HERNG, T. S.; MA, Y.; HUANG, X.; XUE, J.; DING, J. L. T.; FAN, H.; YI, J. Structural and magnetic studies of Cu-doped ZnO films synthesized via a hydrothermal route. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 20, n. 27, p. 5756, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm01100b>.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **The sol-gel process**. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HONG, N. H.; et al. **Absence of ferromagnetism in Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ nanoparticles**. [S.l.]: Appl. Phys. Lett., v. 86, 2005.

HONG, N. H. et al. **Cathodoluminescence and room temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanorod arrays grown by chemical vapor deposition**. [S.l.]: Phys. Rev. B, 2005.

HUANG, B.; ZHU, D.; MA, X. **Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO**. [S.l.]: Appl. Surf. Sci., 2007.

HSU, H. S.; et al. **Cathodoluminescence and room temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanorod arrays grown by chemical vapor deposition**. [S.l.]: Appl. Phys. Lett., 2006.

ILVILL, M. et al. **Manipulating polar ferromagnetism in transition-metal-doped ZnO: Why manganese is different from cobalt (invited)**. [S.l.]: J. Appl. Phys., 2005.

IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A.; KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B. Study of ZnO sol-gel films: effect of annealing: Effect of annealing. **Materials Letters**, [s.l.], v. 64, n. 10, p. 1147-1149, maio 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.033>.

JAYAKUMAR, O. D.; GOPALAKRISHNAN, I. K.; KULSHRESHTHA, S. K. The structural and magnetization studies of Co-doped ZnO co-doped with Cu: Synthesized by co-precipitation method. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3514-3518, 2005.

KASPAR, T C; NEY, V; YE, S; OLLEFS, K; KAMMERMEIER, T; BAUER, S; NIELSEN, K-w; GOENNENWEIN, S T B.; A NEY,; OPEL, M; Advanced spectroscopic synchrotron techniques to unravel the intrinsic properties of dilute magnetic oxides: the case of co. : the case of Co. **New Journal of Physics**, [s.l.], v. 12, n. 1, p. 013020, 22 jan. 2010. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/1/013020>.

KAUR, J.; KOTNALA, R. K.; GUPTA, V.; VERMA, K. C. Anionic polymerization in Co and Fe doped ZnO: nanorods, magnetism and photoactivity. : Nanorods, magnetism and photoactivity. **Current Applied Physics**, [s.l.], v. 14, n. 5, p. 749-756, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2014.03.002>.

KHARE, N. et al. **Influence of Co content on raman and photoluminescence spectra of Co doped ZnO nanowires**. [S.l.]: Adv. Mater., 2006.

KIKOIN, K.; FLEUROV, V. Superexchange in dilute magnetic dielectrics: application to (ti,co)o2. : Application to (Ti,Co)O2. **Physical Review B**, [s.l.], v. 74, n. 17, p. 1-10, 7 nov. 2006. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.74.174407>.

KNOLL, M. Z. [S.l.]: Tech. Physik 16, 1935. 467 p.

KITTEL, C. **Introduction to solid-state physics**. 8th Edition. ed. New York: Wiley, 2005.

KITTILSTVED, K. R.; SCHWARTZ, D. A.; TUAN, A. C.; HEALD, S. M.; CHAMBERS, S. A.; GAMELIN, D. R. Direct Kinetic Correlation of Carriers and Ferromagnetism in Co^{2+} : ZnO. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 97, n. 3, p. 1-10, 19 jul. 2006. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.97.037203>.

KLEIN, L. C. **Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes**. New Jersey: Noyes publication, 1988.

KLUG, H. P.; X-RAY, L. E. A. **diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2.ed. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons , 1974. 1974, p.

KÖBLER, U.; HOSER, A. Magnetism of powder samples and of single crystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 349, p. 88-94, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.059>.

KÖBLER, U; HOSER, A.; HUPFELD, D. A. complete description of the order parameter of Heisenberg-type magnets for 0. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 328, n. 3-4, p. 276-282, maio 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-4526\(02\)01850-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-4526(02)01850-1).

KÖSEOĞLU. P. Assisted hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ DMS nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 373, p. 195-199, 2015.

LARIZA, M. A. G.; JIMÉNEZ, L. D.; HERNÁNDEZ, D. A. C. Ultrasound-assisted sol-gel synthesis of ZrO_2 . **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 35, p. 514-517, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.010>.

LIMA, J. F. Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta. Ribeirão Preto, 2013. 184 p. il. 30 cm. [S.l.]: [s.n.].

LIU, C.; MENG, D.; PANG, H.; WU, X.; XIE, J.; YU, X.; CHEN, L.; LIU, X. Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 324, n. 20, p. 3356-3360, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.054>.

LIU, H.; ZHANG, X.; LI, L.; WANG, Y. X.; GAO, K. H.; LI, Z. Q.; ZHENG, R. K.; RINGER, S. P.; ZHANG, B.; ZHANG, X. X. Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 91, n. 7, p. 072511, 13 ago. 2007. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2772176>.

LIU, H. L.; YANG, J. H.; ZHANG, Y. J.; WANG, Y. X.; WEI, M. B.; WANG, D. D.; ZHAO, L. Y.; LANG, J. H.; GAO, M.. Ferromagnetism in Cu-doped ZnO nanoparticles at room temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], v. 20, n. 7, p. 628-631, 21 jul. 2008. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-008-9776-0>.

LIU, X. J. et al. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. [S.l.]: Appl. Phys., 2007.

ŁUKASIEWICZ, M. I.; WÓJCIK-GŁODOWSKA, A.; GUZIEWICZ, E.; WOLSKA, A.; KLEPKA, M. T.; DŁUŚEWSKI, P.; JAKIEŁA, R.; ŁUSAKOWSKA, E.; KOPALKO, K.; PASZKOWICZ, W. ZnO, ZnMnO and ZnCoO films grown by atomic layer deposition. **Semiconductor Science and Technology**, [s.l.], v. 27, n. 7, p. 074009, 22 jun. 2012. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074009>.

MACMANUS-DRISCOLL, J. L. et al. **Structural evidence for Zn interstitials in ferromagnetic Zn_{1-x}CoxO films**. [S.l.]: Adv. Mat., 2007.

MALISKA, A. M. <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>, 09 março 2010.

MOONTRAGOON, P.; PINITSOONTORN, S.; THONGBAI, P. Mn-doped ZnO nanoparticles: preparation, characterization, and calculation of electronic and magnetic properties. **Microelectronic Engineering**, [s.l.], v. 108, p. 158-162, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2013.01.061>.

MOHAPATRA, J. et al. **Ni-doped ZnO: Studies on structural and magnetic properties.** [S.l.]: Physica Status Solid B, v. 248, 1352-1355 p. J. Mohapatra, D.K, Mishra, S.K. Kamilla, V.R.R. Medicherla, D.M, Phase. Phys. Status Solidi B. 248 (2011) 1352.

NAJIM, M.; SHARMA, V. K.; VARMA, G. D. Effect of Annealing Atmosphere on the Optical and Magnetic Properties of Cr Doped ZnO Samples. **Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 109-112, 1 ago. 2012. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jsm.2012.1025>.

NEY.; KOVÁCS, A.; NEY, V.; YE, S.; OLLEFS, K.; KAMMERMEIER, T.; WILHELM, F.; A ROGALEV.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E. Structural, chemical and magnetic properties of secondary phases in Co-doped ZnO. **New Journal of Physics**, [s.l.], v. 13, n. 10, p. 103001, 3 out. 2011. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/10/103001>.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Ya. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 98, n. 4, p. 041301, 15 ago. 2005. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>.

PAL, B.; GIRI, P. K. Defect Mediated Magnetic Interaction and High T_c Ferromagnetism in Co Doped ZnO Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s.l.], v. 11, n. 10, p. 9167-9174, 1 out. 2011. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4293>.

PAL, B.; DHARA, S.; GIRI, P. K.; SARKAR, D. Room temperature ferromagnetism with high magnetic moment and optical properties of Co doped ZnO nanorods synthesized by a solvothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 615, p. 378-385, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.087>.

PAN, F.; SONG, C.; LIU, X. J.; YANG, Y. C.; ZENG, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science**

And Engineering, R, [s.l.], v. 62, n. 1, p. 1-35, jun. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.04.002>.

PARK, M. S.; MIN, B. I. Ferromagnetism in ZnO codoped with transition metals: $\text{Zn}_{1-x}(\text{FeCo})_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}(\text{FeCu})_x\text{O}$. **Physical Review B**, [s.l.], v. 68, n. 22, p. 22-30, 31 dez. 2003. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.68.224436>.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; FARIAS, B. V. M.; BUITRAGO, D. M.; FRANCO, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Effects of temperature and atomic disorder on the magnetic phase transitions in ZnO nanoparticles obtained by sol-gel method. **Materials Letters**, [s.l.], v. 233, p. 146-148, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.148>.

PEÑA-GARCIA, R.; DELGADO, A.; GUERRA, Y.; FARIAS, B. V. M.; MARTINEZ, D.; SKOVROINSKI, E.; GALEMBECK, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. **Physica Status Solidi (a)**, [s.l.], v. 213, n. 9, p. 2485-2491, 3 maio 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201533078>.

PEÑA-GARCIA, R.; DELGADO, A.; GUERRA, Y.; DUARTE, G.; GONÇALVES, L. A. P.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. **Materials Research Express**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 016103, 30 jan. 2017. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aa557a>.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; FARIAS, B. V. M.; SANTOS, F. E. P.; NOBRE, F. X.; CALAND, J. P.; PESSONI, H. S. V.; FRANCO, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. **Ceramics International**, [s.l.], v. 45, n. 1, p. 918-929, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.267>.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; SOUZA, F. R. de; GONÇALVES, L. A. P.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. The extended Bloch's law in yttrium iron garnet doped

with Zn, Ni and Co. **Physica e: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [s.l.], v. 103, p. 354-360, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2018.06.027>.

PESSONI, H. V. S.; FRANCO JR, A. Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nano- particulate powders, *Physica B* 476 (2015) 12.

QI, B.; ÓLAFSSON, S.; GÍSLASON, H. P. Vacancy defect-induced d0 ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: controversial origin and challenges. : Controversial origin and challenges. **Progress in Materials Science**, [s.l.], v. 90, p. 45-74, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.002>.

RAMACHANDRAN, et al. **Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review**. [S.l.]: Appl. Phys. Lett., 2005.

RANA, A. U. H. S.; CHANG, S. B.; CHAE, H. U. K.; KIM, H .S. Structural, optical, electrical and morphological properties of different concentration sol-gel ZnO seeds and consanguineous ZnO nanostructured growth dependence on seeds. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 729, p. 571-582, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.231>.

RIYADH M. ALWAN, et al. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol – Gel Route and Their Characterization. **Nanoscience and Nanotechnology**, 2015.

ROUTRAY, U.; DASH, R.; MOHAPATRA, J. R.; DAS, J.; SRINIVASU, V. V.; MISHRA, D. K. Temperature-dependent ferromagnetic behavior in nanocrystalline ZnO synthesized by pyrophoric technique. **Materials Letters**, [s.l.], v. 137, p. 29-31, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.109>.

ROY, D. M.; ROY, R. **An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals**. *American Mineralogist*, v. 39, 1954.

ROY, D. M.; ROY, R. **Synthesis and Stability of Minerals in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O**. *American Mineralogist*, v. 40, p. 147-178, 1955.

SANTOS, C. O. P. **Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlet-Madsen**. [S.l.]: Instituto de Química, UNESP, 2009.

SARMA, S. das; HWANG, E. H.; KAMINSKI, A. Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors. **Physical Review B**, [s.l.], v. 67, n. 15, p. 155-160, 1 abr. 2003. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.67.155201>.

SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. [S.l.]: J. Appl. Phys., v. 39, 2000.

SCHMIDT, H. et al. **Large Kerr index with amplification in an open four-level atomic system with twofold lower levels**. [S.l.]: Superlattices Microstruct. 2006.

SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C. Doping dependent room-temperature ferromagnetism and structural properties of dilute magnetic semiconductor ZnO: cu²⁺ nanorods. : Cu²⁺ nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 321, n. 24, p. 4001-4005, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.066>.

SHATNAWI, M.; ALSMADI, A. M.; BSOUL, I.; SALAMEH, B.; ALNA'WASHI, G. A.; AL-DWERI, F.; AKKAD, F. E. L. Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 655, p. 244-252, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.166>.

SHESHADRI, et al. Synthesis and magnetic properties of Mn doped ZnO nanowires. [S.l.]: Solid State Mater, v. 9, 2005.

SONG, C. et al. Influence of annealing temperature on structural, optical and magnetic properties of Zn_{0.97}Cu_{0.01}V_{0.02}O nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 0625081–3, 2006.

SONG, C.; WANG, X. B.; LI, D. M.; GENG, K. W.; ZENG, F.; PAN, F. The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 253, n. 3, p. 1639-1643, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.059>.

SONG, C.; GENG, K. W.; ZENG, F.; WANG, X. B.; SHEN, Y. X.; PAN, F.; XIE, Y. N.; LIU, T.; ZHOU, H. T.; FAN, Z.. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: co-doped ZnO: Co-doped ZnO. **Physical Review B**, [s.l.], v. 73, n. 2, p. 1-10, 12 jan. 2006. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.73.024405>.

SOWA, H.; AHSBAHS, H. **High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape**, J. Appl. Crystallogr. 39 (2006) 169.

SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials: Fundamentals and Applications**. 2nd Edition. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.

SRINET, G.; VARSHNEY, P.; KUMAR, R.; SAJAL, V.; KULRIYA, P. K.; KNOBEL, M.; SHARMA, S. K. Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ prepared by the sol-gel route. **Ceramics International**, [s.l.], v. 39, n. 6, p. 6077-6085, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.025>.

TIAN, Z. M.; YUAN, S. I.; YIN, S. Y.; ZHANG, S. Q.; XIE, H. Y.; MIAO, J. H.; WANG, Y. Q.; HE, J. H.; LI, J. Q. Synthesis and magnetic properties of vanadium doped anatase TiO_2 nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 320, n. 3-4, p. 5-9, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.05.009>.

TIWARI, A.; SNURE, M.; KUMAR, D.; ABIADÉ, J. T. Ferromagnetism in Cu-doped ZnO films: role of charge carriers. : Role of charge carriers. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 92, n. 6, p. 062509, 11 fev. 2008. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2857481>.

VAKULOV, Z. E.; ZAMBURG, E. G.; KHAKHULIN, D. A.; AGEEV, O. A. Thermal stability of ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 66, p. 21-25, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.006>.

VITALIJ K.; PECHARSKY, P. Y. Z. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York: Springer, 2005.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications: growth, properties and applications. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 16, n. 25, p. 829-858, 8 jun. 2004. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/r01>.

WANG, J.; WAN, J.; CHEN, K. Facile synthesis of superparamagnetic Fe-doped ZnO nanoparticles in liquid polyols. **Materials Letters**, [s.l.], v. 64, n. 21, p. 2373-2375, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.062>.

WANG, Z.; SAXENA, S. K.; LAZOR, P.; O'NEILL, H. S. C. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr₂O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.], v. 64, n. 3, p. 425-431, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3697\(02\)00328-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3697(02)00328-1).

WEST, L. et al. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

WOHLFARTH, E. P.; RHODES, P. **Collective electron metamagnetism**, Philos. Mag. 7 (1962) 1817. [S.l.]: [s.n.].

XU, X. H.; BLYTHE, H. J.; ZIESE, M; BEHAN, A. J.; NEAL, J. R.; MOKHTARI, A.; IBRAHIM, R. M.; FOX, A. M.; GEHRING, G. A. Carrier-induced ferromagnetism in n-type ZnMnAlO and ZnCoAlO thin films at room temperature. **New Journal of Physics**, [s.l.], v. 8, n. 8, p. 135-135, 11 ago. 2006. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/8/8/135>.

YANG, et al. Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO semiconductors. **Solid State Communications**, v. 143, n. 11-12, p. 566-569, Setembro 2007.

YE, L. H.; FREEMAN, A. J.; DELLEY, B. Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: density functional calculations: Density functional calculations. **Physical Review B**, [s.l.], v. 73, n. 3, p. 2-10, 26 jan. 2006. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.73.033203>.

YILMAZA, S. et al. Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis method. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 9293–9298, 17 Junho 2011.

YING, M.; WANG, S.; DUAN, T.; LIAO, B.; ZHANG, X.; MEI, Z.; DU, X.; GERRIU, F. M.; FOX, A. M.; GEHRING, G. A. The structure, optical and magnetic properties of arsenic implanted ZnO films prepared by molecular beam epitaxy. **Materials Letters**, [s.l.], v. 171, p. 121-124, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.056>.

YING, M.; CHENG, W.; WANG, X.; LIAO, B.; ZHANG, X.; MEI, Z.; DU, X.; HEALD, S. M.; BLYTHE, H. J.; FOX, A. M. Surface-polarity-dependent ferromagnetism in arsenic-implanted ZnO films prepared by MBE. **Materials Letters**, [s.l.], v. 144, p. 12-14, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.017>.

YU, X.; LIU, C.; MENG, D.; LU, C.; LIU, J.; LI, H.; WANG, Y.; WANG, J. Room temperature ferromagnetism and diamagnetism of Co-doped ZnO microspheres synthesized by sol-gel method. **Materials Letters**, [s.l.], v. 122, p. 234-236, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.062>.

ZHAO, C.; HUANG, Yi; ABIADÉ, J. T. Ferromagnetic ZnO nanoparticles prepared by pulsed laser deposition in liquid. **Materials Letters**, [s.l.], v. 85, p. 164-167, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.088>.

ZHANG, W.; GU, H.; XU, Y.; YAN, M. Effect of oxygen deficiency on room temperature ferromagnetism in Co doped ZnO. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 100, n. 20, p. 202401, 14 maio 2012. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4717741>.

ZHUGE, L. J.; WU, X. M.; WU, Z. F.; CHEN, X. M.; MENG, Y. D. Effect of defects on room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO films. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 60, n. 4, p. 214-217, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.002>.

ANEXO A – ARTIGOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

ARTIGOS CIENTÍFICOS RELACIONADOS COM A TESE

1. R. Peña-Garcia, Y. Guerra, **B. V. M. Farias**, D. Martínez Buitrago, A. Franco Jr, E. Padrón-Hernández. *Effects of temperature and atomic disorder on the magnetic phase transitions in ZnO nanoparticles obtained by sol–gel method*. Materials Letters. V.233. p. 146 – 148. 2018.
2. R. Peña-Garcia; Y. Guerra, **B. V. M. Farias**; F.E.P Santos; F.X Nobre; J.P Caland; H.S.V Pessoni; A. Franco Jr, E. Padrón-Hernández. *Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method*. Ceramics International. 2018

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. **Farias, B. V. M.**; Garcia, R. P ; Dominguez, R. ; Torro, A. D ; Dávila, Y. G ; Hernandez, E. P . *Growth of granular films of cobalt chromite by sol-gel method*. 2015. (Encontro Nacional de Física do Estado Sólido – apresentação de pôster)
2. **Farias, B. V. M.**; Garcia, R. P ; Dominguez, R. ; Barbosa, F. ; Torro, A. D ; Dávila, Y. G ; Hernandez, E. P . *Structural and Magnetic properties of CoCr₂O₄ thin film obtained by sol-gel..* 2015. (SBPMAT – apresentação oral).