UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LILIAN FELIPE DA SILVA TUPAN

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E MAGNÉTICA DO ZnO DOPADO E CODOPADO COM Fe E Co

Maringá

LILIAN FELIPE DA SILVA TUPAN

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E MAGNÉTICA DO ZnO DOPADO E CODOPADO COM Fe E Co

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr

Maringá 2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

	Tupan, Lilian Felipe da Silva
T928c	Caracterização estrutural, óptica e magnética do ZnO dopado e codopado com Fe e Co / Lilian Felipe da Silva Tupan Maringá, PR, 2019. 145 f.: il. color., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr
	Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas,
	Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
	 Óxido de zinco. 2. Propriedades magnéticas. 3. Semicondutores magnéticos diluídos. Semicondutores. 5. Liofilização. I. Paesano Jr., Andrea, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós- Graduação em Física. III. Título.
	CDD 23.ed. 530.412

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

LILIAN FELIPE DA SILVA TUPAN

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E MAGNÉTICA DO ZnO DOPADO E CO-DOPADO COM Fe E Co

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Andrea Paesano Jr. Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Paulo Pureur Neto Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Reginaldo Barco Universidade Estadual de Maringá

Prof(a). Dr(a). Flávio F. Ivashita Universidade Estadual de Maringá

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela minha vida e pela oportunidade de trilhar com saúde, determinação e sabedoria os caminhos que me trouxeram até esse momento.

Agradeço ao meu orientador pela constante orientação neste trabalho, pelas discussões, palavras de incentivo e por todos os ensinamentos transferidos.

Aos professores do PFI, que muito me ensinaram ao longo dessa jornada.

Aos colegas que de laboratório, Antônio, Glécilla, Tayla, Aline, Rafael, Valdecir, Reginaldo e Marlon pela troca de experiencias, e principalmente pelos momentos de desabafo e descontração.

A meu esposo, pelo incentivo, apoio, por ser um ouvinte assíduo a minha família, amigos e a todos que acreditaram que era possível.

À CAPES/CNPQ, pelo auxílio financeiro.

Ao COMCAP, CBPF, UFURGS e LEMAG-UFES, pelo apoio na realização das medidas.

'A ciência sem a fé conduz à dúvida; a fé sem a ciência conduz à superstição. As duas reunidas dão a certeza, e para uni-las não se deve jamais confundilas.'

Eliphas Lévi

'A educação dá oportunidades iguais a quem a vida deu caminhos diferentes'. Telecurso

RESUMO

Nanopartículas monofásicas de ZnO com estrutura wurtzita foram dopadas e codopadas com ferro e cobalto, via processo de liofilização seguido de tratamentos térmicos. As amostras foram caracterizadas quanto suas propriedades estruturais, ópticas e magnéticas utilizando difração de raios X, espectroscopia de raios X por dispersão em energia, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de refletância difusa, magnetometria (DC e AC) e espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas. Os resultados revelaram que a dopagem induz alterações morfológicas e de volume dos cristalitos. O ferro é substituto ao zinco, trivalente e é distribuído na rede wurtzita em dois grupos, átomos de ferro isolados e átomos de ferro com um ou mais ferro/cobalto vizinho. Além disso, foi demonstrado que o intervalo da banda de energia diminui com o nível de dopagem. As amostras são paramagnéticas à temperatura ambiente, mas passam por uma transição para o estado vidro de spin em torno de75 K. O estado de frustração magnética é atribuído à competição de duas interações magnéticas entre os momentos dos dopantes: uma interação de troca direta e uma interação indireta.

Palavras-chave: Óxido de zinco. Semicondutores magnéticos diluído. Liofilização. Propriedades magnéticas.

ABSTRACT

Monophasic Zno nanoparticles with wurtzite structure were doped and cocoupled with iron and cobalt, by lyophilization process followed by heat treatments. the samples were characterized for their structural, optical and magnetic properties using x-ray diffraction, energy dispersion x-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, diffuse reflectance spectroscopy, magnetometry (DC and AC) and mössbauer spectroscopy in different temperatures. The results revealed that doping induces morphological and volume changes of crystallites. Iron is a trivalent substitute for zinc and is distributed in the wurtzite network into two groups, isolated iron atoms and iron atoms with one or more neighboring iron / cobalt. In addition, it has been shown that the energy band interval decreases with the doping level. The samples are paramagnetic at room temperature, but transition to spin glass state around 75 K. Magnetic frustration is attributed to the competition of two magnetic interactions between the doping moments: A direct exchange interaction and an indirect interaction.

Keywords: Zinc oxide. Diluted magnetic semiconductors. Lyophilization. Magnetic properties.

Lista de ilustrações

Figura 1a -Faixa de energia nos metais- 1b-Faixa de energia nos isolantes [15] 15
Figura 2a-Faixa de energia em um semicondutor intrínseco 2bc- Faixa de energia em um semicondutor extrínseco dopados com excesso e déficit de elétrons[15]
Figura 3-Três tipos de semicondutores: (a) um semicondutor magnético, em que um conjunto periódico de elementos magnéticos está presente; (b) um semicondutor magnético diluído; e (c) um semicondutor não-magnético [Adaptado de 17]
Figura 4 - Valores calculados da temperatura de Curie (Tc) para vários semicondutores do tipo p contendo 5% de Mn e 3,5 10 ²⁰ buracos por cm ³ [18]
Figura 5- Temperatura ferromagnética normalizada como função da concentração de buracos [18]25
Figura 6 – Aleatoriedade dos spins magnéticos diluídos em uma matriz não magnética. [A autora]
Figura 7-Susceptibilidade AC (χ ') em função da temperatura para a amostra de Cu-Mn c0,94 at% de Mn, frequências de 2,6 Hz, 104 Hz, 234 Hz e 1,33 kHz [32]
Figura 8- Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto AgMn (2,6%). O ciclo (1-2-3-4-5) refere-se ao procedimento ZFC, e o ciclo (5-4-6-4-5) ao procedimento FC [33]
Figura 9- Campo (Bhf) médio em função da temperatura para liga σ -FeCr [35] 30
Figura 10- Estrutura cristalina ZnO [A autora] 31
Figura 11a-Componentes totais (R, T) e difusos (RD, TD) de espectros de transmitância e reflectância da amostra ZnO na região UV-Vis .11b-Ajuste realizado por diferentes métodos [adaptado de -34]
Figura 12- Padrões de DRX das amostras Zn1-xFexO (x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10). A inserção no gráfico mostra a dependência dos parâmetros de rede a e c em Fe dopado ZnO no Fe concentração [46]
Figura 13- Micrografias EDS das amostras de ZnO, sem dopagem e dopadas, respectivamente, com 4 e 10% de Fe [43]

Figura 14-Tauc's plot- correspondendo ao espectro de absorção UV-Vis das amostras Zn ₁₋ _x Fe _x o [47]
Figura 15 Medidas de M x H em diferentes temperaturas entre 5 K e 300 K para (a) Zn _{0,99} Fe _{0,01} O e (b) Zn _{0,97} Fe _{0,03} O [38]
Figura 16-Medias Zero-field-cooling (ZFC) e Field-cooling (FC) de 5 K a 350 K com campo aplicado de 500 Oe para as amostras (a) ZnO, (b) Zn _{0,99} Fe _{0,01} O e (c) Zn _{0,97} Fe _{0,03} [38]
Figura 17-Ciclos M x H de nanopartículas do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ (x= 0-0,1) a 300 K. Inserte : Magnetização dependendo da temperatura da amostra $Zn_{0,9}Fe_{0,10}$ medidas com campo de 2000 Oe. Fonte [41]
Figura 18-Curvas M (T), tomadas nos protocolos ZFC e FC da amostra ZnO:Fe 10%. O inserte mostra a tendência T_B em função da concentração de ferro[48]
Figura 19-Medidas de susceptibilidade AC (χ ') em função da temperatura [48] 39
Figura 20- Espectros Mossbauer da amostra Zn1-xFexO tratada a 550° por 1h [50] 40
Figura 21- Espectro Mössbauer para amostra Zn _{0,97} Fe _{0,03} O [51]41
Figura 22-Tauc's plot- correspondendo ao espectro de absorção UV-vis das amostras 43
Figura 23-Difratogramas de raios-X das amostras de Zn _{1-x} Co _x O para x = 0,05; 0,075 e 0,1 mol de [53]
Figura 24-Laço de histerese das amostras de Zn _{1-x} Co _x O com x=0,05; 0,075 e 0,1 mol[53]. 44
Figura 25- Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra dopada com 15% de cobalto. a) Como sintetizada. b) Tratada em atmosfera livre. c) Tratada em atmosfera de nitrogênio [54]
Figura 26- a) Medidas M (H) em temperatura ambiente e 2 K b) Medidas ZFC e FC [55] 46
Figura 27-a) Absorção óptica das amostras. b) Variação do band gap em função do dopante[50]
Figura 28-Micrografias TEM para nanocristalitos a) Zn _{0,99} Fe _{0,01} b) Zn _{0,99} Co _{0,01} c) Zn _{0,98} Fe _{0,01} Co _{0,01} [51]
Figura 29- Magnetização em função do campo aplicado em temperatura ambiente para amostras (Zn _{1-x} Fe _{0,05} Co _x)O[36] 49
Figura 30- a) Espectro Mossbauer para amostras codopadas, tratadas a 550º por 1 e 3h. B) Parâmetros hipperfinos. Adaptado de[44]

Figura 31-Figura 31- Curvas de histerese em 300 K. O inserte apresenta as medidas em 5 K, a) tratadas por 1h, b) tradas por 3h.Adaptado de [44]50
Figura 32-Liofilizador utilizado neste trabalho, pertencente ao Laboratório de Materiais Especiais da UEM (I) - câmara de secagem, (II) condensador, (III) bomba de vácuo (IV/V) prateleiras/frascos recepção de materiais
Figura 33- Difratômetro Rx- pertencente ao laboratório de Materiais especiais – UEM [A autora].
Figura 34- Difratômetro da linha de luz XRD1. [Fonte: https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de- luz/xrd1/overview]
Figura 35 -Difratograma em escala logarítmica das amostras (Zn _{1-x} Fe _x)O63
Figura 36- Padrão de DRX refinado a) ZnO - b) (Zn _{0,95} Fe _{0,05})O, obtidos via Síncrotron 65
Figura 37- Imagem MET e histograma de tamanho de partículas das amostras ZnO (a) e (Zn _{0,95} Fe _{0,05})O(b)
Figura 38- Espectros de refletância difusa UV-VIS do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O 68
Figura 39- Gráfico Tauc's do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O 69
Figura 40-Curvas M(T) tomadas no protocolo ZFC e FC com H = 100 Oe das amostras de 71
Figura 41- Curvas M(T) tomadas no protocolo ZFC e FC para diferentes campos da amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,05})O72
Figura 42- Medidas M (H) em temperatura76
Figura 43- Curvas M (H) em 5 K para x -= 1, 4, 5 e 6
Figura 44- Susceptibilidade AC tomada em função da frequência para a amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,05})O77
Figura 45- Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,99} Fe _{0,01})O tomadas em 300 K, 50 K e 25 K.
Figura 46- Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,96} Fe _{0,04})O tomadas em 300 K ,50 K e 25 K.
Figura 47-Espectros Mössbauer da amostra (Zn0,95Fe0,05)O em diferentes temperaturas 80
Figura 48- Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,94} Fe _{0,06})O81
Figura 49- Bhf em função da temperatura para amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,05})O84

Figura 50-Padrões deDRX em escala logarítmica das amostras $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O$
Figura 51- Padrões de DRX tomados com radiação Síncrotron e refinados para amostras com x =0; 0,002; 0,025; 0,03
Figura 52 - Imagem MET e histograma de tamanho de partículas das amostras $(Zn_{0,95}Co_{0,05})O$ (a), $(Zn_{0,95}Fe_{0,03}Co_{0,02})O$ (b) e $(Zn_{0,95}Fe_{0,05})O(c)$
Figura 53- Espectros de refletância difusa UV-VIS sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O
Figura 54- Gráfico Tauc's do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x+y =0,05)
Figura 55-Magnetização em função da temperatura com H = 100 Oe
Figura 56- Magnetização com campo aplicado de 100 Oe para amostra (Zn _{0,95} Co _{0,05})O 96
Figura 57-Curvas M(H) para amostras $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O(x+y=0.05)$, tomadas em temperatura ambiente
Figura 58- Curvas M(H) para amostras $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O(x+y=0.05)$, tomadas em 5 K 98
Figura 59- Magnetização AC em função da temperatura100
Figura 60- Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,02} Co _{0,03})O tomadas em diferentes temperaturas
Figura 61- Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,025} Co _{0,025})O tomadas em diferentes temperaturas
Figura 62 - Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,03} Co _{0,02})O tomadas em diferentes temperaturas
Figura 63- Espectros Mössbauer da amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,05})O tomadas em diferentes temperaturas
Figura 64- Variação do Bhf em função da temperatura108
Figura 65- Padrões de DRX em escala logarítmica das amostras $(Zn_{1-x}Fe_x Co_y)O(x=y) \dots 111$
Figura 66- Padrões de DRX refinados a) $(Zn_{0,99}Fe_{0,005}Co_{0,005})O - b)(Zn_{0,96}Fe_{0,02}Co_{0,02})O - c)$ $(Zn_{0,95}Fe_{0,025}Co_{0,025})O - d) (Zn_{0,94}Fe_{0,03}Co_{0,03})O$
Figura 67- Imagem e histograma de tamanho de partículas da amostra (Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O 115
Figura 68- R=Espectro de reflectância UV-VIS do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x=y) 116

Figura 69- Gráfico Tac's do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x= y)	117
Figura 70-Magnetização em função da temperatura com H = 100 Oe (a-e) e H= 5 amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x=y)	00 Oe (f)das 119
Figura 71- Magnetização por campo aplicado em temperatura ambiente para amo yFexCoy)O (x=y)	ostras (Zn _{1-x-} 121
Figura 72- Magnetização por campo aplicado em 5 K para amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x	Co _y)O (x=y). 122
Figura 73- Magnetização Ac da amostra (Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O	123
Figura 74- Espectro Mössbauer da amostra (Zn _{0,99} Fe _{0,005} Co _{0,005})O em temperatu	ra ambiente. 124
Figura 75-Espectro Mössbauer da amostra (Zn _{0,98} Fe _{0,01} Co _{0,01})O em temperatura 22 K	ambiente e
Figura 76-Espectro Mössbauer da amostra (Zn _{0,96} Fe _{0,02} Co _{0,02})O em temperatura 22 K.	ambiente e
Figura 77-Espectro Mössbauer da amostra (Zn _{0,95} Fe _{0,025} Co _{0,025})O em temperatura 22 K.	a ambiente e 126
Figura 78-Espectro Mössbauer da amostra (Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O em temperatura 22 K.	ambiente e
Figura 79-Variação do volume da célula unitária do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O	130
Figura 80- Variação do volume da célula unitária do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x+	y=0,05). 131
Figura 81- Variação do volume da célula unitária do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x -	=y) 131
Figura 82-Variação do gap em função do dopante para o sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O	132
Figura 83 - Variação do gap em função do dopante para o sistema (Zn _{1-x} Fe _x Co _y)C	D (x+y=0,05) 133
Figura 84- Variação do gap em função do dopante para o sistema (Zn _{1-x} Fe _x Co _y)C) (x=y) 133
Figura 85-Esquema da densidade total de estados	136

Lista de tabelas

Tabela 1- Coeficientes de acoplamento ferromagnético (unidades de eV) 2	4
Tabela 2- Parâmetros estruturais do ZnO 3	1
Tabela 3- Precursores utilizados no trabalho5	2
Tabela 4- Amostras caracterizadas - Síncrotron 5	6
Tabela 5- Amostras do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O6	2
Tabela 6-Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para o sistema (Zn _{1-x} Fe _x)C). 64
Tabela 7- (%) Fe obtido via EDS 6	6
Tabela 8- Parâmetros obtidos via ajuste das curvas χ^{-1} para as amostras (Zn _{1-x} Fe _x) O 7	4
Tabela 9- Parâmetros hiperfinos do composto (Zn _{1-x} Fe _x)O8	1
Tabela 10- Amostras do sistema (Zn _{1-x-y} FexCo _y)O (x + y = 0,05)8	5
Tabela 11- Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras (Zn ₁₋ _Y Fe _x Co _y)O8	x-
Tabela 12-(%) Fe e Co obtido via EDS8	8
Tabela 13- Parâmetros obtidos via ajuste das curvas χ ⁻¹ para as amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y) ((x+y=0,05)	0
Tabela 14- Parâmetros hiperfinos das amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y) (x + y=0,05) 10	15
Tabela 15- Amostras do sistema (Zn _{1-x-y} FexCo _y)O (x = y)11	0
Tabela 16-Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para o sistema (Zn _{1-x} Fe Co _y)O (x= y)	€x .2
Tabela 17- (%) Fe e Co obtido via EDS 11	.4
Tabela 18- Parâmetros obtidos via ajuste das curvas χ ⁻¹ para as amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y) (x=y)12	0
Tabela 19- Parâmetros hiperfinos das amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y) (x=y)12	7

Sumário

Lista de ilustrações	0
Lista de tabelas	5
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	9
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 – Semicondutores	
2.2 - Semicondutores Magnéticos diluídos	16
2.3 – Modelos para ferromagnetismo	18
2.3.1 - Campo molecular de Weiss	
2.3.2 - Interação de Troca	18
2.3.3 - Modelo de Zener	19
2.3.4 - Teoria de Zener e o campo molecular de Weiss	23
2.3.5 Modelo do Campo Médio de Zener	
2.3.6 – Interação RKKY	26
2.4 – Vidro de Spin	
2.5 – Óxido de zinco -ZnO	30
2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn _{1-x} Fe _x)O	30
2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn _{1-x} Fe _x)O 2.5.2 – (Zn _{1-y} Co _y)O	30 33 42
$2.5 - \acute{O}xido \ de \ zinco \ -ZnO \$ $2.5.1 - (Zn_{1-x}Fe_x)O \$ $2.5.2 - (Zn_{1-y}Co_y)O \$ $2.5.3 - (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O \$	30 33 42 46
2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn _{1-x} Fe _x)O 2.5.2 – (Zn _{1-y} Co _y)O 2.5.3 – (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn _{1-x} Fe _x)O 2.5.2 – (Zn _{1-y} Co _y)O 2.5.3 – (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 3.1-Preparação das amostras	
 2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn_{1-x}Fe_x)O 2.5.2 – (Zn_{1-y}Co_y)O 2.5.3 – (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
 2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn_{1-x}Fe_x)O 2.5.2 – (Zn_{1-y}Co_y)O 2.5.3 – (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
 2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn_{1-x}Fe_x)O 2.5.2 – (Zn_{1-y}Co_y)O 2.5.3 – (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
 2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn_{1-x}Fe_x)O 2.5.2 – (Zn_{1-y}Co_y)O 2.5.3 – (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 3.1-Preparação das amostras 3.2- Técnicas de caracterização 3.2.1- Difração de raios X 3.2.2 – Refinamento Rietveld 3.2.3 – Técnicas de microscopia 	
 2.5 – Óxido de zinco -ZnO 2.5.1 – (Zn_{1-x}Fe_x)O 2.5.2 – (Zn_{1-y}Co_y)O 2.5.3 – (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 3.1-Preparação das amostras 3.2- Técnicas de caracterização 3.2.1- Difração de raios X 3.2.2 – Refinamento Rietveld 3.2.3 – Técnicas de microscopia 3.2.3.2- Microscopia eletrônica de Transmissão 	

3.2.5 – Magnetometria
3.2.5.1- Magnetização DC 59
3.2.5.2 – Magnetização AC 59
3.2.6 - Espectroscopia Mössbauer 60
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E ANÁLISES 62
4.1- Sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O
4.1.1 − Difração de raios x do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O62
4.1.2 – EDS do sistema do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O65
4.1.3 – MET do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O66
4.1.4 – Refletância difusa UV-VIS do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O67
4.1.5 − Magnetização do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O70
4.1.6 – Espectroscopia Mössbauer do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O77
4.1.7 – Conclusões do sistema (Zn _{1-x} Fe _x)O 84
4.2 - Sistema (Zn _{1-X-Y} Fe _x Co _y)O (x+ y = 0,05)85
4.2.1 - Difratometria de raios x do sistema (Zn _{1-X-Y} Fe _x Co _y)O85
4.2.2 – EDS do sistema do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _{x x} Co _y)O (x + y =0,05)88
4.2.3- MET do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x+y =0,05)
4.2.4 – Refletância difusa – UV-VIS do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x+ y = 0,05)
4.2.5 – Magnetização do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x+ γ = 0,05)
Figura 57-Curvas M(H) para amostras (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x+ y = 0,05), tomadas em temperatura ambiente
Figura 58- Curvas M(H) para amostras $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O(x+y=0,05)$, tomadas em 5 K.
4.2.6- Espectroscopia Mossbauer do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y) (x + y =0,05) 101
4.2.7- Conclusões sistema (Zn _{1-X-Y} Fe _x Co _y)O (x+y=0,05) 109
4.3 - Sistema (Zn _{1-x-Y} Fe _x Co _y)O (x = y)110
4.3.1 - Difração de raios x do sistema (Zn _{1-X-Y} Fe _x Co _y)O (x= y)110

4.3.2- EDS do sistema do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _{x x} Co _y)O (x =y)	114
4.3.3- MET do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x= y)	114
4.3.4- Refletância difusa – UV-VIS do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x= y)	115
4.3.5- Magnetização do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)O (x= y)	118
4.3.6- Espectroscopia Mössbauer do sistema (Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y) (x =y)	123
4.3.7- Conclusões sistema (Zn _{1-x-Y} Fe _x Co _y)O (x=y)	129
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	130
LISTA DE PUBLICAÇÕES	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os avanços na indústria de componentes eletrônicos e a produção de materiais sustentáveis são requisitos fundamentais para o desenvolvimento de novos dispositivos, mais eficientes, com menor custo e que não agridam o meio ambiente. Para suprir essa demanda, são de extrema importância os estudos na área de ciências e engenharias de materiais, pois essas pesquisas inserem no mercado materiais com diferentes propriedades que, por sua vez, resultam no desenvolvimento de novos transistores, diodos, circuitos integrados, células solares, entre outros [1].

Nesse contexto, os materiais semicondutores são um dos principais responsáveis pelos avanços nessa área, já que estes estão presentes em basicamente, em todos os circuitos dos mais diversos aparelhos eletrônicos. Materiais semicondutores podem ser definidos como aqueles que apresentam propriedades elétricas intermediárias entre condutores e isolantes. Um diferencial desses materiais é que eles são extremamente sensíveis à presença de pequenas concentrações de impurezas, que podem alterar suas propriedades elétricas [2]. Tendo em vista as inúmeras possibilidades que as inserções de impurezas (dopagens) podem propiciar aos semicondutores, alterando não só suas propriedades elétricas como também suas propriedades magnéticas e mecânicas, é de extrema importância compreender os fenômenos elétricos e magnéticos que podem surgir em função das dopagens com átomos magnéticos.

Atualmente, os dispositivos eletrônicos são baseados apenas na manipulação de cargas, ou seja, visam o controle de cargas elétricas por meio dos semicondutores. As informações são transportadas via correntes elétricas e são armazenadas por meio de gravações magnéticas em discos rígidos. No processo de armazenamento, o spin,

do elétron tem papel fundamental. Contudo, para manipular o spin o material em questão deve possuir momento magnético não-nulo. A spintrônica (eletrônica de transporte de spin), também conhecida como magnetoeletrônica, considera que o spin possui duas possibilidades de projeção (*spin down e spin up*) e explora a possibilidade dos elétrons estarem na posição *up ou down* e ainda faz uso de suas cargas. Portanto, a spintrônica utiliza o spin dos elétrons para transporte e armazenamento de informações [3].

Com base nos princípios da spintrônica, pode-se prever que seria de grande aplicação e impulso para a spintrônica semicondutores que viessem a utilizar os dois graus de liberdade, carga e spin dos elétrons, no transporte de informações [4]. Na busca deste objetivo, tem sido proposto que semicondutores ferromagnéticos seriam capazes de transportar uma corrente polarizada em spin, o que resultaria em dispositivos mais rápidos e com menor potência dissipada [5][6]. Entretanto, a imensa maioria dos semicondutores – com a exceção, do EuO – não é magnética. Portanto, não se conhece materiais que reúnam simultaneamente as duas condições, i.e., de semicondutividade e ferromagnetismo. De forma a superar esta insuficiência, tem sido proposto que semicondutores (não-magnéticos) dopados com cátions magnéticos podem apresentar ferromagnetismo, assim, adquirindo o par de propriedades acima apontado. Para tal, alguns modelos foram propostos afim de prever os melhores candidatos bem como explicar as origens do ferromagnetismo [7] [8]. Logo, investigar a dopagem de semicondutores com cátions magnéticos tornou-se crucial, para que seja possível controlar o spin no transporte de informação.

Os semicondutores com impurezas magnéticas, introduzidas com a finalidade precípua de apresentarem ordem ferromagnética, são chamados de semicondutores magnéticos diluídos (SMD). Um grande número de trabalhos sobre estes materiais

pode ser encontrado na literatura, combinando diferentes matrizes semicondutoras (p.ex., ZnO, ZnSe, TiO₂, CdTe, GaAs) e diferentes dopantes (p.ex. Mn, Co, Fe, Ni, Cu). Porém os resultados reportados muitas vezes são contraditórios entre si. Sendo muitas vezes o ferromagnetismo creditado a presença de fases secundárias, sendo fundamental a confecção de amostras monofásicas.

Além das inconsistências experimentais reportadas na literatura, pode-se considerar que existem poucos modelos teóricos (muitas vezes não abrangentes a todas as matrizes e/ou dopantes) capazes de justificar a presença, ou mais frequentemente, a ausência de ferromagnetismo em semicondutores dopados.

Assim, considerando a importância e atualidade do tema, o Grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física da UEM (MATESP) vem trabalhando há alguns anos com SMD. Exemplos de matrizes semicondutoras que têm sido empregadas nestes estudos são ZnO, Zr₂O e TiO₂, CuO e ZnS, todas dopadas com ferro ou, eventualmente, com outros cátions magnéticos. A utilização do ferro como dopante privilegiado é justificada em função da caracterização por espectroscopia Mössbauer, técnica que permite identificar pequenas quantidades de impurezas ou fases secundárias contendo ferro e, assim, caracterizar finamente o material sob investigação. Além disto, o Grupo MATESP, em cujo âmbito desenvolveu-se o presente trabalho dispõe de facilidades experimentais que disponibilizam esta técnica que, como se verá adiante, foi extremamente valiosa para o presente trabalho.

Dentre os vários candidatos a SMD – i.e., enquanto matriz a ser dopada - o óxido de zinco (ZnO) tem desperta grande interesse nas últimas décadas. Ele tem sido dopado com diferentes cátions e estudado sob vários aspectos e diferentes aplicações, tais como: Na produção de fungicidas, varistores, sensores de gás, dispositivos optoeletrônicos, transdutores piezelétricos, entre outros [9-14]. Apesar de

muito estudado, observa-se que o ZnO é responsável por muitas discussões no que tange suas propriedades magnéticas, haja visto que existem vários resultados (que serão apresentados posteriormente) contraditórios na literatura quanto à, real existência de ordem magnética desse óxido quando dopado com Fe. Observa-se ainda que um estudo das propriedades em baixas temperaturas, bem como uma inspeção minuciosa na identificação de fases secundárias e a composição de um quadro de resultados com diferentes técnicas, não são encontrados na literatura.

Com o intuito primeiro de identificar a real ordem magnética que surge no ZnO dopado com ferro, no presente trabalho foram sintetizados e caracterizados compostos monofásicos do tipo (Zn_{1-x}Fe_x)O, onde o ferro foi escolhido, como acima apontado, para possibilitar o emprego da técnica de espectroscopia Mössbauer. Além disto, o ZnO foi codopado (i.e., com Fe e Co) (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O. O cobalto, por se tratar de um cátion divalente e ferro trivalente poderiam elucidar o efeito da valência do dopante nas propriedades magnéticas do SMD em questão.

As amostras produzidas foram caracterizadas por difração de raios X, refletância difusa UV-VIS, por medidas de magnetização DC em função da temperatura, magnetização *versus* campo aplicado e medidas de suscetibilidade AC e, mais extensivamente, por espectroscopia Mössbauer (EM).

Deste estudo, foi possível propor um modelo qualitativo simples, capaz de explicar a (des) ordem magnética no ZnO dopado com ferro e/ou cobalto; modelo este que pode ser estendido a outros SMD.

Para que o leitor tenha maior compreensão sobre as propriedades do óxido de zinco, bem como sobre as discussões existentes sobre esse composto com diferentes dopantes, no Capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas do óxido de zinco - com e sem

dopantes - e, ainda, sobre os modelos magnéticos que visam explicar os fenômenos decorrentes do processo de dopagem.

No Capítulo 3 serão expostas as técnicas experimentais de síntese e análise aplicadas na produção e caracterização das amostras.

No Capítulo 4 serão abordados os resultados experimentais obtidos bem como uma discussão a respeito deles.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica acerca dos principais temas abordados ao longo deste trabalho. Iniciando-se pelos aspectos gerais dos materiais semicondutores, semicondutores magnéticos diluídos, em especial do óxido de zinco dopado e/ou codopado com ferro e cobalto, e os principais modelos que visam explicar as origens dos fenômenos magnéticos nesses materiais.

2.1 – Semicondutores

De modo geral, os semicondutores são um caso particular dos materiais isolantes. A diferença entre estes está na magnitude da banda proibida de energia (Figura 1). Quando a banda proibida é menor - ou da ordem de 3 eV, o material será classificado como semicondutor [2].

À temperatura de 0 K (zero Kelvin), a banda de valência (BV) dos semicondutores está totalmente preenchida e a banda de condução (BC) totalmente vazia, assimilando-se a um isolante. Porém, em temperatura ambiente, como o intervalo de energia proibida "*band gap*" é pequeno, sendo por exemplo da ordem de 1,1 eV para o silício e 0,72 eV para o germânio, alguns elétrons podem ser excitados termicamente para a banda de condução, deixando, na banda de valência, buracos (lacunas), que se comportam como partículas positivas. Deste modo, cada excitação térmica, que promove um elétron para a banda de condução, forma dois portadores de carga (elétron e lacuna). Se comparados aos metais (condutores), os semicondutores possuem condutividade inferior, mas como estes são extremamente sensíveis à presença de impurezas (semicondutores extrínsecos, isto é, dopados), mesmo em pequenas concentrações, podem apresentar diversas propriedades elétricas e magnéticas; consequentemente, possuem um grande leque de aplicações tecnológicas[2].

Na Figura 1 ilustrada o *band gap (faixa proibida)* de energia em condutores e isolantes, já na Figura 2 é possível observar o *band gap* para materiais semicondutores intrínsecos (sem dopagem) e extrínsecos (dopados).



Figura 1a -Faixa de energia nos metais- 1b-Faixa de energia nos isolantes [15].



Figura 2a-Faixa de energia em um semicondutor intrínseco 2bc- Faixa de energia em um semicondutor extrínseco dopados com excesso e déficit de elétrons[15].

A Figura 2a corresponde ao caso de um semicondutor intrínseco. Nessa situação, tanto os elétrons da faixa de condução como os buracos da faixa de valência contribuem para o transporte de carga. Na Figura 2b, temos um semicondutor do tipo *n*, neste caso, a inclusão da impureza doadora deu origem a um nível permitido de energia dentro da faixa proibida, próximo a banda de condução. Nesse nível estão representados os elétrons em excesso dos átomos doadores. Assim, à temperatura ambiente, quase todos esses elétrons adquirem energia suficiente para passarem para a banda de condução, por consequência, os átomos doadores ficam positivamente carregados. Na Figura 2c temos um semicondutor do tipo *p*. Nesses cristais as impurezas são do tipo aceitadoras, ou seja, o nível permitido está próximo da banda de valência. Assim, os elétrons de valência podem passar com grande facilidade para o nível dos aceitadores, deixando buracos na banda de valência. Com

isso, os aceitadores ficam carregados negativamente. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [6]

2.2 - Semicondutores Magnéticos diluídos

O estudo dos Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) teve origem no final da década de 1970 e se desenvolveu na década seguinte com trabalhos em semicondutores do tipo II-VI [16]. Semicondutores Magnéticos Diluídos (ou, do inglês *DMS: Diluted Magnetic Semiconductors*) são uma subclasse de semicondutores, que, em temperatura ambiente, podem exibir o ferromagnetismo. Nos SMD parte da matriz semicondutora é substituída aleatoriamente por átomos magnéticos (Figura 3), assim, a solução sólida formada apresenta simultaneamente propriedades ferromagnéticas e semicondutoras, o que, por sua vez, tem atraído muita atenção devido à possibilidade de aplicação em dispositivos spintrônicos. Nos DMS os elementos dopantes em geral são metais de transição que possuem a camada *d* parcialmente preenchida (ex: Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Co, entre outros) [16].



Figura 3-Três tipos de semicondutores: (a) um semicondutor magnético, em que um conjunto periódico de elementos magnéticos está presente; (b) um semicondutor magnético diluído; e (c) um semicondutor não-magnético [Adaptado de 17].

No caso de Óxidos Magnéticos Diluídos (OSMD), os primeiros trabalhos se deram com dopagens com manganês, que são de grande interesse, pois podem acomodar grande quantidade de dopantes magnéticos, sem que haja a adição de portadores ao sistema, já que a valência do cátion (+2) em geral é a mesma dos íons magnéticos, porém, a maior parte dos óxidos apresentam propriedades magnéticas apenas próximas ao zero absoluto. Para os integrantes da família III-V, como GaAs e InAs também dopado com Mn, a temperatura de Curie é mais elevada, em torno de 180 K. Assim, na maioria dos OSMD a matriz semicondutora em geral é da família III-

V, nestas condições, quando um metal de transição bivalente substitui o cátion trivalente na matriz III-V, buracos são introduzidos ao sistema, alterando as propriedades do material [17].

Como pode ser observado, as temperaturas de ordenamento magnético estão distantes da temperatura ambiente, tornando inviável a aplicação em larga escala desses materiais, contudo, previsões teóricas feitas por Dietel *et al.* (2000) apresentam novos materiais com temperaturas de ordenamento próximas à temperatura ambiente, impulsionando os estudos na busca por tais materiais [18]. Na Figura 4 são apresentadas as predições propostas por Dietel *et al* (2000).



Figura 4 - Valores calculados da temperatura de Curie (Tc) para vários semicondutores do tipo p contendo 5% de Mn e 3,5 10 ²⁰ buracos por cm³[18].

Como pode ser observado na Figura 4, o óxido de zinco apresenta ordem ferromagnética acima da temperatura ambiente. Logo, tais previsões foram fundamentais para impulsionar os estudos desse óxido.

Uma vez que nos SMD's, pode haver uma alteração na matriz semicondutora, fazendo - ou não - com que ela apresente ferromagnetismo. É de extrema importância compreender os atuais modelos que visam explicar a origem desse fenômeno, bem como - se possível - consolidá-lo ou melhorá-lo.

2.3 – Modelos para ferromagnetismo

Surgindo a possibilidade de obtermos SMD's em temperatura ambiente é necessário compreendermos quais as origens do ferromagnetismo nesses materiais. A seguir, serão expostos os principais modelos propostos a fim de, explicar o ferromagnetismo nos metais de transição e nos semicondutores.

2.3.1 - Campo molecular de Weiss

Pierre Weiss postulou a presença de um campo molecular em sua teoria fenomenológica do ferromagnetismo em 1907 [19], para explicar a origem da magnetização espontânea nos materiais ferromagnéticos. Weiss sugeriu que cada dipolo magnético microscópico do material estivesse sujeito à ação do campo produzido pelos dipolos vizinhos, e supôs, ainda, que esse campo médio deveria ser proporcional à magnetização (m) de forma que o campo total sobre um dipolo seria igual H + λ m, com λ > 0. Assim, mesmo na ausência do campo aplicado H, o dipolo poderia estar sujeito a um campo local, chamado por Weiss de campo molecular, o qual orientaria o dipolo [20-21].

2.3.2 - Interação de Troca

A origem do campo molecular de Weiss foi explicada muitos anos após a sua descoberta, em 1928, por Werner Heisenberg. Além de mostrar a existência do campo molecular de Weiss, ele também abordou a importância da energia de troca para explicar a ordem magnética nos materiais [6].

A interação de troca (interação de Heisenberg) tem origem eletrostática com base no Princípio de exclusão de Pauli, na repulsão coulombiana e ainda possui natureza quântica, já que esta é o resultado da diferença de energia entre dois portadores de carga (elétrons e íons) em uma configuração de spins paralelos e antiparalelos [6;22].

Considerando uma interação coulombiana entre dois elétrons vizinhos é possível calcular a energia média usando funções de ondas espaciais, que são combinações simétricas e antissimétricas. O princípio de exclusão Pauli impõe que a função de onda total dos dois elétrons seja antissimétrica. A função de onda total é o produto da função espacial com a função que descreve o estado de spin. Se a função

espacial for simétrica, os spins devem ser antiparalelos (simpleto) para que a função de onda total seja antissimétrica. Da mesma forma, se a função espacial é antissimétrica, os spins devem ser paralelos (tripleto). Como a energia eletrostática total do conjunto depende da distribuição espacial da carga elétrica, ela será diferente nos dois casos. A diferença entre os valores da energia eletrostática nas duas situações (simétrica e antissimétrica) é chamada de energia de troca entre os dois spins. Como ela depende fundamentalmente dos estados dos spins, pode-se mostrar que ela adquire a forma:

$$U_{12} = -2J_{12}\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_2} \qquad (2.1)$$

Onde J₁₂ é a constante de troca (integral de Heisenberg), esta depende das distribuições eletrônicas dos átomos e de sua distância. Como a interação eletrostática diminui com o aumento da distância, J₁₂ diminui rapidamente à medida que os átomos se afastam.

Quando J₁₂ é positivo, o estado de menor energia corresponde aos dois spins paralelos, que é o caso ferromagnético. No caso de substâncias que contêm apenas um elemento com momento magnético atômico, J₁₂ é, em geral, positivo. Quando a substância contém elementos que intermediam a ligação química entre os átomos de momentos magnéticos (O, F e Cl), J₁₂ tende a ser negativo. Neste caso, o estado de menor energia de troca tem os spins antiparalelos, o que dá origem ao antiferromagnetismo e ao ferrimagnetismo. Evidentemente, quando J₁₂ = 0, o material é paramagnético [6].

2.3.3 - Modelo de Zener

Em 1951, Clarence Zener [23] publicou seu artigo intitulado "Interaction Between the d Shells in the Transition Metals", no qual propôs um modelo (o primeiro até então) para, explicar a origem do magnetismo nos metais de transição. Mesmo que o modelo proposto seja voltado aos metais de transição, ele pode ser aplicado aos semicondutores, já que estes - em sua maioria - provêm da classe covalente de isolantes, ou seja, possuem distribuição espacial de carga eletrônica similar aos metais [24]. O modelo proposto por Zener possui características localizadas e itinerantes. Assim, ele visa explicar as interações entre portadores de cargas livres (elétrons ou lacunas eletrônicas) e o spin dos íons da camada *d* semipreenchida. Zener admite que o magnetismo (ferromagnetismo) tem origem na interação de troca indireta, que, por sua vez, é responsável pelo acoplamento dos spins dos íons magnéticos utilizando para tal fim os elétrons de condução. Ele baseia seu trabalho em três princípios, de modo que estes três possíveis acoplamentos de spins regem as propriedades magnéticas nos metais de transição. A magnitude relativa dos três tipos de acoplamento em um metal de transição particular determina o tipo de acoplamento.

Primeiro acoplamento: Tem origem na troca direta entre os átomos da camada *d* semipreenchida e seus vizinhos próximos.

Em todos os acoplamentos, a energia de troca é um fator importante. Sendo assim, para o primeiro acoplamento, considerando apenas o grau de ordenação das rotações líquidas dos átomos da camada d semipreenchida, a energia é representada como [23]:

$$\frac{1}{2}\alpha S_d^2 \qquad (2.2)$$

Onde **S**_d é a componente por átomo em unidades do magneton de Bohr ($\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e}$), do spin líquido médio dos átomos da camada *d* ao longo da direção de magnetização, **a** possui valor sempre positivo e é proporcional à interação de troca direta entre os átomos da camada *d* semipreenchida, sua magnitude decresce rapidamente com uma quantidade decrescente de sobreposições dos átomos da camada *d* semipreenchida adjacentes.

Segundo acoplamento: Tem origem na interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons internos da camada *d* semipreenchida. Uma vez que os elétrons de condução carregam seus próprios spins inalterados, quando eles vagueiam de um átomo para outro, eles são capazes de se mover dentro de um ambiente de spins paralelos somente se os spins de todas as camadas *d* incompletas estiverem apontando na mesma direção. Este acoplamento indireto, via elétrons de

condução baixará a energia do sistema quando os spins das camadas *d* forem todos paralelos [16]. Essa energia é definida como [23]:

$$-\beta S_d S_c \qquad (2.3)$$

Onde S_c é a magnetização líquida dos elétrons de condução (expressa em unidades do magneton de Bohr/átomo), β possui valor sempre positivo e pode ser estimado via espectroscopia de átomo isolado, sendo da ordem de 1 eV.

Terceiro acoplamento: Este surge da energia cinética de Fermi (dos elétrons de condução). Esta energia possui valor mínimo quando o mesmo número de elétrons de condução tiver seus spins apontando ao longo/contra a direção de magnetização; nessas circunstâncias a magnetização líquida dos elétrons de condução será zero. O aumento da energia cinética de Fermi está associado a uma distribuição desequilibrada dos elétrons de condução (função de S_c), de modo que o aumento de energia cinética por átomo, para desequilíbrios pequenos, pode ser representado como [23]:

$$\frac{1}{2}\gamma S_c^2 \qquad (2.4)$$

 $\mathbf{\gamma}$ é expresso em termos da energia cinética de Fermi no topo da distribuição de Fermi (ϵ) e em termos do número de elétrons de condução por átomo (n). Assim:

$$\gamma = \frac{2\epsilon}{3n}$$
 $\gamma [eV]$ (2.5)

Combinando os três acoplamentos obtemos a energia de spin (Espin)

$$E_{spin=}\frac{1}{2}\alpha S_d^2 - \beta S_d S_c + \frac{1}{2}\gamma S_c^2 \qquad (2.6)$$

A contribuição dos elétrons de condução para a entropia do sistema é insignificante, assim, o valor de equilíbrio para S_c é aquele que, por sua vez, minimiza e energia de spin do sistema, logo:

$$\frac{dE_{spin}}{dS_c} = 0 \qquad (2.7)$$
$$-\beta S_d + \frac{1}{2}\gamma 2S_c = 0 \qquad (2.8)$$
$$S_c = \left(\frac{\beta}{\gamma}S_d\right) \qquad (2.9)$$

Substituindo (7) em (5), obtemos:

$$E_{spin=\frac{1}{2}\alpha S_d^2-\beta S_d(\frac{\beta}{\gamma}S_d)+\frac{1}{2}\gamma(\frac{\beta}{\gamma}S_d)^2}$$

$$E_{spin=} \frac{1}{2} \left(\alpha - \frac{\beta^2}{\gamma} \right) S_d^2 \qquad (2.10)$$

Na equação (2.9), o coeficiente $(\alpha - \frac{\beta^2}{\gamma})$ corresponde ao campo interno de Weiss.

A teoria formal do ferromagnetismo pode, portanto, basear-se nos princípios aqui postulados bem como em conceitos mais convencionais que também levam ao campo interno de Weiss.

O tipo de comportamento magnético é determinado pela magnitude de β^2 e $\gamma \alpha$, assim :

$$\beta^2 > \gamma \alpha \longrightarrow \underline{FERROMAGNETISMO}$$

 $\beta^2 < \gamma \alpha \longrightarrow \underline{ANTIFERROMAGNETISMO}$

Sempre que os vizinhos das camadas *d* semipreenchidas estiverem suficientemente afastados, a condição para que haja o ferromagnetismo será

satisfeita, já que o acoplamento ferromagnético indireto via elétrons de condução se sobressairá em relação ao acoplamento de troca antiferromagnético.

Com isto, Zener mostra que o termo de acoplamento ferromagnético $\frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{\gamma} \right) S_d^2$ é da ordem certa (magnitude). Ele deduz que para esse acoplamento a energia será da ordem (magnitude) de um décimo de 1 eV por átomo, valor que, por sua vez, condiz com dados experimentais obtidos previamente. Assim, Zener reforça os ideais de seu "modelo" ao mostrar que as ordens de grandezas são equivalentes às obtidas por outros métodos.

2.3.4 - Teoria de Zener e o campo molecular de Weiss

Dando continuidade aos seus estudos, Zener [25] mantém sua ideia original de que o ferromagnetismo nos metais surge de um acoplamento indireto entre os átomos da camada *d* semipreenchida através dos elétrons de condução, porém, inicialmente sua proposta foi de natureza qualitativa. Agora, Zener demonstra a natureza quantitativa de seu modelo, para tal, ele faz uma estimativa dos fatores Weiss para o Fe, Co e Ni, usando apenas o acoplamento indireto via elétrons de condução; parte dos resultados obtidos pode ser visualizada na Tabela 1.

A base da teoria fenomenológica de Weiss assume que a interação entre os momentos magnéticos elementares pode ser descrita por um campo magnético efetivo (**H**_{eff}), onde:

$$\mathbf{H}_{\rm eff} = \mathbf{H} + \mathbf{W} \mathbf{J} \qquad (2.11)$$

H é o campo aplicado, J é o termo proporcional à magnetização e W é conhecido como fator de Weiss. Para poder comparar os valores de W com os valores teóricos propostos por Zener é importante que W seja expresso em termos da energia. Sendo assim, podemos escrever:

$$E_{spin} = -\frac{1}{2} W J^2$$
 (por cm³) (2.12)

Utilizando a componente ao longo da direção de magnetização componente por átomo em unidades do magneton de Bhor, obtemos:

$$E_{spin} = -\frac{1}{2} W' S_d^2$$
 (2.13)

Onde, $W' = N\mu_B^2 W$, e N é o número de átomos por unidade de volume.

Ao compararmos as equações (2.13) e (2.6), obtemos a seguinte relação:

$$W' = \left(\frac{\beta^2}{\gamma}\right) - \alpha \tag{2.14}$$

Tabela 1- Coeficientes de acoplamento ferromagnético (unidades de eV).

Configuração	Fe	Со	Ni	
β²/γ	0,050	0,060	0,081	
W' (constante de Weiss)	0,028	0,036	0,065	

Adaptado de [25].

Conforme dados da Tabela 1 é possível verificar que as estimativas de Zener são consistentes com os valores empíricos das constantes Weiss, o que, por sua vez, reforça ainda mais seu modelo. Os valores estimados são, no entanto, um pouco maiores do que os valores empíricos, algo justificável, haja vista que adotando-se apenas as interações indiretas, há de se negligenciar a interação direta, que, por sua vez, agrega uma contribuição negativa para os fatores de Weiss. Assim, Zener conclui que seu modelo inicialmente proposto para ferromagnetismo apresenta uma satisfatória interpretação quantitativa da constante de Weiss [25].

2.3.5.- Modelo do Campo Médio de Zener

O modelo de campo médio de Zener, proposto por Dietel *et al.* [18], tem sua base no modelo original de Zener. Dietl *et al.* utilizam as ideias de Zener a fim de explicar as temperaturas de transição ferromagnética observadas para SMD, como Ga e Mn, pertencentes ao grupo III-V, e também a materiais do grupo II-VI, como o (Zn,Mn). Ele demonstra que semicondutores de *band gap* relativamente grande podem apresentar temperaturas de Curie (Tc) próximas, e até superiores, à temperatura ambiente quando uma fração dos cátions destes materiais é substituída por íons da família dos metais de transição (MT), como, por exemplo, o Mn, que, em complementação, com um determinado número de buracos, deveria estar disponível

de modo a mediar a interação ferromagnética entre os íons magnéticos. Assim, o autor considera uma correlação ferromagnética mediada por buracos, de superfícies aceitadoras, de uma matriz de spins localizados em um semicondutor dopado magneticamente.

No caso do sistema Ga_{1-x}Mn_xAs, quando o manganês com valência (+2) substitui o gálio que tem valência (+3), ele fornece não só um spin localizado, mas também age como um aceitador. Com isso, são introduzidos estados aceitadores pouco acima da banda de valência. Nessas condições, temos uma condução do tipo p [18].

Ainda neste modelo propõe-se que a temperatura de Curie pode ser obtida em função da competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas $[T_c = T_f - T_{af}]$. Na Figura 5 são apresentadas as previsões teóricas para temperaturas de Curie em óxidos e semicondutores dos grupos III-V e II-VI, tipo *p*, contendo 5% de Mn e 3,5 x 10²⁰ buracos por cm⁻³. Neste caso, assumiu-se que o Mn permanece na configuração 3*d*⁵ em todos os compostos [18]. Ainda neste trabalho foram incluídos os dados para as estruturas do diamante C, Si e Ge, todos dopados com 2,5% de Mn no estado de oxidação +2. Observou-se o aumento de T_c para materiais compostos por elementos mais leves, e ainda se previu T_c acima da temperatura ambiente para: C, GaN, InN e ZnO, dopados com Mn [18].



Figura 5- Temperatura ferromagnética normalizada como função da concentração de buracos [18].

No modelo de Dietl *et al.*, para que haja uma ordem ferromagnética coletiva, é necessário que, no mínimo, 2% dos cátions originais da rede sejam substituídos por cátions dopantes, assim se obtém uma alta densidade de portadores.

2.3.6 – Interação RKKY

Nos terras raras, ou em ligas de íons, geralmente os íons magnéticos são muito distantes para interagir diretamente uns com os outros. No entanto, uma interação de longo alcance pode ocorrer através de elétrons de condução. Essencialmente, um íon magnético polariza seus elétrons de condução que transferem sua polarização para um segundo íon magnético distante. A interação resultante entre os íons magnéticos pode ser ferromagnética ou antiferromagnética, dependendo da distância entre os íons, esse tipo de interação é denominada interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), que foram os responsáveis por desenvolver uma teoria afim de explicar a troca indireta e o acoplamento de momentos magnéticos via elétrons de condução [26].

Assim um determinado íon em uma posição R_n polariza um elétron de condução, que ao se propagar pelo cristal interage com o outro íon em uma posição R_{n+1} , e este tenderá a se alinhar de acordo com a polarização do elétron, logo os dois íons se 'veem' no cristal dando origem a ordem magnética [27].

2.4 – Vidro de Spin

Os modelos anteriormente citados visam explicar a ordem magnética nos materiais, contudo, em algumas situações, observa-se, no mesmo material, pode existir uma competição entre duas ou mais classes magnéticas, dando origem aos chamados Vidros de Spin (*Spin-Glass* (SG)).

Os Vidro de Spin começaram a ser estudados por volta de 1970 [28]. Estes são sistemas de comportamento complexo, que a princípio foram observados em compostos binários, porém, hoje se estendem a diversos sistemas. Sua principal característica é a aleatoriedade da orientação se seus spins e também a frustação entre suas interações magnéticas, assim, há uma competição entre as diferentes interações magnéticas, que, por sua vez, não permite que se observe uma ordem convencional (ferromagnética ou antiferromagnética) de longo alcance.Logo, o estado magnético desses materiais é caracterizado pelo congelamento aleatório dos spins abaixo de uma temperatura de transição denominada temperatura de congelamento

(T_{sg}). Uma representação da fase vidro de spin pode ser observada na Figura 6 [29] [30].



Figura 6 – Aleatoriedade dos spins magnéticos diluídos em uma matriz não magnética. [A autora].

Um sistema é dito frustrado quando existe mais de uma configuração favorável para as interações entre spins. A frustação, favorece o aumento de configurações possíveis com a mesma energia [29].

Buscando explicar as peculiaridades dos sistemas SG, Edwards e Anderson propuseram, em 1975, um modelo pioneiro, porém simples, baseado no hamiltoniano e prescindido por uma distribuição gaussiana:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{ij}J_{ij}s_i.s_j \tag{2.15}$$

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta J_{ij}}} e^{(-\frac{(J_{ij} - \bar{J}_{ij})^2}{2(\Delta J_{ij})^2})}$$
(2.16)

Onde s_i (spin de Ising) estão dispostos em uma rede periódica de modo que as interações de troca *Jij* são tidas como variáveis aleatórias e independentes.

Também em 1975, D. Sherrington e S. Kirkpatrick propuseram um modelo de alcance infinito similar ao de Edwards e Anderson, a fim de explicar o comportamento SG, baseando-se no seguinte Hamiltoniano [31]:
$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} s_i . s_j - \sum_i H_i s_i$$
 (2.17)

Onde J_{ij} se distribuem conforme:

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{J\sqrt{2\pi/N}} e^{(-\frac{N(J_{ij})^2}{2J_{ij}^2})}$$
(2.18)

A partir de 1975, diferentes técnicas experimentais vêm sendo aplicadas com o objetivo de identificar sistemas SG e de melhorar ou desenvolver novas teorias que expliquem o comportamento SG. Uma das principais técnicas utilizadas para caracterizar sistemas do tipo vidro de spin são as medidas de susceptibilidade AC. Nessas medidas, um pico é observado na curva de susceptibilidade em função da temperatura, a temperatura que ele ocorre varia em função do campo magnético aplicado ou da frequência. A Figura 7 mostra medidas de susceptibilidade AC de uma liga de cobre e manganês (uma das medidas precursoras dos vidros de spin)[32].



*Figura 7-Susceptibilidade AC (\chi') em função da temperatura para a amostra de Cu-Mn c*0,94 at% de Mn, frequências de 2,6 Hz, 104 Hz, 234 Hz e 1,33 kHz [32].

O pico em T_g é característico dos sistemas vidro de spin. No inserte da Figura 7 é mostrada a dependência de T_g com a frequência, de modo que, à medida que a frequência aumenta, o pico é menos intenso e T_g aumenta [32].

As medidas com picos mais acentuados são classificadas como vidros de spins canônicos, ou magnéticas. A fase SG canônica é aquela onde, há uma aleatoriedade de espécies magnéticas em uma rede, isto é, o dopante (impureza magnética) se distribui aleatoriamente na matriz. Para picos mais suaves acredita-se que o dopante se aglomere em diferentes regiões dando origem aos chamados clusters [29].

Nas medidas DC a irreversibilidade da magnetização (medidas ZFZ e FC) é uma característica marcante dos sistemas vidro de spin. A Figura 8 ilustra medidas realizadas para um sistema AgMn.



Figura 8- Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto AgMn (2,6%). O ciclo (1-2-3-4-5) refere-se ao procedimento ZFC, e o ciclo (5-4-6-4-5) ao procedimento FC [33].

As medidas M x T também apresentam algumas características singulares. Estas, em geral, não apresentam saturação mesmo para altos campos aplicados, e também exibem baixa intensidade de campo coercivo, e, para campos negativos, observa-se um deslocamento do ciclo, que ocorre quando o congelamento da amostra é feito na presença de um campo aplicado [34].

Além das medidas de magnetização, medidas de espectroscopia Mossbauer também colaboram para a identificação de sistemas do tipo SG. Na Figura 9 é apresentado um comportamento típico esperado para os valores do campo magnético hiperfino desses sistemas.



Figura 9- Campo (Bhf) médio em função da temperatura para liga σ -FeCr [35].

Na Figura 9 é possível notar um aumento significativo do campo magnético hiperfino para baixas temperaturas, que é uma característica marcante dos sistemas SG. Assim, como pode ser observado, atualmente, existem várias técnicas que podem caracterizar um sistema como SG.

Conhecidos os principais modelos que visam explicar a ordem magnéticas nos materiais e que podem ser aplicados aos DMS's, será realizada uma breve revisão bibliográfica acerca das principais características do Zno com e sem dopagens, bem como os diferentes processos de síntese e caracterizações.

2.5 – Óxido de zinco -ZnO

A pesquisa com ZnO dopado com metais de transição (MT) teve aumento significativo após a publicação das previsões teóricas reportadas por Dietel e *et al* (2000), nas quais o ZnO figura como um candidato promissor a DMS ferromagnético com alta temperatura de Curie. Desde então, ele tem sido amplamente explorado, sendo sintetizado por várias rotas e caracterizado de diversas formas [8].

O óxido de zinco é encontrado na natureza sob a forma de um mineral avermelhado conhecido como zincita. Este pode ser obtido pela queima da zincita, que, após um processo de purificação, se torna um pó de cor branca [36].

Em relação às suas propriedades semicondutoras, o ZnO é um semicondutor do tipo *n*, ou seja, possui um excesso de portadores de cargas negativas, fato que pode ser atribuído a não estequiometria por excesso de zinco bem como à perda de oxigênio, ou, ainda, em função do posicionamento de átomos de zinco nos interstícios do retículo, que deixam em seu lugar vacâncias de zinco. Cristalizando com uma estrutura hexagonal compacta do tipo wurtzita e número de condenação quatro (Figura 10), com parâmetros estruturais conforme Tabela 2 [36] [37].

A estrutura wurtzita para ZnO é constituída por duas sub-redes hexagonais compactas. Nessas sub-redes, os sítios tetraédricos são alternadamente ocupados por átomos de zinco e oxigênio. Assim, 50% dos sítios tetraédricos são ocupados por átomos de Zn e 50% pelos átomos de O [36].



Figura 10- Estrutura cristalina ZnO [A autora].

Parâmetros	Valores
a = b	3,2501 Å
С	5,2074 Å
Volume da célula unitária	47,638 Å ³

Tabela 2- Parâmetros estruturais do ZnO

Grupo espacial	P63mc
Tamanho cristalito	59 (nm)
Ordem magnética	diamagnético
Fonte: [38][39].	

Em relação às propriedades ópticas, o ZnO possui '*gap*' direto (intervalo entre a banda de valência e de condução) de aproximadamente 3,3 Ev. Contudo, é reportado que as diferentes rotas de síntese e ajuste podem resultar em variações desse valor, que, em geral, estão entre 3,17 e 3,24 eV. Na Figura 11-a são ilustradas medidas de transmitância e refletância e na Figura 11-b dois diferentes métodos de ajuste para o ZnO[37] [40].



Figura 11a-Componentes totais (R, T) e difusos (RD, TD) de espectros de transmitância e reflectância da amostra ZnO na região UV-Vis .11b-Ajuste realizado por diferentes métodos [adaptado de -40].

Como pode ser observado na Figura 11-a, a máxima absorção ocorre próximo a 370 nm, o *gap* de energia para os dois diferentes ajustes (ver ref. [40]) fica em torno de 3,24 eV, não apresentando diferença significativa para as rotas de ajuste utilizadas [40]. Com o objetivo de explorar novas propriedades magnéticas, o óxido de zinco é constantemente dopado com diversos cátions magnéticos, e, em especial, tem sido frequentemente explorada a dopagem com ferro e cobalto. Uma vez dopado, surgem frentes distintas, em que parte alegam a existência de ferromagnetismo em temperatura ambiente e parte credita as propriedades magnéticas a fases secundárias [39][41].

2.5.1 – (Zn_{1-x}Fe_x)O

Os parâmetros estruturais do ZnO, quando dopado com ferro, apresentam diminuição sistemática dos parâmetros de rede, isto é, os valores de *a* e *c* bem como o volume da célula unitária diminuem em função da concentração do dopante [42:44]; fato justificável pois o Zn possui raio iônico igual a 0,6 Å, Fe = 0,49 Å [45].

Na Figura 12 são apresentados os resultados das dopagens do ZnO com ferro feitas por Zhang, Zhao e Liu (2013).



Figura 12- Padrões de DRX das amostras Zn1-xFexO (x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10). A inserção no gráfico mostra a dependência dos parâmetros de rede a e c em Fe dopado ZnO no Fe concentração [46].

Conforme pode ser observado, os parâmetros de rede *a* e *c* decrescem em função da inserção dos átomos de ferro. Também observa-se que apenas a dopagem com 2% de ferro formou um composto monofásico. Assim, evidencia-se a dificuldade

em obter dopagens monofásicas com maiores concentrações. Para a concentração de 2%, medidas de M(H), em temperatura ambiente, apresentaram ferromagnetismo. Os autores acreditam que o ferromagnetismo tenha origem em interações do tipo RKKY [46].

Medidas de EDS e TEM também são reportadas afim de caracterizar o Zno dopado, conforme Figura 13, podemos observar resultados obtidos por Lokesh (2014).

É possível observar (Figura 13) que a inserção do Fe não ocorreu de acordo com a estequiometria previamente calculada. Quanto à morfologia, a amostra sem dopagem apresenta formato de nanobastões; já as amostras dopadas perdem parcialmente esse formato. No entanto, imagens de TEM revelam que para todas as amostras o tamanho do cristalito varia entre 70-100 nm [43].



Figura 13- Micrografias EDS das amostras de ZnO, sem dopagem e dopadas, respectivamente, com 4 e 10% de Fe [43].

Mondal *et al.* (2019) realizaram estudos ópticos no ZnO dopando com ferro e com cobalto. Na Figura 14 são apresentados os resultados obtidos pelos autores para as dopagens com ferro.



Figura 14-Tauc's plot- correspondendo ao espectro de absorção UV-Vis das amostras Zn_{1-x} , $Fe_x o$ [47].

Com base nos ajustes referentes a Figura 14, os autores concluem que os valores do *band gap* diminuem em função do aumento da concentração do dopante, contudo, essa diminuição não é significativa.

Diamandescu *et al.* (2018) também doparam a matriz de ZnO com 1 e 3% de ferro utilizando o método hidrotérmico, para amostras com surfactante, e caracterizaram-no quanto às propriedades estruturais (observando uma diminuição dos parâmetros de rede em função do dopante); estes também observaram uma diminuição do valor do *band gap* (Zno = 3,18; 1% Fe = 3,09, 3% Fe =2,96) eV, e ainda confirmaram a inserção do ferro com valência 3+ via espectroscopia Mössbauer e XPS [42].

A fim de compreender os fenômenos magnéticos provenientes da dopagem com ferro, Mihalache e Pasuk (2017) prepararam o composto $(Zn_{1-x}Fe_x)O$ pelo método hidrotérmico com x = 0, 0,01 e 0,03.

As medidas de raios X e FTIR comprovaram a pureza das amostras bem como a substituição do Zn pelo Fe. Os autores observaram um comportamento ferromagnético em temperatura ambiente (Figura 15 a-b). A Figura 16 apresenta as curvas ZFC e FC obtidas pelos autores.



Figura 15-- Medidas de M x H em diferentes temperaturas entre 5 K e 300 K para (a) $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ e (b) $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ [38].



Figura 16-Medias Zero-field-cooling (ZFC) e Field-cooling (FC) de 5 K a 350 K com campo aplicado de 500 Oe para as amostras (a) ZnO, (b) $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ e (c) $Zn_{0.97}Fe_{0.03}$ [38].

As medidas de M (H) de ambas as concentrações apresentaram ordem magnética desde a temperatura ambiente até 5 K. Medidas *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) foram divididas em duas regiões de alta e baixa temperatura, sendo o limite dessas regiões o ponto de irreversibilidade magnética. Em baixas temperaturas, os autores sugerem um possível comportamento superparamagnético ou uma transição para o estado vidro de spin; tais comportamentos poderiam ser associados a uma interação do tipo RKKY, porém, a distinção entre o possível estado superparamagnético, ou vidro de spin, demanda mais investigações, segundo eles, não sendo possível alegar com firmeza qual a real ordem magnética do composto [38].

Curvas similares (Figura 17) também foram obtidas por Wang, Wan e Chen (2010), contudo, os autores interpretaram os resultados como sendo um comportamento superparamagnético; eles não evidenciam a presença de ferromagnetismo em temperatura ambiente.



Figura 17-Ciclos M x H de nanopartículas do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ (x=0-0,1) a 300 K. Inserte : Magnetização dependendo da temperatura da amostra $Zn_{0,9}Fe_{0,10}$ medidas com campo de 2000 Oe. Fonte [41].

Ramos *et al.* (2014) realizaram medidas M (H), ZFC e FC (Figura 18) e medidas AC (Figura 19), para amostras dopadas com Fe.



Figura 18-Curvas M (T), tomadas nos protocolos ZFC e FC da amostra ZnO:Fe 10%. O inserte mostra a tendência T_B em função da concentração de ferro[48].

Na curva ZFC tem um pico centrado em $T_B = 31$ K, ambas as curvas mostram irreversibilidade abaixo de T_B . Essas características são consistentes com o relaxamento térmico de momentos magnéticos.



Figura 19-Medidas de susceptibilidade AC (χ ') em função da temperatura [48].

As medidas de susceptibilidade AC, em conjunto com as medidas ZFC e FC, levaram os autores a concluírem que as amostras apresentam comportamento típico de vidro de spin. Na Figura 19 é possível observar um deslocamento do pico e também se observa que ele é menos acentuado a medida eu a frequência aumenta, o que caracteriza um sistema de vidro de spin clusterizado.

Utilizando o método sol-gel, Beltan, Barrero e Punnoose (2015) doparam a matriz de ZnO com ferro, medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente (Figura 20), para as amostras dopadas com 1 e 3% de ferro foram ajustadas com dois dubletos sugerindo duas possíveis vizinhanças para o Fe (+3), similarmente aos resultados obtidos por Carvalho (2012) [49].Para maiores concentrações fez-se necessária a inserção de mais um dubleto que teria origem em um pequeno percentual de fase espúria (ZnFe₂O₄). Logo, ficou estabelecido um limite de x= 3% para amostras monofásicas [50].

Uma vez observados apenas dubletos em temperatura ambiente, os autores descartam a presença de ordem magnética. Os autores também mediram o *band gap* das amostras, obtendo valores que decrescem sistematicamente, passando de 3,22 eV para o ZnO puro - e chegam a 3,0 eV para o ZnO dopado com 10% de ferro. Na Figura 20 são apresentados os resultados obtidos por eles para as medidade de Mössbauer.



Figura 20- Espectros Mossbauer da amostra Zn1-xFexO tratada a 550° por 1h [50].

Medidas magnéticas também foram realizadas. O conjunto de dados levou os autores a concluírem que mesmo em temperatura ambiente existe ferromagnetismo fraco, contudo, este fenômeno não é observado em função do ferro substituindo o Zn. O ferro contribui apenas para a formação adicional de defeitos, assim o magnetismo encontrado pode ser atribuído à concentração de defeitos, principalmente na superfície das nanopartículas.

Ahn *et al.* (2004) realizaram medidas de espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura, conforme Figura 21.



Figura 21- Espectro Mössbauer para amostra Zn_{0,97}Fe_{0,03}O [51].

Observa-se que da temperatura ambiente até 20 K, a amostra apresenta apenas componente paramagnética, sendo ajustada com dois dubletos, um para Fe (+3) e outro para Fe (+2). Em 13 K, a mostra foi ajustada com um dubleto e um sexteto. Assim, em baixas temperaturas, observa-se a coexistência das fases paramagnética e ferromagnética. As curvas de histerese também reportam coexistência entre as fases, mas em temperaturas de até 77 K. As diferenças entre as temperaturas obtidas por espectroscopia Mössbauer e por magnetização podem ser explicadas em função das interações entre o óxido de zinco e os íons de ferro, que podem levar ao fenômeno da relaxação de spin [51].

2.5.2 – (Zn_{1-y}Co_y)O

Quando analisados os parâmetros de rede, a dopagem com cobalto apresenta comportamento similar às dopagens com ferro, o que, assim como no caso do ferro, pode ser justificado em função do raio iônico, que, neste caso, é igual a 0,58 Å [45;47].

Yildirim, Arslan e Sönmezoglu (2016) doparam a matriz de ZnO com 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de cobalto. Para todas as concentrações de Co o composto se apresentou monofásico. Uma análise do parâmetro *c* revela que ele decresce passando de 5,134 Å (amostra sem dopagem) para 5,075 Å (amostra dopada com 5% de cobalto), evidenciando a substituição do dopante na matriz hospedeira [52].

Na Figura 22 são apresentados os estudos referentes às propriedades ópticas obtidos por Mondal *et al.* (2019).

Quando comparadas as dopagens realizadas apenas com ferro (Figura 14), observa-se que a dopagem com cobalto propicia uma diminuição muito mais significativa dos valores do *band gap* [47].



Figura 22-Tauc's plot- correspondendo ao espectro de absorção UV-vis das amostras

É possível observar que para os sistemas dopados com cobalto também há controversas em relação à ordem magnética. Vieira *et al.* (2016) obtiveram compostos monofásicos via método de combustão e os caracterizaram quanto às propriedades estruturais (Figura 23) e magnéticas. As curvas M(H), para ZnO dopado com 0,05 0,075 e 0,1 mol de cobalto são mostradas na Figura 24.



Figura 23-Difratogramas de raios-X das amostras de $Zn_{1-X}Co_XO$ para x = 0,05; 0,075 e 0,1 mol de [53].



Figura 24-Laço de histerese das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ com x=0,05; 0,075 e 0,1 mol [53].

Conforme Figura 23, observa-se um deslocamento nos picos e ainda uma redução do tamanho do cristalito, que decresceu com o aumento da concentração do dopante, chegando a uma redução de até 17,5 % quando comparadas as dopagens com 0,075 e 0,1 mol de cobalto. Assim, fica evidente a inserção do dopante na matriz de ZnO. Na Figura 24, nota-se que para todas as concentrações as amostras exibiram comportamento paramagnético, com magnetização remanente e campo coercitivo igual a zero [53].

Wojnaroowicz e *et al.* (2015) também doparam a matriz de ZnO com cobalto utilizando síntese térmica de micro-ondas. Os autores realizaram dopagens de 1,5,10 e 15% de cobalto. Parte das amostras não recebeu tratamento térmico e parte foi tratada em atmosfera livre ou em atmosfera de nitrogênio. As amostras sem tratamento térmico foram todas monofásicas, enquanto as tratadas em atmosfera livre foram monofásicas até o percentual de 10% do dopante; já as amostras tratadas em nitrogênio são monofásicas apenas para dopagens com 1% de Co, apresentando Co metálico para as demais concentrações [54]. Na Figura 25 são ilustrados os resultados das medidas de susceptibilidade magnética para os três métodos de tratamentos.



Figura 25- Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra dopada com 15% de cobalto. a) Como sintetizada. b) Tratada em atmosfera livre. c) Tratada em atmosfera de nitrogênio [54].

Para todas as medidas, os autores não observaram ordem ferromagnética, caracterizando o sistema como paramagnético. As amostras tratadas em nitrogênio apresentaram incursões de Co metálico, logo, a resposta ferromagnética obtida provavelmente se dá pela presença do Co metálico, ficando evidente que obter compostos monofásicos é crucial para determinar a real ordem magnética do sistema. Também conclui-se que tratamentos térmicos, em diferentes atmosferas, podem alterar ou mascarar a ordem magnética dos materiais.

Chanda *et al.* (2017) caracterizaram amostras dopadas com 5 e 10% de cobalto, as propriedades estruturais não possuem comportamento sistemático; para dopagem com 5%, observa-se uma diminuição nos parâmetros de rede, contudo, para dopagens com 10%, o parâmetro *c* aumenta. Medidas de UV/VIS apresentam um aumento do *band gap* passando de 3,10 eV (ZnO) para 3,24 eV para amostra com 10% de cobalto. As medidas M x H e ZFC e FC são ilustradas na Figura 26.



Figura 26- a) Medidas M (H) em temperatura ambiente e 2 K b) Medidas ZFC e FC [55].

Os autores concluem que as amostras dopadas apresentam comportamento superparamagnético coexistindo com comportamento ferromagnético em temperatura ambiente e em 2 K [55].

2.5.3 – (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O

Para as codopagens, isto é, dopagem simultânea com ferro e cobalto, novamente é observada uma diminuição dos parâmetros de rede. Beltran *et al.* (2013) codoparam o ZnO com ferro e cobalto utilizando o método sol-gel. Os autores observaram que após a dopagem o volume da célula unitária passa de 47,8 Å³ para o ZnO puro, para 47,5 Å³ para a amostra codopada [56]. As propriedades ópticas também apresentam comportamento similar às dopagens apenas com Fe ou Co; na Figura 27, temos os valores do *band gap* para amostras dopadas e codopadas.



Figura 27-a) Absorção óptica das amostras. b) Variação do band gap em função do dopante[50].

Como pode ser visualizado na Figura 27, a amostra dopada com cobalto apresenta menor valor de *band gap* (2,82 eV), por outro lado a amostra dopada apenas com ferro apresenta valor de 3,19 eV enquanto a amostra codopada possui valor intermediário de 3,02 eV. Para a amostra de cobalto, acredita-se que a significativa diminuição do *band gap* se dá em função das fortes interações entre os elétrons localizados da camada *d* e os elétrons *s* e *p* da matriz [56].

Beltrán, Barrero e Punnoose (2016) exploraram as propriedades estruturais de amostras dopadas e codopadas com ferro e cobalto. Na Figura 28 são mostradas as medidas de microscopia eletrônica de transmissão obtidas por eles.



Figura 28-Micrografias TEM para nanocristalitos a) $Zn_{0,99}Fe_{0,01}$ b) $Zn_{0,99}Co_{0,01}$ c) $Zn_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01}$ [57].

A partir das medidas de TEM, os autores concluíram que para as três amostras existem aglomerados com tamanhos de partículas inferiores a 100 nm. Em geral, possuem formatos similares. Contudo, a amostra dopada apenas com Co apresenta aumento significativo do tamanho médio de seus grãos, de modo que a natureza do dopante pode resultar nas variações de cristalização. Além disso, também observaram que as partículas de escala nanométrica tendem a desenvolver ligações limites entre os grãos vizinhos e superfícies livres, que podem desempenhar papel importante no ferromagnetismo do ZnO dopado [57].

Dinesha *et al.* (2010) sintetizaram o composto $(Zn_{1-x}Fe_{0.05}Co_x)O$ com x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, observando uma diminuição sistemática do parâmetro c, mas um aumento do parâmetro a; o tamanho do cristalito aumentou significativamente, passando de 13 nm para amostra com x = 0 para 24 nm para a amostra com x = 0,02. Medidas M (H) são apresentadas na Figura 29.



Figura 29- Magnetização em função do campo aplicado em temperatura ambiente para amostras (Zn_{1-x}Fe_{0,05}Co_x)O [39].

De acordo com a Figura 29, as amostras exibem comportamento ferromagnético em temperatura ambiente, com momentos magnéticos que variam de 1,26 a 3,89 10^{-3} emu/g para x= 0,005 e x = 0,02, respectivamente [39].

Beltran, Barrero e Punnoose (2013) obtiveram uma resposta ferromagnética via medidas M (H) para amostra codopada com 5% de ferro e cobalto, porém, medidas de espectroscopia Mössbauer apresentaram um dubleto em temperatura ambiente [56]. Posteriormente, os autores ampliaram suas investigações realizando codopagens via método sol-gel, com tratamentos térmicos a 550 °C, por 1h e 3h, com percentuais de ferro e cobalto iguais à 1,3 e 5%. Todas as amostras tratadas por 1h foram monofásicas, a amostra COM 5% (Fe,Co), tratada por 3 h, apresentou um pequeno percentual de fase secundária. Na Figura 30 são mostrados os resultados

das medidas de espectroscopia Mösbauer para as amostras dopadas com 3 e 5% (Fe,Co).



Figura 30- a) Espectro Mossbauer para amostras codopadas, tratadas a 550º por 1 e 3h. B) Parâmetros hipperfinos. Adaptado de[44].

Em todos os casos, observa-se a presença de dois dubletos, que podem ser atribuídos a diferentes vizinhanças do Fe. Os valores do deslocamento isomérico coincidem com valores característicos de Fe⁺³. Para amostra dopada com 5% (Fe,Co) e tratada por 3h, fez-se necessária a inserção de um terceiro dubleto atribuído à fase secundária. Medidas de M (H) são ilustradas na Figura 31.



Figura 31-Figura 31- Curvas de histerese em 300 K. O inserte apresenta as medidas em 5 K, a) tratadas por 1h, b) tradas por 3h.Adaptado de [44].

A resposta ferromagnética observada nas medidas M x H também é reportada por outros autores [58-59].

Como pode ser observado, as dopagens e as codopagens alteram significativamente as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas do ZnO. É possível concluir que as diferentes rotas de síntese e tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosfera podem alterar significativamente as propriedades magnéticas dos compostos. Ainda, observa-se que não há um consenso sobre a real ordem magnética do ZnO, tanto dopado ou codopado. Sendo assim, esse sistema ainda demanda mais investigações, com o intuito de colaborar na compreensão dos fenômenos magnéticos que podem surgir em função das dopagens neste trabalho o ZnO será dopado e codopado com ferro e cobalto e na sequencia caracterizado quanto suas propriedades, estruturais, ópticas e magnéticas.

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada uma descrição suscinta acerca do processo de fabricação (dopagem do ZnO), bem como das técnicas de caracterização e seus respectivos tratamentos matemáticos utilizados.

3.1-Preparação das amostras

Após calcular as composições específicas (cálculo estequiométrico), os precursores listados na Tabela 3, foram diluídos em 50 ml de água destilada e deionizada. A mistura aquoasa foi congelada utilizando um recipiente de vidro e nitrogênio líquido, na sequência o recipiente foi acoplado ao equipamento de liofilização (Figura 32).

Durante a liofilização, a amostra congelada foi sublimada sob baixa pressão (~ 130 µmHg) e temperatura (-58° C), por aproximadamente 24 h, tempo mínimo necessário para a secagem completa das amostras.

Finalmente, os pós foram tratados termicamente em atmosfera livre, sendo aquecidos à uma taxa de 10° C/ mim até 400 ° C permanecendo nessa temperatura por 3 h. Em seguida, o forno foi desligado e as amostras foram resfriadas naturalmente até à temperatura ambiente.

Contudo para o sistema (Zn_xCo_{1-x})O, observou-se que essa rotina não era eficaz, já que ao término do processo havia a formação de fase secundária. Assim novos testes foram realizados variando-se, taxa de aquecimento, tempo e temperatura, de modo que as amostras dopadas com cobalto foram aquecidas à taxa de 4° C/ mim até 250 ° C, permanecendo nessa temperatura por 1 h em atmosfera livre. Para amostras com maior concentração de cobalto x \geq 5, foi mantida a mesma rotina de tratamento térmico, porém foi necessário que as mesmas fossem tratadas em atmosfera de argônio.

Precursor	Marca	Pureza	Ficha (JCPDS)
ZnO (óxido)	Alfa Aesar	99,99 %	*089-7102
(CH3COO)2 Zn 2H2O	Synth	99,9 %	*089-7102
[57Fe3O (CH3COO)6 (H2O)3] CH3COO	**		
(Co(C2H3O2)2 4H2O)	Synth		

Tabela 3- Precursores utilizados no trabalho.

* Ficha utilizada posteriormente para identificação preliminar das amostras de ZnO dopas e codopadas com Fe e Co.

** Acetato de Ferro (III) foi produzido no Laboratório de materiais especiais - UEM - LABMAT, conforme especificado em [60]. Embora conhecido o mesmo não se encontra catalogado no banco de dados *ICDD*, ficha(s) *PDF (Powder Diffraction File.* Após o refinamento pelo métodos Rietveld concluiu-se que o grupo espacial que melhor refina o difratograma do composto é o *C2/c* [60].



Figura 32-Liofilizador utilizado neste trabalho, pertencente ao Laboratório de Materiais Especiais da UEM (I) - câmara de secagem, (II) condensador, (III) bomba de vácuo (IV/V) prateleiras/frascos recepção de materiais.

3.2- Técnicas de caracterização

No presente trabalho foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização:

- Difratometria de raios X;
- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS);
- Microscopia eletrônica de Transmissão (MET);
- Espectrofotometria ultravioleta/visível (UV-VIS);
- Magnetometria (DC) e (AC);
- Espectroscopia Mössbauer.

3.2.1- Difração de raios X

Após o tratamento térmico, as amostras foram peneiradas utilizando peneira de malha com abertura de 53 µm e na sequência submetidas a técnica de difração de raios X, afim de realizar a identificação primária da fase, verificar a formação de possíveis fases secundárias e seus respectivos percentuais, estabelecer o limite máximo de solubilidade do dopante e ainda, obter os parâmetros de rede e as demais informações importantes acerca da estrutura.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos com um difratômetro (SHIMADZU-6000), itlustrado na Figura 33, operado na geometria Bragg-Brentano (método do pó/ θ -2 θ), e comprimento de onda (λ = 1,54056 Å). As varreduras foram realizadas na faixa 2 θ entre 25° e 75° com passo de 0,02 e tempo de 2,5 s/passo. Os difratogramas das amostras foram comparados com padrões de referência catalogados por Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS), afim de identificar as fases cristalinas (Tabela 3).



Figura 33- Difratômetro Rx- pertencente ao laboratório de Materiais especiais – UEM [A autora].

Adicionalmente, a fim de descartar a presença de fases secundárias as amostras listadas na Tabela 4 também foram caracterizadas utilizando o difratômetro de linha de feixe-1 (XRD-1) (figura 34), LNLS/Brasil e os dados foram obtidos na geometria de transmissão, usando um feixe primário de raios-X colimado com energia de 8,5174 keV.



Figura 34- Difratômetro da linha de luz XRD1. [Fonte: <u>https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd1/overview</u>].

Tabela 4- Amostras caracterizadas - Síncrotron

Amostra	Precursor
ZnO	Óxido
ZnO	Acetato
(Zn _{0,95} Fe _{0,05})O	Acetato
(Zn _{0,95} Co _{0,05})O	Óxido
(Zn _{0,99} Fe _{0,005} Co _{0,005})O	Óxido
(Zn _{0,96} Fe _{0,02} Co _{0,02})O	Óxido
(Zn _{0,95} Fe _{0,02} Co _{0,03})O	Óxido
(Zn _{0,95} Fe _{0,025} Co _{0,025})O	Óxido
(Zn _{0,95} Fe _{0,03} Co _{0,02})O	Óxido
(Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O	Óxido

3.2.2 – Refinamento Rietveld

Todas as amostras foram, refinadas pelo método Rietveld utilizando o programa Full Prof [61].

O refinamento se dá pela minimização das somas em todo o padrão de difração das diferentes intensidades experimentais, que, por sua vez, são calculadas e comparadas com um padrão teórico visando o melhor arranjo possível. Os picos foram ajustados utilizando a função Pseudo-Voigt, isto é, uma combinação entre a função Gaussiana e Lorentziana. Em todos os casos, foram ajustados os parâmetros de rede (*a* e *c*), os pontos de Background, zero, fator de escala entre outros. Além dos parâmetros citados de posse da largura de linha à meia altura é possível calcular o tamanho do cristalito via equação de Scherrer [62].

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$
(3.1)

L é o tamanho médio do cristalito;

 λ - Comprimento de onda do raio X;

 β – Largura de linha à meia altura;

K- Fator de forma, neste cálculo foi utilizado K = 0,9;

 θ - Ângulo de Bragg.

3.2.3 – Técnicas de microscopia

3.2.3.1 – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Uma análise preliminar da morfologia das amostras produzidas foi feita utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Quanta 250 pertencente à Central de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP), através das imagens formadas por elétrons secundários. Sequencialmente no mesmo equipamento foi possível estimar o percentual dos elementos químicos constituintes das amostras via espectroscopia de raios X por dispersão de energia, assim em conjunto com outras técnicas foi possível garantir que os dopantes foram percentualmente substituídos de forma correta da matriz semicondutora.

3.2.3.2- Microscopia eletrônica de Transmissão

Informações mais precisas sobre a morfologia das amostras foram obtidas utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual também permite calcular o tamanho médio das partículas (nanopartículas).

No presente trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 1011, pertencente à (COMCAP - UEM). Por se tratar de amostras em pó foi necessário o uso de um porta amostra específico, composto por uma pequena grade metálica recoberta por uma película, onde as partículas são depositadas. As condições de medidas (tamanho do feixe, tensão aplicada) foram ajustadas de acordo com a necessidade de cada amostra, ou seja, a condição em que melhor se obtinha a imagem. Para cada amostra analisada foram registradas em torno de 40 imagens, que posteriormente foram utilizadas a fim de se calcular o tamanho médio das partículas.

Com o auxílio do programa Imagen-J [63] o diâmetro das partículas foi medido. Com os dados tabelados foi possível utilizando uma distribuição do tipo log-normal (equações 3.2 e 3.3) calcular o diâmetro médio das partículas e seu respectivo erro.

$$\langle D \rangle = D_0 e^{\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)}$$
 (3.2)
 $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ (3.3)

3.2.4 – Espectrofotometria ultravioleta/visível (UV-VIS)

Para as caracterizações ópticas foi utilizada a técnica e espectrofotometria ultravioleta/visível (UV/VIS) a fim de, estimar o *band gap*. Medidas de refletância foram realizadas em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 1050, pertencente à (COMCAP-UEM).

As amostras foram medidas no intervalo de (200-860) nm com passo de 0,25 nm. Para estimar a energia do *band gap* foi utilizado o método Kubelka Munk [64] na sequência foi feita a extrapolação linear do gráfico de Taulc (gráfico - , utilizando as equações [65]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$
 (3.4)

$$(F(R)hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g)$$
 (3.5)

Onde:

R é a reflectância;

A é o coeficiente de absorção linear (específico para cada material);

hv é a energia do fóton;

Eg é a diferença do band gap;

n, constante associada à diferentes tipos de transições eletrônicas (n = 1/2,2,3/2 *ou* 3 para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas, respectivamente).

Para o sistema em estudo $n = \frac{1}{2}$.

3.2.5 – Magnetometria

3.2.5.1- Magnetização DC

Parte das amostras foram medidas em magnetômetro do tipo PPMS – Dynacool da Quantun Design pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, PPMS- Evercool II da Quantun Design da Universidade Federal do ABC,. PPMS (Physical Properties Measurement System) Ever-Cool-II, pertencente a Universidade Federal do Espírito Santo e UFSCAR, SQUID_QD_MPMS3.

Todas as amostras foram submetidas aos protocolos ZFC e FC e medidas de M (H). No protocolo ZFC as amostras são resfriadas sem a presença de campo magnético externo, já em baixa temperatura (5 K) o campo de prova foi aplicado e os dados de magnetização foram adquiridos durante o processo de aumento da temperatura. Logo na sequência foi realizado o protocolo FC, onde os dados de magnetização são adquiridos durante o processo de resfriamento da mostra como campo de provas de prova aplicado [66].

Para as medidas de magnetização por campo aplicado (M x H), primeiramente as amostras foram resfriadas até a temperatura de 5 K na ausência de campo magnético aplicado. Após a temperatura estabilizar um campo magnético foi aplicado em seguida foi feita a varredura da magnetização em função do campo, em uma única sequência. Ao término das medidas, se elevou a temperatura até 300 K na presença de campo e somente em 300 K o campo magnético foi retirado. Os campos utilizados serão especificados nos resultados.

3.2.5.2 – Magnetização AC

As medidas de susceptibilidade, foram realizadas em um módulo ACMS do PPMS (Physical Properties Measurement System) Ever-Cool-II. Neste módulo utilizou-se um campo de prova AC de 10 Oe. O campo oscilante no tempo teve frequência variada nos valores de 100, 500, 1000, 5000 e 10000 Hz, então foram medidos os termos em fase (χ ') e o fora de fase (χ '') da susceptibilidade magnética das amostras, onde o termo fora de fase (χ '') corresponde absorção pela amostra.

No equipamento pela bobina principal, passa uma corrente alternada e consequentemente se cria um campo magnético oscilante de intensidade de 10 Oe (para as amostras em questão) outras duas bobinas (enroladas em sentidos opostos e ligadas entre si) captam o sinal gerado pela amostra submetida ao campo oscilante.

3.2.6 - Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas utilizando um espectrômetro do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer pertencente ao Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá, o equipamento é composto por :

- •Transdutor de velocidade modelo MA 351-marca Halder;
- Controlador de Transdutor modelo MR 351-marca Halder;
- Detector do tipo contador proporcional marca LND;
- Detector Pré-amplificador-modelo PEA 6 marca Wissel;
- Amplificador- modelo 2024-marca Camberra ;
- Analisador multicanal modelo MCS 32-marca EG&E Ortec;
- Analisador monocanal- modelo 550A-marca Ortec;
- Controlador de temperatura (Lake Shore) modelo 331;
- Fonte de alta tensão- modelo 556- marca-Ortec;
- Criostato-ARS;
- Computador.

As medidas foram realizadas em diferentes temperaturas, utilizando o 57 Fe como sonda nuclear, e uma fonte de raios γ do 57 Co(Rh) com energia de 14,4 keV, o equipamento foi calibrado com um absorvedor α -Fe. Para as medidas em baixas temperaturas, para este utilizou-se um criostato de hélio de ciclo fechado.

Os dados coletados foram analisados com o programa de ajuste NORMOS, este aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados. Neste cada sítio é representado por um subespectro individual e a soma de todos os subespectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total [67]

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais e respectivas análises.

4.1- Sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

O sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O é composto pelas amostras listadas na Tabela 5. Todas as amostras desse sistema foram preparadas utilizando acetatos de zinco e de ferro como precursores.

Tabela 5- Amostras do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Amostra		
ZnO		
(Zn0,99 Fe 0,01)O		
(Zn0,96Fe0,04)O		
(Zno,95Feo,05)O		
(Zno,94 Fe o,06)O		

4.1.1 – Difração de raios x do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Os difratogramas experimentais, em escala logarítmica, são apresentados na Figura 35. Para $0 \le x \le 5$ é possível observar a presença de uma única fase correspondente à estrutura cristalina wurtzita com o grupo espacial *P63mc*.

Para x = 0,06 foi detectado um pequeno pico correspondente à fase $ZnFe_2O_4$ de estrutura cúbica e grupo espacial *Fd-3m*. Todas as amostras foram devidamente refinadas, os parâmetros estruturais obtidos são apresentados na Tabela 6.



Figura 35 -Difratograma em escala logarítmica das amostras (Zn_{1-x}Fe_x)O * Pico referente a fase ZnFe₂O₄.
Amostra	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	*S	Diâmetro do cristalito (nm)
ZnO	3,2499(2)	5,2067(3)	47,63 (5)	1,86	40
(Zn _{0,99} Fe _{0,01})O	3,2486(1)	5,2101(1)	47,62 (1)	2,44	25
(Zn _{0.96} Fe _{0,04})O	3,2465(1)	5,2054(2)	47,51 (1)	2,17	25
(Zn _{0.95} Fe _{0,05})O	3,2479(1)	5,2012(3)	47,51 (1)	2,37	45
(Zn _{0,95} Fe _{0,06})O	3,2482(1)	5,2057(2)	47,57 (1)	1,88	26

Tabela 6-Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para o sistema $(Zn_{1-x}Fe_x)O$.

*(Rwp/Rexp)

De acordo com a Tabela 6 é possível notar que os parâmetros *a* e *c* não apresentam comportamento linear em função da concentração do dopante. No entanto, um comportamento sistemático (decrescente) é observado quando analisado os valores do volume da célula unitária em função do teor de Fe que é justificado pela diferença de raio iônico (0,49 para o Fe⁺³ e 0,6 Zn⁺²). A amostra com x = 0,06, embora ainda possua valor de volume menor do que a amostra sem dopagem, foge do padrão observado para as demais; provavelmente pela presença da fase secundária. No refinamento dessa amostra, foi considerado a presença dessa fase secundária para fins de ajuste, cujo percentual resultou em \approx 1%.

Utilizando a equação 3.1 foi possível calcular o diâmetro do cristalito (Tabela 6), que por sua vez, decresce com a inserção dos átomos de ferro, salvo para amostra com 5% que apresentou padrão atípico. Adicionalmente a fim de confirmar a pureza do sistema, nas amostras com x= 0 e x = 0,05 foram realizadas medidas no Síncrotron (Figura 36).



Figura 36- Padrão de DRX refinado a) ZnO - b) (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O, obtidos via Síncrotron.

As medidas no síncrotron confirmam a pureza da amostra dopada com x = 0,05, assim todas as propriedades obtidas para a mesma são exclusivamente em função da inserção do dopante, descartando-se qualquer efeito de fases secundárias. No entanto, quando comparados o resultado obtido entre as medidas via DRX convencional e DRX adquirida por meio de radiação síncrotron, observa-se valores diferentes para o parâmetro de rede. Isso se deve às condições e precisão de cada equipamento, bem como à estatística de medição que, por sua vez, influencia diretamente os dados do refinamento. Contudo em ambos os casos se observa um decréscimo dos parâmetros de rede e consequentemente do volume da célula unitária.

4.1.2 – EDS do sistema do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Na Tabela 7 são apresentadas as médias dos valores estequiométricos obtidos via EDS.

Para o cálculo da média, via EDS, foram varridas várias regiões, para as amostras dopadas com 1, 5 e 6 % de ferro. Todas as regiões apresentaram valores próximos aos nominais. No entanto, para a amostra com 4% observou-se que haviam regiões com aglomerados e déficit de ferro, com valores que variaram de 10,2 % à 1,8. Assim, para essa amostra não foi possível observar uma distribuição homogênea de ferro. Adicionalmente a amostra dopada com 5% Fe foi submetida a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, que constatou um percentual de 4,8 % de ferro na mesma.

Tabela 7- (%) Fe obtido via EDS

(%) Fe- calculado	(%) Fe – EDS
1	0,6 <u>+</u> 0,05
4	3,8 <u>+</u> 4
5	5,1 <u>+</u> 0,3
6	5,9 <u>+</u> 0,2

Conforme a Tabela 7 é possível observar que os valores obtidos experimentalmente são muito próximos aos previamente calculados.

4.1.3 – MET do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Para a amostra sem dopagem e dopada com 5% de ferro foi realizada medida de MET, na Figura 37 são apresentados imagem da referida amostra bem como seu histograma, com distribuição do tamanho de partícula.



Figura 37- Imagem MET e histograma de tamanho de partículas das amostras ZnO (a) e (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O(b)

As micrografias em conjunto com os dados obtidos via refinamento Rietveld (Tabela 6) confirmam o caráter nanométrico das partículas, com formatos esféricos e diâmetro de (52 \pm 24) nm (amostra dopada) (calculados via equação 18). Análise semelhante foi obtida para amostra sem dopagem neste caso o tamanho médio calculado foi de (29 \pm 8) nm e formato de bastões.

4.1.4 – Refletância difusa UV-VIS do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Os espectros de refletância difusa UV-VIS são mostrados na Figura 38.

Na Figura 39 são apresentados os valores do *band gap* obtidos pela extrapolação linear dos gráficos de Tauc.





O perfil de refletância para $\lambda > 400$ nm é significativamente modificado em função da dopagem. Nesta faixa de comprimentos de onda, a linha de base diminui significativamente e os '*degraus*' são visíveis em torno de 442 nm, 516 nm e 728 nm (ie, energias geralmente atribuída ao Fe³⁺).



Figura 39- Gráfico Tauc's do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Os intervalos de bandas (*band gap*) foram calculados através da equação K-M [62]. O valor do *band gap* para a amostra de ZnO é de 3,246 eV, que é próximo do valor relatado na literatura. Pode-se observar uma diminuição do *band gap* com o aumento do teor de ferro, em concordância com o reportado por outros autores, como indicado na revisão bibliográfica.

A suavização assintótica da curva (F(R)h v)² pode ser explicada de maneira plausível em função das bandas de impurezas inseridas graças aos dopantes no intervalo de bandas original e o aumento progressivo na densidade dos respectivos

estados, doador ou aceitador. Estes níveis surgem em consequência da substituição de Zn² + pelo Fe³ +, onde o estado trivalente do ferro foi demonstrado pelos (degraussetas vermelhas 'degraus') UV-VIS acima citados e pelas medidas de Mössbauer (exibidas a posteriormente). Além disso vacâncias catiônicas criadas para satisfazer o critério de eletroneutralidade local também podem ser responsáveis pelas modificações da estrutura da banda de energia, consequentemente da diminuição do valor do *band gap.*

4.1.5 – Magnetização do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

As medidas de magnetização em função da temperatura com campo de 100 Oe podem ser vistas na Figura 40.

Para amostra com x= 0,05, foram realizadas medidas sob diferentes campos, conforme Figura 41.



Figura 40-Curvas M(T) tomadas no protocolo ZFC e FC com H = 100 Oe das amostras de $(Zn_{1-x}Fe_x)O$



Figura 41- Curvas M(T) tomadas no protocolo ZFC e FC para diferentes campos da amostra $(Zn_{0.95}Fe_{0.05})O$

As curvas de magnetização ZFC e FC para a amostra com x = 0,01 crescem monotonicamente diminuindo a temperatura até o limite mínimo. No entanto, pode haver transições magnéticas em 20 K e 6 K (de acordo com a curva ZFC). As curvas ZFC para as amostras x = 0,04, 0,05 e 0,06 tem aspecto diferente de x = 0,01, pois revelam claramente uma transição magnética em aproximadamente 25 K. Todos os

pares de curvas ZFC e FC geralmente se sobrepõem, mas apresentam irreversibilidade em a temperaturas, que mudam de acordo com x.

Deve-se notar ainda que as curvas ZFC/FC para a amostra x = 0,04 são francamente diferentes das outras, uma vez que se espalham por uma faixa de temperatura maior. Esta característica pode refletir a falta de homogeneidade química em escala nanométrica nesta amostra, ou ainda um campo insuficiente para ordenamento magnético.

Na Figura 41-f estão sobrepostas as curvas FC, onde observou-se uma variação na temperatura de irreversibilidade (Tirr) em função do campo aplicado, isto é, Tirr tende a zero para maiores valores de H e também nota-se uma segunda transição para maiores valores do campo.

Devido à semelhança com as curvas M (T) obtidas por outros para sistemas de vidro de spin e considerando a distribuição dos momentos magnéticos de ferro ao longo da matriz de ZnO, concluí-se que as amostras com $x \ge 0,04$ fazem uma transição do estado PM para SG em temperaturas de cerca de 25 K.

As curvas do inverso da susceptibilidade (inserte Figura 40), não revelam um comportamento ideal de C-W (isto é, uma linha reta), o que significa que as amostras são compostas por mais do que uma fase magnética e / ou as correlações magnéticas mudam ao longo do intervalo de temperatura.

Assim, tentou-se ajustar as curvas χ^{-1} vs. T usando a equação:

Uma função de Curie-Weiss modificada, levando em conta toda a gama de temperaturas de 5 K - 300 K. No entanto, este procedimento não resultou em um bom ajuste. Então, outras possibilidades foram testadas, como dividir a faixa de temperatura em dois ou três segmentos, aplicando novamente a equação acima, que resultou em ajustes considerados satisfatórios apenas para segmentos de altas temperaturas, digamos T> 200 K. Ajustes finais foram finalmente obtidos usando a equação:

$\chi T = \chi_0 + C/(T - \theta)^n$

Utilizando diferentes faixas de temperatura (300-225) K, (225-150) K, e (150-75) K, com n = 1, 1,1 e 1,2 respectivamente para cada intervalo. O limite inferior de temperatura foi escolhido porque todas as amostras apresentam momentos de ferro congelado próximos ou abaixo de 75 K, conforme confirmado pela espectroscopia Mössbauer. Os parâmetros ajustados estão listados na Tabela 8.

Amostra (x)	ΔΤ	θ (K)	C (K.emu/g.Oe)	χ₀ x 10 ⁻⁵ (emu/g⋅Oe)	n
	225 K - 300 K	156	0,014	-5,36	1
0,06	150 K - 225 K	77	0,096	-24,60	1,1
	75 K - 150 K	-53	1,078	-125,00	1,2
	225 K - 300 K	150	0,004	-1,73	1
0,05	150 K - 225 K	71	0,026	-6,53	1,1
	75 K - 150 K	-37	0,216	-25,90	1,2
	225 K - 300 K	193	0,022	-15,10	1
0,04	150 K - 225 K	114	0,310	-23,20	1,1
	75 K - 150 K	-168	1,720	-29,00	1,2
	225 K - 300 K	123	0,009	-1,83	1
0,01	150 K - 225 K	-12	0,011	-20,00	1,1
	75 K - 150 K	-770	0,820	-0,06	1,2

Tabela 8- Parâmetros obtidos via ajuste das curvas χ^{-1} para as amostras (Zn_{1-x}Fe_x) O.

Para as faixas de temperatura mais alta e intermediária, todos os coeficientes de CW (θ 's) são positivos ou ligeiramente negativos (somente para a amostra x =

0,01), enquanto são negativos para a temperaturas mais baixas. A tendência é tal que θ s diminui com a faixa de temperatura, em correlação com **n** para todas as amostras.

Os coeficientes positivos refletem as correlações da FM entre os momentos do ferro, embora em todos os casos as interações entre os momentos magnéticos sejam fracas e sejam superadas pelas flutuações térmicas, mesmo em temperaturas intermediárias. Além disso, sua tendência a se tornar negativa em baixas temperaturas é consistente com o modelo de transição para um estado de vidro de spin.

Os θ são similares para as amostras x = 0,05 e 0,06, mas diferem da amostra x = 0,04. Para a amostra com x = 0,01 o menor θ s, indica que a transição PM \rightarrow SG ocorre a temperaturas mais baixas se comparada as demais.

Por outro lado, os parâmetros C também se correlacionam consistentemente com n, embora aumentem quando a faixa de temperatura diminui. Isto plausivelmente significa que o momento magnético do cátion de ferro ou seu valor efetivo, μ Fe, aumenta a redução da temperatura (isto é, **C** ~ μ Fe² [68]). Os valores positivos de χ_0 não revelam variação significativa com a temperatura; eles são da mesma ordem de grandeza para todas as amostra.

De fato, a única "anomalia" é representada pelos χ_0 **s** da amostra com x = 0,06, que são muito maiores que os outros. Isso pode ser atribuído à presença da fase secundária, que é PM acima de 10 K. Finalmente a transição PM \rightarrow SG, foi confirmada por medidas de susceptibilidade magnética AC versus temperatura, obtidas por exemplo, para (Zn_{0.95}Fe_{0.05}), conforme ilustra a Figura 44.

Na Figura 42 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo aplicado, a 300 K e Figura 43 (5 K).



Figura 42- Medidas M (H) em temperatura.



Figura 43- Curvas M (H) em 5 K para x -= 1, 4, 5 e 6

De acordo com a Figura 42 nenhuma das curvas atingiu a saturação sob campos aplicados de até 20 kOe. A amostra com x = 0,04 foi submetida à um campo de H = 50 kOe e mesmo assim não atingiu a saturação (inserte na Fig. 44). As curvas medidas à temperatura ambiente (Figura 42) são típicas para sistemas de PM, embora uma fraca contribuição ferromagnética pode ser identificada inspecionando cuidadosamente a curva da amostra x = 0,01.

Diversamente, as curvas obtidas em 5 K para as amostras $x \ge 0,04$ mostraram uma clara irreversibilidade, enquanto para a amostra x = 0,01 novamente apenas uma modesta histerese pôde ser observada.



Figura 44- Susceptibilidade AC tomada em função da frequência para a amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O

As curvas χ da amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O são a assinatura de um sistema de vidro de spin canônico. O pico agudo, que indica a temperatura de congelamento, muda cerca de 4 K (= Δ Tf) para temperaturas mais altas quando a frequência do campo de sonda aumenta (Δ f ~ 10 kHz).

4.1.6 – Espectroscopia Mössbauer do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

Medidas de espectroscopia Mossbauer foram realizadas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Em temperatura ambiente não se observou a presença de componente magnética, concordando com os dados obtidos nas medidas de magnetização. Nas Figuras 45-48 são apresentados os espectros obtidos em temperatura ambiente e baixa temperada das amostras. Os dados obtidos dos ajustes são listados na Tabela 9.



Figura 45- Espectros Mössbauer da amostra (Zn0,99Fe0,01)O tomadas em 300 K, 50 K e 25 K.Dubleto IDubleto IIIDist. BhfSexteto



Figura 46- Espectros Mössbauer da amostra (Zn_{0,96}Fe_{0,04})O tomadas em 300 K ,50 K e 25 K.



Figura 47-Espectros Mössbauer da amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O em diferentes temperaturas.



Figura 48- Espectros Mössbauer da amostra (Zn_{0,94}Fe_{0,06})O

Fe (x)	Т (К)	Sítio	δ (mm/s)	∆E _Q / 2ε (mm/s)	B _{hf} * (T)	Г (mm/s)	Área (%)
0,01	300	Dubleto I	0,35	0,66	-	0,42	59,6
		Dubleto II	0,31	1,10	-	0,53	40,4
	50	Dubleto III	0,47	0,80	-	0,75	52,7
		Dist. B _{hf}	0,48	-0,07	26,1	0,30**	42,8
	25	Dubleto III	0,47	0,76	-	0,96	42,2
		Dist. B _{hf}	0,50	-0,07	39,3	0,30**	57,8
0,04	300	Dubleto I	0,34	0,48	-	0,43	49,7
		Dubleto II	0,32	0,92	-	0,61	50,3
	50	Dubleto III	0,44	0,74	-	0,99	49,8
		Dist. B _{hf}	0,43	-0,02	29,4	0,30*	50,2
	25	Dubleto III	0,42	0,79	-	0,68	26,0
		Dist. B _{hf}	0,45	-0,02	37,7	0,30*	74,0
0,05	300	Dubleto I	0,36	0,55	-	0,40	26,0

Tabela 9- Parâmetros hiperfinos do composto (Zn_{1-x}Fe_x)O

		Dubleto II	0,33	0,92	-	0,79	74,0		
	150	Dubleto I	0,36	0,55	-	0,33	24,8		
		Dubleto II	0,32	0,87	-	0,76	75,2		
	100	Dubleto III	0,44	0,61	-	0,78	64,7		
		Dist. B _{hf}	0,40	-0,08	14,9	0,30*	35,3		
	50	Dubleto III	0,44	0,67	-	0,96	48,2		
		Dist. B _{hf}	0,43	-0,02	26,6	0,30*	51,8		
	40	Dubleto III	0,44	0,69	-	0,69	29,3		
		Dist. B _{hf}	0,43	-0,01	28,3	0,30*	70,7		
	35	Dubleto III	0,43	0,70	-	0,83	20,5		
		Dist. B _{hf}	0,43	-0,02	30,3	0,30*	79,5		
	30	Dubleto III	0,42	0,64	-	0,64	14,0		
		Dist. B _{hf}	0,43	-0,07	31,8	0,30*	86,0		
	25	Dubleto III	0,43	0,78	-	0,78	12,7		
		Dist. B _{hf}	0,45	-0,02	36,4	0,30*	87,3		
	22	Dubleto III	0,42	0,78	-	0,77	11,6		
		Dist. B _{hf}	0,45	-0,07	38,0	0,30*	88,4		
	4.2	Dubleto III	0,42	1,22	-	0,96	9,2		
		Dist. B _{hf}	0,45	-0,08	50,0	0,30*	65,4		
		Sexteto	0,46	0,17	52,1	0,47	25,4		
0,06	300	Dubleto I	0,35	0,44	-	0,39	30,0		
		Dubleto II	0,32	0,77	-	0,73	70,0		
*	*Valor médio ** valor fixo								

O fato das soluções sólidas de (Zn_{1-x}Fe_x)O não apresentarem um padrão hiperfino magnético claro em temperatura ambiente, indica que os momentos magnéticos do ferro estão relaxando rapidamente ou, em intervalos curtos a ponto de não serem detectados pela espectroscopia Mössbauer.

Em baixa temperatura, os espectros foram ajustados usando um dubleto (Dubleto III- que é a superposição do Dubleto I e do Dubleto II) e uma distribuição hiperfina de campo magnético (Bhf _{Dist}.). A análise da evolução espectral de todas as amostras sob temperatura decrescente mostrou que, como tendência geral, quanto maior o x, maior a temperatura de início da transição magnética. Assim, conclui-se que esta fração magnética inicial dos espectros pode ser atribuída a aglomerados de dois ou mais átomos de ferro vizinhos, que contribuíam anteriormente para a formação do Dubleto II. Embora o Dubleto II deva ser o primeiro a converter e revelar um caráter magnético (suposição que pode ser explicada considerando este componente como vindo de clusters de ferro) eventualmente a fração magnética de qualquer espectro aumenta à custa da fração de PM, anteriormente contribuindo para Dubleto I. Isso significa que os momentos magnéticos de alguns átomos de ferro isolados também experimentam um efeito de congelamento à medida que a temperatura diminui.

Em 4 K medido somente para a amostra x = 0,05, um sexteto foi adicionado aos ajustes para levar em conta algumas assimetrias na fração espectral da Dist _{Bhf}. O novo componente apresenta uma interação quadrupolar diferente da observada para a Dist_{Bhf}, isso provavelmente reflete uma fração dos átomos de ferro com uma configuração cristalográfica adequada. Finalmente, há um notável aumento na divisão quadrupolar do Dubleto III quando a temperatura diminui, revelando a significativa distorção cúbica do sítio catiônico da estrutura wurtzita a temperaturas muito baixas. Todo esse comportamento espectral, sob variação de temperatura, é consistente com uma transição magnética (PM \rightarrow SG), como já indicado pelas curvas de magnetização. Em outras palavras, a transição para um estado magnético só ocorre a baixas temperaturas e depende significativamente da concentração de ferro.

A evolução do B_{hf} em função da temperatura é mostrada na Figura 49 para a amostra x = 0,05, que reforça essa interpretação da transição para o estado SG, uma vez que reproduz curvas qualitativamente análogas às traçadas para outros sistemas submetidos a transições PM \rightarrow SG.



Figura 49- Bhf em função da temperatura para amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O

4.1.7 – Conclusões do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O

O processo de liofilização da solução aquosa de acetatos de ferro e zinco, seguido de tratamento térmico, resultou em nanopartículas de (Zn_{1-x}Fe_x)O monofásicas, isto é, sem a presença de fases secundárias em concentrações de até 5% de ferro, e com composição experimental determinada pós síntese muito próxima à composição nominal (exceto para a amostra x= 0.01);

Os cátions de ferro introduzidos na matriz de wurtzita são trivalentes e substitucionais ao zinco, podendo ser divididos em dois grupos: os átomos de ferro isolados e aqueles com um ou mais átomos de ferro vizinhos;

O volume da célula unitária e o intervalo entre as bandas de energia (band gap)
diminuem com a concentração de ferro;

As amostras x ≥ 0,04 não têm ordem magnética à temperatura ambiente, mas passam três transições magnéticas passando do estado PM em temperatura ambiente, para um sistema SG canônico em temperaturas mais baixa. 4.2 - Sistema (Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O (x+ y = 0,05)

A seguir serão apresentados os resultados experimentais do sistema (Zn_{1-x-} _YFe_xCo_y)O. Nesse sistema o Zn manteve-se fixo em 0,95 e alternou-se as concentrações de ferro e cobalto a fim de investigar o efeito da variação da concentração de dopantes com diferentes valências químicas. Na Tabela 10 são mostrados as amostras pertencente a esse sistema. Nesse sitema foram utilizados acetatos de Fe o Co e óxido de zinco.

Tabela 10- Amostras	do sistema	(Zn _{1-x-y} F	exCo _y)O	(x+y=0,05))

Amostra
(Zn _{0,95} Co _{0,05})O
(Zn0,95Fe0,02 CO0,03)O
(Zno,95Feo,025 Coo,025)O
(Zno,95Feo,03 Coo,02)O
(Zn _{0,95} Fe _{0,05})O

4.2.1 - Difratometria de raios x do sistema (Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O

Os padrões de DRX experimentais para as amostras (Zn_{1-x-y} Fe_xCo_y)O em escala logarítmica são mostrados na Figura 50.

Para todas as amostras constatou-se apenas uma única fase. Os parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld são listados na Tabela 11.



Figura 50-Padrões deDRX em escala logarítmica das amostras (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O

X	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	S*	<i>a</i> (Å) Síncrotron	C (Å) Síncrotron	S Síncrotron	**Diâmetro cristalito (nm)
ZnO	3,2496(6)	5,2062(1)	47,61(2)	1,42	3,2495(3)	5,2064(1)	4,1	43
0	3,2482(2)	5,2032(1)	47,57(1)	2,0	3,2486(1)	5,2049(1)	4,9	62
0,02	3,2499(1)	5,2059(2)	47,62(1)	5,5	3,2499(2)	5,2058(1)	4,4	30
0,025	3,2496(1)	5,2061(1)	47,61(1)	3,2	3,2496(2)	5,2061(2)	3,2	37
0,03	3,2501(3)	5,2043(1)	47,61(2)	2,8	3,2503(3)	5,2045(1)	2,6	31
0,05	3,2488(1)	5,2047(1)	47,57(3)	2,6				57

Tabela 11- Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras (Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O.

*(Rwp/Rexp) **Calculado a partir dos raios x convencional

Adicionalmente, a fim de descartar a presença de fases secundárias nas amostras com x =0; 0,02; 0,25 e 0,03, foram medidas no Síncrotron e são ilustradas na Figura 51. Todas as amostras cristalizaram com estrutura wurtzita e grupo espacial (*P63mc*). Os parâmetros *a* e *c* não apresentam decréscimo linear em função do dopante, contudo um comportamento sistemático é observado para o volume da célula unitária (Tabela 11).

A amostra com 5% ferro apresenta menor volume, fato justificável uma vez que o Fe⁺³ (coordenação 4), possui raio iônico igual a 0,49 Å, sendo relativamente menor que o zinco (raio iônico = 0,6Å), similarmente os valores para as dopagens com cobalto também apresentam volume menor (raio iônico cobalto = 0,58) [45]. Quando a dopagem ocorre de forma simultânea os valores do volume decrescem linearmente em função do aumento da concentração de ferro e em todos os casos fica evidente a inserção dos átomos de ferro e cobalto na matriz semicondutora.



Figura 51- Padrões de DRX tomados com radiação Síncrotron e refinados para amostras com x =0; 0,002; 0,025; 0,03.

4.2.2 – EDS do sistema do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_{x x}Co_y)O (x + y =0,05)

Medidas de EDS foram realizadas afim de confirmar a estequiometria e analisar preliminarmente a morfologia das amostras. os valores estequiométricos são listados na Tabela 12.

Tabela 12-(%) Fe e Co obtido via EDS

(%) Fe- calculado	(%) Fe – EDS	(%) Co- calculado	(%) Co – EDS
0	0	5	5,7 ±1

2	1,6±0,4	3	3,5±1
2,5	2,2±0,8	2,5	2,9±0,3
3	3,5±0,2	2	2,2±0,5
5	6,2±1,5	0	0

Conforme a Tabela 12, observa-se que os valores obtidos experimentalmente são próximos aos previamente calculados, salvo para amostra dopada com 5% de ferro. O cálculo da média via EDS foi obtido varrendo-se várias regiões, para a amostra com 5 % de ferro. Observou-se que haviam regiões com aglomerados que chegam a 14% de ferro e regiões com déficit de ferro (3%). Logo, para essa amostra não foi possível observar uma distribuição homogênea de ferro. Similarmente, amostras codopadas também apresentaram regiões com aglomerados e déficit de ferro/cobalto. Por outro lado, a amostra dopada apenas com cobalto apresentou, em todas as regiões, valores mais próximos ao valor médio.

4.2.3- MET do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x+y =0,05)

Para as amostras com x = 0; 0,03 e 0,05 foram realizadas medidas de MET, na Figura 52 são apresentadas as imagens das referidas amostras bem com seu histograma com distribuição do tamanho de partícula.



Figura 52 - Imagem MET e histograma de tamanho de partículas das amostras ($Zn_{0,95}$ Co_{0,05})O (a), ($Zn_{0,95}$ Fe_{0,03}Co_{0,02})O (b) e ($Zn_{0,95}$ Fe_{0,05})O(c)

As micrografias confirmam o caráter nanométrico das amostras, a amostra dopada apenas com cobalto possui diâmetro médio de partícula igual à (91 ± 33) nm, com formatos de bastões similares a amostra de ZnO (Figura 37 a). Para dopagem com ferro o valor obtido foi de (116 ± 76) nm e formatos circulares, para esta amostra

observa-se que há uma variação muito grande em relação ao tamanho das partículas, talvez justificada em função da não homogeneidade química da amostra também observada via EDS. Para a amostra codopada, o diâmetro calculado foi de (47 ± 13) nm; valor similar ao obtido via Refinamento Rietveld. Nesse caso, a imagem revela tanto partículas circulares quanto com formatos de bastões.

4.2.4 – Refletância difusa – UV-VIS do sistema ($Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y$)O (x+ y = 0,05)

Os espectros de refletância difusa UV-VIS são mostrados na Figura 53. Os intervalos de bandas (*band gap*) foram calculados através da equação Kubelka-Munk e são ilustrados na Figura 54.



Figura 53- Espectros de refletância difusa UV-VIS sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O

O perfil de refletância para $\lambda > 400$ nm é claramente modificado em função da dopagem. Nesta faixa de comprimentos de onda, a linha de base diminui significativamente e os 'degraus' são visíveis (Figura 53-b) em torno de 566 nm, 610 nm e 655 nm (i.é., energias geralmente atribuídas ao Co²⁺), bem como para (Figura 53 c) 442 nm, 516 nm e 728 nm (ie, energias geralmente atribuída a Fe³⁺).Na Figura 53-d observa-se claramente as variações no perfil de refletância composta pela codopagem, evidenciando a presença de Co e Fe na matriz semicondutora.



Figura 54 Gráfico Tauc's do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x+y =0,05)

Também nesse sistema verifica-se uma suavização assintótica da curva $(F(R)hv)^2$, o que é minimizado para a mostra dopada apenas com Co, posto que idealmente este cátion divalente não introduz níveis de impureza no intervalo entre as bandas. Para todas as dopagens há uma diminuição do valor do *band gap*, sendo esta diminuição maior para maiores concentrações de Co, que se dá em função de defeitos e vacâncias, conforme reportado na literatura [41][69].

 $4.2.5 - Magnetização do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x+ y = 0,05)$

Na Figura 55 são mostradas as curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras (Zn_{1-x-y} Fe_xCo_y) - (x +y = 0,05) tomadas nos protocolos ZFC e FC. Similarmente as curvas dopadas apenas com Fe, observa-se que estas crescem primeiro monotonicamente e depois diminuem em (Tg) indicando uma transição magnética. Esse comportamento é muito semelhante ao apresentado pelas curvas obtidas por outros para sistemas clássicos de vidro de spin. Todos os pares de curvas ZFC e FC apresentam irreversibilidade em alguma temperatura, Tirr, que muda de acordo com x. Para a amostra x = 0,05, as curvas ZFC e FC têm uma irreversibilidade temperatura (Tirr = 48 K) muito próxima da temperatura de transição (Tg = 35 K). Em contraste, as curvas respectivas às amostras x <0,05 mostraram um grande pico e uma diferença significativa entre Tirr e Tg. Isto pode ser atribuído ao efeito de:

(i) A distribuição do tamanho de partícula.;

(ii) A morfologia das amostras contendo cobalto, que diferente da dopada apenas com ferro (formato esférico), apresenta forma de bastão. (Figura 52 a-b).

Como identificado em algumas curvas M(T) obtidas para as amostras dopadas apenas com ferro (Figuras 40b- 41d-e), também para este sistema transições particulares parecem ocorrer em baixíssimas temperaturas (5 K \leq T \leq 13 K).



Figura 55-Magnetização em função da temperatura com H = 100 Oe.

As curvas do inverso da susceptibilidade não mostram um comportamento ideal de Curie-Weiss, o que significa que as amostras são compostas por mais de uma fase magnética ou que as correlações magnéticas mudam com a temperatura. Assim, o ajuste foi realizado utilizando três diferentes faixas de temperatura e a equação já citada para o sistema dopado apenas com ferro. Os dados obtidos são listados na Tabela 13. A amostra dopada apenas com cobalto apresentou comportamento atípico (Figura 56), não foi possível ajustar curvas χ^{-1} , utilizando o mesmo método empregado nas demais amostras. Uma observação desta curva remete a um sistema com correlações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas dependendo da faixa de temperatura a ser considerada (inserte Figura 56). Contudo, mesmo em baixas temperaturas não é possível identificar ordem magnética.



Figura 56- Magnetização com campo aplicado de 100 Oe para amostra (Zn_{0,95}Co_{0,05})O

Tabela 1	3- Parâmetros	obtidos via	ajuste das	curvas χ^{-1}	para as	amostras	(Zn _{1-x-y} Fe _x Co _y)	0
(x+y=0,0	5).							

Amostra	ΔΤ	C (K.emu/gOe)	θ (K)	χ₀ (x E-4) (meu/gOe)	n
(Zn _{0,95} Fe _{0,02} Co _{0,03})O	300-225	0,080	66,0	-2,4	1
	225-150	0,380	-38,4	-5,4	1,1
	150-75	33,020	-1016,1	-62,0	1,2

(Zn _{0,95} Fe _{0,025} Co _{0,025})O	300-225	0,190	38,7	-5,1	1
	225-150	0,550	-29,17	-7,3	1,1
	150-75	18,560	-569,6	-58	1,2
(Zn _{0,95} Fe _{0,03} Co _{0,02})O	300-225	0,060	134,5	-2,3	1
	225-150	1,000	87,5	-15,2	1,1
	150-75	72,000	-1440,2	-94,0	1,2
(Zn _{0.95} Fe _{0.05})O	300-225	0,014	120,6	-0,5	1
	225-150	0,060	74,2	-1,4	1,1
	150-75	1,120	-124,1	-10,1	1,2

De acordo com a Tabela 13 observa-se que os coeficientes θ são positivos para o primeiro intervalo de temperatura (300 K - 225 K) para todas as amostras e tendem a diminuir - embora não linearmente em função da mudança de temperatura. Assim como nas amostras dopadas apenas com ferro, todos eles são negativos para a temperatura mais baixas. Logo, as amostras estão no estado PM em temperatura ambiente, onde prevalecem correlações FM entre os momentos magnéticos do cátion. No entanto, em todos os casos, as interações entre os momentos magnéticos são fracas e sobrecarregados por flutuações térmicas. Diminuindo ainda mais a temperatura, o regime magnético muda e a amostra torna-se vidro de spin.

Nas Figuras 57 e 58 são mostradas respectivamente as curvas M (H) em temperatura ambiente e em baixa temperatura.







Figura 58- Curvas M(H) para amostras ($Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y$)O (x+ y = 0,05), tomadas em 5 K.

Nas curvas M (H) observa-se que nenhuma das amostras atingiu a saturação em campos aplicados de até 20 kOe. Em temperatura ambiente, as amostras revelam um comportamento tipicamente PM. Por outro lado, todas as curvas obtidas a 5 K revelam uma clara irreversibilidade magnética, exceto para y = 0,05. As amostras codopadas tiveram maior remanência e valores de campos coercitivos se comparadas às amostras dopadas apenas com ferro.

A fim de confirmar a natureza magnética das amostras (estado vidro de spin), foram realizadas medidas de magnetização AC para as amostras dopadas com 2 e 5% de ferro, e para a amostra dopada com 5% de Co, conforme Figura 59


Figura 59- Magnetização AC em função da temperatura.

Conforme pode ser observado a Figura 59-a, não remete a um estado vidro de spin, uma vez que não é observado deslocamento do pico em função da variação da

frequência. Na Figura 59-b observa-se um comportamento típico de vidro de spin clusterizado. Nesse estado, as interações magnéticas são fracas e o valor ΔT em geral é muito maior em magnitude para um intervalo de frequência do campo de sonda entre 0,1 e 10 kHz. Já para Figura 59-c observa-se um pico acentuado que, por sua vez, é associado ao estado de vidro de espin canônico com variação da temperatura de congelamento (ΔT_f) de cerca de 3-4 K.

Considerando que a amostra dopada apenas com cobalto não reflete um sistema típico vidro de spin conclui-se que a inserção do cobalto na matriz do ZnO é responsável pelo alargamento no pico da curva magnetização AC. Para essa amostra em questão a credita-se que se trata de um sistema com correlações ferromagnéticas.

4.2.6- Espectroscopia Mossbauer do sistema $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)$ (x + y =0,05)

A fim de explorar as propriedades hiperfinas dos compostos e ainda confirmar a valência dos átomos de ferro, todas as amostras foram submetidas a medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente, 22 K e 4 K. Adicionalmente para as amostras dopadas com 5% e 2% de ferro, além dessas medidas, foi realizado uma varredura de temperatura entre os intervalos de 300 K e 4 K, com o intuito de identificar as temperatura de transição do estado paramagnético para o estado vidro de spin. Nas Figuras 60-63 são mostrados os espectros obtidos, sequencialmente são apresentados na Tabela 14 os parâmetros hiperfinos das amostras. Na Figura 64 é mostrada evolução do Bhf em função da temperatura.

As soluções sólidas não mostram qualquer padrão hiperfino magnético, em temperatura ambiente, concordando com os dados obtidos nas medidas de magnetização. Os padrões obtidos em T.A. são semelhantes aos encontrados por outros autores para zinco dopado com ferro ou zinco dopado com ferro e cobalto (demonstrados na revisão bibliográfica). Nos ajustes em T.A. foram considerados dois dubletos - I e II. Sendo esses referentes aos átomos de ferro isolados e aos átomos de Ferro com vizinhos (ferro e/ou cobalto).

Em baixas temperaturas os ajustes foram realizados com um dubleto (III, como antes, amostras dopadas apenas com Fe) e uma distribuição de campo magnético hiperfino Para a amostra com x = 0,05 / 0,02, a divisão começou a 50 K / 150 K logo, para o composto com cobalto observou-se uma tendência de transição em temperaturas mais elevadas. Portanto, acredita-se que o cobalto ajude a agrupar os átomos de ferro, fato observado também nas medidas de magnetização (Figura 58).



Figura 60- Espectros Mössbauer da amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,02} Co_{0,03})O tomadas em diferentes temperaturas.

Dubleto I Dubleto II Dubleto III Dist. B_{hf} Sexteto



Figura 61- Espectros Mössbauer da amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,025} Co_{0,025})O tomadas em diferentes temperaturas.





Figura 62 - Espectros Mössbauer da amostra ($Zn_{0,95}Fe_{0,03}Co_{0,02}$)O tomadas em diferentes temperaturas.

Figura 63- Espectros Mössbauer da amostra (Zn_{0,95}Fe_{0,05})O tomadas em diferentes temperaturas.

Amostra T ('K)	δ	ΔΕο	*B _{hf}	Г	Área (%)
			(mm/s)	(mm/s)	(T)	(mm/s)	
	300	Dubleto I	0,33	0,47	-	0,43	88,3
		Dubleto II	0,28	1,1	-	0,48	11,7
	150	Dubleto I	0,41	0,44	-	0,55	85,5
		Dubleto II	0,37	0,96	-	0,46	14,5
	100	Dist. B _{hf}	0,38	1,01	-	0,64	16,2
(Zn _{0,95} Fe _{0,05})O		Dubleto III	0.43	0,47	-	0,56	83,8
	50	Dubleto III	0,43	0,55	-	0,81	70,3
		Dist. B _{hf}	0,37	0,08	29,8	0,30**	29,7
	30	Dubleto III	0,41	0,74	-	0,83	33,4
		Dist. B _{hf}	0,42	-0,02	33,7	0,30**	66,6
	22	Dubleto III	0,42	0,84	-	0,77	25,0

Tabela 14- Parâmetros hiperfinos das amostras (Zn_{1-x-y} Fe_xCo_y) (x + y=0,05).

		Dist. B _{hf}	0,46	0,03	41,0	0,30**	75,0
		Dubleto III	0,35	1,15	-	0,96	5,2
	4	Dist. B _{hf}	0,44	-0,08	49,1	0,30**	37,6
		Sexteto	0,48	0,11	53,9	0,75	57,2
	300	Dubleto I	0,31	0,55	-	0,50	69,6
		Dubleto II	0,27	1,16	-	0,52	30,4
	22	Dubleto III	0,41	0,84	-	0,66	57,1
(Zn _{0,95} Fe _{0,03} Co _{0,02})O		Dist. B _{hf}	0,48	-0,03	39,6	0,30**	42,9
		Dubleto III	0,36	1,17	-	0,96**	18,4
	4	Dist. B _{hf}	0,45	-0,07	47,5	0,30**	66,2
		Sexteto	0,46	0,19	52,4	0,40	15,4
(Zn _{0,95} Fe _{0,025} Co _{0,025})O	300	Dubleto I	0,32	0,57	-	0,44	51,7
		Dubleto II	0,29	0,98	-	0,71	48,3

	22	Dubleto III	0,40	0,85	-	0,64	46,3
		Dist. B _{hf}	0,46	0,09	42,6	0,30**	53,7
		Dubleto III	0,37	1,11	-	0,96**	19,6
	4	Dist. B _{hf}	0,44	-0,06	48,6	0,30**	55,7
		Sexteto	0,47	0,09	52,4	0,53	24,7
	300	Dubleto I	0,33	0,53	-	0,43	48,2
		Dubleto II	0,30	-0,94	-	0,67	51,8
	150	Dubleto III	0,41	0,71	-	0,68	79,4
(7n - Fo - (0) 0		Dist. B _{hf}	0,56	0,31	25,9	0,30**	20,6
(2110,957 00,02000,03)0	100	Dubleto III	0,43	0,72	-	0,88	62,7
		Dist. B _{hf}	0,49	0,19	27,4	0,30**	37,3
	30	Dubleto III	0,41	0,88	-	0,87	33,4
		Dist. B _{hf}	0,46	0,01	40,8	0,30**	66,6
		Dubleto III	0,40	0,88	-	0,71	29,3

22	Dist. B _{hf}	0,45	0,07	41,7	0,30**	70,7
	Dubleto III	0,39	1,15	-	0,96**	12,6
4	Dist. B _{hf}	0,44	-0,06	48,9	0,30*	63,4
	Sexteto	0,46	0,16	52,4	0,49	24,0





Figura 64- Variação do Bhf em função da temperatura.

A Figura 64, reforça a transição do estado PM para o estado SG, uma vez que reproduz curvas já citadas na literatura para esses sistemas, nesta é possível observar um aumento significativo do campo magnético hiperfino para baixas temperaturas, que é uma característica marcante dos sistemas SG.

4.2.7- Conclusões sistema (Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O (x+y=0,05)

- O processo de liofilização da solução aquosa de acetatos de ferro e óxido de zinco, seguido de tratamento térmico, resultou em nanopartículas de (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y) para todas as concentrações estudadas. A composição experimental determinada pós síntese é aproximada à composição nominal;
- A dopagem do ZnO com ferro e/ou cobalto induz uma mudança morfológica para os cristalitos, também se constatou uma redução no volume da célula unitária bem como nos valores do intervalo entre as bandas de energia (*band gap*), que, neste caso, diminuem em função dos dopantes; sendo menor para maiores concentrações de cobalto;
- Observou-se como no caso do (Zn_{1-x}Fe_x)O que existem dois grupos diferentes de átomos de ferro diluídos na matriz wurtzita: (i) um de átomos de ferro isolados (ii) um de átomos de ferro com um ou mais átomos de ferro (ou, mesmo, de cobalto) vizinhos. A presença de cobalto na matriz aumenta o agrupamento dos átomos de ferro com vizinhos;
- As amostras não possuem ordem magnética em temperatura ambiente, mas transitam um estado PM passando por três regimes magnéticos até um estado de vidro de spin, canônico. Para a amostra com x= 0,05 ou de vidro de spin clusterizado para as amostras codopadas; a amostra dopada apenas com cobalto não revelou transição para um estado de vidro de spin.

4.3 - Sistema $(Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O(x = y)$

Nessa seção, serão expostos e discutidos os resultados das amostras de óxido de zinco codopadas com acetatos de ferro e cobalto. As amostras pertencentes a este grupo mantem mesmas concentração dos dopantes (x=y) a fim de observar a evolução das propriedades estruturais e magnéticas em função dos dopantes bem como estabelecer o limite de solubilidade. Na Tabela 15 são mostradas as amostras que compõe esse sistema.

Amostra	
(Zn _{0,99} Co _{0,005} Fe _{0,005})O	
(Zn _{0,98} Fe _{0,01} Co _{0,01})O	
(Zn _{0,96} Fe _{0,02} Co _{0,02})O	
(Zno,95Feo,025 Coo,025)O	
(Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O	
(Zn _{0,92} Fe _{0,04} Co _{0,04})O	

Tabela 15-	Amostras	do	sistema	(Zn _{1-x-y}	FexCo _y)O	(x = y)).
------------	----------	----	---------	----------------------	-----------------------	---------	----

4.3.1 - Difração de raios x do sistema (Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O (x= y)

Os padrões de DRX experimentais em escala logarítmica, são apresentados na Figura 65. Para $x \le 3$ é possível observar a presença de uma única fase correspondente à estrutura cristalina wurtzita com o grupo espacial *P63mc*.

Para $x \ge 3$ foi detectado um pequeno pico correspondente à fase do tipo Zn_{3-2y}Fe_yCo_yO₄ ($y \ge 1$). Assim estabeleceu-se como limite de solubilidade o somatório de 6% de dopante para amostras puras. Todas as amostras foram refinadas, e os dados obtidos do refinamento são listados na Tabela 16. Para confirmar a pureza das amostras, as concentrações de x = 0,005; 0,02; 0,025 e 0,03, foram medidas no Síncrotron e são ilustradas na Figura 66.



Figura 65- Padrões de DRX em escala logarítmica das amostras $(Zn_{1-x}Fe_x Co_y)O(x=y)$ * Pico referente a fase $Zn_{3-2y}Fe_yCo_yO_4$ (y ≥ 1).

Tabela 16-Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para o sistema $(Zn_{1-x}Fe_x Co_y)O(x=y)$.

x=y	a (Å)	c (Å)	S*	a (Å) síncrotron	C (Å) síncrotron	S síncrotron	**Diâmetro cristalito (nm)
0	3,2496(6)	5,2062(1)	1,42				43
0,005	3,2468	5,2017	1,54	3,2499	5,2065	3,45	63
0,01	3,2477	5,2053	1,26				16
0,02	3,2483	5,2049	1,39	3,2499	5,2058	4,4	17
0,025	3,2498	5,2074	2,00	3,2496	5,2061	3,2	37
0,03	3,2534	5,2136	1,90	3,2500	5,2068	2,9	26
0,04	3,2506	5,2071	2,3				

*(Rwp/Rexp)

**Calculado a partir dos dados obtidos via raios x convencional.



Figura 66- Padrões de DRX refinados a) $(Zn_{0,99}Fe_{0,005}Co_{0,005})O - b)(Zn_{0,96}Fe_{0,02}Co_{0,02})O - c)$ $(Zn_{0,95}Fe_{0,025}Co_{0,025})O - d)$ $(Zn_{0,94}Fe_{0,03}Co_{0,03})O$

Todas as amostras cristalizaram com estrutura wurzita e grupo espacial P63mc. Para este grupo de amostras estabeleceu-se o limite de solubilidade em (x+y = 0,06), a partir desse valor observou-se a presença de um pequeno percentual (> 2,5 %) de fase secundária.

As medidas no Síncrotron confirmaram a pureza das amostras. Os dados obtidos via refinamento são próximos aos obtidos via raios x convencional. A partir dos valores do refinamento foi possível calcular o diâmetro do cristalito, que assim como os demais sistemas revelou amostras de caráter nanométricas (Tabela 16),

todas as amostras tiveram uma redução do tamanho do cristalito (salvo para dopagem x=0,005), contudo, essa redução não ocorreu de forma linear.

4.3.2- EDS do sistema do sistema $(Zn_{1-x-y}Fe_{x,x}Co_y)O(x=y)$

As medidas obtidas via EDS com os valores estequiométricos são apresentadas na Tabela 17.

(%) Fe/Co- calculado	(%) Fe – EDS	(%) Co – EDS
0,05	-	-
1	0,9 ±0,1	0,9±0,3
2	1,7±0,4	1,4±0,1
2,5	2,2±0,8	2,9±0,3
3	2,7±1	2,3±1,2

Tabela 17- (%) Fe e Co obtido via EDS.

Conforme a Tabela 17 observa-se que os valores obtidos experimentalmente são ligeiramente próximos aos previamente calculados. O cálculo da média via EDS foi obtido varrendo-se várias regiões, e em todas as amostras, observou-se regiões com aglomerados de Fe e Co, para a amostra com x= 0,03, a diferença nos valores chegaram a mais de 20% em função da região analisada, ficando evidente que as amostras não são quimicamente homogêneas, havendo regiões com maiores ou menores concentrações de Fe/Co.

4.3.3- MET do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x= y)

Para a amostra com x = 0,03 foi realizada medida de MET, o resultado é apresentado na Figura 67, onde se tem imagem da referida amostra bem com seu histograma com distribuição do tamanho de partícula.



Figura 67- Imagem e histograma de tamanho de partículas da amostra (Zn_{0,94}Fe_{0,03}Co_{0,03})O

A micrografia confirma o caráter nanométrico da amostra, o diâmetro médio de partícula foi igual à $(27,5 \pm 6)$ nm valor muito próximo ao obtido via equação de Scherrer (Tabela 16), a imagem revela partículas circulares, porém em algumas regiões também é possível identificar a presença de bastões, provavelmente em função dos aglomerados de ferro (círculos) e cobalto (bastões).

4.3.4- Refletância difusa – UV-VIS do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x= y)

Os espectros de refletância difusa UV-VIS são mostrados na Figura 68. Os intervalos de *band gap* foram calculados através da equação Kubelka Munk e são ilustrados na Figura 69.



Figura 68- R=Espectro de reflectância UV-VIS do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x=y)





Em todas as amostras foi possível identificar a presença do dopante, ficando evidente a mudança no perfil de refletância para $\lambda > 400$ nm com degraus em torno de 566 nm , 610 nm e 655 nm (energias atribuídas ao Co²⁺), e para 442 nm, 516 nm e 728 nm (energias atribuída a Fe³⁺).

Também nesse sistema há uma suavização assintótica da curva (F(R)hv)². Para todas as dopagens há uma diminuição do valor do *band gap*, sendo esta diminuição maior para maiores valores de x.

4.3.5- Magnetização do sistema (Zn_{1-x-y} Fe_xCo_y)O (x= y)

As medidas de magnetização em função da temperatura com campos aplicados de 100 Oe e 500 Oe são vistas na Figura 70. Na sequência, a Tabela 18 traz os parâmetros obtidos via ajuste das curvas χ^{-1} . Como nesse caso as curvas também não apresentaram um comportamento ideal de Curie-Weis o critério de ajuste dos parâmetros C, θ , e χ_0 e a equação utilizada foram os mesmos adotado para os demais sistemas.

A curva com x = y = 0,01 apresenta comportamento diferente das demais provavlemte essa amostra passe por uma transição magnética em torno de 20 K, esta transição também deve ocorrer para as demais amostras, porém, em temperaturas menores (próximas ao limite de medida), sendo assim menos intensas e evidentes.



Figura 70-Magnetização em função da temperatura com H = 100 Oe (a-e) e H= 500 Oe (f)das amostras $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O(x=y)$.

Assim como nos demais sistemas as curvas crescem primeiro monotonicamente e depois diminuem em (Tg), indicando uma transição magnética. Todos os pares de curvas ZFC FC apresentam irreversibilidade em alguma temperatura que muda de acordo com x e são maiores para maiores concentrações de x. Como já observado para amostras codopadas (x+y=0,05), as curvas mostraram um pico alargado e uma diferença significativa entre Tirr e Tg. Isto pode ser atribuído à:

- (iii) A distribuição do tamanho de partícula;
- (iv) A morfologia das amostras.

A curva com x=0,03 possui pico mais alargado e observa-se que a diferença entre Tirr e Tg é ainda maior se comparada as outras concentrações, provavelmente isso ocorre em função da não homogeneidade da amostra que nesse caso também foi maior para essa amostra.

Tabela 18- Parâmetros obtidos via ajuste das curvas χ^{-1} para as amostras ($Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y$)O (x=y).

Amostra	ΔТ	C (K.emu/gOe)	θ (K)	χ₀ (x E-4) (meu/gOe)	N
	300-225	0,008	95,7	0,26	1
(Zn _{0,99} Fe _{0,005} Co _{0,005})O	225-150	0,642	-588,0	3,60	1,1
	150-75	2,943	-1467,0	3,40	1,2
	300-225	2,382	103,35	8,65	1
(Zn _{0,98} Fe _{0,01} Co _{0,01})O	225-150	0,005	43,58	0,06	1,1
	150-75	0,260	-389,69	2,15	1,2
	300-225	0,016	128,6	0,59	1
(Zn _{0,96} Fe _{0,02} Co _{0,02})O	225-150	0,117	1,22	2,09	1,1
	150-75	25,000	-1315,6	43,20	1,2
	300-225	0,190	38,7	5,10	1
(Zn _{0,95} Fe _{0,025} Co _{0,025})O	225-150	0,550	-29,17	7,30	1,1
	150-75	18,560	-569,6	58,00	1,2
	300-225	0,388	-47,47	8,14	1
(Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O	225-150	6,700	-301,30	21,4	1,1
	150-75	18,560	-587,23	33,33	1,2
	300-225	0,717	-277,72	9,12	1
(Zn _{0,94} Fe _{0,03} Co _{0,03})O	225-150	1,289	-293,67	9,15	1,1
Campo SUU Ce	150-75	3,842	-723,9	2,3	1,2

Os coeficientes θ são positivos para o primeiro intervalo de temperatura (300 K - 225 K) salvo para x = 0,03, e tendem a diminuir - embora não linearmente em função da mudança de temperatura (225 K - 150 K). Assim como nos demais sistemas, todos

eles são negativos para a temperatura mais baixas. Logo, as amostras estão no estado PM em temperatura ambiente, onde prevalecem correlações FM entre os momentos magnéticos do cátion. Contudo, as interações entre os momentos magnéticos que são fracas e sobrecarregados por flutuações térmicas. Ao diminuir ainda mais a temperatura, o regime magnético muda e a amostra torna-se vidro de spin. A amostra com x= 0,03 possui coeficientes negativos já na primeira faixa de temperatura, o que pode indicar uma transição para o estado SG. Para o ajuste com campo de 500 Oe constata-se que alargamento do pico diminui, o que nos leva a concluir que a amostra apresenta falta de homogeneidade química ou que o campo de 100 Oe não foi suficiente para ordenar a amostra.

Nas Figuras 71 e 72 são mostradas respectivamente as curvas M (H) em temperatura ambiente e em baixa temperatura.



Figura 71- Magnetização por campo aplicado em temperatura ambiente para amostras $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O(x=y)$.



Figura 72- Magnetização por campo aplicado em 5 K para amostras (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x=y).

As amostras não atingiram a saturação em campos aplicados de até 20 kOe. Em temperatura ambiente, todas revelaram um comportamento tipicamente PM.

As curvas obtidas a 5 K apresentam uma clara irreversibilidade magnética, exceto para x =0,005. As amostras codopadas tiveram maior remanência e valores de campos coercitivos para maiores valores de x, confirmando que o percentual de dopante influenciou diretamente nas transições, consequentemente nas propriedades magnéticas das amostras.

A curva de magnetização Ac para x= 0,03 é mostrada na Figura 73.



Figura 73- Magnetização Ac da amostra (Zn_{0,94}Fe_{0,03}Co_{0,03})O

A Figura 73 remete a um estado vidro de spin clusterizado, com $\Delta T \approx 6,5$ K.

Considerando a presença do cobalto e a análise feita para os demais sistemas acredita-se que a inserção do cobalto na matriz do ZnO é responsável pelo alargamento no pico da curva magnetização AC.

4.3.6- Espectroscopia Mössbauer do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y) (x =y)

As medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente e em 22 K são mostradas nas Figuras 74-78, e os parâmetros hiperfinos são listados na Tabela 19.



Figura 74- Espectro Mössbauer da amostra (Zn_{0,99}Fe_{0,005}Co_{0,005})O em temperatura ambiente.

 Dubleto I
 Dubleto II
 Dist. B_{hf}
 Sexteto



Figura 75-Espectro Mössbauer da amostra (Zn_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01})O em temperatura ambiente e 22 K



Figura 76-Espectro Mössbauer da amostra (Zn_{0,96}Fe_{0,02}Co_{0,02})O em temperatura ambiente e 22 K.



Figura 77-Espectro Mössbauer da amostra ($Zn_{0,95}Fe_{0,025}Co_{0,025}$)O em temperatura ambiente e 22 K.



Figura 78-Espectro Mössbauer da amostra ($Zn_{0,94}Fe_{0,03}Co_{0,03}$)O em temperatura ambiente e 22 K.

Tabela 19- Parâmetros hiperfinos das amostras (Zn _{1-x-y} l	Fe _x Co _y) (x=y).
--	--

x	Т (К)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE _Q / 2ε (mm/s)	B _{hf} ** (T)	Г (mm/s)	Área (%)
0,005	300	Dubleto I	0,33	0,09	-	0,47	48,1
		Dubleto II	0,28	1,09	-	0,61	51,2

0,01	300	Dubleto I	0,30	0,56	-	0,36	51,7
		Dubleto II	0,28	1,05	-	0,35	48,3
	22	Dubleto III	0,41	0,86	-	0,68	85,7
		Dist. B _{hf}	0,55	0,33	41,8	0,30*	14,3
0,02	300	Dubleto I	0,31	0,54	-	0,41	50,8
		Dubleto II	0,29	1,05	-	0,46	49,2
	22	Dubleto III	0,48	0,03	39,6	0,30*	42,9
		Dist. B _{hf}	0,41	0,84	-	0,66	57,1
0,025	300	Dubleto I	0,32	0,57	-	0,44	51,7
		Dubleto II	0,29	0,98	-	0,71	48,3
	22	Dubleto III	0,40	0,85	-	0,64	46,3
		Dist. B _{hf}	0,46	0,09	42,6	0,30*	53,7
	4	Dubleto III	0,37	1,11	-	0,96*	19,6
		Dist. B _{hf}	0,44	-0,06	48,6	0,30*	55,7
		Sexteto	0,47	0,09	52,4	0,53	24,7
0,03	300	Dubleto I	0,33	0,65	-	0,51	50,5
		Dubleto II	0,27	0,87	-	0,91	49,5
	22	Dubleto III	0,40	0,85	-	0,64	46,3
		Dist. B _{hf}	0,46	0,01	42,7	0,30*	53,7

*Valores fixos **Valor médio

As amostras não mostram padrão hiperfino magnético, em temperatura ambiente concordando com os dados obtidos nas medidas de magnetização. Nos ajustes em T.A. foram considerados dois dubletos - Sítio I e Sítio II, que são referentes aos átomos de ferro isolados e aos átomos de Ferro com vizinhos (ferro e/ou cobalto).

Em baixas temperaturas os ajustes foram realizados com um dubleto (Sítio II, como antes) e uma distribuição de campo magnético hiperfino (Bhf Dist., substituindo Sítio I).

De acordo com Tabela 19, constata-se que o campo magnético hiperfino e as áreas se mantém praticamente constante em função de x, isso confirma que os átomos de Fe e Co estão estequiometricamente iguais.

4.3.7- Conclusões sistema (Zn_{1-X-Y}Fe_xCo_y)O (x=y)

- ♣ O processo de liofilização resultou em compostos monofásicos para concentração de x ≤ 0,03. Acima desse valor, detectou-se uma fase secundária (Zn_{3-2y}Fe_yCo_yO₄; 1 ≤ y ≤ 1,5), as nanopartículas apresentaram redução no volume da célula unitária para x ≤ 0,025. pós esse valor, o volume aumentou logo, para baixos níveis de dopante há uma redução do volume da célula unitária, já para maiores concentrações de dopante o volume tende aumentar, porém tal redução/aumento não ocorre de forma sistemática. Também se observa uma redução no *band gap. Contudo para x > 0,005, a redução é constante, ou seja, possui valores menores se comparados ao ZnO, porém não aumentam em função de x.*
- Observou-se que: como nos demais sistemas ((Zn_{1-x}Fe_x)O e Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y x+y=0,05))O existem dois grupos diferentes de átomos de ferro diluídos na matriz wurtzita: (i) um de átomos de ferro isolados (ii) um de átomos de ferro com um ou mais átomos de ferro (ou cobalto) vizinhos; a presença de cobalto na matriz aumenta o agrupamento dos átomos de ferro com vizinhos;
- As amostras não possuem ordem magnética em temperatura ambiente, mas transitam um estado PM passando por três regimes magnéticos até um estado de vidro de spin, canônico, para a amostra com x= 0,03, comportamento que deve se reproduzir para as demais amostras.

CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

De uma forma geral, observou-se que o processo de liofilização seguido de tratamento térmico, resultou em amostras monofásicas e nanoestruturadas, com limites de solubilidade para os sistemas onde houve variação da concentração absoluta de dopagem ($Zn_{1-x}Fe_x$)O x= 0,05 e ($Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y$)O x=y=0,03. Acima desses limites, as evidências foram de formação de uma fase secundária do tipo espinélio (i.e., $Zn_{3-2y}Fe_yCo_yO_4$; 1 ≤ y ≤ 1,5). Em todos os sistemas, observou-se uma variação do volume da célula unitária em função da concentração do dopante, como mostrado nas Figuras 79-81.



Figura 79-Variação do volume da célula unitária do sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O.



Figura 80- Variação do volume da célula unitária do sistema (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O (x+y=0,05).



Figura 81- Variação do volume da célula unitária do sistema $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O(x=y)$.

Observa se que para dopagens monoatômicas ocorre uma tendência de redução do volume da célula unitária. Como apontado anteriormente, isto pode ser justificado em função dos raios iônicos do Co^{+2} e Fe⁺³ serem menores do que o do Zn⁺². No entanto, a variação do volume da célula unitária revela um comportamento não-sistemático no caso de codopagens. Para a maioria das concentrações de codopagens a variação no volume da célula unitária não é significativa, podendo diminuir no caso em que x=y= 0,005, ou aumentar no caso em que x=y=0,03, como mostra a Figura 81(difratometria convencional). Eliminando-se a hipótese de artefato numérico nos refinamentos, a consequência da codopagem no volume da célula unitária ainda carece de explicação, o que demanda por mais estudos. Por outro lado, embora possa-se constatar boa concordância entre os valores absolutos obtidos por difratometria convencional e a difração via síncrotron (Figura serie 80), tendências diferentes podem ser notadas na Figura 81.

Com relação aos valores do *band* gap, verifica-se que a dopagem sempre reduz o valor do mesmo, quando comparado ao ZnO. Esta redução é mais significativa nas amostras com maior concentração de Co, como se verifica na Figura 83.



Figura 82-Variação do gap em função do dopante para o sistema (Zn_{1-x}Fe_x)O.



Figura 83 - Variação do gap em função do dopante para o sistema (Zn_{1-x}Fe_xCo_y)O (x+y=0,05)



Figura 84- Variação do gap em função do dopante para o sistema (Zn_{1-x}Fe_xCo_y)O (x=y)

É possível identificar uma correlação entre o *band gap* e o volume da célula unitária (Figuras 79 e 82), o que não se verifica para os outros sistemas.

As medidas de magnetização em função da temperatura, embora revelem comportamentos distintos para os sistemas em estudo, mostram que todos são PM em temperatura ambiente. Com a redução da temperatura, os sistemas transitam até um estado de vidro de spin canônico (amostra apenas com ferro) ou clusterizado (para amostras com ferro e cobalto). A espectroscopia Mössbauer é consistente com essa interpretação nos dois extremos do intervalo de temperatura, onde essa técnica foi aplicada, uma vez que revela componentes PM (dubletos) em T.A. e componentes magnéticas (sexteto / dist. de Bhf) em baixas temperaturas.

A medidas de magnetização em função de campo aplicado revelaram histereses para todos os sistemas caracterizados em 5 K, sendo estas muita mais robustas para os sistemas codopados. Este comportamento é testemunho do efeito concentrador que o cobalto exerce sobre os átomos de ferro na matriz do ZnO. No entanto, considerando que todos os sistemas revelaram, através das curvas M(T) que transições adicionais podem ocorrer em baixíssimas temperaturas (T < 20 K) não é possível afirmar que os sistemas sejam vidros de spin em 5K. Elucidar a verdadeira natureza dessas transições exige um novo conjunto de caracterizações magnéticas na faixa de baixíssimas temperaturas.

A mudança no comportamento magnético das amostras com a redução da temperatura pode ser interpretada com base na ocorrência simultânea de dois tipos de interação magnética de troca entre os dopantes introduzidos na matriz wurzita. Ambas as interações podem depender da concentração ou temperatura e são mutuamente competitivas.

Uma das interações é a de supertroca, que envolve dois momentos de ferros vizinhos (isto é, os cátions Fe³⁺, como mostrado pela espectroscopia de Mössbauer), intermediados por um ânion de oxigênio. Essa interação é mais significativa quando a concentração de momentos de ferro é maior na matriz do ZnO, uma vez que os pares de momentos magnéticos adjacentes são mais numerosos para maiores x.

Dependendo da configuração de dois cátions férricos vizinhos, o acoplamento é inverso ou paralelo, conforme estabelecido por vários cálculos de primeiros princípios. No entanto, em geral esses estudos teóricos não consideram a presença de vacâncias catiônicas (Znº) próximas aos momentos localizados. Certamente, levar em conta este defeito complexo tornaria as simulações muito mais sofisticadas. Aqui, supõe-se que o acoplamento paralelo deve ser o mais estável, como afirmam alguns estudos numéricos, e, portanto, o mais provável. Acima de uma determinada concentração a interação, poderia percolar o cristal, levando a uma ordem AFM de longo alcance, na ausência de agitação térmica ou de qualquer outra interação competitiva. De fato, a frustração magnética (isto é, o estado de vidro de spin) observada para amostras em baixas temperaturas indica que existe competição magnética, porém essa competição é diferente para amostras dopadas apenas com ferro e aquelas codopadas. Plausivelmente, ela vem da interação de troca indireta entre os momentos de ferro, mediada pelos portadores de carga (e spin) (ou seja, elétrons e / ou buracos) nas bandas de impureza criadas pela dopagem de ferro da matriz de ZnO.

As bandas de impurezas são criadas porque os cátions Fe³⁺ não são isovalentes ao Zn2+ e podem introduzir vacâncias catiônicas na matriz. Os cátions de ferro podem aprisionar elétrons em órbitas hidrogênicas, enquanto as vacâncias podem fazê-lo com buracos. Isto é, cada cátion de ferro (vacância de zinco) exerce uma força central sobre um elétron (buraco). Quando os orbitais eletrônicos (ou de buracos) se sobrepõem espacialmente na matriz, níveis estendidos doadores (ou aceitadores) são formados, cuja densidade depende da concentração de ferro. Presumivelmente, estes são orbitais rasos, isto é, os níveis aceitadores estão localizados logo acima do topo da banda de valência, enquanto os níveis doadores estão logo abaixo do fundo da banda de condução. O número de níveis de doadores e aceitadores é o mesmo, pois para cada par de dopantes uma vacância é criada. Portanto, os cátions magnéticos e as vacâncias que compartilham a mesma região na matriz de ZnO formam duas bandas de impurezas dentro do band gap. No entanto, a estrutura da banda do semicondutor (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O pode ser mais complexa, devido ao levantamento parcial da degenerescência dos estados 3d do Fe³⁺ (isto é, t_{2g} e eg orbitais) devido ao campo cristalino. Assim, na falta de um cálculo teórico considerando todos os fatores que poderiam determinar a estrutura da banda de

135
energia (Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O, propomos uma descrição simples para a densidade total de estados (TDOS), mostrada na Figura 85 (Figura 85-a antes, 85-b após polarização).



Figura 85-Esquema da densidade total de estados

Uma banda polarizada spin (digamos, spin down) está situada ao redor do nível de Fermi. Os portadores de spin (e carga) que ocupam essa banda seriam responsáveis por uma interação de troca indireta, induzindo o acoplamento FM entre os momentos localizados do ferro. Como considerado acima para o acoplamento AFM, essa interação poderia levar a uma ordem FM de longo alcance, na ausência de agitação térmica ou qualquer outra interação competitiva. Para uma dada concentração de dopagem, a ocupação da banda polarizada aumenta em temperaturas "mais aumentando altas". а capacidade de ordenar ferromagneticamente os momentos localizados de ferro. O mesmo resultado poderia ser alcançado em alguma temperatura fixa, apenas aumentando a concentração do dopante. No presente caso, observou-se que tanto as flutuações térmicas quanto a interação AFM competitiva entre momentos magnéticos de ferro impediram a ordenação FM e todos os sistemas resultaram não-ordenados à temperatura ambiente.

Por outro lado, diminuindo-se a temperatura, diminui o número de portadores da banda polarizada de spin, reduzindo a intensidade da interação de troca indireta entre os momentos magnéticos localizados. Em determinada (baixa) temperatura, as duas interações de troca, a direta e a indireta, se equivalem e o sistema se frustra, resultando num vidro de spin. Isto ocorreu para todos os sistemas estudados, embora algumas diferenças quanto a este mecanismo ficaram evidenciadas, quando se compara os sistemas contendo cobalto e aquele só dopado com ferro.

Como a presença do cobalto contribui para formar aglomerados de ferro, deixando a interação direta mais forte, explica-se por que o início da transição PM > SG se dá em maiores temperaturas. Além disto, como os aglomerados de ferro podem variar em tamanho e concentração, espera-se que a transição ocorra numa faixa extensa de temperatura, como efetivamente revelado nas medidas de magnetização DC e AC. De outro lado, para compostos dopados apenas com Fe - e estando os cátions férricos mais diluídos na matriz – as interações diretas são menos significativas e sua equivalência com a interação direta ocorre numa faixa de temperatura mais estreita e mais baixa.

CONCLUSÕES :

- A Liofilização seguida de tratamento térmico resulta em amostras de ordem nanométrica e monofásicas.
- **↓** Os sistemas: $(Zn_{1-x}Fe_x)O$ e $(Zn_{1-x-y}Fe_xCo_y)O$ x = y possuem respectivamente limites de solubilidade iguais a 5% e 6% de dopante.
- 4 As amostras possuem formato de bastões ou esferas.
- O dopante causa uma redução do volume da célula unitária e dos valores do band Gap.
- ↓ Observa-se uma transição do estado PM (≅T.A.) eu passo por três regimes até o estado SG
- A frustação decorre da interação direta (AFM) x interação indireta (FM).

LISTA DE PUBLICAÇÕES

1- TUPAN, L. F. S.; IVASHITA, F. F.; BARCO, R.; HALLOUCHE, B.; PAESANO, A. Hyperfine properties of La(V1-xFex)O3 compounds. Hyperfine Interactions. IIII, v.238, p.30 - , 2017.

2 OLIVEIRA, ALINE A.; VALERIO-CUADROS, MARLON I.; **TUPAN, LILIAN F.S.**; IVASHITA, FLÁVIO F.; PAESANO, ANDREA **Size-effect on the optical behavior of Fe-doped CuO nanoparticles synthesized by a freeze-drying process.** MATERIALS LETTERS. **ICE**, v.229, p.327 - 330, 2018.

3- ALVES, T. J. B.; NUNES, G. C. S.; **TUPAN, L. F. S.**; SARVEZUK, P. W. C.; IVASHITA, F. F.; DE OLIVEIRA, C. A. S.; PAESANO, A. Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE. **111**, v.49, p.3441 - 3449, 2018.

4- VALEZI, DANIEL F.; BAÚ, JOÃO P. T.; ZAIA, DIMAS A. M.; COSTA, ANTÔNIO C. S.; URBANO, ALEXANDRE; **TUPAN, LILIAN F. S.**; PAESANO, ANDREA; PICCINATO, MARILENE T.; DI MAURO, EDUARDO **Enhanced Magnetic Component in Synthetic Goethite (α-FeOOH) and its Relation with Morphological and Structural Characteristics.** PHYSICA STATUS SOLIDI. B, BASIC RESEARCH (ONLINE). **CR**, v.1, p.1800578 - , 2019.

5- OLIVEIRA, ALINE A.; VALERIO-CUADROS, MARLON I.; **TUPAN, LILIAN F.S.**; ZANUTO, VITOR SANTAELLA; IVASHITA, FLÁVIO F.; PAESANO, ANDREA **Fe-doped In2O3 nanostructures synthesized via a freeze-drying process: Structural and optical properties.** MATERIALS LETTERS. **III**, v.250, p.210 - 213, 2019.

6- DE SOUZA NUNES, GLÉCILLA COLOMBELLI; BIONDO, VALDECIR; FERREIRA, RAFAEL FRANCO; **DA SILVA TUPAN, LILIAN FELIPE**; NICOLODI, SABRINA; IVASHITA, FLÁVIO FRANCISCO; ISNARD, OLIVIER; PAESANO, ANDREA. Structural and magnetic characterization of the Nd2Fe14B-+-10%wt.Fe system subjected to high-energy milling. Hyperfine Interactions. IRI, v.240, p.1 - 1, 2019.

TUPAN, L. F. S.; CUADROS, M. I. V.; OLIVEIRA, A. A.; BARCO, R.; IVASHITA,
F. F.; PASSAMANI, E.; PAESANO JR., A.Structural and magnetic characterization
of (Zn1-x-yFexCoy)O. Hyperfine Interactions. IIII, v.240, p.01 - 01, 2019.

8- OLIVEIRA, ALINE ALVES; VALERIO-CUADROS, MARLON IVAN; **TUPAN**, **LILIAN FELIPE SILVA**; IVASHITA, FLÁVIO FRANCISCO; JR, ANDREA PAESANO . Magnetic and hyperfine properties of nanostructured Cu1-xFexO. HYPERFINE INTERACTIONS, v. 240, p. 53, 2019.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. J. O'Connor *et al.*, "Fabrication and properties of magnetic particles with nanometer dimensions," *Synth. Met.*, vol. 122, no. 3, pp. 547–557, 2001.
- [2] William D.Callister Jr., *Ciencia e Engenharia de Materiais Uma Introdução*, 7th ed. Utha: LTC, 2008.
- [3] S. Das Sarma, "Spintronics," *Am. Sci.*, vol. 89, pp. 516–523, 2001.
- [4] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, no. 2, pp. 323–410, Apr. 2004.
- [5] A. S. A. Wolf *et al.*, "Spintronics : A Spin-Based Electronics Vision for the Future," *Science*, vol. 294, no. 5546, pp. 1488–1495, 2001.
- [6] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos eletrônicos*, 2nd ed. São Paulo, 2004.
- [7] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and T. College, "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides," *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 173–179, 2005.
- [8] T. Dietl, "Ferromagnetic semiconductors," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 377–392, 2002.
- [9] C. Liewhiran, S. Seraphin, and S. Phanichphant, "Synthesis of nano-sized ZnO powders by thermal decomposition of zinc acetate using Broussonetia papyrifera (L.) Vent pulp as a dispersant," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 3, pp. 499–502, Jun. 2006.
- [10] M. A. L. Nobre, A. N. C. Dias, A. M. O. A. Balan, and S. Lanfredi, "Engenharia de microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação com reações químicas," *Cerâmica*, vol. 51, no. 1, pp. 13–18, 2005.
- [11] B. G. Lewis and D. C. Paine, "Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 08, pp. 22–27, Aug. 2000.
- [12] L. R. Cruz, B. F. M. Lopes, R. A. Medeiro, R. M. C. Lima, and C. L. Ferreira, "Propriedades de filmes finos de ZnO: Al depositados sobre substratos de poliimida à temperatura ambiente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos flexíveis," *Cerâmica*, vol. 63, pp. 162–168, 2017.
- [13] C. Mayrinck, E. Raphael, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, "Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado," *Rev. Virtual Quim.*, vol. 6, no. 5, pp. 1185–1204, 2014.
- [14] C. Kuo *et al.*, "Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications," *Ceram. Int.*, vol. 36, pp. 693–698, 2010.

- [15] H. A. de Mello and R. S. de Biasi, *Introdução à física dos semicondutores*. Brasília: Edgard Blücher, 1975.
- [16] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. R29, 1988.
- [17] H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic," *Scienc*, vol. 281, pp. 951–956, 1998.
- [18] T. Dietel, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors," *Science*, vol. 287, no. 5455, pp. 1019–1022, 1995.
- [19] K. H. J. Buschow; F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [20] M. J. de Oliveira, *Termodinâmica*, 2st. São paulo: Livraria da Física, 2012.
- [21] P. Weiss, "L' hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique," *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 6, no. 1, pp. 661–690, 1907.
- [22] Ivan S. Oliveira; Victor L. B. de Jesus, Introdução a Física do Estado Sólido, 1st ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [23] C. Zener, "Interaction between the d shells in the transition metals," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 4, pp. 440–444, 1951.
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Memin, *Física do estado sólido*. São Paulo: CENGAGE, 2011.
- [25] C. Zener, "Interaction between the d shells in the transition metals. III. Calculation of the Weiss factors in Fe,Co, and Ni," *Phys. Rev.*, vol. 83, no. 2, p. 299, 1951.
- [26] N. A. SPALDIN, *MAGNETIC MATERIALS Fundamentals and Applications*, 2nd ed. California: University of California, Santa Barbara, 2011.
- [27] M. A. RUDERMAN and C. KITTEL, "Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 3, pp. 72– 75, 1954.
- [28] V. Canella and J. A. Mydosh, "Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 11, pp. 4220–4237, 1972.
- [29] A. Acero and H. Sánhez, "Vidrios de Espín," *Momento*, vol. 42, pp. 51–65, 2011.
- [30] C. V Morais, F. M. Zimmer, M. J. Lazo, S. G. Magalh, and F. D. Nobre, "Spinglass phase transition and behavior of nonlinear susceptibility in the Sherrington-

Kirkpatrick model with random fields," *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 224206, pp. 3–8, 2016.

- [31] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, "Solvable Model of a Spin-Glass," *Phys. Rev. Lett*, vol. 35, no. 26, pp. 1792–1796, 1975.
- [32] K. Binder and A. P. Young, "Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 58, no. 4, pp. 801–976, 1986.
- [33] J. A. Mydosh, "Disordered magnetism and spin glasses," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 157–158, pp. 606–610, 1996.
- [34] K. H. Fisher and J. A. Hertz., *Spin Glasses*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [35] J. Cieslak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel, M. Reissner, and W. Steiner, "Magnetic properties of a nanocrystalline σ-FeCr alloy," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, pp. 2985–2992, 2005.
- [36] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 041301, pp. 1–103, 2005.
- [37] M. K. Jayaraj, A. Antony, and M. Ramachandran, "Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering," *Bull. Mater. Sci*, vol. 25, no. 3, pp. 227–230, 2002.
- [38] V. Mihalache, M. Cernea, and I. Pasuk, "Relationship between ferromagnetism and, structure and morphology in un-doped ZnO and Fe-doped ZnO powders prepared by hydrothermal route," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 1127– 1135, 2017.
- [39] M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Mohanty, and S. Ravi, "Structural, electrical and magnetic properties of Co and Fe co-doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method," *J. Alloys Compd.*, vol. 490, pp. 618–623, 2010.
- [40] M. Miki-yoshida, "Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods," *Mater. Res.*, vol. 19, no. Suppl. 1, pp. 33–38, 2016.
- [41] J. Wang, J. Wan, and K. Chen, "Facile synthesis of superparamagnetic Fedoped ZnO nanoparticles in liquid polyols," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 21, pp. 2373–2375, 2010.
- [42] L. Diamandescu *et al.*, "Effects of a surfactant on the morphology and photocatalytic properties of polycrystalline Fe-doped ZnO powders," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 121, pp. 319–328, 2018.
- [43] R. N. Lokesh, L. Balakrishnan, K. Jeganathan, S. Layek, H. C. Verma, and N.

Gopalakrishnan, "Role of surface functionalization in ZnO:Fe nanostructures," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 183, no. 1, pp. 39–46, 2014.

- [44] J. J. Beltrán, C. A. Barrero, and A. Punnoose, "Evidence of Ferromagnetic Signal Enhancement in Fe and Co Codoped ZnO Nanoparticles by Increasing Superficial Co3+ Content," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 24, pp. 13203–13217, 2014.
- [45] "Database of Ionic Radii." [Online]. Available: http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php.
- [46] W. Zhang, J. Zhao, Z. Liu, and Z. Liu, "Structural, optical and magnetic properties of Zn1-xFexO powders by sol-gel method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 49–52, 2013.
- [47] A. Mondal, N. Giri, S. Sarkar, S. Majumdar, and R. Ray, "Tuning the photocatalytic activity of ZnO by TM (TM = Fe, Co, Ni) doping," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 91, pp. 333–340, 2019.
- [48] J. E. Ramos, M. Montero-Muñoz, J. A. H. Coaquira, and J. E. Rodríguez-Páez, "Evidence of a cluster glass-like behavior in Fe-doped ZnO nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17E, pp. 1–3, 2014.
- [49] M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, R. P. Borges, and M. Godinho, "Investigation of the iron site localization in doped ZnO," *J. Solid State Chem.*, vol. 185, pp. 160– 165, 2012.
- [50] J. J. Beltrán, C. A. Barrero, and A. Punnoose, "Understanding the role of iron in the magnetism of Fe doped ZnO nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 23, pp. 15284–15296, 2015.
- [51] G. Y. Ahn, S. I. Park, I. B. Shim, and C. S. Kim, "Mössbauer studies of ferromagnetism in Fe-doped ZnO magnetic semiconductor," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 282, no. 1–3, pp. 166–169, 2004.
- [52] O. A. Yildirim, H. Arslan, and S. Sönmezoğlu, "Facile Synthesis of Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films for Highly Efficient Visible Light Photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 111–121, 2016.
- [53] D. A. Vieira, V. C. S. Diniz, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, V. E. Lima, and A. C. F. M. Costa, "Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética do Composto Zn 1-X Co X O Obtidos por Reação de Combustão," *RVQ*, vol. 8, no. 6, pp. 1805–1817, 2016.
- [54] J. Wojnarowicz *et al.*, "Paramagnetism of cobalt-doped ZnO nanoparticles obtained by microwave solvothermal synthesis," *Beilstein J. Nanotechnol*, vol. 6, pp. 1957–1969, 2015.

- [55] A. Chanda, S. Gupta, M. Vasundhara, S. R. Joshi, G. R. Mutta, and J. Singh, "Study of structural, optical and magnetic properties," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 50527–50536, 2017.
- [56] J. J. Beltrán, J. A. Osorio, C. A. Barrero, C. B. Hanna, and A. Punnoose, "Magnetic properties of Fe doped, Co doped, and Fe + Co co-doped ZnO," *J. Appl. Phys.*, vol. 308, no. 17C, pp. 1–4, 2013.
- [57] J. J. Beltrán, C. A. Barrero, and A. Punnoose, "Combination of Defects Plus Mixed Valence of Transition Metals: A Strong Strategy for Ferromagnetic Enhancement in ZnO Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 16, pp. 8969–8978, 2016.
- [58] M. Ram and N. S. Negi, "Effect of (Fe, Co) co-doping on the structural, electrical and magnetic properties of ZnO nanocrystals prepared by solution combustion method," *Phys. B*, vol. 481, pp. 185–191, 2016.
- [59] R. P. P. Singh, I. S. Hudiara, S. Panday, and S. B. Rana, "The Effect of Co Doping on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of Fe-Doped ZnO Nanoparticles," *J Supercond Nov Magn*, vol. 29, pp. 819–827, 2016.
- [60] A. O. de Souza *et al.*, "SÍNTESE, LIOFILIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ACETATO DE 57Fe(III)," *Quim. Nov.*, vol. 37, no. 7, pp. 1132–1137, 2014.
- [61] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Phys. B*, vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [62] A. Monshi and M. R. Foroughi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," World J. Nano Sci. Eng., vol. 2, pp. 154–160, 2012.
- [63] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "HISTORICAL commentary NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [64] L. Yang and B. Kruse, "Revised Kubelka Munk theory. I. Theory and application," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 21, no. 10, pp. 1933–1941, 2004.
- [65] J. Tauc, "OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Ge AND Si," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, pp. 37–46, 1968.
- [66] A. Y. Takeuchi, *Técnicas de medidas magnéticas*. Rio de Janeiro: Livraria da Física, 2010.
- [67] R. A. Brand, "Normos-90 Mössbauer Fitting Progran Package." Laboratororium für Angewandte Physik Universität Duesburg, Duesburg, 1994.
- [68] B. D. CULLITY; C. D. GRAHAM, INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS,

2nd ed. New Jersey: Wiley-IEEE, 2008.

[69] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, and X. Tan, "Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn 1 – x Co x O under visible light irradiation," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 142, pp. 121–125, 2007.