

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL-MG

RAFAEL TOMAZ DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS A BASE DE ZnO
DOPADO COM Co**

RAFAEL TOMAZ DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS A BASE DE ZnO
DOPADO COM Co**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho

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

Silva, Rafael Tomaz da.

Caracterização estrutural e magnética de semicondutores magnéticos diluídos nanoestruturados a base de ZnO dopado com Co. / Rafael Tomaz da Silva. -- Alfenas-MG, 2015.
87 f.

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.
Dissertação (mestrado em física) - Universidade Federal de Alfenas, 2015.
Bibliografia.

1. Semicondutores. 2. Óxidos magnéticos diluídos.
3. Sprintrônica. 4. Semicondutores - Caracterização. I. Carvalho, Hugo Bonette de. II. Título.

CDD-530

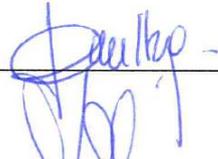
RAFAEL TOMAZ DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS A BASE DE ZnO
DOPADO COM Co**

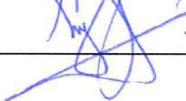
A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas. Área de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 27/04/2015

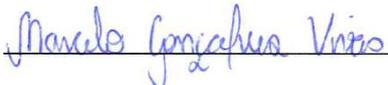
Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho
Instituição: Unifal - MG

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia
Instituição: UFG

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas
Instituição: Unifal - MG

Assinatura:  _____

*Dedico esta dissertação à Deus e aos meus pais, Maria e Henrique,
sempre presentes em minha vida!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a minha família, sempre presentes, que me incentivaram e apoiaram em todos os momentos dessa caminhada.

Agradecimento em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, pela pressão, pela percussão e pela força concedida. Pressão para fazer algo bem feito, percussão com as perguntas que me motivaram e a força centrípeta no sentido de me fazer olhar sempre para o problema central do trabalho, quando ameaçava a dispersar. Agradeço, também, pelo tempo cedido sempre que precisei e pela segurança que me passou durante todo o processo de pesquisa e aprendizado, sem a qual esse trabalho e muitos outros não teriam sido tão prazerosos.

Gostaria de agradecer fundamentalmente a pesquisadora Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) pelas amostras concedidas para o desenvolvimento deste projeto. Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita, pelo auxílio na realização das medidas de Absorção de Raios-X e análise teórica dos dados. À Dra. Angela María Ortiz de Zevallos Márquez pela realização das medidas de Espectroscopia de Espalhamento Raman no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Ao Prof. Dr. Valmir Chitta e ao Dr. Xavier Gratens pelas medidas de Magnetometria SQUID no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Agradeço também ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Campinas, pelo suporte fornecido para a realização das medidas de absorção de raios-X. Aos professores, Dr. Person Pereira Neves, Dr. Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema, Dr. Cássius Anderson Miquele de Melo, Dr. Fabiano Lemes Ribeiro, Dra. Mirta Mir Caraballo e Dr. Hugo Bonette de Carvalho pelos ensinamentos e estímulos durante o mestrado. E aos poucos amigos por compartilharem os bons momentos.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão de bolsa e financiamento do projeto.

A todos vocês, manifesto meu profundo apreço.

"Your time is limited, so don't waste it living someone else's life. Don't be trapped by dogma - which is living with the results of other people's thinking. Don't let the noise of other's opinions drown out your own inner voice. And most important, have the courage to follow your heart and intuition. They somehow already know what you truly want to become. Everything else is secondary."

Steve Jobs.

RESUMO

O interesse em óxido de zinco (ZnO) dopado com metais de transição tem atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos. Esses sistemas potencialmente apresentam temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, o que possibilitaria sua aplicação em dispositivos spintrônicos. Entretanto, apesar dos extensos estudos, a natureza de suas propriedades magnéticas ainda permanece uma questão controversa. Recentemente resultados teóricos e experimentais têm mostrado que o ordenamento magnético é função direta de defeitos pontuais, tais como vacâncias de oxigênio e zinco intersticial. Neste contexto, esta dissertação descreve a caracterização estrutural e magnética de óxidos magnéticos diluídos (OMDs) nanoestruturados a base de ZnO dopados com Co em diferentes concentrações molares preparados a partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Foram analisadas cinco amostras com concentrações molares de 0,5, 1, 3, 5 e 7% de Co. A caracterização estrutural foi realizada através das técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia de Espalhamento RAMAN. A morfologia dos grãos dos pós preparados foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução. Em associação ao RAMAN e à Difração de Raios-X no teste da incorporação do Co à matriz de ZnO, medidas de Absorção de Raios-X foram utilizadas para obter informações sobre o estado de oxidação e simetria do sítio do átomo absorvedor, neste caso o Co. Por fim, as propriedades magnéticas foram analisadas através de magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Os resultados obtidos comprovaram a incorporação do Co na estrutura do ZnO sem a formação de fases secundárias de óxido de Co ou Co metálico. A caracterização magnética das amostras dopadas apresenta características que definem um comportamento paramagnético com grande interação de troca antiferromagnética entre os íons Co^{2+} . Além disso, as amostras com baixa concentração de Co ($x \leq 0,01$) revelaram a coexistência de uma fase majoritariamente paramagnética e uma fase minoritária ferromagnética. O comportamento magnético de nossas amostras é entendido sob o escopo dos modelos teóricos BMP (*Bound Magnetic Polaron*) e d^0 . O estudo dos parâmetros magnéticos com base em um modelo randômico de distribuição dos íons dopantes e uma interação de troca simples entre os íons de Co^{2+} revela uma distribuição não homogênea ao longo do volume dos grãos.

Palavras-chave: Semicondutores. Óxidos magnéticos diluídos. Spintrônica. Propriedades estruturais e magnéticas.

ABSTRACT

The interest in Zinc Oxide (ZnO) doped with transition metal has been attracted much attention in the last years. These systems present Curie temperature above room temperature, this property enable its application in spintronic devices. In spite of the extensive studies, the origin of its magnetic properties still remains a controversial issue. Some recent theoretical and experimental results have shown that the ferromagnetic ordering depends on defects, such as oxygen vacancies or interstitial zinc, created during the sample preparation. In this context, this dissertation describes the structural and magnetic characterization of nanostructured diluted magnetic oxides (DMOs) based on Co-doped ZnO systems produced by microwave-assisted hydrothermal route. We have prepared nanostructured samples with Co molar concentrations of 0.5, 1, 3, 5 and 7%. The crystal structures of the samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and RAMAN scattering spectroscopy. The microstructure and composition distributions were characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Co K-edge x-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) were used to determine the valence state and to evaluate the environment of Co in the ZnO lattice. Finally, magnetic characterizations were performed using a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. The results confirmed the Zn replacement by Co ions in the wurtzite ZnO structure with oxidation state of 2+, neither segregated secondary phases, nor Co-metal were detected. The magnetic characterization of the studied samples reveals a paramagnetic behavior with large antiferromagnetic exchange interaction between Co²⁺ ions. Besides, the samples with low concentration of Co ($x \leq 0,01$) present the coexistence of a major paramagnetic phase associated to a minority ferromagnetic phase. The magnetic behavior of our samples are studied under the scope of the BMP (*Bound Magnetic Polaron*) and d^0 theoretical models. The studied of the magnetic parameters through a model corresponding to a random distribution of the dopants and a simple exchange interaction between the Co²⁺ ions reveals a non-homogeneous distribution over the volume of the grains.

Keywords: Semiconductor. Diluted magnetic oxides. Spintronics. Structural and magnetic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para uma material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos.	19
Figura 2 -	Esquema de ocupação das bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) isolantes; (d) semiconductor.	20
Figura 3 -	(a) Modelo esquemático de um cristal de Ge ou Si dopado com impureza doadora, tal como o fósforo (P), dopagem tipo n. (b) Representação esquemática dos níveis de impureza no gap de semicondutores do tipo n.	21
Figura 4 -	(a) Modelo esquemático de um cristal de Si dopado com impureza aceitadora, tal como o boro (B), dopagem tipo p. (b) Representação esquemática dos níveis de impureza no gap de semicondutores do tipo p.	22
Figura 5 -	Modelo esquemático dos três tipos básicos de semicondutores: (a) semiconductor não magnético, (b) semiconductor magnético e (c) semiconductor magnético diluído.	22
Figura 6 -	Os valores calculados de temperatura Curie (T_C) para vários semicondutores tipo p dopado com 5% de Mn e contendo $3,5 \times 10^{20}$ buracos por cm^3	23
Figura 7 -	Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$. Esferas amarelas grandes correspondem aos átomos de Zn e esferas cinzas pequenas os átomos de O.	25
Figura 8 -	Representação esquemática do momento magnético associado a (a) um elétron e a (b) um elétron girando em torno de seu eixo.	30
Figura 9 -	Configuração esquemática do dipolo atômico para um material diamagnético (a) na ausência e (b) na presença de campo magnético \vec{H}	32
Figura 10 -	Diagrama da densidade de estados de energia $D(E)$ para o paramagnetismo quando (a) não há campo magnético e (b) na presença de um campo magnético externo (\vec{H}). Elétrons com $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ estão representados por uma seta vermelha para cima e para baixo, respectivamente.	33
Figura 11 -	Configuração esquemática do dipolo atômico para um material paramagnético na (a) ausência e (b) na presença de um campo magnético \vec{H}	33
Figura 12 -	Configuração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos para um material ferromagnético, o qual existirá mesmo na ausência de um campo magnético \vec{H}	34

Figura 13 - Ilustração esquemática do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de spin para o MnO antiferromagnético.	35
Figura 14 - Ilustração esquemática do ordenamento ferrimagnético simples.	36
Figura 15 - Representação esquemática da origem do acoplamento de troca. As direções dos spins, (a) paralelos e (b) antiparalelos, dependem da distribuição espacial de carga (função de onda espacial representada pela linha contínua vermelha) dos elétrons dos íons vizinhos.	37
Figura 16 - Ilustração das últimas bandas de energia nos metais do grupo de transição do ferro: (a) Curvas $E(k)$ para $T > T_C$; (b) Ocupação dos estados vizinhos em $T < T_C$	38
Figura 17 - (a) Esquema do equipamento adaptado de um forno de micro-ondas doméstico. (b) Processo da síntese hidrotermal assistido pro micro-ondas que ocorre no interior reator hermeticamente fechado de Teflon.	40
Figura 18 - (Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios-X. Detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios-X difratados a medida que se move, então o padrão de raios-X é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios-X com o cristal e a intensidade da fonte.	42
Figura 19 - Um diagrama em corte generalizado da estrutura interna de um microscópio electrónico de transmissão. Disposição de componentes ópticos em um TEM básico.	44
Figura 20 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.	45
Figura 21 - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes.	46
Figura 22 - Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares modificadas uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.	48
Figura 23 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios-X (borda-K do Co) e as transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro.	50
Figura 24 - (a) Dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), formado por um anel supercondutor interrompido por duas junções de Josephson, alimentado pela corrente de polarização I_P que se divide nos dois ramos do anel. (b) Gráfico da voltagem em função da corrente para um SQUID <i>dc</i> . (c) resposta periódica da voltagem devido ao fluxo externo através de um SQUID. A periodicidade é igual a um quantum de fluxo Φ_0	53

Figura 25 -	Difratograma de raios-X das amostras. Todos os picos pertencem à estrutura hexagonal de wurtzita do ZnO. A linha segmentada (símbolo) representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em cinza é a diferença entre as intensidades observada e calculada.	57
Figura 26 -	Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,005$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.	59
Figura 27 -	Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,01$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.	59
Figura 28 -	Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,03$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.	60
Figura 29 -	Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,05$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.	60
Figura 30 -	Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,07$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.	60
Figura 31 -	Espectros RAMAN das amostras nanoestruturadas de $Zn_{1-x}Co_xO$. Os espectros estão normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$	62
Figura 32 -	Espectros XANES para a borda-K de absorção do Co das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$. Espectro de Co metálico, do CoO (valência 2+) e Co_2O_3 (valência 3+) também são mostrados para comparação.	64
Figura 33 -	Transformadas de Fourier para os sinais de EXAFS do espectro calculado (linha contínua) e o experimental (símbolo) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, juntamente com as referências.	64
Figura 34 -	Curva de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) para a amostra de ZnO puro e para $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,005$ e $0,01$. Na região de baixo campo foi obtido traços de magnetização a $T = 300$ K. A curva ao fundo em símbolo cinza corresponde aos dados brutos antes da subtração da fase diamagnética para o ZnO puro e da fase paramagnética dos íons de Co^{2+} para $x = 0,005$ e $0,01$. Para a amostra de ZnO, a rampa de M é negativa, devido à contribuição diamagnética do ZnO.	68
Figura 35 -	(a) Inverso da Susceptibilidade magnética em função da temperatura para amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ estudadas ($x = 0,005$, $x = 0,01$, $x = 0,03$, $x = 0,05$ e $x = 0,07$). (b) Ênfase dada no gráfico do item (a) abrangendo apenas a região entre -25 a 100 K. Os símbolos são os dados experimentais. A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados do inverso da susceptibilidade na região de altas temperaturas pela lei Curie-Weiss.	69
Figura 36 -	Temperatura Curie-Weiss Experimental medida para todas as amostras estudadas. A linha tracejada representa o resultado de um ajustamento linear dos dados experimentais.	70

- Figura 37 - Magnetização M medida em função do campo magnético H a $T = 4$ K. M foi normalizado para o valor de saturação M_0 calculado a partir dos resultados da susceptibilidade. A pequena correção da contribuição diamagnética de ZnO está incluído. Os símbolos representam os resultados experimentais e as linhas exibem os ajustes dos dados pela função de Brillouin modificada. 71
- Figura 38 - (a) Representação esquemática da distribuição dos íons magnéticos introduzidos em uma matriz de forma aleatória. (b) Diferentes tipos de aglomerados AF considerando apenas interações entre primeiros vizinhos. As linhas indicam interações de troca. Somente aglomerados com menos de seis spins são mostrados. 72
- Figura 39 - Razão experimental M_S/M_0 em função da concentração de dopantes para as amostras estudadas e outros SMD da família II-VI. A linha sólida representa a razão predita pelo modelo proposto. (a) ref. (111), (b) ref. (110), (c) ref. (105), (d) ref. (107), (e) ref. (108), (f) ref. (109) e (g) ref. (112). 73

LISTA DE TABAELAS

Tabela 1 -	Precusores utilizados nas sínteses.	55
Tabela 2 -	Refinamento Rietveld das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$	58
Tabela 3 -	Análise da distribuição dos tamanhos de grãos. \bar{d} corresponde ao diâmetro mediano e σ_g é o desvio padrão geométrico obtidos pelo ajuste do histograma da distribuição do tamanho dos grãos por uma função log-normal; N é o número total de partículas contadas.	61
Tabela 4 -	Valores de distâncias interatômicas (R), número de coordenação (N), valor de Debye-Waller (σ^2) e fator de qualidade obtidos das simulações dos espectros EXAFS da borda-K do Co.	65

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX	Difração de Raios X
EXAFS	(<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>) Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X
FM	Ferromagnética
GPa	Giga Pascal
H	Campo Magnético Externo
ICDD	International Center for Diffraction Data
k_B	Constante de Boltzman
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRAM	<i>Magnetic Random Access Memory</i>
MT	Metais de Transição
M	Magnetização
μ	Momento magnético por átomo de Co
μ_B	Magneton de Bohr
OMD	Óxido(s) Magnético(s) Diluído(s)
PR	Paramagnética
SMDs	Semicondutor(s) Magnético(s) Diluído(s)
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T_C	Temperatura de Curie
V_O	Vacâncias de Oxigênio
V_{Zn}	Vacâncias de Zinco
XANES	(<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>) Espectroscopia de Raios-X Próximo a Borda de Absorção
XAS	(<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>) Espectroscopia de Absorção de Raios-X
x_M	Concentração efetiva magnética de cobalto
x_N	Concentração nominal de cobalto
χ_m	Susceptibilidade Magnética
Zn_i	Zinco intersticial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Semicondutores	18
2.1.1	<i>Semicondutores magnéticos diluídos</i>	22
2.2	Oxido de Zinco - ZnO	24
2.2.1	<i>ZnO dopado com Metais de Transição</i>	26
2.2.2	<i>Nanoestruturas a base de ZnO</i>	27
2.3	Propriedades Magnéticas	28
2.3.1	<i>Diamagnetismo</i>	31
2.3.2	<i>Paramagnetismo</i>	32
2.3.3	<i>Ferromagnetismo</i>	34
2.3.4	<i>Antiferromagnetismo</i>	35
2.3.5	<i>Ferrimagnetismo</i>	35
2.3.6	<i>Acoplamento de troca</i>	36
2.4	Técnica de preparação das amostras: síntese hidrotermal assistida por micro-ondas	39
2.5	Técnicas de caracterização dos nanocristais	40
2.5.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	41
2.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET</i>	43
2.5.3	<i>Espectroscopia RAMAN</i>	46
2.5.4	<i>Absorção de Raios-X (XANES e EXAFS)</i>	49
2.5.5	<i>Magnetômetro SQUID - Indução magnética</i>	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	Síntese das Amostras de ZnO dopado com Co ($Zn_{1-x}Co_xO$)	55
3.2	Caracterização Química, Microestrutural e Magnética	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Caracterização Estrutural e Morfológica	57
4.2	Caracterização Magnética	66
5	CONCLUSÕES	76
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE	87

1 INTRODUÇÃO

Os atuais dispositivos eletrônicos têm suas funcionalidades baseadas no controle de cargas elétricas. Nestes dispositivos o elétron tem papel fundamental, porém uma propriedade intrínseca do elétron, o *spin*, é desconsiderada. Nos últimos anos, a comunidade científica tem mostrado bastante interesse em trabalhar na área que associa o *spin* de portadores de carga à eletrônica convencional. Essa nova tecnologia é chamada de spintrônica. A spintrônica destaca-se por ser uma área de pesquisa multidisciplinar cujo tema central é a manipulação dos graus de liberdade de *spin* em sistemas em estado sólido. O *spin* é um momento de dipolo magnético, associado a um momento angular, sujeito às regras de quantização espacial definidas pela mecânica quântica. Este pode apresentar dois estados identificados pelo chamado número quântico de *spin* (m_s ou s), cujos valores são $-1/2$ e $+1/2$.

A implementação de dispositivos spintrônicos requer mecanismos para (i) gerar portadores em estados de *spin* bem definidos, (ii) manipular os *spins*, o que envolve o transporte, a rotação, o armazenamento e o controle das interações de *spin-spin*, e (iii) a detecção do estado de *spin* do sistema. Nessa direção muitas e diferentes técnicas envolvendo diferentes tipos de materiais e estruturas eletrônicas tem sido desenvolvidas e empregadas. De forma a determinar as principais características de estruturas eletrônicas dependentes do *spin* e importantes para a spintrônica, os materiais estudados são comumente agrupados em classes baseadas em ser ou não magnéticos e ser condutores ou isolantes, incluindo nesta última classe os semicondutores [1]. A spintrônica em sistemas metálicos magnéticos obteve enorme sucesso nas últimas décadas principalmente no desenvolvimento de dispositivos associados a tecnologia de armazenamento de dados, valendo-se de efeitos como a magnetorresistência gigante [2; 3] e a magnetorresistência túnel [4]. Um exemplo de dispositivo spintrônico são as memórias magnéticas de acesso aleatório (do inglês *Magnetic Random Access Memory*, frequentemente abreviado para MRAM), esta é um tipo de memória não volátil que utiliza histereses magnéticas para armazenar dados. Nessas memórias os dados não são perdidos mesmo quando os computadores são desligados, contrário do que acontece nas atuais memórias RAMs.

Em dispositivos eletrônicos semicondutores tradicionais o transporte de carga e, por conseguinte, o transporte de informação é, associado ao movimento de pequenas quantidades de carga em gradientes de potenciais. Os dispositivos spintrônicos se fundamentam nos mesmos princípios dos sistemas convencionais, movimento de portadores em gradientes de potenciais, com a característica que as correntes possuem polarização de *spin* bem definida.

Em semicondutores o procedimento convencional de gerar e detectar os *spins* baseia-se na transferência de momento angular de uma luz com polarização circular para um par elétron-buraco fotoexcitado [5]. Podemos ainda destacar outras propostas tais como interferômetros de *spin* [6] e sistemas baseados em efeito Spin-Hall [7].

Entretanto, o método mais simples para se obter correntes polarizadas de *spin* baseia-se na injeção elétrica de portadores a partir de um material ferromagnético com polarização de *spin* já definida. Os primeiros esforços nesta questão concentraram-se em sistemas metálicos ferromagnéticos acoplados a semicondutores através de junções ôhmicas. Para se conseguir contatos ôhmicos em uma junção metal-semicondutor é necessário ter um semicondutor altamente dopado. No entanto, esta dopagem leva a criação de centros espalhadores e a perda da polarização de *spin* [8]. Uma solução para este problema é a utilização de junções tuneis seletivas de *spin*, que permitem a injeção de portadores com polarização de *spin* com eficiência da ordem de 30% a temperatura ambiente [9].

Outra solução interessante é a utilização, no lugar de metais ferromagnéticos, de semicondutores que conjugam também propriedades ferromagnéticas. Entretanto, os semicondutores que encontramos na natureza, como o EuS e o EuSe, possuem transição ferromagnética-paramagnética (temperatura de Curie - T_C) em temperaturas criogênicas [10]. Uma solução à esse problema são os semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) [11; 12]. Os SMDs são semicondutores (em geral ligas semicondutoras como o GaAs, GaN, InP ou óxidos como ZnO e TiO₂) onde parte de seus elementos são substituídos por metais de transição (MT), como Co, Mn e Fe, que agregam propriedades magnéticas ao semicondutor. Estes elementos são introduzidos na matriz semicondutora de maneira aleatória e em concentração relativamente pequena (< 10%), por isso o termo diluído. Contudo, a maior parte desses novos materiais também apresenta T_C abaixo da temperatura ambiente [13]. Entretanto em 2000, Dietl e colaboradores [14], demonstraram teoricamente que semicondutores de *gap* largo, como o ZnO e GaN, podiam apresentar T_C acima da temperatura ambiente. A partir deste trabalho muitos esforços têm sido concentrados nestes sistemas, contudo a natureza das propriedades magnéticas ainda é uma questão de muita controvérsia e inconclusiva. Isto se deve às diferentes condições de crescimento das amostras como, temperatura e pressão de oxigênio, temperatura e atmosfera inerte de tratamento térmico, presença de fase secundária, etc. Além disso, existem também fortes indicações de que a natureza e concentração de defeitos podem ter um papel importante na origem do ferromagnetismo normalmente observado [15; 16]. Assim, compreender a origem do ferromagnetismo nos SMDs faz-se de fundamental importância para o desenvolvimento destes materiais e suas aplicações.

Nesse contexto, o objetivo geral dessa dissertação de mestrado foi fabricar sistemas nanoestruturados preparados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a base de ZnO dopados com diferentes concentrações molares de Co. Para tanto descrevemos aqui a preparação, caracterização estrutural e magnética desses sistemas nanoestruturados. As estruturas cristalinas das amostras foram caracterizadas usando-se difração de raios-X (XRD). A morfologia e a nanoestrutura foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para estudar os defeitos na matriz de ZnO introduzidos pelo dopante e utilizada como técnica complementar de caracterização microestrutural. Medidas de absorção de raios-X (*X-Ray Absorption* – XAS) foram usadas para determinar o estado de valência e para avaliar o ambiente cristalográfico do Co na estrutura do ZnO. A caracterização das propriedades magnéticas foi realizada através de magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

Esta dissertação se divide em seis capítulos. No capítulo 1 apresentamos uma introdução sobre as motivações deste estudo. No capítulo 2 realizamos uma revisão dos tópicos e metodologias utilizadas neste trabalho. No capítulo 3 tratamos da síntese dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo de suas propriedades estruturais e magnéticas. No capítulo 4 apresentamos os resultados e discussões a respeito de todas as caracterizações. A conclusão e as considerações finais encontram-se nos capítulos 5 e 6, respectivamente. Por fim se encontram as referências e, no apêndice, a produção científica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentaremos uma revisão bibliográfica a respeito dos temas centrais discutidos e tratados ao longo desta dissertação. Iniciaremos por revisar os conceitos relacionados aos materiais semicondutores, na sequência trataremos do ZnO e suas características e propriedades, passaremos por uma revisão sobre as propriedades magnéticas em geral, sobre o método de síntese das amostras aqui estudadas e, por fim, faremos uma breve descrição das técnicas de caracterização que utilizamos.

2.1 Semicondutores

Para entender as propriedades ou características observáveis dos materiais é necessário entender sua estrutura em uma escala atômica e microscópica, ou seja, as propriedades dos diferentes materiais dependem de mecanismos que ocorrem no nível atômico e microscópico. O número de elétrons disponíveis para condução elétrica em um material particular está relacionado ao arranjo dos estados ou níveis eletrônicos em relação à energia e, então à maneira na qual esses estados estão ocupados pelos elétrons [17]. Num átomo isolado com um elétron, tem-se estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos. Num átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de *spin*, cada estado orbital comporta dois elétrons com *spins* opostos.

O problema quântico é mais complicado quando aproximamos um grande número de átomos (cerca de $10^{22}/\text{cm}^3$) para formar um cristal do que num átomo isolado, pois os elétrons de cada átomo são sujeitos à interações com os átomos vizinhos. Ao trazermos um átomo isolado para próximo de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho. Se aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis próximos uns dos outros, formando uma banda de energia quase contínua. Para uma distância infinita, os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. Na distância de separação atômica de equilíbrio $r = a$, temos as bandas, sendo cada uma correspondendo a um estado orbital. Então o número de níveis em uma banda é igual a $2(2l + 1)N$, sendo l o número quântico orbital. Esta descrição do aparecimento das bandas de energia é extremamente simplificada e esconde algumas características essenciais dos estados eletrônicos [18].

A Figura 1 ilustra um diagrama de bandas em função da separação interatômica em um sólido hipotético. Em cada banda, os estados de energia são discretos, porém a diferença de energia entre os estados adjacentes é pequena. Além disso, pode existir espaçamentos entre bandas adjacentes, como também está indicado na figura; as energias dentro desses espaços entre bandas não estão disponíveis para ocupação por elétrons. A maneira convencional de se representar as estruturas das bandas eletrônicas nos sólidos está mostrada na Figura 1-a. No espaçamento de equilíbrio, pode não ocorrer a formação de bandas para as subcamadas eletrônicas mais próximas ao núcleo, como está ilustrado na Figura 1-b.

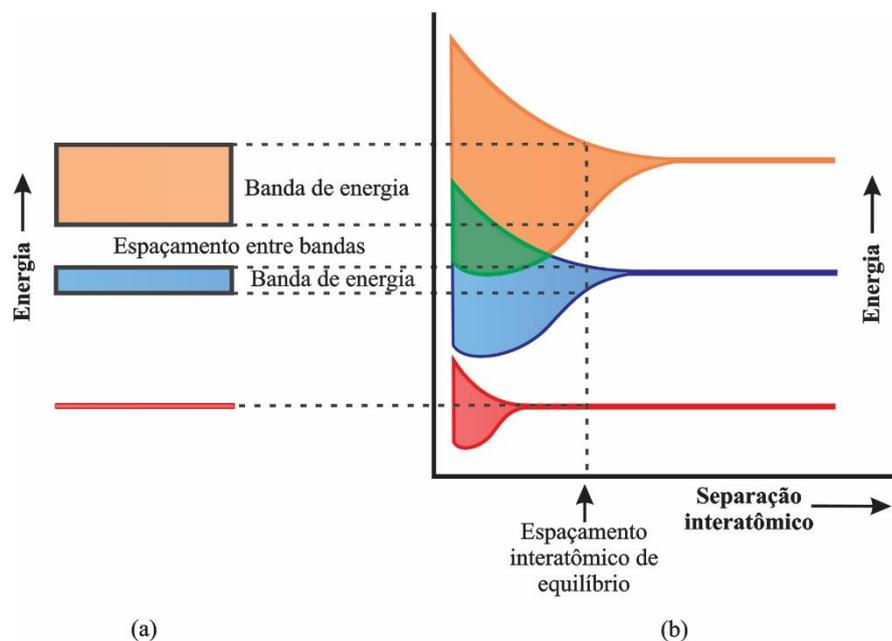


Figura 1 - (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos.
Fonte: Adaptado da Referência [17].

As propriedades elétricas de um material sólido são consequência do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira pela qual elas são preenchidas com elétrons. Há quatro diferentes formas de estruturas de bandas possíveis no zero absoluto (0 K). Na primeira (Figura 2-a), uma banda mais externa está apenas parcialmente preenchida com elétrons. Essa estrutura de bandas de energia é característica de metais, em específico daquele com um único elétron de valência s , como por exemplo, o cobre. Para a segunda estrutura de banda, também encontrada nos metais (Figura 2-b), existe uma superposição de uma banda vazia com uma banda preenchida. O magnésio possui essa estrutura de banda. A energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K é chamada de energia de Fermi (E_F), como indicado na Figura 2-a e b. As duas últimas estruturas de bandas são semelhantes; aqui encontramos uma

banda completamente preenchida, denominada “banda de valência”, separada por uma banda de energia proibida, o *gap*, de uma completamente vazia, denominada de “banda de condução”. A diferença entre as duas estruturas de bandas está na magnitude do *gap* em energia (E_g). Nos materiais isolantes, o *gap* entre as bandas de valência e condução é relativamente amplo (Figura 2-c); enquanto que na outra estrutura o *gap* é estreito, característico dos materiais semicondutores (Figura 2-d) [17].

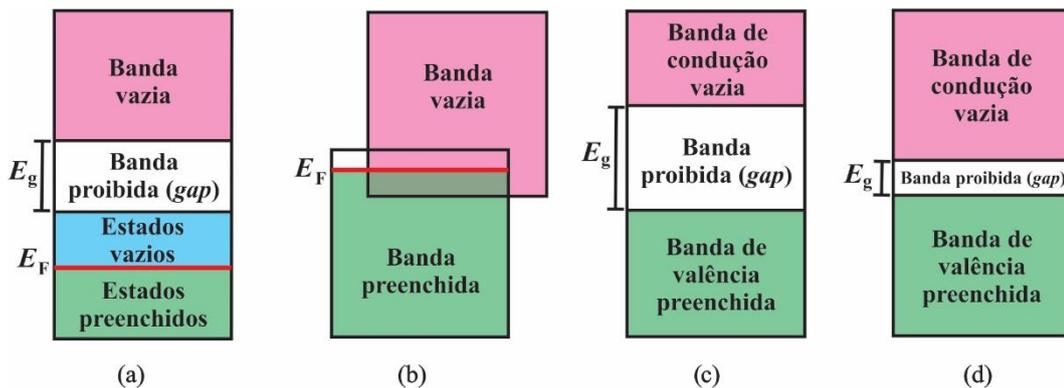


Figura 2 - Esquema de ocupação das bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) isolantes; (d) semicondutor.

Fonte: Adaptado da Referência [17].

Como colocado anteriormente, os semicondutores são materiais caracterizados por apresentar um *gap* relativamente pequeno, o qual permite que à temperatura ambiente haja um número considerável de elétrons na banda de condução, embora muito menor ao comparado com os metais. Isto resulta em uma condutividade intermediária entre a dos isolantes e dos metais, por isso o nome semicondutor. Um outro fator que pode alterar a condutividade de um semicondutor é a presença de impurezas, ou seja, átomos diferentes dos que compõem a matriz do cristal puro. Esta é uma propriedade que possibilita a fabricação de uma variedade de dispositivos eletrônicos a partir do mesmo material semicondutor. O processo de colocar impurezas de elementos num semicondutor é chamado de dopagem. Um cristal de material semicondutor que contenha não-intencionalmente não mais que apenas um (1) átomo de elemento químico estranho (qualquer que seja) para cada um bilhão (10^9) de átomos do material em foco, é dito semicondutor intrínseco, para caracterizar que as suas propriedades físico-químicas são, em essência (ou "intrínseca", propriamente) as do semicondutor. Note-se que o teor relativo de impurezas – ou a razão de impureza – para o cristal intrínseco é expresso por 1:10⁹ ou, como também se usa dizer, 1 *ppb* (uma parte por bilhão). Semicondutores com impurezas são chamados de dopados ou extrínsecos [19]. Neste trabalho foi usado um nível de dopagem significativamente elevado, fugindo do conceito

fundamental de dopagem. Porém, usamos o termo dopagem ao falar das amostras estudadas neste trabalho para acompanhar a linguagem usada na literatura.

No semiconductor, as ligações entre átomos do cristal estão associadas aos elétrons de valência. Se um átomo do material for substituído por um átomo estranho (impureza), com um elétron de valência a mais, esse elétron extra não participa das ligações que dão origem à estrutura cristalina, como mostra Figura 3-a. Como ele se encontra fracamente ligado à impureza, sua transferência para a banda de condução à temperatura ambiente é altamente provável (o elétron extrai a energia necessária para essa transição da agitação térmica da rede cristalina). Nesse caso, a impureza é chamada de doadora, pois ela doa um ou mais elétrons para a banda de condução (Figura 3-b). O cristal que foi dopado com impureza doadora é denominada do tipo n , uma vez que essas impurezas disponibilizam elétrons livres, com carga negativa (n), na banda de condução.

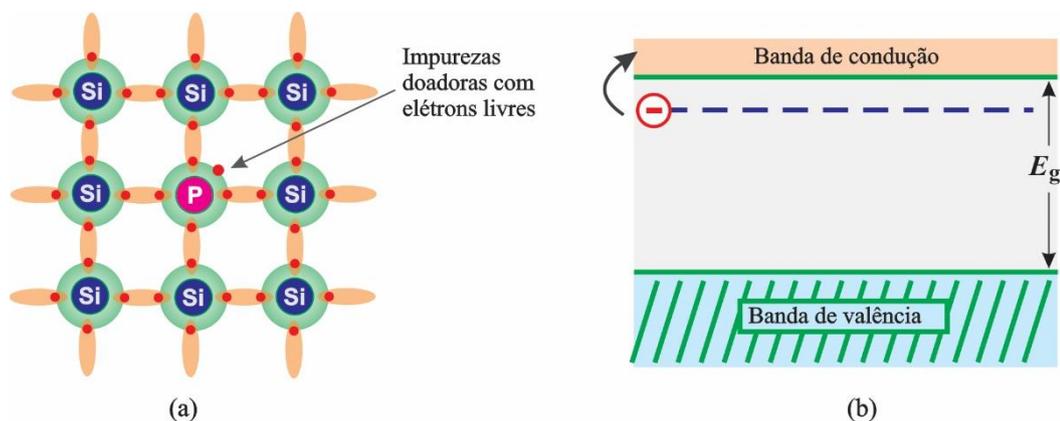


Figura 3 - (a) Modelo esquemático de um cristal de Ge ou Si dopado com impureza doadora, tal como o fósforo (P), dopagem tipo n . (b) Representação esquemática dos níveis de impureza no gap de semicondutores do tipo n .

Fonte: Adaptado da Referência [20].

Caso a impureza tenha um elétron de valência a menos, ela tenta capturar um elétron de algum átomo vizinho para satisfazer suas ligações, Figura 4-a. Com isso é gerada uma lacuna de valência, como mostra a figura 4-b, e a impureza é chamada de aceitadora, já que ela "aceita" um elétron. As lacunas geradas pela ausência de elétrons, na presença de um campo elétrico externo, atuam como portadores de carga positiva. As impurezas aceitadoras produzem uma dopagem do tipo p .

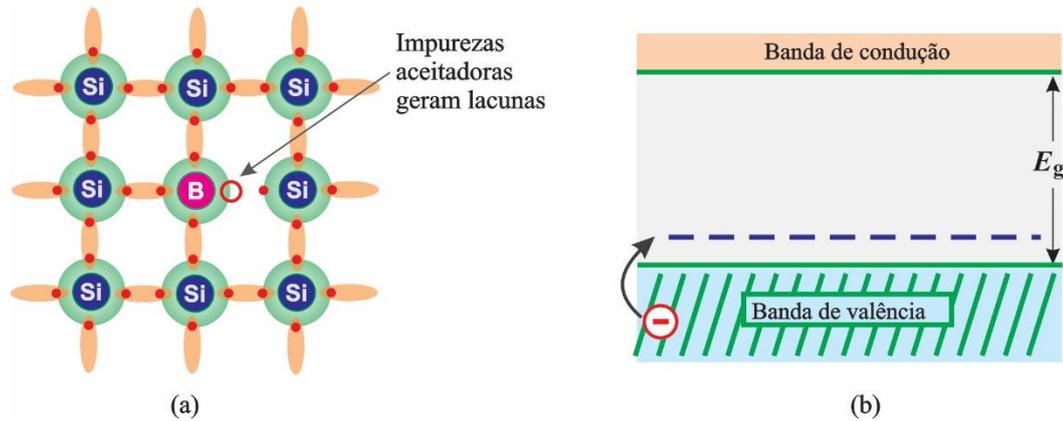


Figura 4 - (a) Modelo esquemático de um cristal de Si dopado com impureza aceitadora, tal como o boro (B), dopagem tipo p. (b) Representação esquemática dos níveis de impureza no gap de semicondutores do tipo p.

Fonte: Adaptado da Referência [20].

2.1.1 Semicondutores magnéticos diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) compõem uma nova classe de materiais magnéticos que apresentam propriedades físicas de grande interesse científico. Esses materiais, normalmente são formados por uma liga em que os átomos de uma matriz semicondutora são parcialmente ou aleatoriamente substituídos por átomos com momento magnético definido, como os metais de transição (MT) ou elementos de terra-rara. Os íons magnéticos são diluídos na rede do material semiconductor de forma aleatória substituindo os íons não magnéticos, como ilustrado na Figura 5 [10].

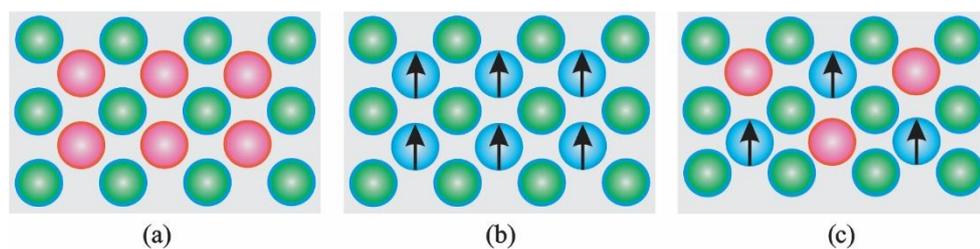


Figura 5 - Modelo esquemático dos três tipos básicos de semicondutores: (a) semiconductor não magnético, (b) semiconductor magnético e (c) semiconductor magnético diluído.

Fonte: Adaptado da Referência [10].

Os grupos de semicondutores atualmente mais utilizados na produção de SMDs são os semicondutores II-VI e III-V. Na família II-VI, os primeiros semicondutores estudados foram CdTe e ZnSe dopados com Mn [21]. Já em SMDs da família III-V, como GaAs e InAs também dopado com Mn, a temperatura de Curie é geralmente maior que aquelas em SMDs a base de semicondutores II-VI, entretanto está ainda muito abaixo da temperatura ambiente,

atualmente os valores máximos giram em torno de 180 K [22; 23]. Nos sistemas III-V definitivamente se entende o ordenamento magnético através da mediação da interação entre os íons magnéticos através dos portadores livres introduzidos no sistema devido à dopagem com os MT. Entretanto, em 2000, um avanço significativo foi dado à pesquisa em materiais semicondutores magnéticos com a previsão teórica da existência de ferromagnetismo em SMDs a temperatura ambiente [14]. Dietl e colaboradores, demonstraram que a incorporação de 5% de Mn em semicondutores de *gap* largo como o GaN e o ZnO, levaria estes materiais a apresentar comportamento ferromagnético com T_C acima da temperatura ambiente, Figura 6. Desde então vários grupos de pesquisas têm explorado o ferromagnetismo em semicondutores de *gap* largo, tanto do ponto de vista experimental como teórico.

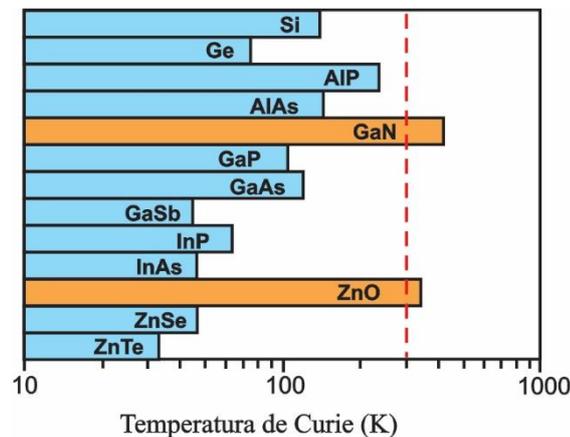


Figura 6 - Os valores calculados de temperatura Curie (T_C) para vários semicondutores tipo *p* dopado com 5% de Mn e contendo $3,5 \times 10^{20}$ buracos por cm^3 .
Fonte: Adaptado da Referência [14].

Recentemente tem sido observado que vários SMDs a base de óxidos apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperaturas que excedem a temperatura ambiente [10; 24]. SMDs desenvolvidos a partir de matrizes semicondutoras da família dos óxidos são denominados de óxidos magnéticos diluídos (OMDs). Óxidos como o ZnO e o TiO_2 possuem energia de *gap* relativamente grande (entre 3 e 4 eV). Estes são, portanto, transparentes e, além de poderem ser aplicados a sistemas de alta frequência, podem também ser crescidos em substratos plásticos, conferindo-lhes vantagens tecnológicas, ambientais e econômicas, por serem ecologicamente seguros e possuírem baixo custo de fabricação [25; 26].

Os primeiros relatos na literatura de OMDs foram referentes a filmes finos de TiO_2 [27], ZnO [28] e SnO_2 [29] dopados com Co, que possuem interessantes propriedades ópticas e elétricas. Podemos citar também a matriz Cu_2O [30], cuja principal característica é ser um óxido

semicondutor de *gap* direto e dopagem intrínseca do tipo *p*, que implica na presença majoritária de buracos como portadores [31] devido a vacância de cobre, e a matriz CeO₂, um sistema interessante devido ao robusto ferromagnetismo observado e por possuir estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede próximo ao Si, o que permitiria uma fácil integração com os sistemas eletrônicos atuais [32].

No entanto, apesar das muitas investigações, a origem e o controle da propriedade ferromagnética em SMDs e OMDs é, sem dúvida, um dos temas de pesquisas mais controversos na ciência dos materiais e da física da matéria condensada nos dias atuais devido à abundância de resultados contraditórios tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Excluindo-se a possibilidade da presença de fases secundárias ferromagnéticas nas amostras estudadas [33; 34] (é importante distinguir claramente os verdadeiros semicondutores magnéticos diluídos daqueles que meramente apresentam histereses magnéticas), destacamos três principais modelos para o ordenamento magnético nos OMDs: (i) a interação de troca mediada por portadores (elétrons e buracos) [10; 24]; (ii) a formação de *bound magnetic polarons* (BMP) associados a defeitos pontuais da estrutura da matriz, destacando-se aqui vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) [35] e (iii), mais recentemente, a interação entre os íons magnéticos através de defeitos aceitadores tais como vacâncias de zinco (V_{Zn}) [36; 37]. Enquanto que para sistemas da família III-V a mediação entre os íons magnéticos através de portadores livres na amostra é condição necessária para o acoplamento ferromagnético [12; 38], em se tratando dos sistemas $Zn_{1-x}MT_xO$, por exemplo, recentes resultados experimentais e teóricos apontam que na verdade as propriedades magnéticas são função direta apenas dos defeitos (V_O e Zn_i) presentes na amostra, não necessitando da mediação de portadores [39; 40; 41]. Em resumo, existe tanto experimentalmente quanto teoricamente uma grande controvérsia a respeito do mecanismo responsável pelo ferromagnetismo em sistemas $Zn_{1-x}MT_xO$.

2.2 Óxido de Zinco - ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor pertencente à família II-VI, sendo um composto inorgânico que aparece geralmente como um pó branco amarelado, praticamente insolúvel em água e muito solúvel em ácidos. Sua estrutura cristalina é a wurtzita, estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$ com parâmetros de rede de aproximadamente $a \cong 3,25 \text{ \AA}$ e $c \cong 5,12 \text{ \AA}$ [42], a sua relação $c/a \cong 1,60$ está próxima ao valor ideal para a célula hexagonal $c/a = 1,633$ [43]. A wurtzita é uma estrutura em que os centros de zinco (cátions)

são coordenado por quatro oxigênios (ânion) nos vértices de um tetraedro (Figura 7). Esta coordenação tetraédrica é típica da ligação covalente de natureza sp^3 , mas estes materiais também têm um caráter iônico substancial que tende a aumentar seu gap de energia além do esperado a partir da ligação covalente.

O ZnO tem passado nos últimos anos por intensa investigação pela comunidade científica em função de suas potenciais aplicações em dispositivos devido ao seu grande gap de energia, de aproximadamente 3,35 eV. O interesse no ZnO começou gradualmente nos anos cinquenta do século passado [44; 45] e se prolongou por volta do final dos anos setenta e início dos anos oitenta [46; 47; 48]. Em comparação ao semicondutor GaN, que possui gap de energia próximo de 3,4 eV, o ZnO possui maior disponibilidade no mercado, possui grande energia de ligação (60 meV), a tecnologia para preparação de crescimento de cristais é relativamente simples, o que resulta em um custo mais baixo para os dispositivos [49]. Além disso, este semicondutor tem várias propriedades favoráveis: boa transparência, alta mobilidade dos elétrons, forte luminescência à temperatura ambiente, capacidade de sustentar grandes campos elétricos, menor susceptibilidade a ruídos eletrônicos e capacidade de operar em altas temperaturas e em alta potência.

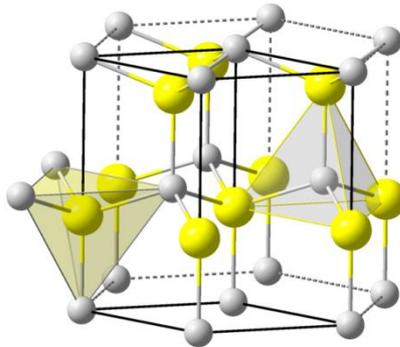


Figura 7 - Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$. Esferas amarelas grandes correspondem aos átomos de Zn e esferas cinzas pequenas os átomos de O.

Fonte: Adaptado da Referência [50].

O ZnO com estrutura wurtzita é intrinsecamente um semicondutor do caráter tipo n devido ao desvio estequiométrico causados pela presença de defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio (V_O) e átomos de zinco intersticiais (Zn_i) [21], normalmente se encontram densidades eletrônicas da ordem de 10^{17} a $10^{20}/\text{cm}^3$. Devido a estes altos valores de densidades de elétrons a dopagem do tipo p no ZnO é extremamente difícil de se obter [49]. Para promover a dopagem do tipo n no ZnO podem ser usados dois grupos de elementos do

grupo III (Al, Ga, In) que podem ser utilizados como átomos substitucionais ao Zn e os elementos do grupo VII (Cl, I) que podem ser utilizados como átomos substitucionais ao O. Já para a dopagem do tipo p poderiam ser utilizados os elementos do grupo V (N, P, e As) em caráter substitucional ao O e os elementos do grupo I (Li, Na, K, Cu, Ag) que introduzidos como átomos substitucionais ao Zn. Defeitos pontuais das subredes do ZnO, assim como, dopagens do tipo n e p têm sido sugeridos para induzir o comportamento ferromagnético em altas temperaturas em sistemas de ZnO dopado com Co e Mn [15; 16].

2.2.1 ZnO dopado com Metais de Transição

A dopagem de ZnO com átomos de MT se realiza de forma simples do que com outros metais. A valência do íon Zn^{+2} pode ser assumida por vários metais de transição com o orbital $3d$ incompleto, como o manganês (Mn) e o cobalto (Co). Essa igualdade de valência facilita a substituição dos íons de Mn^{+2} e Co^{+2} nos sítios de Zn^{+2} . Os átomos de Mn e Co, quando introduzidos na estrutura do Zn como átomos substitucionais, introduzem um momento magnético localizado, mas não contribuem para a concentração de portadores livres. O ideal para semicondutores magnéticos diluídos é que os íons magnéticos ocupem a rede cristalina como íons substitucionais, evitando assim mudança ou deformações na estrutura cristalina do ZnO [21].

Os primeiros a descrever o ferromagnetismo em de ZnO dopado com Co foram Ueda e colaboradores [28]. Nesse trabalho, filmes de ZnO dopado com Co foram produzidos usando a técnica de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD). Alguns dos filmes de ZnO dopado com Co (5% - 25%) tiveram comportamento ferromagnético com T_C maior que a temperatura ambiente. Esse valor foi observado para os filmes com maiores concentrações de portadores, sugerindo que o ferromagnetismo fosse mediado por portadores de cargas. No trabalho de Ueda e colaboradores, foi utilizado como co-dopante o Al na concentração de 1% em peso, a fim de aumentar a densidade de portadores livres. Existem também resultados experimentais que demonstram que existe uma correlação direta entre os defeitos estruturais presentes nas amostras e as propriedades ferromagnéticas observadas [40]. O que torna difícil o entendimento da real origem das propriedades observadas são os que defeitos estruturais, que de maneira geral, contribuem também para a variação da densidade de carga livre nos sistemas estudados.

2.2.2 Nanoestruturas a base de ZnO

O limite tecnológico dos atuais microdispositivos tem estimulado uma ampla pesquisa visando diminuir seu tamanho em pelo menos uma ordem de magnitude, nesse contexto os nanomateriais são considerados uma das opções mais viáveis para se atingir esse objetivo [51]. Sabe-se que a obtenção de um determinado material na forma de nanopartículas provoca uma mudança significativa em suas propriedades estruturais, físicas e químicas [52]. Dos fatores mais significativos que causam estas modificações podemos citar o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra e a diminuição do tamanho da partícula. O aumento da razão da área superficial com relação ao volume, que ocorre à medida que as dimensões das partículas diminuem, leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior. Este fato afeta tanto as propriedades da partícula de forma isolada como sua interação com outras partículas ou com outros materiais. Os materiais catalisadores são um bom exemplo onde a razão entre a área superficial e o volume da amostra é considerado um fator crítico em seu desempenho. Recentemente, tem sido mostrado também que a obtenção de nanomateriais apresentando formas anisotrópicas leva a modificação de suas propriedades físicas e químicas [51]. Em ciências de matérias, quando o tamanho das partículas diminui e fica abaixo de um valor crítico, as leis da física quântica substituem as leis da física clássica. Por exemplo, materiais que normalmente são bons condutores de eletricidade, quando na escala nanométrica, podem se tornar isolantes, ou vice-versa. O TiO_2 e o ZnO que são largamente utilizados em painéis solares tornam-se transparente na escala nanométrica, uma propriedade muito interessante e desejável na fabricação, por exemplo, de produtos cosméticos utilizados na proteção da luz solar.

Entre os principais objetivos a serem alcançados no estudo de materiais nanoestruturados na forma de nanopartículas estão a compreensão e o domínio dos diferentes métodos de síntese em sua forma isolada, os efeitos sobre estas partículas quando de sua agregação e o desenvolvimento de uma nova classe de materiais de mais alta performance quando comparados aos materiais convencionais. Um objetivo adicional a ser perseguido é a determinação de quais são os métodos ou técnicas mais adequadas para se caracterizar partículas que apresentam essa dimensão. Do ponto de vista da síntese desses materiais, o grande desafio está no controle do processo, permitindo a obtenção de materiais nanoestruturados com composição química, formas e tamanhos homogêneos. Os métodos de

obtenção de materiais nanoparticulados baseados em sínteses químicas parece ser uma das boas opções para vencer tais desafios [53].

Especificamente os materiais à base de ZnO são de grande interesse para a indústria de dispositivos optoeletrônicos, como células solares [54], sensores de gás [55], óxidos condutores transparentes (*Transparent Conductor Oxides* - TCO) [56], espelhos refletivos de calor [57] entre outras aplicações. É destacada sua utilização como TCO (Transmitância ótica superiores a 80% e resistividade elétrica na ordem de $10^{-3} \Omega\text{cm}$) devido as elevadas propriedades óticas e elétricas, boa estabilidade química [58], energia de *gap* ótico em torno de 3,30 eV [59], além da alta abundância natural e baixa toxicidade [57]. Estruturas como a do ZnO são encontradas em grande variedade de nanoestruturas, tais como nanomolas, nanoaneis [60; 61; 62], nanohélices [60; 63], nanolápis [64] e nanoagulhas [65]. As configurações morfológicas versáteis do ZnO têm-se mostrado importante para explorar novos fenômenos e materiais em escala nanométrica. Além disso, o êxito da síntese de diversas nanoestruturas de ZnO permite sua potencial aplicação na optoelectrônica, fotovoltaica e eletrônica. Existem inúmeras abordagens para fabricação de nanofios de ZnO. Além da técnica de evaporação térmica [60; 63; 64; 66; 67], os métodos de solução aquosa [68; 69], também foram encontrados. O método de solução aquosa é mais favorável economicamente quando se visa a alta produtividade, produção em larga escala e baixos custo e é uma abordagem eficaz para a fabricação de ZnO em forma de nanovaretas, nanofios, ou outras diversas nanoestruturas a baixa temperatura, próximo à 90°C [65; 67; 70]. Outro processo de preparação utilizado tem sido o processo eletroquímico em alta temperatura que permite que a dopagem de Co na matriz do ZnO, aconteça a baixa temperatura por um método de solução aquosa. Além disso, por uma combinação de processos hidrotermais e eletroquímico, o tempo de processamento no presente experimento é bem menor. A baixa temperatura dos métodos de síntese também é favorável na fabricação de dispositivos tais como células solares e díodos emissores de luz.

2.3 Propriedades Magnéticas

Esta seção expõe parte da teoria desenvolvida nas referências [71; 72]. A palavra magnetismo está associada ao fenômeno pelo qual um ente tem o poder de atrair e influenciar outro ente. Os fenômenos magnéticos foram os primeiros a despertar a curiosidade do homem sobre o interior da matéria, dados relatam experiências realizadas pelos gregos em 800 a.C. Os fenômenos magnéticos ganharam grande dimensão a partir do século XIX, com a descoberta de sua relação com a eletricidade a partir de uma experiência realizada por Oersted em 1830.

Oersted verificou que um fio portando corrente modifica a orientação da agulha de uma bússola em suas vizinhanças. Desde então, estabeleceu a correlação entre magnetismo e eletricidade e os fenômenos magnéticos passaram a ser estudados intensamente. Muitas das aplicações atuais dos materiais magnéticos resultaram dos avanços científicos e tecnológicos obtidos nas últimas décadas nos centros de pesquisa e laboratórios industriais. Esses avanços só foram possíveis graças à compreensão das propriedades atômicas da matéria. É o conhecimento neste campo, juntamente com o progresso na ciência e engenharia de materiais, que têm possibilitado a descoberta de novos fenômenos e a fabricação de novos dispositivos.

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização \vec{M} . Vamos começar definindo a magnetização \vec{M} expressando-a pelo momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$. Se existem n dipolos magnéticos por unidade de volume e considerando um volume V , o momento de dipolo magnético total será encontrado pela soma vetorial

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i . \quad (1)$$

Cabe lembrar que cada um dos $\vec{\mu}_i$ podem ser diferentes. Em seguida, definiremos a magnetização \vec{M} como o momento de dipolo magnético por unidade de volume,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i , \quad (2)$$

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

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas: o vetor indução magnética \vec{B} (ou densidade fluxo magnético) e o vetor intensidade de campo magnético \vec{H} . Enquanto \vec{H} é relacionado com a corrente que cria o campo, \vec{B} depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio. A magnetização entra nas equações de Maxwell levando informações das propriedades magnéticas do material, através da relação entre \vec{B} e \vec{H} . No Sistema Internacional de unidades,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) , \quad (3)$$

em que o $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb/A} \cdot \text{m}$ é a permeabilidade magnética do vácuo. Na presença de um campo magnético \vec{H} os momentos magnéticos no interior de um material tendem a ficar alinhados com o campo e a reforçá-lo em virtude de seus campos magnéticos; o termo $\mu_0 \vec{M}$ na equação (3) é uma medida dessa contribuição. Por sua vez, para materiais dito lineares, a magnitude de \vec{M} é proporcional ao campo aplicado da seguinte maneira:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} , \quad (4)$$

em que χ_m que é um parâmetro adimensional, é chamado de suscetibilidade magnética.

As propriedades magnéticas a nível macroscópico dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que se originam de duas fontes: (i) o momento magnético orbital e o (ii) momento magnético de *spin*. A primeira está relacionada ao seu movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito circular com corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e que apresenta um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, como ilustrado na Figura 8-a. A segunda é caracterizada pelos momentos magnéticos de *spin* magnéticos associado ao estado $+1/2$ ou $-1/2$ (Figura 8-b), os estados são representado pelo número quântico de spin m_s . Assim sendo, cada elétron em um átomo é considerado como um pequeno ímã que possui momento magnético orbital e de *spin*. Entretanto o momento de dipolo de *spin* é, em termos práticos, duas vezes mais efetivo que o angular, de modo que as propriedades magnéticas dos materiais são em geral atribuídas ao momento de dipolo magnético de *spin*.

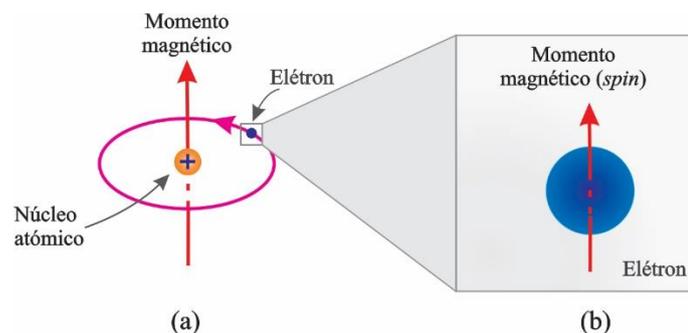


Figura 8 - Representação esquemática do momento magnético associado a (a) um elétron e a (b) um elétron girando em torno de seu eixo.
Fonte: Adaptado da Referência [71].

O momento magnético mais fundamental é o magneton de Bohr, μ_B , que possui magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de

spin é de $\pm g m_s \mu_B$, sendo g o fator giromagnético do elétron. Além disso, a contribuição do momento magnético orbital é igual a $m_l \mu_B$, em que m_l é o número quântico magnético do elétron. O momento magnético resultante de um átomo é, então, simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo tanto as considerações orbitais quanto as de *spin*, e levando-se em consideração os cancelamentos de momentos devido ao princípio de exclusão de Pauli. Os materiais compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente.

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais podem apresentar diferentes comportamentos magnéticos, dentre eles destacamos: o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos à aplicação de um campo magnético externo. Na sequência apresentamos qualitativamente cada um deles.

2.3.1 *Diamagnetismo*

O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema e é caracterizado por uma susceptibilidade magnética negativa e da ordem de 10^{-15} . A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação de um campo externo. A explicação clássica deste fenômeno vem da lei de Lenz, na qual uma variação de campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo oposto ao aplicado. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo. Mas como ele é muito fraco, só é significativo quando no material não há dipolos magnéticos permanentes que produzem efeitos muito mais pronunciados. Os materiais diamagnéticos são aqueles cujos átomos ou íons têm camadas eletrônicas completas. Este é o caso dos gases nobres, He, Ne, Ar, Kr, Xe. É também o caso dos sólidos com ligações iônicas, cujos átomos trocam elétrons para ficarem com suas últimas camadas completas, tais como NaCl, KBr, LiF e CaF₂.

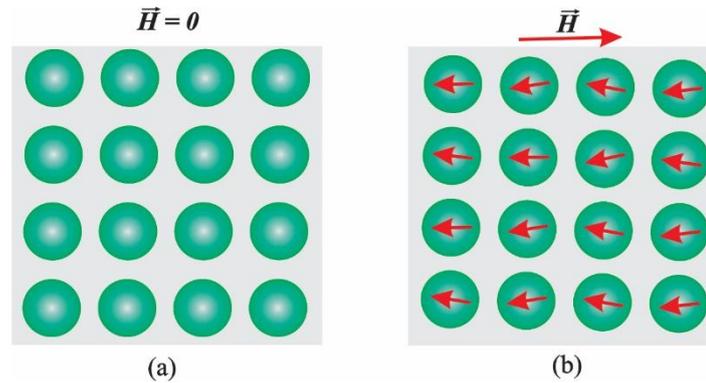


Figura 9 - Configuração esquemática do dipolo atômico para um material diamagnético (a) na ausência e (b) na presença de campo magnético \vec{H} .

Fonte: Adaptado da Referência [71].

A Figura 9 ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético atômico para um material diamagnético, na ausência (Figura 9-a) e na presença (Figura 9-b) de um campo magnético externo; na figura, as setas representam os momentos de dipolo atômico. Na ausência de um campo externo, não há dipolos; na presença de um campo, são induzidos dipolos que são alinhados em uma direção oposta a direção do campo.

2.3.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo é o fenômeno que ocorre em materiais que têm momentos magnéticos permanentes, porém isolados uns dos outros. Na presença de campo externo os materiais paramagnéticos têm magnetização na direção do campo. Por esta razão os materiais paramagnéticos têm susceptibilidade positiva, com ordem de grandeza na faixa $10^{-5} - 10^{-3}$.

Os principais materiais paramagnéticos são os metais de elementos não magnéticos e os materiais isolantes que contêm átomos livres ou íons de elementos do grupo de transição do ferro, de terras raras e dos elementos actinídeos. Esses metais na ausência de um campo magnético externo (\vec{H}) tem uma quantidade igual de elétrons com $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ na banda de condução, logo a magnetização líquida devido aos elétrons de condução é zero, Figura 10-a. Entretanto, quando submetidos a um campo magnético externo, as bandas de condução associada aos elétrons $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ se separam em energia. Esta diferença nas bandas de energia é conhecida como energia de troca (*exchange*), representada por E_{ex} na Figura 10-b. Com isso, a banda de menor energia fica com um número maior de elétrons do que a de maior energia. Como a banda de menor energia tem momento magnético na direção do campo, a magnetização induzida no material tem a direção do campo, conforme mostra a Figura 10-b. Devido a essa diferença na banda de energia dos elétrons com

$m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$, a magnetização líquida dos elétrons de condução se torna diferente de zero. Portanto χ é positiva e o metal é paramagnético. Esse tipo de magnetismo é chamado de paramagnetismo de Pauli.

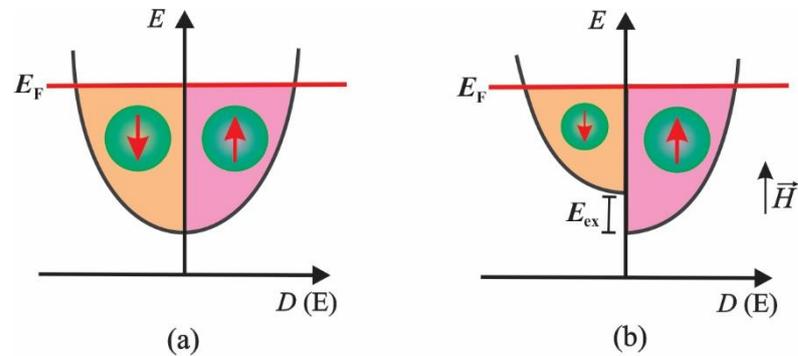


Figura 10 - Diagrama da densidade de estados de energia $D(E)$ para o paramagnetismo quando (a) não há campo magnético e (b) na presença de um campo magnético externo (\vec{H}). Elétrons com $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ estão representados por uma seta vermelha para cima e para baixo, respectivamente.

Fonte: Do autor.

A Figura 11 ilustra esquematicamente o comportamento característico do dipolo magnético atômico para os materiais paramagnéticos. A característica básica desses materiais é o fato de seus dipolos magnéticos atômicos poderem mudar sua direção livremente, sem influência dos dipolos vizinhos. Numa temperatura finita, com campo nulo, os momentos magnéticos assumem direções aleatórias devido a agitação térmica, Figura 11-a. Com a aplicação de um campo externo, a orientação média dos dipolos produz uma magnetização resultante na direção do campo, Figura 11-b.

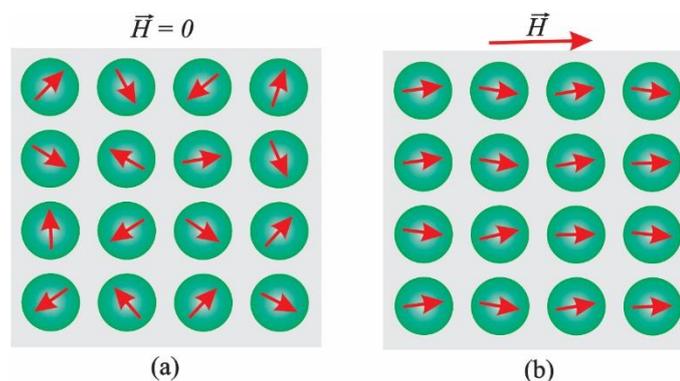


Figura 11 - Configuração esquemática do dipolo atômico para um material paramagnético na (a) ausência e (b) na presença de um campo magnético \vec{H} .

Fonte: Adaptado da Referência [71].

2.3.3 Ferromagnetismo

Metais de transição, como o ferro, o níquel e o cobalto, na forma pura ou formando ligas com outros elementos, apresentam uma alta magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a um pequeno campo externo. Esses materiais são chamados ferromagnéticos e apresentam susceptibilidades magnéticas tão elevadas quanto 10^6 . Consequentemente, $H \ll M$ e, a partir da equação (3), podemos escrever que $\vec{B} \cong \mu_0 \vec{M}$.

Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos resultam dos momentos magnéticos atômicos devido aos *spins* dos elétrons que não são cancelados em consequência da estrutura cristalina. Existe também uma contribuição do momento orbital do elétron, sendo pequena comparada ao movimento devido ao *spin*. Em um material ferromagnético o acoplamento de troca¹ (*exchange coupling*) faz com que os momentos magnéticos de *spin* resultantes de átomos adjacentes alinhem-se uns com os outros (acoplamento de troca positivo) mesmo na ausência de campo externo. Isso está ilustrado esquematicamente na Figura 12. Esse alinhamento mútuo de *spins* existe ao longo de regiões do volume do cristal relativamente grandes, as quais denominamos de domínios magnéticos.

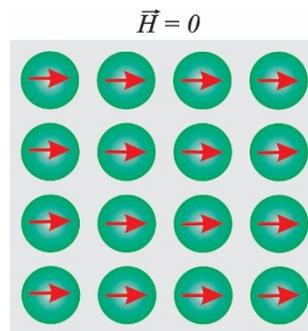


Figura 12 - Configuração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos para um material ferromagnético, o qual existirá mesmo na ausência de um campo magnético \vec{H} .

Fonte: Adaptado da Referência [71].

¹ Acoplamento de troca é uma interação de natureza puramente quântica, tem origem no princípio de Pauli e na interação Coulombiana dos elétrons. Mais explicitamente, a energia de troca para dois elétrons quaisquer, 1 e 2, de dois átomos vizinhos a e b , é dada pelo elemento de matriz da energia de interação eletrostática dos elétrons, tomado entre o estado em que o elétron 1 pertence ao átomo a e o elétron 2 pertence ao átomo b , e o estado em que o elétron 1 pertence a b , e o elétron 2 pertence a a . Quando calculada para todo o cristal ferromagnético, essa energia é mínima na situação em que todos os spins estão paralelos. A descoberta de que o acoplamento de troca é a principal causa do ferromagnetismo foi feita, independentemente, por Heisenberg, Frenkel e Dorfman, em 1928. O acoplamento de troca será discutido com maior detalhamento na seção 2.5.6.

A máxima magnetização possível, ou magnetização de saturação M_s , de um material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo; existe também uma correspondente densidade do fluxo de saturação B_s . A magnetização de saturação é igual ao produto entre o momento magnético resultante para cada átomo e o número de átomos presentes.

2.3.4 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é caracterizado por um acoplamento de troca entre dois íons vizinhos negativo, ou seja, seus *spins* tendem a se alinhar na mesma direção porém em sentidos opostos (antiparalelos). Isto dá origem a ordenamentos magnéticos mais complexos que o ferromagnetismo. O óxido de manganês (MnO), material cerâmico de natureza iônica que possui tanto íons de Mn^{2+} com íons de O^{2-} , exibe comportamento antiferromagnético. O momento magnético total associado aos íons O^{2-} é nulo, uma vez que ocorre o cancelamento total do momento de *spin* e orbital. Já os íons Mn^{2+} possuem um momento magnético que é de origem predominantemente de *spin*, eles estão arranjados na estrutura cristalina sob pares com sentidos inversos. Os momentos magnéticos opostos se cancelam uns com os outros e a magnetização total é essencialmente zero, sem campo magnético aplicado. Esse arranjo está representado na Figura 13.

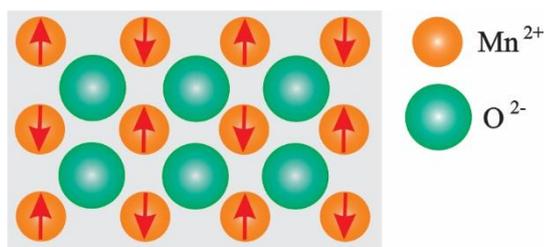


Figura 13 - Ilustração esquemática do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de *spin* para o MnO antiferromagnético.

Fonte: Adaptado da Referência [71].

2.3.5 Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos também são caracterizados por um acoplamento de troca negativo. Diferentemente do que acontece com os materiais antiferromagnéticos, nos

ferrimagnéticos os momentos vizinhos são diferentes, a magnetização resultante é diferente de zero, como ilustrado na Figura 14. Na realidade, do ponto de vista macroscópico, as propriedades dos materiais ferrimagnéticos são muito semelhantes às dos ferromagnéticos.

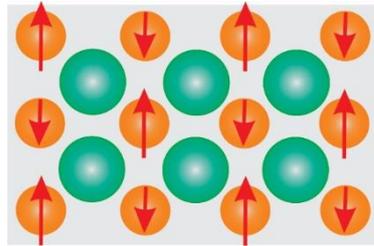


Figura 14 - Ilustração esquemática do ordenamento ferrimagnético simples.
Fonte: Adaptado da Referência [71].

Uma das classe de materiais ferrimagnéticos muito importante para eletrônica é dos ferrites. Ferrites são óxidos ferrimagnéticos com estrutura cristalina semelhante ao espinélio² [73] $MgAl_2O_4$ (grupo espacial Fd_3m). Suas propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, no lugar do Mg ou Al. Sua estrutura complexa leva a uma distribuição de *spins* opostos uns aos outros. Duas propriedades importantes de alguns ferrites dão a eles grande importância tecnológica. São elas a rapidez da resposta da magnetização e a alta resistividade. Esta última permite que eles sejam usados em aplicações de altas frequências, inclusive na faixa de micro-ondas, porque não desenvolvem correntes parasitas, ou de Foucault, que são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia nos metais ferromagnéticos.

2.3.6 Acoplamento de troca

O acoplamento de troca apresentado nas seções anteriores está associado à chamada energia de troca de Heisenberg, cuja sua origem é eletrostática, porém, de natureza quântica e sem analogia clássica. A energia de troca resulta da diferença entre as energias eletrostáticas de dois elétrons nas situações de *spins* paralelos e antiparalelos. Podemos entender esta interação com um modelo simples. Sejam dois elétrons de íons vizinhos, cujos *spins* são \vec{S}_1 e \vec{S}_2 . O princípio de exclusão de Pauli impõe que a função de onda total dos dois elétrons seja

² Espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica, um exemplo é o Co_3O_4 .

anti-simétrica. A função de onda total é o produto entre a função espacial e a função que descreve o estado de *spin*. Quando a função espacial é simétrica, os *spins* devem ser antiparalelos para que a função de onda total seja anti-simétrica, Figura 15-a. Analogamente, quando uma função espacial é anti-simétrica os *spins* devem ser paralelos, Figura 15-b. Como a energia eletrostática total do conjunto depende da distribuição espacial de carga elétrica, ela é diferente nos dois casos anteriores. A diferença entre os valores da energia eletrostática nas duas situações é chamada de energia de troca (*exchange*) entre os dois *spins*. Como ela depende fundamentalmente dos estados dos *spins*, pode-se mostrar que ela adquire a forma

$$U_{12} = -2 J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 , \quad (5)$$

onde J_{12} é a integral de Heisenberg, também chamada constante de troca. Esta integral depende das distribuições eletrônicas dos átomos e de sua distância. Como a interação eletrostática diminui com o aumento da distância, J_{12} diminui rapidamente à medida que os átomos se afastam. Vemos pela equação (5) que quando J_{12} é positivo, o estado de menor energia corresponde aos dois *spins* paralelos, que é o caso do ferromagnético.

No caso de substâncias que contém apenas um elemento com momento magnético J_{12} é, em geral, positivo. Entretanto, quando a substância contém elementos que intermediam a ligação química entre os átomos de momentos magnéticos, como é o caso de O, F e Cl, por exemplo, J_{12} tende a ser negativo. Neste caso, o estado de menor energia de troca tem os *spins* antiparalelos. Isto dá origem ao antiferromagnetismo e ao ferrimagnetismo. Por esta razão, é raro encontrar ferromagnetismo nos óxidos, fluoretos ou cloretos. Evidentemente, quando $J_{12} = 0$, o material é paramagnético.

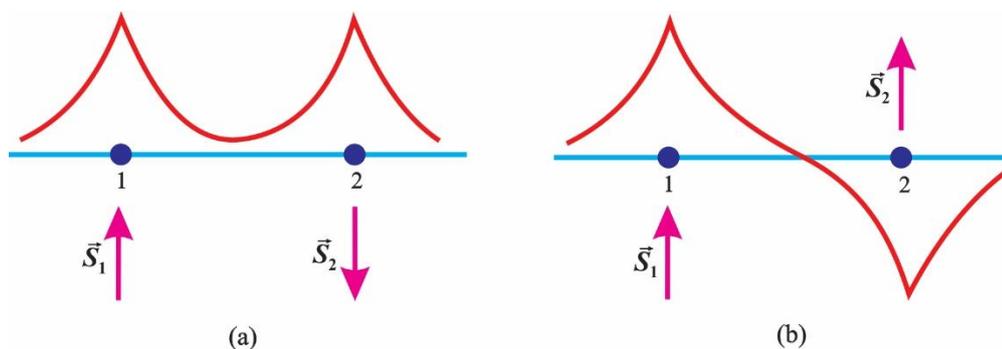


Figura 15 - Representação esquemática da origem do acoplamento de troca. As direções dos *spins*, (a) paralelos e (b) antiparalelos, dependem da distribuição espacial de carga (função de onda espacial representada pela linha contínua vermelha) dos elétrons dos íons vizinhos.

Fonte: Adaptado da Referência [72].

Até o momento, todas propriedades magnéticas foram tratadas como se os momentos magnéticos fossem associados a íons localizados, fixos na rede cristalina. Isto é válido para isolantes, mas não para metais. Nos metais é preciso considerar o fato de que os elétrons ocupam estados em bandas de energia, e não níveis discretos em íons localizados. No caso dos metais de elementos do grupo de transição, as bandas importantes são aquelas associadas aos níveis $3d$ e $4s$. A banda $4s$ é dos elétrons livres, responsáveis pela maior parte da condutividade e a banda $3d$ associada ao magnetismo. A Figura 16-a mostra que as curvas $E(k)$ correspondente entre às bandas $3d$ e $4s$ se interceptarem. Como resultado, existe uma mistura de estados $3d$ e $4s$ e a curva de densidade de estados tem a forma mostrada na Figura 16-b, devido ao acoplamento de troca entre os *spins* eletrônicos, em temperaturas menores que T_C a energia de um elétron no estado k com $m_s = +1/2$ é menor que a energia de um elétron no mesmo estado k com $m_s = -1/2$. Como resultado, a banda de densidade de estados separa-se em duas, uma com menor energia que a outra, como indicado na Figura 16-b. Como os estados são ocupados até o nível de Fermi, a banda com menor energia fica com mais estados ocupados que a outra. Isto resulta, em alguns metais do grupo $3d$, com momento magnético total por átomo diferente de zero, em uma magnetização espontânea e comportamento ferromagnético. Este é o caso do Fe, Co e Ni, que têm a $T = 0$ momentos $2,22\mu_B$, $1,72\mu_B$ e $0,16\mu_B$ por átomo, respectivamente. Apesar das origens do momento magnético nos metais e nos isolantes serem diferentes, as propriedades magnéticas macroscópicas podem ser tratadas da mesma forma nos dois tipos de materiais.

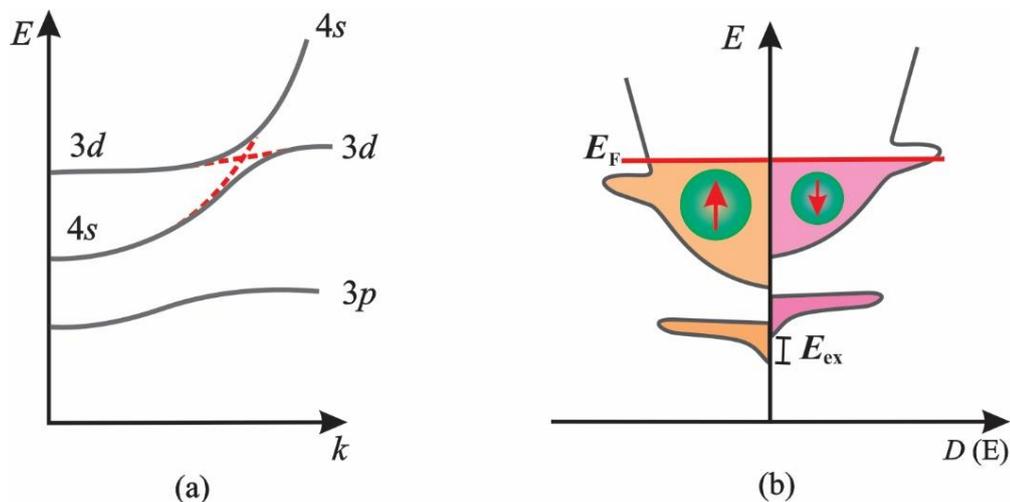


Figura 16 - Ilustração das últimas bandas de energia nos metais do grupo de transição do ferro: (a) Curvas $E(k)$ para $T > T_C$; (b) Ocupação dos estados vizinhos em $T < T_C$.

Fonte: Adaptado da Referência [72].

2.4 Técnica de preparação das amostras: síntese hidrotermal assistida por micro-ondas

No processo de hidrotermalização, suspensões coloidais são preparadas e envelhecidas por meio de um processo hidrotermal (hidro = água; termal = calor). Neste processo é empregada uma "autoclave" em aço inoxidável, com um recipiente de PTFE (Politetrafluoretileno) em seu interior onde a suspensão é colocada. O sistema então é selado e aquecido provocando um aumento na pressão, devido à evaporação do solvente, até que seja atingido o equilíbrio. Dessa forma, não ocorrerá à evaporação total do líquido. O aquecimento do "autoclave" tem por objetivo fornecer energia ao sistema para que ocorra a formação dos compostos e o crescimento das partículas [74]. A literatura científica há mais de uma década tem apontado as vantagens da síntese de pós de cerâmicas avançadas via reações hidrotermais [75], sendo as reações na presença de micro-ondas um tópico em especial no campo das sínteses hidrotermais. A vantagem principal do processo da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é que monocristais de alta pureza são geralmente obtidos, mesmo a partir de precursores impuros. Usualmente, nanomateriais como óxidos de cobre, zinco e níquel são produzidos por síntese hidrotermal convencional com temperaturas na ordem de 120°C a 200°C, com intervalos de tempos que variam em torno de 12 a 72 horas. Neste processo o solvente é aquecido indiretamente, ou seja, por transmissão de calor; aquece-se o reator que, por conseguinte, aquece a solução, assim a solução apresenta um gradiente de temperatura.

Já o processo de hidrotermalização assistida por micro-ondas é uma técnica aplicada às sínteses de baixas temperaturas [76] e curtos tempos com altas taxas de aquecimento em relação a própria hidrotermalização convencional ou ainda ao método dos precursores poliméricos e misturas de óxidos [77]. Neste processo a radiação eletromagnética (micro-ondas) age diretamente sobre os dipolos permanentes da água (solvente), os quais oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, auxiliando assim em seu processamento [78]. Com a direta interação da radiação com a matéria, o gradiente de temperatura quase não existe, tendo assim uma nucleação homogênea, um crescimento da partícula uniforme e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas. Trata-se de um método promissor, muito utilizado na preparação de vários óxidos metálicos cristalinos, homogêneos e de alta pureza. Assim este processo torna-se mais eficiente tanto do ponto de vista científico quanto econômico.

A Figura 17-a mostra os componentes essenciais e a forma construtiva funcional do equipamento utilizado em nosso trabalho. O sistema hidrotermal assistido por micro-ondas, mostrado na Figura 17-a, é composto basicamente por um forno micro-ondas contendo um

reator de teflon (Figura 17-b) no qual é inserido uma copo coletor (teflon), que recebe a mistura reacional. Os demais componentes do sistema é composto por um termopar, manômetro para monitoramento da pressão, válvula de segurança e forno micro-ondas doméstico adaptada a um controlador de temperatura. Esse sistema opera à baixa pressão, sendo no máximo 5×10^5 Pa (5 atm). Considerando que a mistura ou solução está contida no interior da célula reacional de teflon, o experimento dar-se-á da seguinte forma: a radiação emitida pelo magnetron atravessa a célula de teflon, que é transparente às micro-ondas, promovendo o aquecimento do solvente no interior da célula através da ação direta da radiação de micro-ondas sobre as barreiras rotacionais do solvente (água). Como o sistema é hermético, a pressão do sistema aumenta devido ao aumento de temperatura e a reação hidrotermal acontece sob pressão e temperatura controlados.

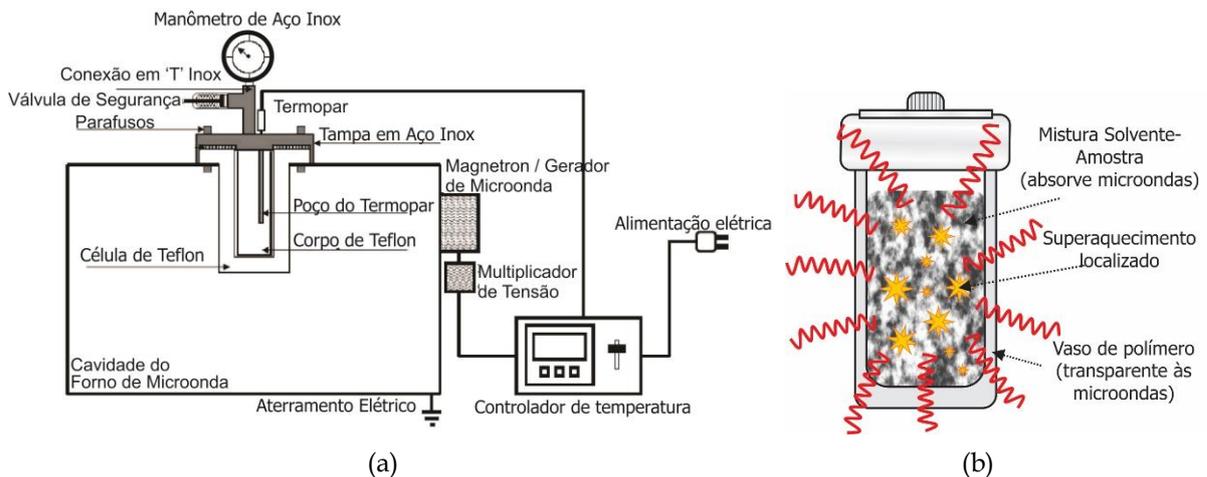


Figura 17 - (a) Esquema do equipamento adaptado de um forno de micro-ondas doméstico. (b) Processo da síntese hidrotermal assistido por micro-ondas que ocorre no interior reator hermeticamente fechado de Teflon.

Fonte: Do autor.

2.5 Técnicas de caracterização dos nanocristais

Nesta seção, serão discriminados e descritos os princípios das técnicas empregadas neste estudo, isto é, a difração de raios-X (DRX), a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy* - HRTEM), espectroscopia Raman, a espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) e (EXAFS) e a magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

2.5.1 Difração de raios-X (DRX)

Esta seção expõe parte da teoria desenvolvida na referência [79; 80]. A difração de raios-X é largamente utilizada para se determinar a estrutura cristalina dos materiais. Ela pode ser usada para identificar a estrutura de um novo material, ou a estrutura conhecida de um material comum pode ser usada como fonte de identificação química.

A difração é o resultado de radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Em média os tamanhos de átomos e íons são da ordem de 0,1 nm, de modo que podemos pensar nas estruturas cristalinas como redes de difração tridimensional em uma escala subnanométrica. No espectro eletromagnético o comprimento de onda correspondente a esse intervalo são os raios-X. Na difração de raios-X, o mecanismo de espalhamento é a interação de um fóton com um elétron no orbital de um átomo. Vamos agora analisar as condições necessárias para a difração de raios-X por um arranjo periódico de átomos.

Considere os dois planos atômicos paralelos A-A' e B-B' na Figura 18, os quais possuem mesmos índices de Miller³ h, k e l , e que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Suponha agora que um feixe de raios-X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ , incida sobre esses dois planos segundo um ângulo θ . Dois raios nesse feixe, identificados como 1 e 2, são dispersos pelos átomos P e Q. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias 1-P-1' e 2-Q-2' (isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$) for igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda, ocorrerá uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' sobre o detector. Esta condição é dada como

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (6)$$

ou, considerando a distância interplanar (d_{hkl}) como

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (7)$$

A Equação (7) é conhecida como lei de Bragg, na qual n é a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3,...) consistente com o fato de que $\text{sen } \theta$ não pode exceder a unidade. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe de raios-X difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não construtiva e será

³ Índices de Miller são uma notação utilizada em cristalografia composta por um conjunto de três números inteiros (quatro números para estruturas hexagonais) que designam os planos cristalográficos. Os índices de Miller de um plano cristalográfico são definidos como os inversos das interseções fracionárias (com as frações reduzidas ao mesmo denominador) que o plano faz com os eixos cristalográficos x, y e z coincidentes com três arestas não paralelas da célula unitária cúbica. As arestas da célula unitária representam comprimentos unitários; e as interseções do plano são medidas em termos destes comprimentos unitários. Estes índices são designados por h, k e l em relação aos eixos x, y e z , respectivamente, e são colocados entre parênteses curvos ($h k l$). Note-se que o plano cristalográfico escolhido não deverá passar pela origem dos eixos x, y, z .

produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade. Uma vez satisfazendo a equação (7), a intensidade de um máximo de difração (pico de difração) é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. Por sua vez, o tamanho dos cristalitos e a presença ou não de microdeformações afetam diretamente o perfil do pico de difração. Assim, em geral, as informações obtidas de cada pico de difração são: a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o seu perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão de difração característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas entre os picos difratados. Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidos e continuamente atualizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data), com sede nos Estados Unidos, através do qual é possível a identificação das substâncias cristalinas por comparação do difratograma com padrões de difração de fases individuais disponibilizados. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos. A relação única entre esses padrões e as estruturas cristalinas fornece uma ferramenta poderosa para identificação química dos pós e materiais policristalinos.

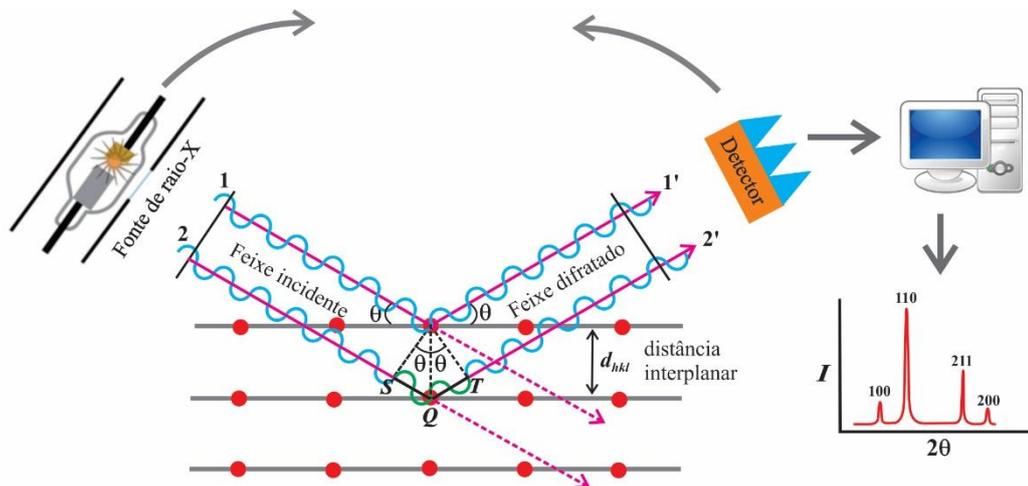


Figura 18 - Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios-X. Detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios-X difratados a medida que se move, então o padrão de raios-X é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios-X com o cristal e a intensidade da fonte.

Fonte: Do autor.

A magnitude do espaçamento interplanar (d) por sua vez é uma função direta dos índices de Miller para o plano. O espaçamento entre planos hkl adjacentes para uma rede cúbica é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (8)$$

em que a é o parâmetro de rede (comprimento da aresta da célula unitária). Para células unitárias mais complexa temos outras relações, como por exemplo, para um sistema hexagonal,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2/c^2)}}, \quad (9)$$

sendo a e c são os parâmetros de rede.

A lei de Bragg, Equação (7), é uma condição necessária, mas não suficiente, para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Contudo, os átomos situados em outras posições (por exemplo, em posições nas faces e no interior das células unitárias) atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora da fase em certos ângulos de Bragg. O resultado final é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a lei de Bragg, deveriam estar presentes.

Em um padrão de difração para uma amostra em pó, cada pico representa uma solução para a lei de Bragg. Como o pó consiste em muitos grãos cristalinos pequenos orientados aleatoriamente, um único comprimento de onda de radiação é usado para manter o número de picos de difração em um padrão pequeno e operacional. A intensidade do feixe difratado é monitorada eletronicamente por um detector de varredura, Figura 18. O procedimento típico para analisar os padrões de difração das amostras de pó ou sólidos policristalinos envolve o uso de $n = 1$ na equação (7). Esse uso é justificado pelo fato de a difração de ordem n de qualquer plano (hkl) ocorrer em um ângulo idêntico à difração de primeira ordem do plano ($nh nk nl$) – que, a propósito, é paralelo a (hkl). Como resultado, podemos usar a versão ainda mais simples da lei de Bragg para a difração do pó: $\lambda = 2d \sin \theta$.

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

Em geral, microscópios eletrônicos exibem imagens a uma resolução significativamente maior que os microscópios óticos. Essa característica permite verificar

propriedades microscópicas do material em estudo como, por exemplo, uma coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio ótico. Permitem também obter dados precisos sobre a morfologia, tamanho e distribuição espacial de pequenas partículas em suportes, sendo essenciais no estudo de cristalografia, defeitos, superfícies e interfaces em uma ampla variedade de sólidos. Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um sistema ótico complexo constituído por um feixe de elétrons, cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico, encerrados em uma coluna. O feixe ao atingir uma amostra ultra fina, entra em contato com a amostra e interage com esta enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra produz uma imagem que é ampliada e focada em uma tela fluorescente, ou, um dispositivo de imagem eletrônica, como uma câmera CCD (*charge-coupled device*), como ilustrado na Figura 19.

Entre estes componentes básicos de um microscópio, destacam-se pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica a lente objetiva, a abertura objetiva e a abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados.

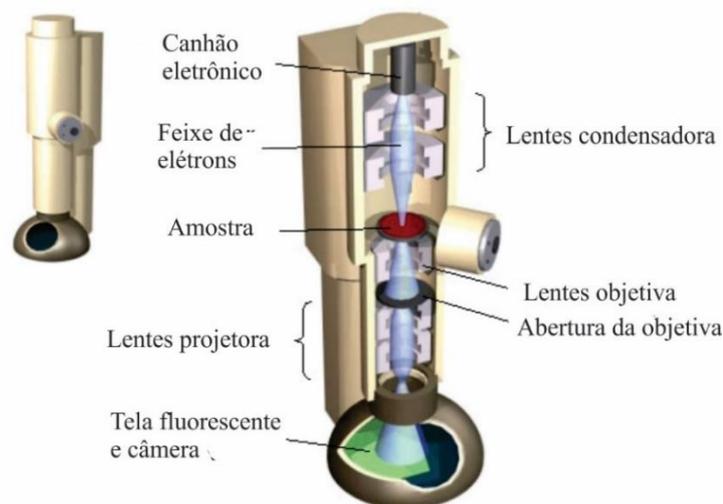


Figura 19 - Um diagrama em corte generalizado da estrutura interna de um microscópio eletrônico de transmissão. Disposição de componentes óticos em um TEM básico.

Fonte: Adaptado da Referência [81].

Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. A Figura 20 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme observada no microscópio de transmissão. Como pode ser observado, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição. O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão. As lentes no MET contêm aberturas. A abertura da condensadora elimina os elétrons que foram desviados segundo ângulos maiores, a partir do filamento; a abertura da objetiva é responsável pelo contraste na imagem e pelas modalidades de observação por campo claro e campo escuro na observação do material cristalino. Esta abertura pode permitir a passagem de um só raio, ou de um conjunto de raios incluindo ou não o raio transmitido. Se a imagem é formada com apenas raios transmitidos, dizemos que se observa a imagem por campo claro. O contraste desta imagem é causado por características locais de massa-espessura, pois na imagem de campo claro são excluídos elétrons espalhados a partir de um certo ângulo, definindo pela abertura da objetiva. As regiões onde se produzem os maiores espalhamentos eletrônicos aparecem mais escuras na imagem de campo claro. Entretanto, se a imagem é formada deixando-se passar apenas um dos raios difratados, uma imagem por campo escuro é produzida. Neste caso, somente a região de onde provem o raio difratado selecionado, se mostrará brilhante. As demais regiões da amostra ficarão escuras.

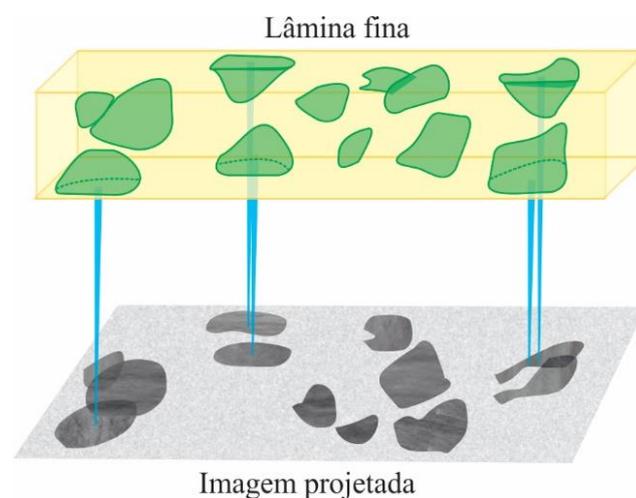


Figura 20 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.

Fonte: Do autor.

2.5.3 Espectroscopia RAMAN

O efeito Raman foi descoberto em 1928, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, mais conhecido por Raman, que lhe valeu o prêmio Nobel de 1930. Esse efeito consiste no espalhamento inelástico de luz quando a onda eletromagnética interage com excitações mecânicas de um dado sistema. O exemplo mais conhecido é o espalhamento por fônons, as excitações elementares associados aos modos normais de vibração do sistema, por exemplo, um sólido cristalino. O que difere o espalhamento inelástico do elástico (espalhamento Rayleigh) é o fato de que, no primeiro, a luz espalhada pelo material tem fótons com uma energia diferente da onda incidente, enquanto que no segundo caso, os fótons espalhados têm uma energia igual ou muito próxima à do fóton incidente. Os fótons incidentes interagem com o cristal e, em alguns casos, trocam energia com as vibrações do cristal. Os fótons saem espalhados em todas as direções e podem ter energia menor ou maior que a do fóton incidente. Essa diferença entre as energias dos fótons que incidem e são espalhados é igual à diferença entre os níveis de energias vibracionais do cristal.

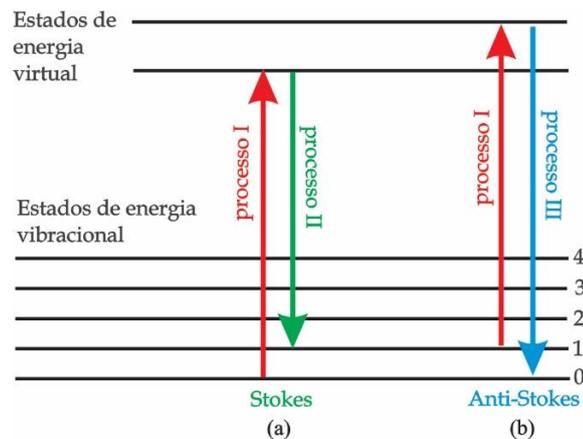


Figura 21 - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes.

Fonte: Do autor.

O espalhamento elástico e inelástico pode ser classificado de duas maneiras: processo Stokes, no qual a energia dos fótons espalhados é menor que a energia do fóton incidente e o processo anti-Stokes, no qual os fótons espalhados ganham energia no processo de espalhamento. Esta denominação é em homenagem a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852. De forma simplificada, o processo de ocorrência do espalhamento inelástico por fônons pode ser descrito basicamente em três etapas (Figura 21):

- a) um fóton incide sobre o material provocando a excitação de um elétron para um estado de energia maior, que pode ser um estado real, ou um estado virtual do sistema, e assim é criado um par elétron-buraco (processo I na Figura 21);
- b) o elétron é espalhado, podendo criar (processo Stokes) ou aniquilar (processo anti-Stokes) um fônon ou um conjunto de fônons em um processo no qual haja conservação de energia e momento linear;
- c) o par elétron-buraco se recombina emitindo o fóton espalhado com energia diferente da incidente devido ao gasto de energia para criação (processo II na Figura 21-a) ou ao ganho de energia recorrente da aniquilação de um fônon ou conjunto de fônons (processo III na Figura 21-b).

Do ponto de vista clássico a interação da luz incidente com a matéria se dá através da interação entre os campos elétricos e magnéticos da onda com as cargas que compõem os átomos do material. A onda eletromagnética incidente induz dipolos elétricos no meio que por sua vez reirradiam a luz espalhada observada no espalhamento Raman. De maneira simples, o campo elétrico da luz incidente interage com as cargas do material deslocando-as, quanto maior for o campo elétrico incidente maior será a polarização induzida no meio, de tal forma que podemos escrever

$$\vec{P} = \chi \vec{E}. \quad (10)$$

Em que χ é chamado de polarizabilidade e mede a facilidade de um campo elétrico de induzir um momento dipolar em um átomo ou molécula. Para uma onda eletromagnética harmônica temos que

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos[\omega_0 t]. \quad (11)$$

Se a rede cristalina vibra com uma frequência $\omega(q)$, o deslocamento nuclear pode ser descrito como

$$X = X_0 \cos[\omega(q)t]. \quad (12)$$

Sendo X_0 a amplitude da vibração. Para pequenas amplitudes de vibração χ é função linear de X . Portanto, podemos escrever

$$\chi = \chi_0 + \frac{\partial \chi}{\partial X} X + \dots \quad (13)$$

Aqui χ_0 é polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\partial \chi / \partial X$ é a taxa de variação de χ com respeito uma mudança em X , medida a partir da posição de equilíbrio. Combinando as Equações de (11) a (13) a polarização pode ser reescrita como

$$\vec{P} = \chi_0 \vec{E}_0 \cos[\omega_0 t] + \frac{\partial \chi}{\partial X} \vec{E}_0 \cos[\omega(q)t] \cos[\omega_0 t]. \quad (14)$$

Desenvolvendo o produto entre os cossenos finalmente obtemos,

$$\vec{P} = \chi_0 \vec{E}_0 \cos[\omega_0 t] + \frac{1}{2} \chi_0 \vec{E}_0 \frac{\partial \chi}{\partial X} \{ \cos[\omega_0 + \omega(q)t] + \cos[\omega_0 - \omega(q)t] \}. \quad (15)$$

Reparemos que a polarização do meio é composta por três termos, um com mesma frequência da onda eletromagnética incidente (ω_0) e outras duas que possuem frequência acima ($\omega_0 + \omega(q)$) e abaixo ($\omega_0 - \omega(q)$). Assim a luz espalhada será então composta por três componentes, composta por fótons cuja energia é a mesma dos fótons incidentes (espalhamento elástico, Rayleigh) e por fótons com energia abaixo (Stokes) e acima (anti-Stokes). Agora, as vibrações da rede cristalina ($\omega(q)$) são compostas por um conjunto discretos denominados de modos normais de vibração que dependem unicamente da natureza dos átomos e suas ligação no cristal.

A Figura 22 nos mostra, como exemplo, um espectro obtido por espectroscopia de espalhamento Raman para o CCl_4 . Alguns fótons aparecem em frequências mais baixas e outros com frequências mais altas que a da luz incidente, as diferenças em frequência, os deslocamentos de energia, correspondem às frequências vibracionais do CCl_4 [82]. Tanto acima quanto abaixo da frequência incidente observamos os mesmos modos vibracionais. Entretanto note na Figura 22 que o espalhamento anti-Stokes é menos intenso que o Stokes e que esta diferença em intensidade do sinal Raman está associada ao espalhamento Stokes ter uma probabilidade de ocorrer maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia (Figura 21-a). No caso anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas situadas em um estado vibracional excitado (Figura 21-b), cuja população é menor que no estado fundamental a temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor.

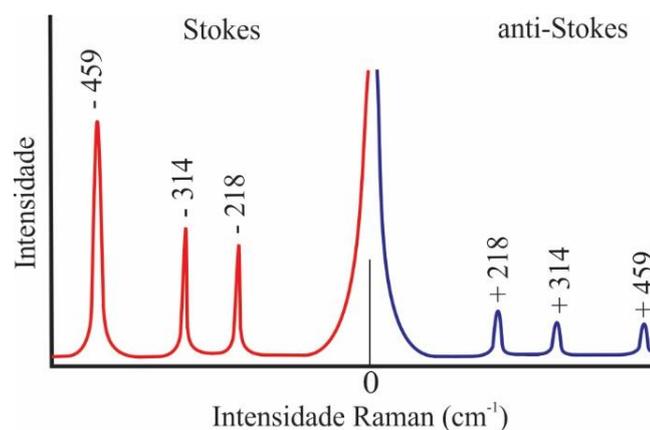


Figura 22 - Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens espaciais modificadas uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.

Fonte: Adaptado da Referência [83].

A espectroscopia Raman também pode ser utilizada para outros níveis de energia além do vibracional. Por exemplo, níveis de energia rotacional e eletrônica também podem ser investigados usando o espalhamento Raman. Sabendo os modos de vibração do material podemos identificar e caracterizar tanto a estrutura quanto obter informações a respeito da natureza dos elementos que compõem o material em estudo.

2.5.4 Absorção de Raios-X (XANES e EXAFS)

O conhecimento da estrutura atômica local e o correspondente comportamento magnético dos $Zn_{1-x}Co_xO$ são consideradas informações essenciais no julgamento se um sistema é um genuíno OMD ou não. Portanto, no regime de baixas concentrações de dopantes, a acurada determinação das características físico-químicas exige a utilização de técnicas de caracterização de alta sensibilidade. Neste contexto duas técnicas se destacam: XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Estas técnicas são ferramentas espectroscópicas capazes de nos dar a “impressão digital” dos estados químicos e da estrutura eletrônica local dos átomos incorporados na matriz semicondutora mesmo em baixas concentrações [84].

Até meados dos anos 80, a utilização de XANES e EXAFS era limitada pela baixa energia das fontes de radiação contínua. Entretanto, com o surgimento de diversos laboratórios de luz síncrotron em todo mundo, os anéis de armazenamento de elétrons de alta energia ($E > 1 \text{ GeV}$) tornaram-se fontes ideais para a espectroscopia de absorção de raios-X, uma vez que se tornou possível à obtenção de um espectro com uma boa relação sinal/ruído. Atualmente, a espectroscopia de absorção de raios-X tem sido vastamente utilizada em diversas áreas químicas, principalmente na química do estado sólido, na ciência dos materiais, catálise, na química bio-inorgânica, além de outras áreas que atuam em sistemas desordenados, como em vidros e líquidos [85].

A Figura 23 mostra um espectro de absorção para a amostra $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ medido na região da borda-K do Co. Na espectroscopia de absorção de raios-X, um fóton de energia definida atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia $h\nu$ (h a constante de Planck e ν a frequência da radiação incidente) desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um orbital desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto como mostra a Figura 23. A esse salto

dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos essa borda de absorção K e de borda L quando o elétron é retirado do nível $n = 2$, a borda M corresponde ao nível $n = 3$ e assim sucessivamente. Na verdade, existem 3 bordas L pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis $2s$ (borda L_1), $2p_{1/2}$ (L_2) e $2p_{3/2}$ (L_3) e, analogamente, existem 5 bordas M .

Para fótons com energias maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação, surgem as oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda. A análise destas oscilações fornece informações estruturais sobre o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor.

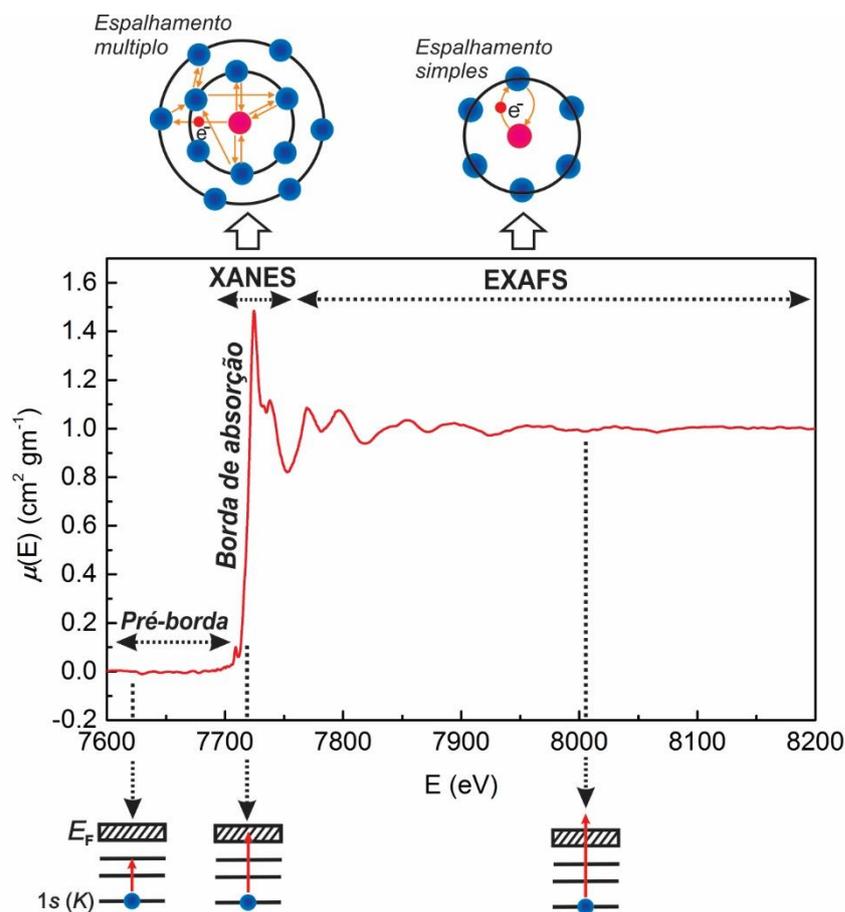


Figura 23 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios-X (borda-K do Co) e as transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro.

Fonte: Adaptado da Referência [85].

Na Figura 23, o espectro de absorção está dividido em três regiões: a região de pré-borda, a borda de absorção, e a transição para o estado contínuo.

- a) Região de pré-borda: refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;
- b) Borda de absorção: região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor. Em particular, o valor absoluto da energia da borda de absorção contém informação a respeito do estado de oxidação (ou valência) dos elementos testados. Além do mais, a análise dos espectros de absorção dos diferentes átomos do composto é capaz de nos dar informações concisas a respeito dos constituintes químicos e detalhes pertinentes à banda de condução do material [86; 87];
- c) Transições para o estado do contínuo: correspondem a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética.

A região de transição para o estado contínuo é subdividida na região de XANES e EXAFS. A região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*) está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES é rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Na região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [85].

2.5.5 Magnetômetro SQUID - Indução magnética

Esta seção expõe parte da teoria desenvolvida nas Referências [88; 89]. SQUID é acrônimo de *Superconducting Quantum Interference Device*, ou seja, um dispositivo de interferência quântica supercondutora. Magnetômetros que utilizam o SQUID como elemento detector, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético. O princípio básico de funcionamento é baseado na lei de indução de Faraday a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo. A amostra magnetizada por um campo magnético homogêneo sofre um deslocamento (e não um movimento periódico) dentro das bobinas de detecção. A voltagem induzida nas bobinas durante o deslocamento da amostra devido à variação do fluxo é detectada e integrada no tempo. Assim a variação do fluxo fica diretamente relacionada com o momento magnético da amostra.

Basicamente um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID *rf*, enquanto que no segundo caso é denominado de SQUID *dc*. Essencialmente eles diferem no modo de detecção. Os SQUID *rf* tiveram bastante sucesso nos primeiros magnetômetros comerciais devido à sua relativa facilidade de fabricação, pois apresentam apenas uma junção. Por outro lado, o seu funcionamento exige eletrônica de radio frequência que pode gerar interferências nas amostras a serem medidas, além de ser de operação relativamente complicada. Atualmente o desenvolvimento de técnicas de litografia permite confeccionar diferentes tipos de junção de alta qualidade e reprodutividade, com isso, os SQUID *dc* ganharam terreno no mercado.

O princípio de operação de um SQUID é baseado em três propriedades fundamentais: Efeito Josephson, quantização do fluxo magnético⁴ através de uma espira supercondutora e interferência quântica [90]. Na Figura 24-a vemos o esquema de um SQUID *dc* mostrando duas junções Josephson paralelas em um anel supercondutor. Na ausência de qualquer campo magnético externo, a corrente polarizada de entrada I_p se divide de forma igual ($I_1 = I_2 = I_p/2$) ao passar pelos dois ramos do anel. De acordo com a lei de Lenz quando um pequeno campo magnético externo é aplicado ao anel supercondutor, uma corrente de blindagem (I_b) é

⁴ A quantização do fluxo magnético é um importante aspecto da supercondutividade, para compreendê-lo considere uma espira supercondutora de área A percorrida por uma corrente. Há um fluxo magnético $\phi_m = B_n A$ no interior da espira devido a corrente que percorre a espira. De acordo com a lei de indução de Faraday, se ocorre variação no fluxo, uma força eletromotriz (*fem*) é induzida na espira que é proporcional a taxa de variação do fluxo. Mas para um supercondutor não pode haver *fem* na espira pois a resistência é nula. Portanto, o fluxo através do anel é constante. De fato, o tratamento da mecânica quântica para a supercondutividade nos leva a um fluxo total através da espira quantizado e dado por: $\phi_m = n \frac{h}{2e}$, com $n = 1, 2, 3, \dots$

induzida na superfície do anel, com a direção e a intensidade necessárias para cancelar exatamente o campo externo no interior do anel. Assim a corrente induzida I_b circulante pelo anel está na mesma direção que a corrente em um dos ramos do anel supercondutor e no outro ramo está oposta; então a corrente total em um dos ramos será $I_p/2 + I_b$ e no outro ramo $I_p/2 - I_b$. Quando a corrente no ramo do anel excede a corrente crítica I_c (corrente que caracteriza o ponto máximo em que o anel deixa de ser supercondutor), a junção transita para o estado normal (modo resistivo) e uma diferença de potencial (ΔV) se estabelece nos terminais da junção.

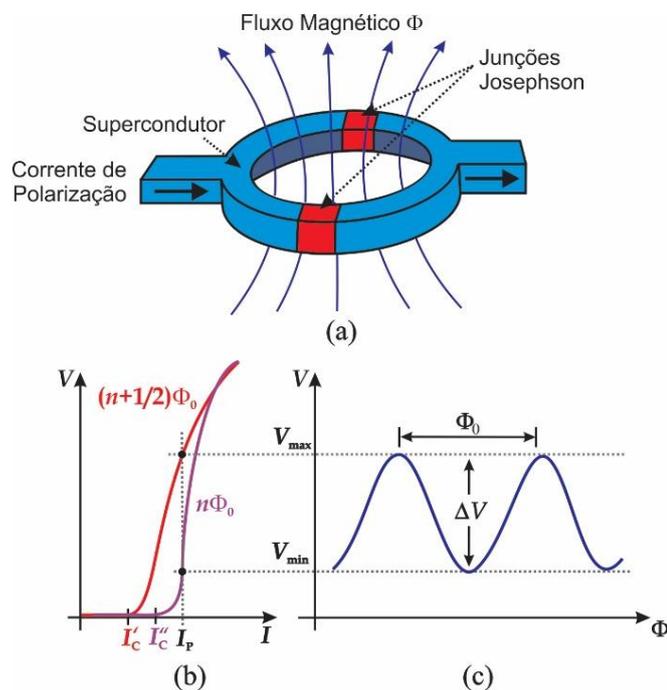


Figura 24 - (a) Dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), formado por um anel supercondutor interrompido por duas junções de Josephson, alimentado pela corrente de polarização I_p que se divide nos dois ramos do anel. (b) Gráfico da tensão em função da corrente para um SQUID *dc*. (c) Resposta periódica da tensão devido ao fluxo externo através de um SQUID. A periodicidade é igual a um quantum de fluxo Φ_0 .

Fonte: Do autor.

Suponhamos agora que o fluxo externo é aumentado até exceder $\Phi_0/2$, a metade do quantum de fluxo magnético. Uma vez que o fluxo fechado pelo anel supercondutor deve ser um número inteiro de quantum de fluxo, em vez de blindar o fluxo pelo SQUID é mais energeticamente favorável aumentar o fluxo até que atinja Φ_0 . Então a I_b flui agora na direção oposta. Assim, I_b muda de direção toda vez que o fluxo aumenta por meio múltiplos inteiros

de Φ_0 , de modo que a corrente crítica efetiva do sistema é dependente do fluxo pelo anel do SQUID *dc*. Se a corrente de polarização (I_P) é mantida constante e acima da corrente crítica (I_C) o SQUID *dc* opera em seu modo resistivo. Assim, a voltagem do SQUID *dc* oscilará entre um valor mínimo (V_{\min}) e um máximo (V_{\max}) de acordo com o fluxo aplicado no SQUID variar entre $n\Phi_0$ e $(n + 1/2)\Phi_0$ com um período igual a Φ_0 . As Figuras 24-b e 24-c apresentam as curvas características de voltagem em função da corrente ($V-I$) e em função do fluxo magnético ($V-\Phi$), respectivamente.

O SQUID *dc* é um instrumento com alta sensibilidade que permite medir momento magnético da ordem de 10^{-11} Am² (ou 10^{-8} emu), constituindo o sistema mais sensível entre os magnetômetros. Além disso o SQUID possui excelente reprodutividade e precisão de resposta instrumental da ordem de milissegundo, o que permite estudar também fenômenos cinéticos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir apresentamos a descrição sumarizada dos materiais preparados e dos locais onde foram realizadas as medidas de caracterização.

3.1 Síntese das Amostras de ZnO dopado com Co ($Zn_{1-x}Co_xO$)

As amostras estudadas nesta dissertação foram fornecidas pela pesquisadora Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Inicialmente foram preparadas amostras de ZnO dopadas com 0,05, 1, 3, 5 e 7% em concentração molar de Co. Com o intuito de comparar os materiais, uma amostra de ZnO puro foi preparada para ser usada como referência. Os materiais utilizados como precursores foram o cloreto de zinco, o cloreto de cobalto e o hidróxido de sódio, apresentados na Tabela 1. Inicialmente quantidades estequiométricas de cloreto de zinco e cloreto de cobalto foram adicionado em 50 ml de água destilada separadamente, em temperatura ambiente, sob agitação até completa dissolução. Na sequência, adicionamos à solução dos cloretos 50 ml de solução de 10 mol/l de NaOH sob intensa agitação. Esta solução atua como um mineralizador favorecendo a coprecipitação dos hidróxidos antes do início do tratamento hidrotermal. Após essa etapa, a suspensão foi transferida para o reator hermeticamente fechado de teflon e em seguida levado ao forno de micro-ondas (2.45 GHz e potência máxima de 800 W) a uma temperatura de 160°C durante 10 minutos com razão de aquecimento de 30°C/min. Após esse processo, o precipitado formado foi resfriado a temperatura ambiente e lavado diversas vezes com a água e álcool isopropílico até atingir a neutralidade (pH = 7). Finalmente o produto foi completamente seco em uma chapa aquecedora por 24 horas a 60° C.

Tabela 1 - Precursores utilizados nas sínteses.

Reagente	Formula Química	Fonte	Peso Mol. (g/mol)	Pureza (%)
Cloreto de Zinco	ZnCl ₂	<i>Sigma Aldrich</i>	136,30	97
Cloreto de Cobalto	CoCl ₂	<i>Sigma Aldrich</i>	129,84	97
Hidroxido de Sódio	NaOH	<i>Synth</i>	40,00	97

Fonte: Do autor.

3.2 Caracterização Química, Microestrutural e Magnética

Para a verificação da composição química das amostras, eventuais fases presentes e a determinação da morfologia dos grãos após a síntese, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), a espectroscopia de espalhamento RAMAN e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET). Para verificar o estado de valência e o sítio de ocupação dos íons de Co na matriz de ZnO foi utilizado a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP). Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria $\theta-2\theta$, empregando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e com monocromador de LiF100. A fonte de raios-X foi excitada com 40 kV e 40 mA. Os dados de DRX foram medidos a temperatura ambiente e a varredura angular 2θ variou de 30 a 80°, com o passo de 0,02° e o tempo de 1s em cada passo.

Os dados relativos ao espalhamento RAMAN foram, por sua vez, obtidos nos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP em colaboração com os professores Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil e Dr. Fernando Iikawa. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente em um sistema Jobin-Yvon-64000 na geometria de detecção de fótons retroespalhados. Como fonte de excitação utilizamos um laser de Ar⁺ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$).

O instrumento utilizado na aquisição das imagens por microscopia eletrônica de transmissão foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 SuperTwin FEI, operando com 200kV do Centro de Microscopia da UFMG.

As técnicas de absorção de raios-X, XANES e EXAFS, foram utilizadas com o intuito de descrever os estados químicos e a estrutura eletrônica local dos íons de Co incorporados a matriz de ZnO. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) linha XAFS-2.

Por fim, a caracterização magnética das amostras foi realizada em um magnetômetro SQUID da Quantum Design no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em colaboração com o Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados e discussões obtidos durante a realização da pesquisa.

4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios-X e os seus respectivos refinamentos. Observamos apenas os picos de difração característicos aos planos cristalinos da estrutura hexagonal de wurtzita do ZnO (ficha cristalográfica ICDD PDF No. 36-1451). Nenhum traço relacionado à alguma fases secundárias de Co é observada dentro do limite de detecção da técnica. Deste modo, temos aqui o primeiro indicativo que o cobalto está substituindo o zinco na estrutura cristalina do ZnO, indicativo de que as amostras são homogêneas.

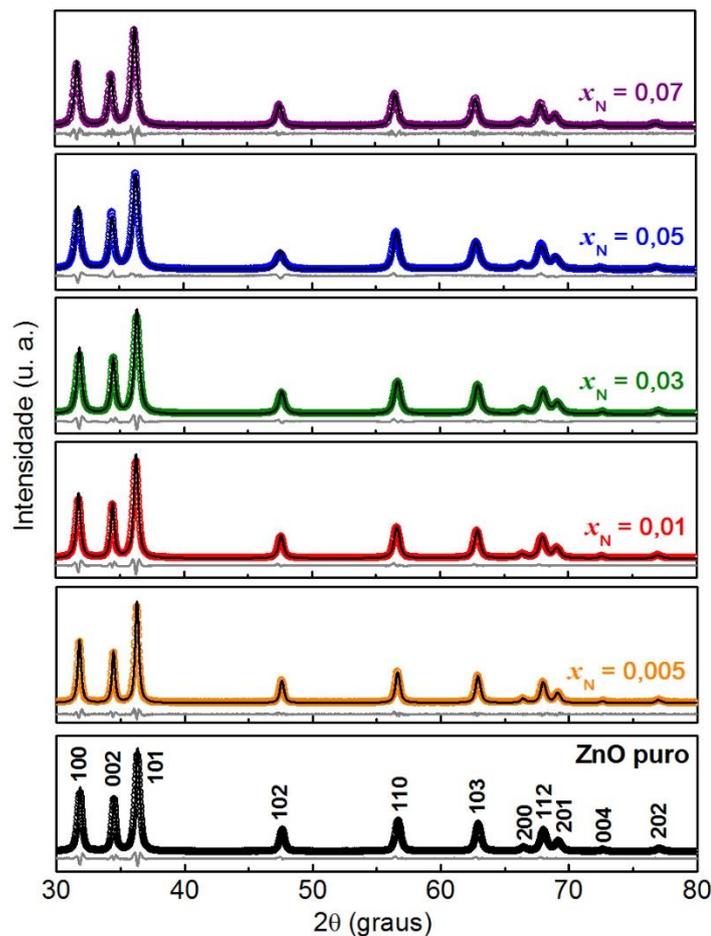


Figura 25 - Difratograma de raios-X das amostras. Todos os picos pertencem à estrutura hexagonal de wurtzita do ZnO. A linha segmentada (símbolo) representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em cinza é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

Fonte: Do autor.

As análises por difração de raios-X dos pós das amostras nanoestruturadas de ZnO puro e dopadas foram realizadas pelo método de refinamento Rietveld utilizando-se o programa GSAS - *General Structure Analysis System program* (versão de 25 de Abril de 2006) [91], utilizando como interface o programa EXPEGUI (versão 1.80) [92]. Durante os refinamentos o perfil dos picos foram ajustados utilizando-se a função pseudo-Voigt, de Thompson e colaboradores [93]. Observamos na Figura 25 que há boa concordância entre as curvas teóricas do refinamento e as curvas obtidas pela difração de raios-X. A Tabela 2 mostra os seguintes resultados do refinamento Rietveld: a densidade, o volume, as dimensões da célula unitária (a , b), os parâmetros de ocupação dos átomos e os índices de qualidade do refinamento (R_{wp} e R_{Bragg}). Observamos que os dados obtidos não variam significativamente com a dopagem de Co. Este resultado indica que o raio iônico (r) dos átomos de Co incorporados no material deve ser muito próximo do raio iônico de Zn na matriz de ZnO. Na estrutura wurtzita do ZnO, o íon Zn^{2+} possui coordenação tetraédrica ($N = 4$) com raio iônico de $r = 0,60\text{Å}$. Se consideramos que cobalto em nossas amostras encontra-se em caráter substitucional ao zinco, este deve, portanto, ter também coordenação tetraédrica ($N = 4$) e estado de oxidação $2+$. Nesta condição o íon Co^{2+} possui raio iônico de $r = 0,58\text{Å}$, muito pouco diferente do raio iônico do Zn^{2+} , de modo que a incorporação do cobalto à matriz de ZnO não afeta significativamente sua estrutura. Portanto, estes resultados indicam, mais uma vez, que o cobalto substitui o zinco na matriz de ZnO com estado de valência $2+$.

Tabela 2 - Refinamento Rietveld das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$.

Parâmetros	Puro	$x_N = 0,005$	$x_N = 0,01$	$x_N = 0,03$	$x_N = 0,05$	$x_N = 0,07$
$R_{wp}(\%)$	8,33	8,48	8,72	8,43	8,11	9,77
$R_{Bragg}(\%)$	1,47	1,9	1,49	1,46	2,19	2,42
$a = b (\text{Å})$	3,25322(4)	3,25455 (4)	3,25378(4)	3,25396(4)	3,2553(1)	3,2560 (1)
Volume (Å^3)	47,776(1)	47,835 (2)	47,798(1)	47,803(1)	47,889(2)	47,878 (4)
Densidade (g/cm^3)	5,659	5,636	5,651	5,665	5,656	5,601
Oc Zn	1,001(1)	0,996(2)	0,991(1)	0,972(1)	0,957(1)	0,929(3)
Oc Co	-	0,004(2)	0,012(1)	0,039(1)	0,056(1)	0,071(3)
Oc Cátions	1,001(1)	1,000(4)	1,003(2)	1,011(2)	1,013(2)	1,000(6)
Oc O	0,997(5)	0,99(1)	0,988(5)	0,982(5)	0,979(4)	0,99(1)

Fonte: Do autor.

Com o intuito de determinar a morfologia das amostras realizamos um estudo através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy* - HRTEM). Para a realização das medidas os pós das amostras são simplesmente depositados através de ultrassom em grades especiais de cobre. Nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30 apresentamos imagens representativas obtidas para as amostras dopadas com 0,5, 1, 3, 5, e 7% de Co. O diâmetro mediano dos grãos em cada amostra foi determinado a partir de uma análise estatística em que os tamanhos dos grãos são medidos manualmente em diferentes imagens com o auxílio do *software* Image Pro 4. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano (\bar{d}) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições.

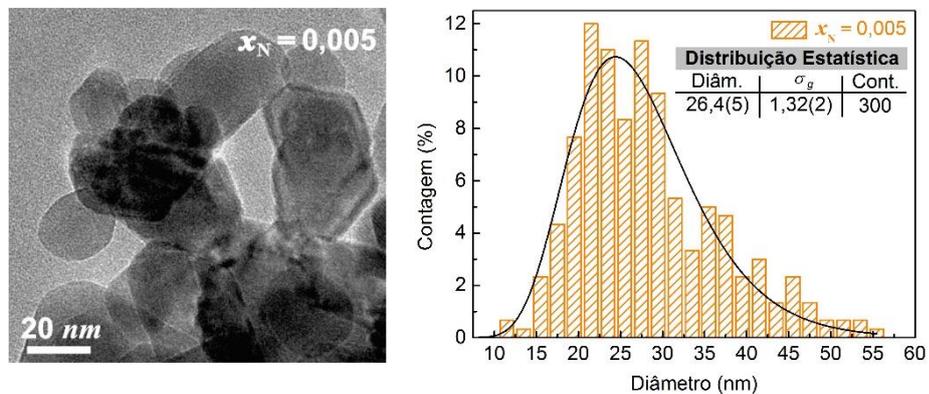


Figura 26 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,005$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.

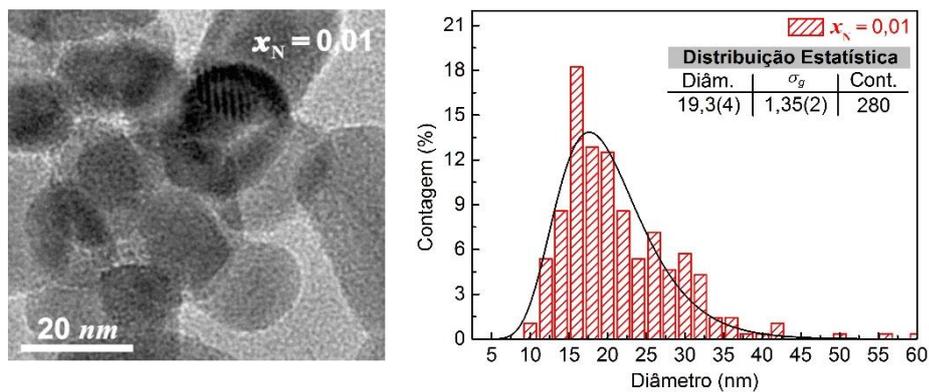


Figura 27 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,01$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.

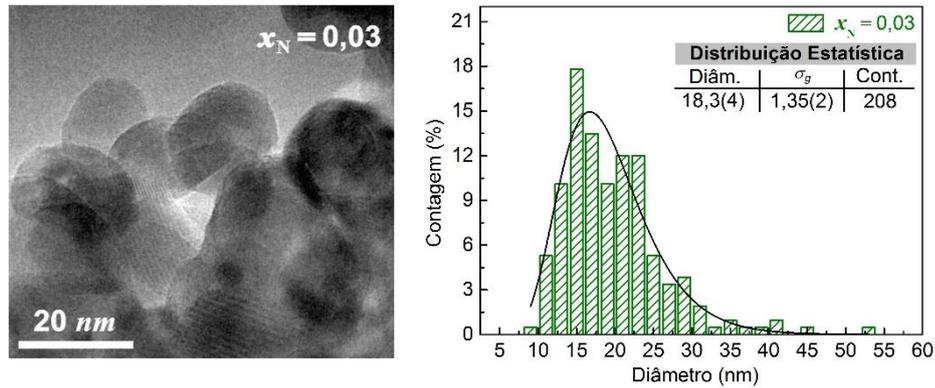


Figura 28 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,03$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.

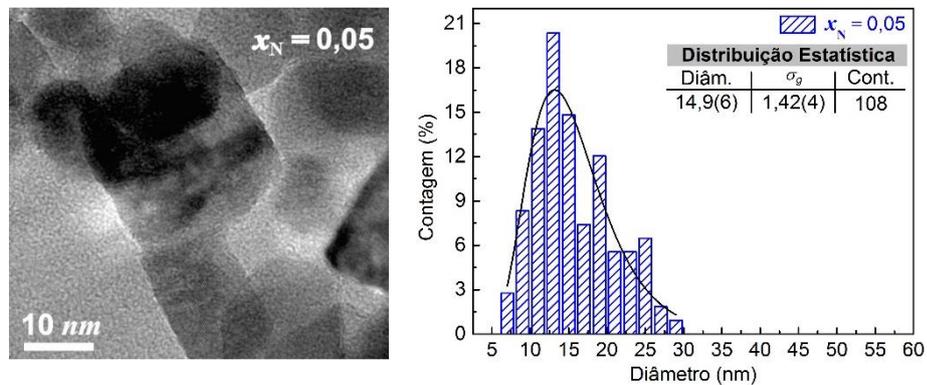


Figura 29 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,05$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.

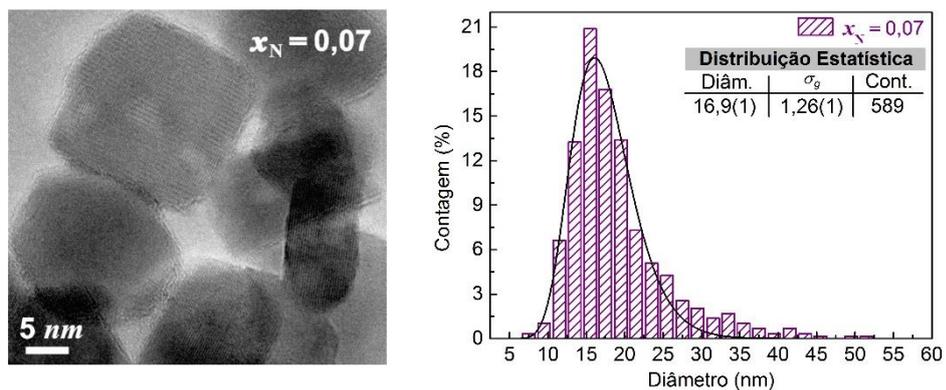


Figura 30 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,07$. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada pela função log-normal.

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos através da análise estatística das imagens de HRTEM são apresentados na Tabela 3. Partimos de grãos com diâmetros medianos de 26,4 nm ($x_N = 0,005$) e chegamos a um diâmetro mediano de cerca de 16,9 nm ($x_N = 0,07$). Outro fator importante

se relaciona ao desvio padrão geométrico (σ_g), uma distribuição em tamanhos de grãos é dita monodispersa se $\sigma_g \leq 1,25$ [94]. Levando-se em consideração este parâmetro, podemos afirmar que os tamanhos dos grãos de nossas amostras estão relativamente próximos da condição homogeneidade, em especial a amostra de $x_N = 0,070$. Evidenciando, como mencionamos anteriormente, a vantagem da técnica de síntese do hidrotermal assistido por micro-ondas sobre o hidrotermal convencional.

Tabela 3 - Análise da distribuição dos tamanhos de grãos. \bar{d} corresponde ao diâmetro mediano e σ_g é o desvio padrão geométrico obtidos pelo ajuste do histograma da distribuição do tamanho dos grãos por uma função log-normal; N é o número total de partículas contadas.

Amostra	\bar{d} (nm)	σ_g	N
$x_N = 0,005$	26,4(5)	1,32(2)	300
$x_N = 0,01$	19,3(4)	1,35(2)	280
$x_N = 0,03$	18,3(4)	1,35(2)	208
$x_N = 0,05$	14,9(6)	1,42(2)	108
$x_N = 0,07$	16,9(1)	1,26(2)	589

Fonte: Do autor.

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos pela espectroscopia de espalhamento Raman. No ponto Γ da zona de Brillouin, os fônons ópticos são representados por $\Gamma dA_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Os modos A_1 , E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Ramam enquanto os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Esses modos são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, $E_2(H)$ e $E_2(L)$ que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco, respectivamente. Na Figura 31 apresentamos os espectros obtidos para nossas amostras normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$. Foi identificados três modos principais de ZnO centrados em aproximadamente 328, 382 e 434 cm^{-1} , estes três modos correspondem aos modos $E_2(H) - E_2(L)$, $A_1(\text{TO})$ e $E_2(H)$, respectivamente. A presença dos principais modos vibracionais do ZnO nas amostras confirma a estrutura de ZnO para todas as amostras. Um resultado significativo é a completa ausência de picos relacionados à segregação de fases secundárias associadas aos óxidos de Co, como o CoO e o Co_3O_4 [95]. O CoO apresenta picos em 484 e 691 cm^{-1} associados aos modos A_g e E_g e uma banda larga entre 500 e 600 cm^{-1} atribuída a interações anarmônicas [96]. Já o Co_3O_4 apresenta cinco modos principais em 197 (F_{2g}), 485 (E_g), 523 (F_{2g}), 624 (F_{2g}) e 693 (A_{1g}) cm^{-1} [97]. Não observamos nenhuma indicação de picos nessas frequências para

nossas amostras. Portanto, os resultados de espalhamento Raman nos apresentam mais um indicativo de que o Co está incorporado à matriz de ZnO em caráter substitucional ao Zn.

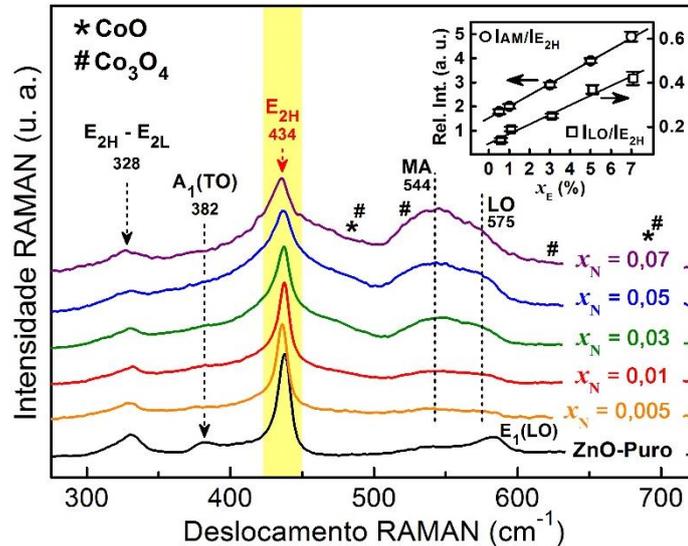


Figura 31 - Espectros RAMAN das amostras nanoestruturadas de $Zn_{1-x}Co_xO$. Os espectros estão normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$.

Fonte: Do autor.

Verificamos também a presença de uma banda larga em torno de 500 – 600 cm^{-1} . A princípio esta banda parece ser composta por vários picos, entretanto os mais proeminentes são os picos centrados em 544 cm^{-1} e 575 cm^{-1} . O pico em 575 cm^{-1} pode ser atribuído a mistura dos fônons LO dos modos A_1 e E_1 , mas o pico em 544 cm^{-1} não pode ser atribuído a nenhum modo do ZnO, na Figura 31 esse modo é indexado como MA (modo adicional). No ZnO puro em geral os modos $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$, são muito pouco intensos devido a interferência destrutiva entre os potenciais de deformação e Frölich [98]. Entretanto, a desordem cristalina induzida pela incorporação de dopantes podem resultar na amplificação desses modos devido à quebra das regras de seleção próximas ao centro da zona de Brillouin. Resultados semelhantes são também observados em diferentes sistemas e são atribuídos a complexos envolvendo defeitos intrínsecos, tais como as vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) [99]. O gráfico inserido na Figura 31 apresenta as intensidades dos modos MA e LO em relação ao modo $E_2(H)$ para as amostras estudadas. Os valores das intensidades (áreas integradas) foram obtidos através do ajuste dos modos por Lorentzianas. Observamos claramente que os modos MA e LO aumentam linearmente à medida que a concentração de Co aumenta, esse comportamento está associado à desordem estrutural introduzida pela incorporação crescente de Co à matriz de ZnO.

Os espectros XANES trazem informações sobre a simetria de coordenação e da valência dos íons incorporados em um sólido. A energia da borda de absorção desloca em energia de acordo com a valência do íon de absorção. Uma vez que a energia de ligação dos elétrons aumenta à medida que aumentamos a valência. Desta forma, a valência dos íons dopantes pode ser determinada pela comparação de sua borda de absorção com espectros de amostras de referências. Assim para determinar a valência de Co em nossas amostras realizamos medidas de absorção de raios-X na borda-K do Co (7708,8 eV). A Figura 32 mostra os espectros XANES obtidos para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ à temperatura ambiente. Espectros de Co metálico, de CoO (valência 2+) e Co_2O_3 (valência 3+) também são mostrados para comparação. Podemos ver que a borda de absorção para todas as amostras estão sobrepostas à borda do CoO. Por comparação, concluímos então que em nosso conjunto de amostras o Co se apresenta com valência 2+.

Como colocado anteriormente, o XANES é muito sensível à geometria local ao redor do átomo absorvedor e, portanto, pode ser usada como assinatura para identificar a localização do Co na estrutura em análise [100; 101]. Especificamente, o pico de pré-borda origina de transições $s \rightarrow d$. Em princípio, as regras de seleção dipolares não permitem essa excitação. Porém, a observação de um pico de pré-borda está associado à existência de hibridização entre os estados p e d , o que por sua vez só é possível se o sítio em que o Co se encontrar não dispor de um centro de inversão, como é um sítio tetraédrico. Na Figura 32 observamos claramente um pico relativamente intenso na região da pré-borda, fator que nos leva a inferir que o sítio do Co em nossas amostras seja de natureza tetraédrica. Estes resultados, em conjunto com a valência 2+ apresentada anteriormente, é uma indicação de que o Co ocupa o sítio cristalino do Zn na estrutura wurtzita do ZnO. Ainda, de um modo geral, a intensidade do pico da pré-borda aumenta linearmente com a incorporação de um MT substituinte em um sólido devido a uma participação progressiva do orbital $3d$ na ligação [102]. O gráfico inserido na Figura 32 apresenta a intensidade relativa do pico da pré-borda em relação ao pico de absorção (*White line*) em função da concentração de Co. Observamos aqui um aumento linear em função da concentração nominal de Co em nossas amostras, o que corrobora a incorporação do mesmo à matriz de ZnO.

A Figura 33 apresenta as transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS para os espectros de absorção obtidos para as amostras estudadas e as referências, incluímos aqui a TF das oscilações de EXAFS obtida para a amostra de ZnO puro medida na borda-K do Zn. Observamos uma correlação qualitativamente similar entre a TF do espectro de referência do ZnO puro em comparação com as amostras com concentrações de Co. Sendo este um forte

indicativo da incorporação do Co na matriz do ZnO. A TF nos fornece as distâncias interatômicas entre o átomo absorvedor e os demais átomos nas diferentes esferas de coordenação do átomo absorvedor. Assim, calculamos o espectro teórico da respectivas TF utilizando os programas CRYSTALFFREV e *Roundmidnight* da plataforma de programas MAX [103; 104] e o programa FEFF8.2 [105]. Para a realização deste cálculo, foi utilizado dados cristalográficos obtidos por difração de raios-X referentes à cada uma das amostras $Zn_{1-x}Co_xO$.

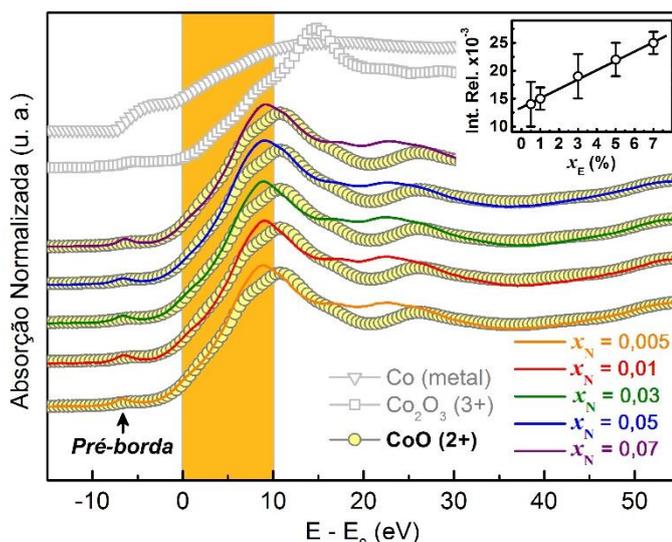


Figura 32 - Espectros XANES para a borda-K de absorção do Co das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$. Espectro de Co metálico, do CoO (valência 2+) e Co_2O_3 (valência 3+) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

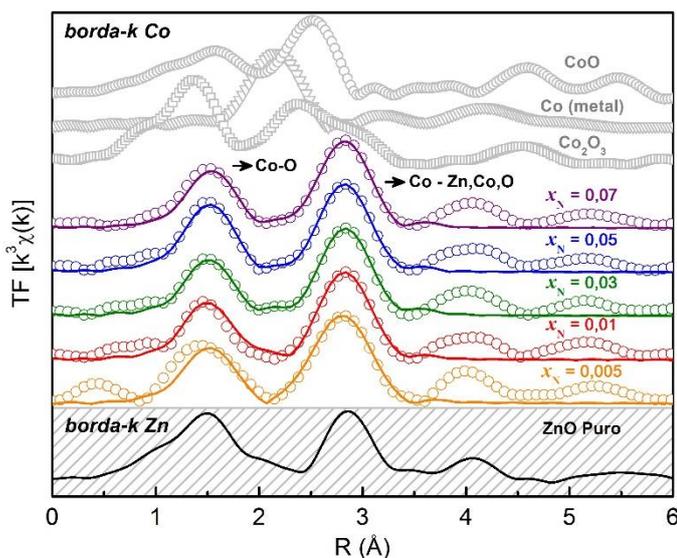


Figura 33 - Transformadas de Fourier para os sinais de EXAFS do espectro calculado (linha contínua) e o experimental (símbolo) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, juntamente com as referências.

Fonte: Do autor.

No ajuste de todos os espectros EXAFS, considerou-se os espalhamentos individuais correspondentes às duas esferas sucessivas de O em torno do Co substitucionalmente colocados no sítio do Zn na matriz de ZnO de acordo com a estrutura hexagonal wurtzita pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$. A comparação entre as respectivas TF experimentais e teóricas mostram que há uma boa concordância entre o modelo teórico e os dados experimentais. Os resultados obtidos nas simulações, como os valores das distâncias interatômicas (R), o número de coordenação (N), os valores de Debye-Waller (σ^2) e o fator de qualidade (FQ) da simulação são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de distâncias interatômicas (R), número de coordenação (N), valor de Debye-Waller (σ^2) e fator de qualidade obtidos das simulações dos espectros EXAFS da borda-K do Co.

Amostra	Coordenação	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	FQ
$x_N = 0,005$	Co-O	1.99(2)	4.7(7)	0.008(2)	3.52
	Co-Zn	3.19(4)	6(5)	0.009(1)	
	Co-Zn	3.23(7)	4(3)	0.009(1)	
	Co-O	3.75(2)	10(2)	0.008(2)	
$x_N = 0,01$	Co-O	1.95(1)	4.2(7)	0.006(2)	1.67
	Co-Zn	3.20(5)	5(3)	0.008(1)	
	Co-Zn	3.22(7)	5(4)	0.008(1)	
	Co-O	3.72(2)	8(2)	0.006(2)	
$x_N = 0,03$	Co-O	1.97(1)	4.3(6)	0.005(2)	1.27
	Co-Zn	3.22(1)	5(1)	0.007(3)	
	Co-Zn	3.20(3)	4(3)	0.007(3)	
	Co-O	3.72(3)	11(2)	0.005(2)	
$x_N = 0,05$	Co-O	1.98(2)	4.4(6)	0.007(2)	0.98
	Co-Zn	3.21(1)	6(3)	0.008(3)	
	Co-Zn	3.10(6)	1(1)	0.008(3)	
	Co-O	3.71(2)	10(3)	0.007(2)	
$x_N = 0,07$	Co-O	1.99(1)	4.3(6)	0.006(2)	1.14
	Co-Zn	3.22(1)	8.9(9)	0.009(1)	
	Co-Zn	3.28(3)	2.0(9)	0.009(1)	
	Co-O	3.77(2)	8(2)	0.006(2)	

Fonte: Do autor.

De acordo com o modelo estrutural, o pico mais intenso, entre 1 e 2 Å da TF das amostras corresponde a interação de espalhamento simples entre os primeiros átomos de O em torno do átomo absorvedor. Já a interação de espalhamento simples, relativos aos caminhos Co-Zn e Co-O (após o primeiro vizinho do O), corresponde aos picos e ombros observadas entre 2,0 e 3,5 Å. Na região acima de 3,5 Å que envolve interações de espalhamento múltiplos como Co-O-O, Co-O-Zn-O, Co-O-Zn-O, Co-O-O-O e Co-Zn-O, não foi simulada devido ao alto nível de ruído, o que inviabilizaria um resultado satisfatório em razão do grande número de parâmetros a serem ajustados. Como pode ser visto na Tabela 4, o valor obtido para FQ indica a qualidade dos ajustes, o que é confirmado pela comparação da TF dos espectros experimentais montados (símbolos) e com as simulações (linha) na Figura 33. Nenhuma alteração nas incertezas é observada no número médio de coordenação para as interações Co-O. A boa concordância entre os dados experimentais e o ajuste confirma em definitivo que os íons Co^{2+} ocupam os sítios dos íons Zn^{2+} na matriz hospedeira ZnO.

Nesse ponto, como síntese da caracterização estrutural, pode-se concluir que em nossas amostras nanoestruturadas de ZnO dopadas com Co e preparadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, o Co está incorporado à estrutura wurtzita da matriz de ZnO em caráter substitucional ao Zn. Nenhuma fase secundária rica em Co ou agregados metálicos de Co foram detectados. Considerando as semelhanças atômicas (raio iônico, eletronegatividade, estado de oxidação, etc.) entre o Co^{2+} e o Zn^{2+} a incorporação do Co dentro do limite de solubilidade não altera de maneira significativa a estrutura cristalina do ZnO. Com essas conclusões prosseguimos com a caracterização magnética.

4.2 Caracterização Magnética

De maneira geral observamos que a magnetização e a susceptibilidade das amostras estudadas apresentam características que definem um comportamento paramagnético com grande acoplamento de troca antiferromagnética entre os íons Co^{2+} . Este comportamento é semelhante a outros estudos baseados em semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) da família II-VI [106; 107; 108; 109; 110; 111; 112; 113; 114]. Entretanto para as amostras de ZnO puro e com baixa concentração de Co ($x \leq 0,01$), uma pequena contribuição ferromagnética (FM) foi detectada a $T = 300$ K (Figura 34). Os valores da magnetização de saturação para a

temperatura de 300 K são: $M_S = 1.06(7) \times 10^{-3} \text{emu/g}$ para ZnO puro, $M_S = 0.28(1) \times 10^{-3} \text{emu/g}$ para $x_N = 0,005$ e $M_S = 0.18(7) \times 10^{-3} \text{emu/g}$ para $x_N = 0,01$. Uma vez que mesmo a amostra de ZnO puro apresenta fase ferromagnética, e considerando a amostra sem contaminação aparente detectada em nossa caracterização estrutural, atribuímos esta componente ferromagnética à defeitos estruturais presentes na amostra, como as vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}) e zinco intersticiais (Zn_i), que possuem momento magnético. O modelo teórico que trata deste tema é usualmente conhecido como ferromagnetismo d^0 [115; 116], em alusão a não correspondência entre propriedades ferromagnéticas usualmente associadas aos íons $3d$ (metais de transição) e $4f$ (terras raras). Este modelo trata simplesmente a questão como função da densidade de estados resolvida em *spin* nas proximidades do nível de Fermi. Como normalmente envolve cálculos teóricos de primeiros princípios o tema é uma questão atual e também muito controversa. Em se tratando do sistema ZnO, consideramos as V_{Zn} como o defeito magnético responsável pelo ferromagnetismo observado [117]. Assumindo que cada V_{Zn} com um momento magnético de $1,33 \mu_B$, foi obtido os seguintes valores para as seguintes concentrações: $N[V_{Zn}] = 1,4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ para ZnO, $N = 2,8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ para $x_N = 0,005$ e $N = 2,35 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ para $x_N = 0,01$. Observamos que a magnetização de saturação diminui com o aumento da concentração de Co. Admitindo que a incorporação do Co se dá favoravelmente, do ponto de vista energético, em primeiro lugar nas V_{Zn} presentes na matriz de ZnO, a medida que a concentração de Co aumenta em nossas amostras, a concentração de V_{Zn} diminui, em detrimento da fase ferromagnética desejada.

Apresentamos a seguir as análises associadas à fase paramagnética (PR) observada em nossas amostras. Os dados da susceptibilidade magnética (χ) para uma dada temperatura foram obtidos através da razão entre a magnetização (M) e o campo magnético (H) em valores baixos de campo magnético, porém acima do campo de saturação da fase FM. A rampa dos dados obtidos para M foi ajustada por uma regressão linear ($M = a + bH$). O coeficiente angular b corresponde à susceptibilidade da fase paramagnética mais a contribuição diamagnética da estrutura de ZnO. O parâmetro a corresponde à M_S da contribuição ferromagnética. Desta forma, verificou-se que o M_S é independente da temperatura para $x_N = 0,005$ e $x_N = 0,01$. Para as demais amostras ($x_N = 0,03$, $x_N = 0,05$ e $x_N = 0,07$), não foi detectada contribuição FM e a susceptibilidade foi determinada simplesmente por $\chi = M/H$.

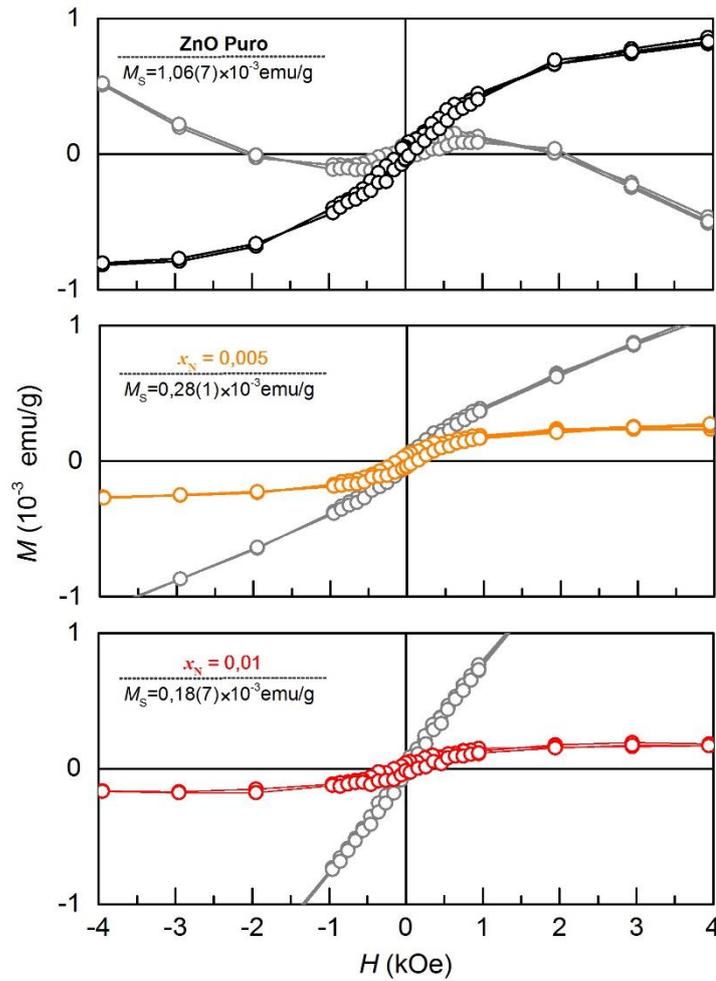


Figura 34 - Curva de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) para a amostra de ZnO puro e para $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x = 0,005$ e $0,01$. Na região de baixo campo foi obtido traços de magnetização a $T = 300$ K. A curva ao fundo em símbolo cinza corresponde aos dados brutos antes da subtração da fase diamagnética para o ZnO puro e da fase paramagnética dos íons de Co^{2+} para $x = 0,005$ e $0,01$. Para a amostra de ZnO, a rampa de M é negativa, devido à contribuição diamagnética do ZnO.

Fonte: Do autor.

A Figura 35 mostra o inverso da susceptibilidade obtida para nossas amostras em função da temperatura. Observamos que a susceptibilidade magnética em função da temperatura obedece a lei de Curie-Weiss (C-W) no intervalo de altas temperaturas, dada por

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (16)$$

em que C é a constante de Curie e θ é a temperatura de Curie-Weiss. Ambas as constantes, C e θ , são funções linearmente dependentes da concentração de Co, aqui denominadas de x_M uma vez que se relacionam às propriedades magnética observadas. Assim $C = C_0 x_M$ e $\theta = \theta_0 x_M$. As constantes C_0 e θ_0 são definidas por

$$C_0 = \frac{N(g_{ef}\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (17)$$

e

$$\theta_0 = \frac{2zS(S+1)J_1}{3k_B} . \quad (18)$$

Aqui, N é o número total de cátions por grama, g_{ef} é o fator de Landé efetivo para os íons de Co, S é o *spin* do Co^{2+} ($S = 3/2$), μ_B é o magneton de Bohr, z é o número de primeiros vizinhos ($z = 12$ para a estrutura de wurtzita), J_1 é a constante de troca efetiva (acoplamento de troca) entre os primeiros vizinhos, e k_B a constante de Boltzmann. No presente trabalho, utilizamos o valor isotrópico $g = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3 = 2,264$ [118; 119] do Co^{2+} . As retas na Figura 35 correspondem a função dada pela lei de Curie-Weiss determinadas pelo ajuste dos dados experimentais através da Equação (16) para os valores de $T > 100$ K. A contribuição diamagnética da matriz de ZnO foi tratada como um terceiro parâmetro ajustável, além de x e θ e propriamente subtraída dos dados apresentados (para todas as amostras, a constante de susceptibilidade diamagnética obtida é semelhante ao do ZnO puro, $\chi_d = -3,45 \times 10^{-7}$ emu/g). Do ajuste obtemos as concentrações de Co: $x_M = 0,0055(5)$; $0,010(1)$; $0,030(1)$; $0,052(4)$ e $0,071(2)$. Pode-se observar que os valores obtidos para as concentrações (x_M) estão em boa concordância com os valores nominais.

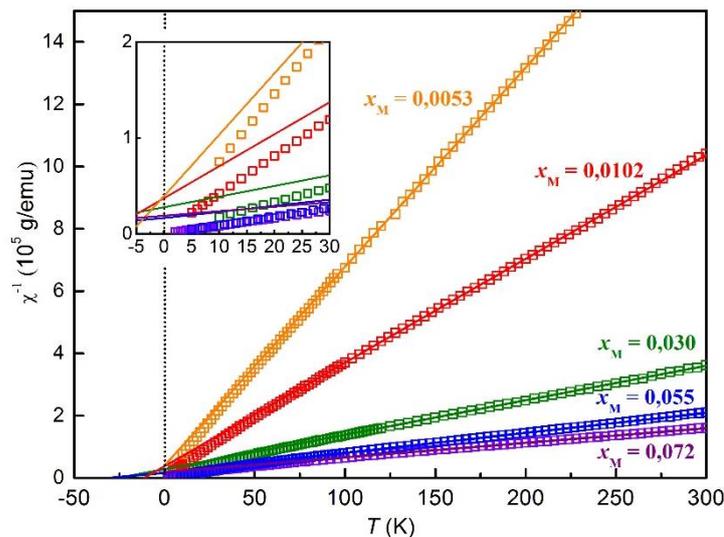


Figura 35 - Inverso da Susceptibilidade magnética em função da temperatura para amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ estudadas ($x = 0,01$, $x = 0,03$, $x = 0,05$ e $x = 0,07$). Os símbolos são os dados experimentais. A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados do inverso da susceptibilidade na região de altas temperaturas pela lei Curie-Weiss. A inserção mostra a região próxima do zero absoluto.

Fonte: Do autor.

Os valores de θ obtidos pelo ajuste dos resultados da Figura 35 usando a equação (16) são apresentados na Figura 36 como função da concentração de Co. Os valores negativos obtidos para θ indicam um acoplamento antiferromagnético (AF) entre os íons de Co^{2+} nas amostras. Nós também podemos determinar o parâmetro θ_0 pelo ajuste linear dos resultados apresentados no Figura 36, com base na equação $\theta = \theta_0 x_M$. Assim usando os valores conhecidos para as outras constantes envolvendo θ_0 na equação (18), podemos estimar a constante de troca do Co^{2+} : $J_1/k_B = -20,4 \pm 3,5$. Este valor é similar ao observado em outros trabalhos [113; 120; 121].

Abaixo de 100 K, a susceptibilidade magnética se afasta da lei Curie-Weiss sob a forma de uma redução abrupta do valor do inverso da susceptibilidade, tendendo a zero (inserção na Figura 35). Esta característica se deve às interações antiferromagnéticas adicionais relacionadas com vizinhos distantes, que se tornam consideráveis à baixa temperatura [95; 113]. Este resultado também é observado em diferentes OMDs [122].

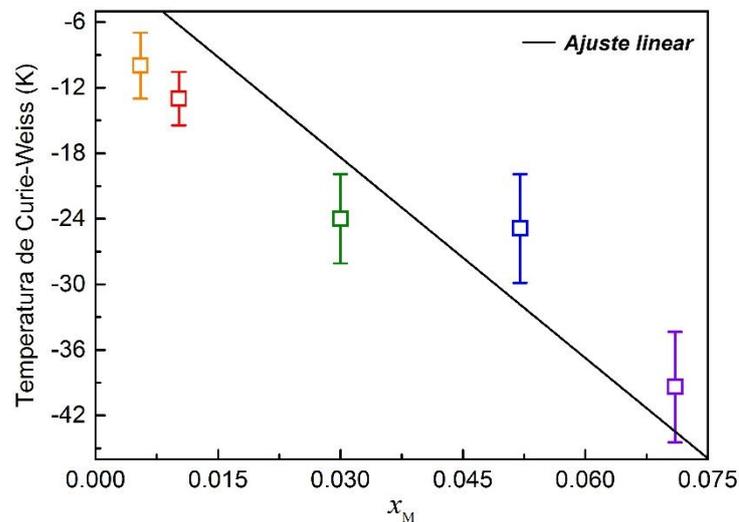


Figura 36 Temperatura Curie-Weiss Experimental medida para todas as amostras estudadas. A linha corresponde a um ajuste linear dos dados experimentais considerando-se o coeficiente linear igual a zero.

Fonte: Do autor.

Uma característica típica de aglomerados AF também é facilmente detectável nas curvas de magnetização em $T = 4$ K, mostrada na Figura 37. Aqui, a magnetização medida M em função do campo magnético é normalizada para o seu valor de magnetização de saturação teórica⁵, M_0 , calculada a partir dos resultados para a susceptibilidade. Observamos uma diminuição nos valores da relação M/M_0 com aumento da concentração de cobalto (x). Para uma distribuição aleatória dos íons de Co^{2+} na matriz de ZnO (Figura 38-a) há estatisticamente a possibilidade de se formarem diferentes aglomerados AF (Figura 38-b) nos quais fração, ou a totalidade, dos momentos de dipolo magnéticos dos íons de Co^{2+} se compensam, o que inevitavelmente, na prática, leva a razão M/M_0 a ser sempre menor que a unidade [108]. Com o aumento da densidade de dopantes a probabilidade de se formarem aglomerados AF aumenta consideravelmente, de modo que a relação M/M_0 diminui com x , como observamos na Figura 37.

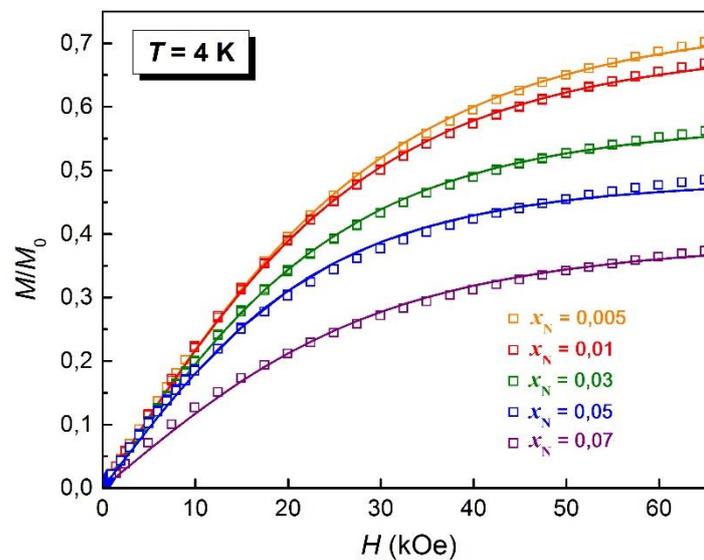


Figura 37 Magnetização M medida em função do campo magnético H a $T = 4$ K. M foi normalizado para o valor de saturação M_0 calculado a partir dos resultados da susceptibilidade. A pequena correção da contribuição diamagnética de ZnO está incluído. Os símbolos representam os resultados experimentais e as linhas exibem os ajustes dos dados pela função de Brillouin modificada.

Fonte: Do autor.

⁵ Magnetização teórica é a máxima magnetização possível em materiais ferromagnéticos e resulta quando todos os dipolos magnéticos estão mutuamente alinhados com o campo externo. É calculada simplesmente como o produto do momento magnético líquido para cada átomo pelo número de átomos presentes.

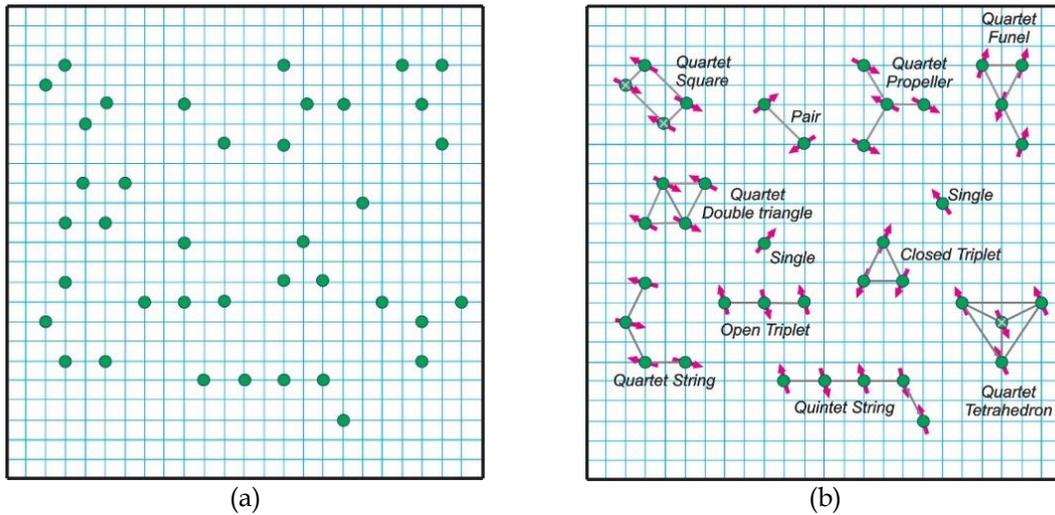


Figura 38 - (a) Representação esquemática da distribuição dos íons magnéticos introduzidos em uma matriz de forma aleatória. (b) Diferentes tipos de aglomerados AF considerando apenas interações entre primeiros vizinhos. As linhas indicam interações de troca. Somente aglomerados com menos de seis *spins* são mostrados.

Fonte: Do autor.

A fim de obtermos o valor experimental para a magnetização de saturação M_S , os dados de magnetização na Fig. 37 foram ajustados pela função de Brillouin modificada (FBM) [123] expressa por:

$$M = M_S B_{3/2} \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B(T + T_0)} \right); \quad (19)$$

sendo $B_{3/2}$ a função de Brillouin para spin $S = 3/2$, mas com uma temperatura substituída por uma temperatura efetiva $T + T_0$ (T_0 corresponde a um termo de correção da temperatura medida T devido às interações entre vizinhos distantes) e M_S é a medida da magnetização de saturação experimental, diferente da magnetização teórica M_0 . Assumimos para os íons Co^{2+} , a partir dos resultados da susceptibilidade, $g = 2,264$ e $S = 3/2$. A Figura 39 mostra a razão experimental M_S/M_0 em função da concentração de íons magnéticos para vários SMD da família II-VI que possuem a estrutura wurtzita. A curva sólida representa a relação M_S/M_0 calculada para o modelo de acoplamento com interação de troca única entre primeiros vizinhos e assumindo que os íons magnéticos estão distribuídos aleatoriamente sobre os sítios dos cátions apresentado anteriormente [108; 124]. Neste modelo a razão M_S/M_0 é dada por

$$M_S/M_0 = P_S + P_{OT}/3 + P_{CT}/15 + P_{PQ}/2 + P_{FQ}/5 + P_O/5; \quad (20)$$

em que P_i corresponde à probabilidade de que um íon específico se encontre em cada um dos i tipos de aglomerados: S = *Single* (íons solados), OT = *Open Triplet*, CT = *Closed Triplet*, PQ = *Propeller Quartet*, FQ = *Funnel Quartet*, Outro = aglomerados maiores que os quartetos

(Fig. 38-b). A expressão completa para as probabilidades podem ser encontradas nas referências [124; 125].

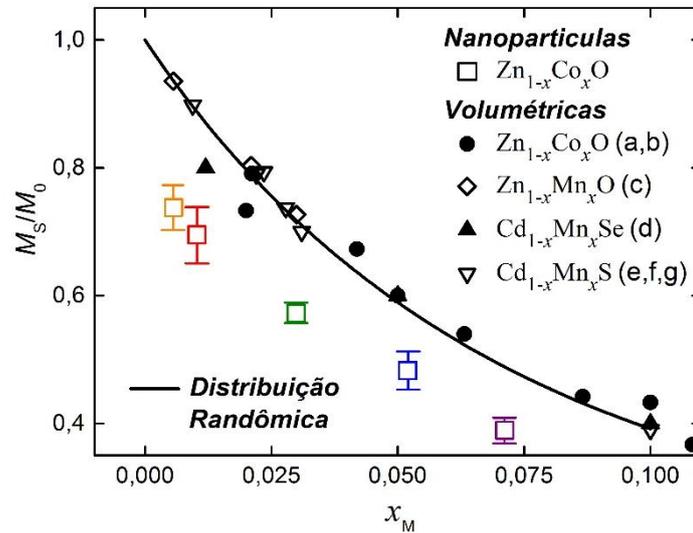


Figura 39 - Razão experimental M_S/M_0 em função da concentração de dopantes para as amostras estudadas e outros SMD da família II-VI. A linha sólida representa a razão predita pelo modelo proposto. (a) ref. [113], (b) ref. [112], (c) ref. [107], (d) ref. [109], (e) ref. [110], (f) ref. [111] e (g) ref. [114].

Fonte: Do autor.

Para o sistema volumétrico de $Zn_{1-x}Co_xO$ encontrados na literatura, os dados são consistentes com este modelo (vide Figura 39). Entretanto, para nossas amostras, nanopartículas de $Zn_{1-x}Co_xO$, observamos valores menores para relação M_S/M_0 uma vez comparados com o calculado a partir do modelo teórico. Este resultado demonstra que a população real de íons isolados de Co^{2+} é menor que estimado teoricamente. Ou seja, observamos uma tendência de formação de regiões ricas em cobalto, onde grandes aglomerados dos íons Co^{2+} se concentram. Importante colocar aqui que não se trata da formação de segregados, nas regiões ricas em cobalto, o íon Co^{2+} ainda permanece em caráter substitucional ao Zn^{2+} e a estrutura wurtzita do ZnO é mantida. Em se tratando de sistemas nanoestruturados, podemos afirmar que, seguindo os trabalhos de Satraumal e colaboradores [126], provavelmente estas regiões se encontram na superfície dos nanogrãos. Este comportamento também foi observada em sistemas $Sn_{1-x}Eu_xTe$ [127].

Concluimos aqui que os íons de Co^{2+} incorporados à matriz de ZnO que se encontram relativamente próximos se acoplam antiferromagneticamente, e que os íons de Co^{2+} isolados

(*Singles*), mesmo em fração estatisticamente reduzida devido a tendência de aglomeração, encontram-se na condição paramagnética e nenhuma fase ferromagnética é observada devido a inclusão dos mesmos à matriz de ZnO. Podemos entender este comportamento através do modelo teórico conhecido como BMP (*Bound Magnetic Polaron*). No contexto dos óxidos magnéticos diluídos este é o modelo teórico atualmente mais aceito para se explicar o ordenamento ferromagnético nestes materiais. No BMP, uma carga associada a um defeito em particular (defeitos estruturais de caráter doador raso), se acopla ao defeito em si, formando uma pseudo partícula hidrogenóide, denominada de pólaron, responsável esta pelo acoplamento magnético entre os íons dos cátions introduzidos na matriz oxidante [35]. Para um dado sistema, as condições para se conseguir o comportamento ferromagnético são duas: deve-se ter uma concentração de dopantes (x) abaixo do limite de percolação (x_P), a fim de evitar a interação antiferromagnética; e ter uma densidade de pólarons (δ) acima de seu limite de percolação (δ_P), a fim de garantir que todos os íons dopantes do volume da amostra estejam sob o alcance da mediação do pólaron. Em síntese, podemos escrever essas duas condições simplesmente como $\delta > \delta_P$ e $x < x_P$. Ainda, segundo as referências da literatura, o limite de percolação dos cátions introduzidos na matriz de ZnO é de $x_P = 0,18$ (18%)⁶ e o limite de percolação dos pólarons é de apenas $\delta_P = 0,0015$ (0,15%) [35]. O óxido de zinco possui uma estrutura wurtzita, relativamente aberta, que facilita a incorporação de impurezas, que podem gerar defeitos. Como colocado anteriormente, a presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina do óxido de zinco caracteriza-o como um semiconductor do tipo n com excesso de íons metálicos, nesse caso, o Zn [128]. O defeito atômico majoritário na estrutura do ZnO é o zinco intersticial (Zn_i). Por outro lado, de acordo com Sabioni e colaboradores [129], o oxigênio intersticial (O_i) é o defeito predominante na subrede do oxigênio, porém minoritário na estrutura do ZnO. No contexto do BMP somente o Zn_i é significativo, uma vez que este defeito tem caráter doador enquanto O_i tem caráter aceitador [130; 131]. Através das técnicas utilizadas não foi possível ter acesso diretamente às densidades destes defeitos em nossas amostras, mas pelos resultados da caracterização magnética supomos serem esses defeitos em concentração muito pequena, em ordem inferior ao limite de 0,15% necessário para a

⁶ Abaixo de 18% a distribuição de íons na matriz de ZnO obedeceria, a princípio, a menos da tendência de aglomeração observada, princípios estatísticos em que encontraríamos diferentes tipos de agrupamentos de íons magnéticos em caráter AF, que levam a relação apresentada na equação (20).

percolação dos pólarons na matriz de ZnO; da mesma maneira como não foram detectadas vacâncias através das análises de DRX. Dessa maneira, podemos atribuir a ausência de uma fase ferromagnética nas amostras dopadas a baixa concentração de defeitos pontuais de caráter doador, necessários para a formação dos pólarons, em especial o Zn_i .

5 CONCLUSÕES

O método hidrotermal assistido por micro-ondas mostrou-se efetivo na síntese das nanopartículas de $Zn_{1-x}Co_xO$ com diferentes concentrações de Co. Do ponto de vista estrutural, a síntese dos óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados foi realizada com sucesso.

Com o objetivo de avaliar a incorporação dos íons de Co na matriz de ZnO, as amostras nanoestruturadas de $Zn_{1-x}Co_xO$ foram estruturalmente caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de espalhamento Raman e absorção de raios-X. Os resultados obtidos comprovaram que os íons de Co^{2+} substituem os íons de Zn^{2+} na estrutura de wurtzita do ZnO com estado de oxidação 2+ sem a formação de fases secundárias do óxido de Co ou Co metálico. Observou-se que o diâmetro mediano dos grãos do material ficou entre 14,9 nm e 26,4 nm, comprovando a natureza manométrica das amostras. Observou-se ainda, nos dados obtidos por espectroscopia Raman, a presença de um modo adicional e um modo óptico longitudinal característicos da incorporação de dopantes na estrutura do ZnO e associados aos defeitos estruturais causados pela inserção do Co à matriz de ZnO.

De um modo geral a análise magnética das amostras revelou um comportamento tipicamente paramagnético com uma grande interação de troca antiferromagnética entre os íons Co^{2+} . Os dados magnéticos demonstram que a distribuição de íons de cobalto ao longo dos sítios catiônicos é caracterizada por uma tendência de agrupamento (*clustering*), ou seja, há uma tendência de aglomeração dos íons magnéticos formando regiões ricas de Co, provavelmente nas superfícies dos nanogrãos. Este fator é um detrimento no sentido de se obter as propriedades magnéticas desejadas de um OMD. Analisamos os resultados da caracterização magnética através do modelo teórico BMP, a partir do qual concluímos que a ausência de um acoplamento ferromagnético entre os íons de Co^{2+} que permanecem isolados na matriz de ZnO se deve à ausência de defeitos pontuais de caráter doador (Zn_i) necessários para a formação de polárons. Do ponto de vista da síntese e preparação dos OMDs podemos afirmar que a dopagem com o Co na matriz de ZnO pode ser uma condição necessária, porém conclusivamente é condição insuficiente para obtermos o ordenamento ferromagnético robusto e de longo alcance nos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$. Por outro lado, para as amostras com baixa concentração de Co ($x \leq 0,01$) foi observado uma pequena contribuição ferromagnética a temperatura ambiente. Esta contribuição ferromagnética também foi observada para a amostra de ZnO pura, podendo ser atribuída à presença de vacâncias de zinco (V_{Zn}) e explicada pelo modelo do ferromagnetismo d^0 .

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado das técnicas de preparação e caracterização utilizadas. Este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o entendimento da natureza das propriedades magnéticas destes materiais, o domínio do processo de fabricação e suas potenciais aplicações.

Como perspectivas, pretendemos conjugar a esses resultados novas técnicas de síntese, de modo a realizarmos um estudo comparativo de métodos preparativos para levar à obtenção de óxido magnético diluído nanoestrutural, com maior controle no tamanho dos grãos. Realizar, também, estudos da incorporação do Co à matriz do ZnO, a fim de encontrarmos a melhor condição para preparação do composto, evitando assim a tendência de aglomeração.

Sabendo-se que a fase ferromagnética em OMDs está correlacionada com defeitos estruturais, pretendemos realizar um estudo com o intuito de induzir defeitos e definir qual o defeito presente nas amostras que se relaciona diretamente com a fase ferromagnética. Para tanto deveremos realizar os refinamentos dos dados obtidos por DRX, medidas de fotoluminescência (PL), medidas de magneto-transporte (efeito Hall) e as análises de EXAFS. O refinamento dos dados de DRX nos dá informação das taxas de ocupação dos sítios cristalinos, bem como as deformações estruturais provocadas pelos diferentes processos de síntese. Por sua vez, as medidas de PL nos dão informações diretas das densidades relativas de defeitos que, com o auxílio teórico, através da indexação das energias das bandas de emissão, nos permitirá identificar os tipos de defeitos presentes nas amostras. Já as medidas de efeito Hall terão por objetivo determinar a densidade de portadores nas amostras, estes valores em conjunto com os dados de PL nos auxiliarão a indexar os defeitos introduzidos no sistema. Por fim, as análises de EXAFS nos darão as distâncias atômicas a partir do átomo absorvedor e o seu número de coordenação. Variações destes parâmetros nos permitirão determinar os graus de distorção introduzidos na estrutura wurtzita do ZnO pela incorporação do Co e pelos diferentes processos de síntese.

REFERÊNCIAS

1. FLATTE, M. E. Spintronics. **Electron Devices, IEEE Transactions on**, v. 54, n. 5, p. 907-920, 2007.
2. BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001) cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.
3. BINASCH, G. et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic-structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Physical Review B**, v. 39, n. 7, p. 4828-4830, 1989.
4. JULLIERE, M. Tunneling between ferromagnetic films. **Physics Letters A**, v. 54, n. 3, p. 225-226, 1975.
5. FISHMAN, G.; LAMPEL, G. Spin relaxation of photoelectrons in p-type gallium-arsenide. **Physical Review B**, v. 16, n. 2, p. 820-831, 1977.
6. NITTA, J.; MEIJER, F. E.; TAKAYANAGI, H. Spin-interference device. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 5, p. 695-697, 1999.
7. KATO, Y. K. et al. Observation of the spin hall effect in semiconductors. **Science**, v. 306, n. 5703, p. 1910-1913, 2004.
8. HU, C. M. et al. Spin-polarized transport in a two-dimensional electron gas with interdigital-ferromagnetic contacts. **Physical Review B**, v. 63, n. 12, p. 125333, 2001.
9. HANBICKI, A. T. et al. Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 7, p. 1240-1242, 2002.
10. PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, n. 37, p. R1583-R1601, 2003.
11. FIEDERLING, R. et al. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. **Nature**, v. 402, n. 6763, p. 787-790, 1999.
12. OHNO, H. et al. Electric-field control of ferromagnetism. **Nature**, v. 408, n. 6815, p. 944-946, 2000.
13. MACDONALD, A. H.; SCHIFFER, P.; SAMARTH, N. Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga, Mn)As. **Nature Materials**, v. 4, n. 3, p. 195-202, 2005.
14. DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000.
15. SHARMA, V. K.; VARMA, G. D. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 5, p. -, 2007.

16. LIU, E.-Z.; HE, Y.; JIANG, J. Z. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. -, 2008.
17. CALLISTER, W. D. Propriedades elétricas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma intrudução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012, p.613-665.
18. REZENDE, S. M. Elétrons em cristais. In: _____. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo, 2004, p.92-98.
19. _____. Materiais semicondutores. In: _____. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo, 2004, p.122-134.
20. CHAVES, A. S., VALADARES, E.C., ALVES, E.G. **Aplicações da Física Quântica: do Transistor à Nanotecnologia** São Paulo: Livraria da Física, 2005.
21. OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 951-956, 1998.
22. OLEJNIK, K. et al. Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study. **Physical Review B**, v. 78, n. 5, 2008.
23. WANG, M. et al. Achieving high Curie temperature in (Ga, Mn)As. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, 2008.
24. PEARTON, S. J. et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1-13, 2003.
25. PEARTON, S. J. et al. Recent advances in processing of ZnO. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 22, n. 3, p. 932-948, 2004.
26. FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S103-S111, 2005.
27. MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, n. 5505, p. 854-856, 2001.
28. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 7, p. 988-990, 2001.
29. OGALE, S. B. et al. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped SnO_{2-δ}. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 7, p. 077205, 2003.
30. KALE, S. N. et al. Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 13, p. 2100-2102, 2003.
31. CALLISTER, W. D. **Propriedades Magnéticas**. In: _____. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC, 2002, p. 544.

32. TIWARI, A. et al. Ferromagnetism in Co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 14, 2006.
33. HUANG, J. C. A.; HSU, H. S. Inspection of magnetic semiconductor and clustering structure in CoFe-doped ZnO films by bias-dependent impedance spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 13, 2005.
34. BHATTI, K. P. et al. Observation of room temperature ferromagnetism in nanocrystalline ZnO : Co system. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 39, n. 23, p. 4909-4914, 2006.
35. COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, n. 2, p. 173-179, 2005.
36. KITTILSTVED, K. R.; LIU, W. K.; GAMELIN, D. R. Electronic structure origins of polarity-dependent high-T-C ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. **Nature Materials**, v. 5, n. 4, p. 291-297, 2006.
37. YAN, W. S. et al. Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, 2007.
38. CHIBA, D. et al. Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor. **Science**, v. 301, n. 5635, p. 943-945, 2003.
39. SONG, C. et al. Evidence of structural defect enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, n. 17, 2007.
40. LIU, E. Z.; HE, Y.; JIANG, J. Z. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, 2008.
41. DE GODOY, M. P. F. et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, n. 0, p. 315-319, 2013.
42. ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of structure of hexagonal ZnO. **Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. B 25, p. 1233-&, 1969.
43. LANDOLF-BORNSTEIN. **Numerical data and functional relationships in science and technology**. Berlin: Springer, 1982.
44. BROWN, M. E. **ZnO - Rediscovered**. New York: The New Jersey Zinc Company,
45. HEILAND, G.; MOLLWO, E.; STOCKMANN, F. Electronic processes in zinc oxide. **Solid State Physics-Advances in Research and Applications**, v. 8, p. 191-323, 1959.
46. HIRSCHWALD, W. E. A. **Curr. Topics Materi. Sci.** , v. 7, p. 143, 1981.

47. KLINGSHIRN, C.; HAUG, H. Optical-properties of highly excited direct gap semiconductors. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 70, n. 5, p. 315-398, 1981.
48. HONERLAGE, B. et al. The dispersion of excitons, polaritons and biexcitons in direct-gap semiconductors. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 124, n. 3, p. 161-253, 1985.
49. OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, 2005.
50. BOUKHACHEM, A. et al. Quantum Effects of Indium/Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-didomenico Single-Oscillator Models Parameters. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 10, 2012.
51. WANG, Y.; CAO, G. Z. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2787-2804, 2006.
52. RAO, C. N. R.; CHEETHAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2887-2894, 2001.
53. XIA, Y. N. et al. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1823-1848, 1999.
54. CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors - a status review. **Thin Solid Films**, v. 102, n. 1, p. 1-46, 1983.
55. BENDER, M. et al. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. **Thin Solid Films**, v. 418, n. 1, p. 45-50, 2002.
56. LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, n. 1-2, p. 119-125, 2003.
57. KOSTLIN, H.; FRANK, G. Optimization of transparent heat mirrors based on a thin silver film between antireflection films. **Thin Solid Films**, v. 89, n. 3, p. 287-293, 1982.
58. NUNES, P.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R. Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 8, p. 1125-1128, 2001.
59. TOKUMOTO, M. S. et al. Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures. **Thin Solid Films**, v. 416, n. 1-2, p. 284-293, 2002.
60. KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. **Nano Letters**, v. 3, n. 12, p. 1625-1631, 2003.

61. GAO, P. X. et al. Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices. **Science**, v. 309, n. 5741, p. 1700-1704, 2005.
62. HE, J. H. et al. Pattern and Feature Designed Growth of ZnO Nanowire Arrays for Vertical Devices. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 1, p. 50-53, 2005.
63. GAO, P. X.; WANG, Z. L. Nanopropeller arrays of zinc oxide. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 15, p. 2883-2885, 2004.
64. WANG, R. C. et al. ZnO symmetric nanosheets integrated with nanowalls. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, 2005.
65. CHANG, Y. C.; CHEN, L. J. ZnO nanoneedles with enhanced and sharp ultraviolet cathodoluminescence peak. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1268-1272, 2007.
66. HE, J. H. et al. Large-scale Ni-doped ZnO nanowire arrays and electrical and optical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 47, p. 16376-16377, 2005.
67. HAN, M. et al. Controllable synthesis and magnetic properties of cubic and hexagonal phase nickel nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 19, n. 8, p. 1096-1100, 2007.
68. VAYSSIERES, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 464-466, 2003.
69. VAYSSIERES, L. et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 17, p. 3350-3352, 2001.
70. WANG, Z. et al. Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route. **Langmuir**, v. 20, n. 8, p. 3441-3448, 2004.
71. CALLISTER, W. D. Propriedades Magnéticas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012, p.682-715.
72. REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Magnéticos. In: _____. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo, 2004, p.385-422.
73. HECK, A. L. et al. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via "sol-gel". **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 117-120, 2005.
74. MA, Y. et al. Synthesis of tetragonal $BaTiO_3$ by microwave heating and conventional heating. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 12, p. 3023-3031, 1997.
75. DAWSON, W. J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 10, p. 1673-1678, 1988.
76. KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, n. 1, p. 50-54, 1999.

77. VOLANTI, D. P. et al. **Metalurgia & Materiais**, v. 63, p. 351, 2007.
78. KEYSON, D. et al. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O_3$ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1-3, p. 316-319, 2007.
79. CALLISTER, W. D. A estrutura dos sólidos cristalinos. In: **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012, p.37-71.
80. SHACKELFORD, J. F. Estrutura cristalina - perfeição. In: **Ciência dos Materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008, p.69.
81. NANOCOMPOSIX. Transmission Electron Microscopy Analysis of Nanoparticles. SAN DIEGO, CA, 2012. Disponível em: <<http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix%20Guidelines%20for%20TEM%20Analysis.pdf>>. Acesso em: 23/11/2013.
82. OHNO, H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1-3, p. 110-129, 1999.
83. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman Spectroscopy**. ELSEVIER 2003.
84. STOHR, J. **NEXAFS Spectroscopy**. Berlin: Springer, 1992.
85. MAZALI, I. O. **Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações**. 1998. 33f. Monografia (Exame Geral de Qualificação de Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataglin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
86. SONG, C. et al. Local co structure and ferromagnetism in ion-implanted Co-doped $LiNbO_3$. **Physical Review B**, v. 73, n. 17, 2006.
87. VAITHIANATHAN, V. et al. Characterization of As-doped, p-type ZnO by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 11, 2006.
88. TAKEUCHI, A. Y. **Técnicas de Medidas Magnéticas**. São Paulo: Livraria da Física, 2010.
89. JENKS, W. G.; SADEGHI, S. S. H.; WIKSWO, J. P. SQUIDS for nondestructive evaluation. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 30, n. 3, p. 293-323, 1997.
90. GALLOP, J. C. **SQUIDS, The Josepson Effects and Superconducting Electronics**. Measurement Science and Tecnology, 1990.
91. LARSON, A. C., VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos, NM, USA: Los Alamos National Laboratory: Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.

92. TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
93. THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.
94. LIMPET, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. **Bioscience**, v. 51, n. 5, p. 341-352, 2001.
95. KOLESNIK, S.; DABROWSKI, B.; MAIS, J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 5, p. 2582-2586, 2004.
96. GALLANT, D.; PEZOLET, M.; SIMARD, S. Optical and physical properties of cobalt oxide films electrogenerated in bicarbonate aqueous media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 13, p. 6871-6880, 2006.
97. HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. The raman-spectra of Co_3O_4 . **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 21, n. 7, p. L199-L201, 1988.
98. CALLENDE.RH et al. Dispersion of raman cross-section in cds and zno over a wide energy range. **Physical Review B**, v. 7, n. 8, p. 3788-3798, 1973.
99. WANG, X. et al. Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 < x < 0.6$). **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 3, 2007.
100. PELLICER-PORRES, J. et al. Tetrahedral versus octahedral Mn site coordination in wurtzite and rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ investigated by means of XAS experiments under high pressure. **Superlattices and Microstructures**, v. 42, n. 1-6, p. 251-254, 2007.
101. MARTINEZ-CRIADO, G. et al. X-ray absorption of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films: A local structure study. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 6, 2006.
102. PONG, W. F. et al. Influence of transition-metal type and content on local-order properties of $\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_{(x)}\text{S}$ (M=Mn, Fe, Co) alloys studied using xanes spectroscopy. **Physical Review B**, v. 50, n. 11, p. 7371-7377, 1994.
103. ALAIN, M. et al. MAX: Multiplatform Applications for XAFS. **14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (Xafs14), Proceedings**, v. 190, 2009.
104. MICHALOWICZ, A. et al. **MAX (Multiplatform Applications for XAFS) New Features**. 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS). Beijing, PEOPLES R CHINA. 2013 Jul 22-28.
105. ANKUDINOV, A. L. et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 7565-7576, 1998.
106. JAIN, M. **Diluted Magnetic Semiconductors**. Singapore: World Scientific, 1991.

107. GRATENS, X. et al. Magnetization steps in $Zn_{1-x}Mn_xO$: Four largest exchange constants and single-ion anisotropy. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, 2004.
108. SHAPIRA, Y.; BINDILATTI, V. Magnetization-step studies of antiferromagnetic clusters and single ions: Exchange, anisotropy, and statistics. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 8, p. 4155-4185, 2002.
109. HEIMAN, D. et al. Exchange energy, magnetization, and raman-scattering of (cd,mn)se. **Physical Review B**, v. 29, n. 10, p. 5634-5640, 1984.
110. HEIMAN, D.; SHAPIRA, Y.; FONER, S. Spin-flip raman-scattering and magnetization measurements on (Cd,Mn)S. **Solid State Communications**, v. 45, n. 10, p. 899-902, 1983.
111. CHEN, C. J. et al. Magnetization and magnetic-susceptibility of the diluted magnetic semiconductor $cd_{1-x}mn_x$ s. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 8, p. 6114-6116, 1991.
112. BOULLOUDENINE, M. et al. Antiferromagnetism in bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, 2005.
113. HAN, S. J. et al. Magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272, p. 2008-2009, 2004.
114. NAWROCKI, M. et al. Magnetization and spin-flip raman-scattering in $cd_{1-x}mn_x$ s. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 123, n. 1, p. 99-103, 1984.
115. VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B.; COEY, J. M. D. Unexpected magnetism in a dielectric oxide. **Nature**, v. 430, n. 7000, p. 630-630, 2004.
116. COEY, J. M. D. et al. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 41, n. 13, 2008.
117. YI, J. B. et al. Ferromagnetism in Dilute Magnetic Semiconductors through Defect Engineering: Li-Doped ZnO. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 13, 2010.
118. SATI, P. et al. Magnetic anisotropy of Co^{2+} as signature of intrinsic ferromagnetism in $ZnOCo$. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 1, 2006.
119. JEDRECY, N. et al. Electron paramagnetic resonance study of $Zn_{1-x}Co_xO$: A predicted high-temperature ferromagnetic semiconductor. **Physical Review B**, v. 69, n. 4, 2004.
120. YIN, S. et al. Absence of ferromagnetism in bulk polycrystalline $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$. **Physical Review B**, v. 73, n. 22, p. 224408, 2006.
121. DUAN, L. B. et al. Structural and magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 < x < 0.30$) nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 8, p. 1573-1581, 2008.

122. ALAWADHI, H. et al. Magnetic susceptibility and compositional dependence of the energy gap in $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 14, n. 17, p. 4611-4620, 2002.
123. GAJ, J. A.; PLANEL, R.; FISHMAN, G. Relation of magneto-optical properties of free-excitons to spin alignment of Mn^{2+} ions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. **Solid State Communications**, v. 29, n. 5, p. 435-438, 1979.
124. LIU, M. T. et al. Magnetization steps of spin quartets. **Physical Review B**, v. 54, n. 9, p. 6457-6464, 1996.
125. SHAPIRA, Y. et al. Technical saturation and magnetization steps in diluted magnetic semiconductors: Predictions and observations. **Physical Review B**, v. 30, n. 7, p. 4021-4023, 1984.
126. STRAUMAL, B. B. et al. Ferromagnetism of zinc oxide nanograined films. **Jetp Letters**, v. 97, n. 6, p. 367-377, 2013.
127. GRATENS, X. et al. Magnetization steps in $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$: Eu-Eu exchange and Eu distribution. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 12, n. 15, p. 3711-3718, 2000.
128. DANIEL, A. M. **Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO-Bi₂O₃ por Espectrometria de Massa de Íons Secundários**. 2009. 108f. Tese (Doutorado). REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
129. SOARES SABIONI, A. C. et al. Study of oxygen diffusion in polycrystalline ZnO by SIMS. In: **Diffusion in Materials - Dimat2008**, v.289-292, 2009, p.523-530.
130. JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, 2007.
131. XU, P. S. et al. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 199, p. 286-290, 2003.

APÊNDICE A - Produção científica

Em termos de divulgação da pesquisa, foram cumpridos, conforme relatado abaixo:

- **Artigos completos publicados em periódicos:**

1. MESQUITA, A.; RHODES, F.P.; **DA SILVA, R.T.**; NEVES, P.P.; DE ZEVALLOS, A.O.; ANDREETA, M.R.B.; DE LIMA, M.M.; CANTARERO, A.; DA SILVA, I.S.; BOSELLI, M.A.; GRATENS, X.; CHITTA, V.A.; DORIGUETTO, A.C.; FERRAZ, W.B.; SABIONI, A.C.S.; DE CARVALHO, H.B. Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 637, p. 407-417, 2015.

- **Resumos publicados em anais de congressos:**

1. RHODES, F. P. ; SABIONI, A. C. S. ; ANDREETA, M. R. B. ; LIMA JR., M. M. ; CANTARERO, A. ; GRATENS, X. ; CHITTA, V. ; BOSELLI, M. A. ; FERRAZ, W. B. ; MESQUITA, A. ; **SILVA, R. T.** ; NEVES, P. P. ; ZEVALLOS, A. O. ; DORIGUETTO, A. C. ; CARVALHO, H. B. . Studies on the dynamics of the Co incorporation into a ZnO matrix and its magnetic properties. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe. Spintronics I: Magnetic Dilute Semiconductor, 2014. v. Único. p. 68.

2. MESQUITA, A. ; BERON, F. ; PIROTA, K. R. ; **SILVA, R. T.** ; CAMPOS JR, L. M. C. ; ZEVALLOS, A. O. ; NEVES, P. P. ; DORIGUETTO, A. C. ; CARVALHO, H. B. . Studies on the Structural and Magnetic properties of Co-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Mechanical Milling Process. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe. Spintronics, 2014. v. Único. p. 22.

- **Apresentações de Trabalho em eventos, congressos, exposições e feiras:**

1. IX Encontro Mineiro de Física, realizado entre os dias 3 e 5 de dezembro de 2014, na cidade de Poços de Caldas, Minas Gerais. Trabalho intitulado: Nanopartículas de $Zn_{1-x}Co_xO$ Preparadas pelo Método Hidrotermal Assistido por Microondas: Estudo da Correlação entre as Propriedades Estruturais e Magnéticas.

2. IX Encontro Mineiro de Física, realizado entre os dias 3 e 5 de dezembro de 2014, na cidade de Poços de Caldas, MG. Trabalho intitulado: Síntese e Caracterização de Óxidos Magnéticos Diluídos Nanoestruturados Preparados por Moagem Mecânica.

3. XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado entre os dias 12 a 16 de maio de 2014, na Costa do Sauípe, BA. Trabalho intitulado: Síntese e Caracterização de Óxidos Magnéticos Diluídos Nanoestruturados Preparados por Moagem Mecânica.