

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUCIUS VINICIUS ROCHA MACHADO

**AVALIAÇÃO DO TIPO DE PRECURSOR E DA DOPAGEM NO SISTEMA
 $Zn_{1-x}Fe_xO$ VISANDO A OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS
DILUÍDOS (SMDs).**

CAMPINA GRANDE - PB

2015

Lucius Vinicius Rocha Machado

AVALIAÇÃO DO TIPO DE PRECURSOR E DA DOPAGEM NO SISTEMA $Zn_{1-x}Fe_xO$ VISANDO A OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMDs).

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à elaboração do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa - UAEMa/UFCG

Co-Orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva – IFQ/UNIFEI

Agência Financiadora: (PROQALIS/IFMA)

Campina Grande - PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA
UFCG

M149a Machado, Lucius Vinicius
Rocha.

Avaliação do tipo de precursores e da dopagem no sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$
/ Lucius Vinicius Rocha Machado. – Campina Grande, 2015.
101f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina de Melo Costa, Prof. Dr.
Manoel
Ribeiro da Silva".
Referências.

1. Semicondutores Magnéticos Diluídos. 2. ZnO. 3. Reação de
Combustão. 4. Ferrromagnetismo. I. Costa, Ana Cristina de Melo. II.
Silva, Manoel Ribeiro da. III. Título.

CDU 621.315.592(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro Eletricista pela UFPB (1989).
- Especialização em Sistemas Elétricos e Eletrônicos Industriais pelo CEFET/MG (1997).
- Mestrado em Engenharia de Materiais pelo IFMA (2011).

LUCIUS VINICIUS ROCHA MACHADO

AVALIAÇÃO DO TIPO PRECURSOR E DA DOPAGEM NO SISTEMA $ZN_{1-x}FE_xO$
VISANDO A OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS
(SMDS.)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

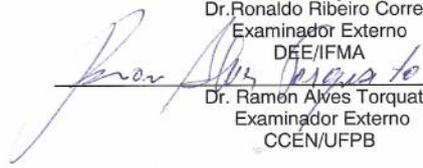
Aprovado em: 18/12/2015



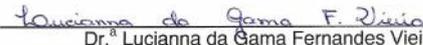
Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
UAEMA/PPG-CEMat/UFCG



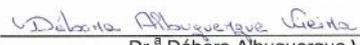
Dr. Ronaldo Ribeiro Correa
Examinador Externo
DEE/IFMA



Dr. Ramon Alves Torquato
Examinador Externo
CCEN/UFPB



Dr.^a Luciana da Gama Fernandes Vieira,
Examinadora Externa
UAEMA/UFCG



Dr.^a Débora Albuquerque Vieira
Examinadora Externa
DEE/UFPB

A minha mãe, Teresinha Rocha Machado pelo incentivo, força e confiança, aos meus filhos Sâmia, Lucius Vinicius Filho e Marcius Vinicius, pois tudo que faço, é pensando no bem deles e, principalmente, a minha esposa Lady Any Machado pela dedicação, apoio, paciência e o amor demonstrado a todo instante, sobretudo nos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que está à frente de tudo e sem Ele nada seria realizado.

À minha família pelo apoio incondicional oferecido, onde muitas vezes foi sacrificada e deixada de lado.

À Professora Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela orientação, amizade, pelo apoio e contribuição com discussões valiosas sobre o tema pesquisado e principalmente pela paciência demonstrada na elaboração desta pesquisa.

Ao Professor Dr. Manoel Ribeiro da Silva, da UNIFEI, e a sua equipe de pesquisadores representado aqui por sua aluna Walesca, por disponibilizar o VSM para nossa pesquisa.

Ao IFMA, especialmente a todos os professores do DEE, pela liberação total das atividades docentes, para que esta pesquisa fosse realizada.

Ao professor Eliude Trovão do DEE-IFMA pelo apoio nos bastidores.

À toda equipe do LabSMaC, que de forma direta ou indireta contribuíram com a realização deste trabalho, tanto no suporte referente as caracterizações, quanto no apoio direto nas análises e na escrita dos trabalhos.

A todos os professores que participaram das bancas, especialmente ao professor Dr. Ramon pelas críticas construtivas que sempre foram apresentadas de forma coerente.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo, avaliar a influência do tipo de precursor, fonte de íons de ferro, e sua concentração na dopagem do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ de modo a se obter um produto com ferrimagnetismo a temperatura ambiente para uso como semicondutor magnético diluído. Para esse fim, inicialmente avaliou-se a influência do tipo de precursor (nitrato de ferro III, sulfato de ferro II e acetato de ferro II) sobre a estrutura, morfologia, propriedades térmicas e magnéticas do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ com concentração de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} de 0,4 mol. Posteriormente avaliou-se o efeito da concentração de íons de ferro III variando de 0,05 a 0,4 mol sobre a estrutura e magnetismo do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$. Durante as reações para obtenção do produto foram feitas medições de temperatura e do tempo de reação. As amostras foram caracterizadas por: difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura com mapeamento por EDS, distribuição granulométrica, análise por adsorção de nitrogênio, magnetometria de amostra vibrante e análise termogravimétrica. Os resultados mostraram que o tipo de precursor influenciou diretamente na estrutura, morfologia e magnetismos das amostras, sendo o precursor nitrato de ferro III o que possibilitou à formação de um material ferrimagnético a temperatura ambiente. Para as amostras dopadas, os espectros de DRX mostraram que até a concentração de 0,20 mol de íons ferro III resultou num sistema monofásico com comportamento ferrimagnético à temperatura ambiente, o que caracterizou a formação de um semicondutor magnético diluído. Para demais concentrações foi observado traços da fase $FeFe_2O_4$ e que às interações de troca entre os íons Fe - Fe e possivelmente o aumento da concentração de vacância de oxigênio na rede do ZnO suprimiu o comportamento ferrimagnético pela competição do comportamento ferrimagnético/paramagnético. Portanto, pode-se concluir que o precursor nitrato de ferro III com concentração de até 0,20 mol foi a melhor condição para obtenção de produto com característica para uso como semicondutor magnético diluído usando a técnica de síntese por reação de combustão.

Palavras-Chave: Semicondutores Magnéticos Diluídos. ZnO. Reação de Combustão. Ferromagnetismo.

ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the influence the type of precursor, source of iron ions, and its concentration in the doping $Zn_{1-x}Fe_xO$ system in order to obtain a product with ferromagnetism at room temperature for use as magnetic semiconductor diluted. For this purpose, it was firstly evaluated the influence of the type of precursor (iron III nitrate, iron sulfate II, iron acetate II) on the structure, morphology, thermal and magnetic properties of $Zn_{1-x}Fe_xO$ system concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions of 0.4 mol. After that, it was evaluated the effect of concentration of iron III ions ranging from 0.05 to 0.4 mol on the structure and magnetism of $Zn_{1-x}Fe_xO$ system. During the reactions, there were made measurements of temperature and time. The samples were characterized by: X-ray diffraction, chemical analysis by fluorescence X-ray energy dispersive, scanning electron microscopy, with mapping by EDS, particle size analysis, analysis by nitrogen adsorption, vibrating sample magnetometer and thermal gravimetric analysis. The results have shown that the type of precursor influenced directly the structure, morphology and magnetism of the samples and the precursor of iron nitrate III was the one which favored the obtention of the ferromagnetism material monophasic at room temperature. For the doped samples, the XRD spectra showed that the concentrations until 0.20 mol of iron III ions resulted in a monophasic system with ferromagnetic behavior at room temperature, which characterized the formation of a diluted magnetic semiconductor. For the other concentrations, it was observed traces of $MnFe_2O_4$ phase and that the exchange interactions between the ions Fe - Fe and possibly the increasing of oxygen vacancy concentration in ZnO network suppressed the ferromagnetic behavior by the competition of ferromagnetic / paramagnetic one. Therefore, it can be concluded that the precursor of iron III nitrate concentration to 0.20 mol was the best condition for obtaining a product with characteristics for use as a dilute magnetic semiconductor using the synthetic technique by combustion

Keywords: Diluted Magnetic Semiconductors. ZnO. Combustion Reaction. Ferromagnetism.

PUBLICAÇÕES

MACHADO, L. V. R.; SOUZA JÚNIOR, D. M. P.; GOMES, N. D. S.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Avaliação do tipo de recipiente na síntese por reação de combustão para obtenção de SMDs a base de $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$** . . In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica (57º CBC). Natal-RN, 2013.

MACHADO, L. V. R.; SOUZA JÚNIOR, D. M. P.; GOMES, N. D. S.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Investigation of Morphology and Ferrimagnetism of the ZnO doped with 0.4 mol of Mn^{2+} and Fe^{3+} to preparation of DMSs**. . In: 6th International Conference on Electroceramics (6th ICE). João Pessoa- PB, 2013.

MACHADO, L. V. R.; SOUZA JÚNIOR, D. M. P.; PALLONE, E. M. P. A.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Influência da dopagem de 0,4 mol de Co no ZnO visando sua aplicação em SMDs**. . In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica (58º CBC). Bento Gonçalves-RS, 2014.

MACHADO, L. V. R.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Influence of Doping of Fe^{2+} and Fe^{3+} in ZnO Aiming the Obtaintion of Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs)**. . in: 21st International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructure Materials (Ismanam 2014). Cancún, Mx, 2014.

MACHADO, L. V. R.; SOUZA JÚNIOR, D. M. P.; GOMES, N. D. S.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Avaliação do Sistema $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$ para uso em semicondutores Magnéticos Diluídos**. . In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (21º CBECimat). Cuiabá-MT, 2014.

MACHADO, L. V. R.; SOUZA JÚNIOR, D. M. P.; GOMES, N. D. S.; MOUZINHO, L. F.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis by Combustion Reaction of the System $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ for Application as DMS: Avaliation of the container. **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 398-402, 2014.

MACHADO, L. V. R.; MOUZINHO, L. F.; SILVA, M. R.; PALLONE, E. M. P. A.; COSTA, A. C. F. M. Influence on doping of 0.4 mol of Co in ZnO Aiming Their Applications in DMS. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 181-186, 2015.

MACHADO, L. V. R.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Influence of the Type of Iron Precursor in the Synthesis and Structural, Morphological and Magnetic Characterization of ZnO Diluted Magnetic Semiconductor (DMS) Synthesized by Combustion Reaction.** . In: Materials Science & Technology 2015 (MS&T15), OH. USA, 2015.

NETO, V. A. M.; MACHADO, L. V. R.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Obtenção por Reação de Combustão de Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs) de ZnO dopado com Fe.** . In: VIII Encontro Técnico de Materials e Química (8ETMQ). Rio de Janeiro-RJ, 2015.

MACHADO, L. V. R.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. M. **Evaluation the Type of Iron Precursor in the Synthesis the ZnO by Combustion Reaction.** . In: 145th Annual Meeting & Exhibition (TMS 2016). Nashville-Tennessee, USA, 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação conceitual de um dispositivo spintrônico híbrido (Kang e Lee, 2013).	26
Figura 2 - Ilustração do comportamento dos três tipos de semicondutores, tendo como referência o GaAs: (a) semicondutor não magnético (b) semicondutor magnético e (c) semicondutor magnético diluído (Ohno, 1998).	27
Figura 3 - Curva de histerese mostrando seus principais parâmetros: magnetização de saturação M_s , campo remanescente B_R , campo coercitivo H_C , campo induzido ou densidade de fluxo B e campo magnético H	27
Figura 4 - Representação das estruturas cristalinas polimórficas do ZnO: (a) sal-gema, em (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.	29
Figura 5 - Esquema de 1/3 da célula unitária do óxido de zinco indicando sua coordenação tetraédrica.	29
Figura 6 – Níveis de energia dos defeitos nativos no ZnO. Onde Zn_i^+ , zinco intersticial, V_O^- vacância de O e V_{Zn}^{2+} vacância de Z.	30
Figura 7 - Esquema de formação de defeitos intersticiais de zinco e de vacâncias de oxigênio no óxido de zinco.	31
Figura 8- Representação do defeito extrínseco gerado na estrutura do ZnO dopado com Fe^{+3}	32
Figura 9 - Representação esquemática da interação de troca direta entre íons magnéticos.	33
Figura 10 - Representação esquemática da interação de super troca entre íons magnéticos.	34
Figura 11 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.	51
Figura 12 – Temperatura em função do tempo reacional: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.	53
Figura 13 - DRX: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.	55
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para ZnO puro (NZ): (a) 10 μ m, (b) 2 μ m, (c) 500nm e (d) 500nm.	59

Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura para o ZnO dopado com nitrato de ferro III (NF): (a) 10 μ m, (b) 2 μ m, (c) 500nm e (d) 500nm.....	60
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura para o ZnO dopado com acetato de ferro II (AF): (a)10 μ m, (b)2 μ m, (c)500nm e (d)500nm.....	61
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura para o ZnO dopado com sulfato de ferro II: (a) 10 μ m, (b) 2 μ m, (c) 500nm e (d) 500nm.....	62
Figura 18 - Mapeamento dos íons: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.....	63
Figura 19 – Distribuição de partículas: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.....	65
Figura 20 - Distribuições granulométricas de aglomerados: (a) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (b) ZnO dopado com acetato de ferro II e (c) ZnO dopado com sulfato de ferro II.....	67
Figura 21 - Curva de histerese: (a) ZnO puro, (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II....	70
Figura 22 - Tempo de reação em função da temperatura: (a) 0,0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,15; (e) 0,20; (f) 0,25; (g) 0,30; (h) 0,35 e (i) 0,40 mol de íons Fe ³⁺	76
Figura 23 - TGA e DrTG para as amostras de ZnO dopadas com: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,25; (f) 0,30; (g) 0,35 e (h) 0,40 mol de íons Fe ³⁺	78
Figura 24 – Difratogramas de raios X: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,25; (f) 0,30; (g) 0,35 e (h) 0,40 mol de íons de Fe ³⁺	80
Figura 25 - Ampliação do difratograma de raios X para a amostra pura e dopadas com 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20mol de íons de Fe ³⁺	81
Figura 26 – Histereses magnéticas para as amostras de Zno dopadas: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,25; (f) 0,30; (g) 0,35 e (h) 0,40 mol de íons de Fe ³⁺	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos reagentes.....	44
Tabela 2 – Quantidade de reagentes calculados com base na estequiometria.	46
Tabela 3 - Temperatura máxima obtida do gráfico (T_m), temperatura máxima armazenada no pirômetro (T_{max}), tempo que atingiu a temperatura máxima (t_m), Temperatura de ignição (T_i), tempo que atingiu a ignição (t_i), tempo de de combustão (T_{ch}), e tempo de reação (t_r) e a cor da chama para as amostras em estudo.	54
Tabela 4 - Medidas da cristalinidade, tamanho do cristalito e parâmetro de rede.....	57
Tabela 5 – Valores percentuais experimentais de óxidos presentes nos produtos obtidos por EDX. ZnO_e - quantidade de ZnO experimentalmente, Dopante _e - quantidade de dopante experimentalmente, Impurezas, ZnO.....	58
Tabela 6 - valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 % para os sistemas em estudo.....	66
Tabela 7 - Valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 % para os sistema de em estudo. 67	
Tabela 8 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}), área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para os sistemas NF, AF, e SF.	68
Tabela 9 - Parâmetros magnéticos para os SMDs NZ, NF, AF e SF.	71
Tabela 10 - Valores de T_m , T_{max} , t_m , T_i , t_{ch} e t_r para as amostras avaliadas com diferentes concentrações de íons de Fe^{3+}	77
Tabela 11- Tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede para as amostras de ZnO dopada com íons de Fe^{3+}	82
Tabela 12 - Parâmetros magnéticos das amostras de ZnO dopadas com 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+}	85
Tabela 13 - Quantidade de reagentes.....	100

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

Å	Angstrom;
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas;
AF	Acetato de ferro II;
AF1	Amostra 1 do nitrato de zinco dopado com acetato de ferro;
AF2	Amostra 2 do nitrato de zinco dopado com acetato de ferro;
AF3	Amostra 1 do nitrato de zinco dopado com acetato de ferro;
AFm	Mistura dos pós contendo nitrato de zinco dopado com acetato de ferro;
BET	Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller;
BMP	(<i>Bound Magnetic Polaron</i>);
B _R	Campo remanescente;
CEO	Coefficiente dos elementos oxidantes;
CER	Coefficiente dos elementos redutores;
D _{BET}	Diâmetro da partícula calculado a partir do BET;
D _{DRX}	Diâmetro da partícula calculado a partir do DRX;
DEMA/UFSCar	Departamento de engenharia de materiais/ universidade federal de São Carlos;
DFT	Teoria Funcional de Densidade;
DRX	Difração de raios X;
EDX	Fluorescência de raios X;
D _t	Densidade teórica;
DTG	Derivada da TG
E _g	Energia do gap;
emu/cm ³	Unidade eletromagnética por centímetro cúbico;
emu/g	Unidade eletromagnética por grama;
EV	Eletro-volt;
G	Gaus;
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico;
GSMaC	Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos;

H _c	Campo coercitivo;
HF	Teoria Hartree-Fock;
K	Grau kelvin;
KV	Quilo volt;
LabSMaC	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos;
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural;
LEM	Laboratório de Engenharia de Materiais;
m ² /g	Metro quadrado por grama;
MA	Mili ampere;
MDP	Diâmetro médio das partículas;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
ML	Mili litro;
Mr	Campo remanescente;
MRAM	Memória de acesso aleatório magnética;
M _s	Magnetização de saturação;
MTJ	Junção de tunelamento e magnetorresistência túnel;
N	Quantidade de agente redutor;
NF	Nitrato de ferro III Nonahidratado;
NF1	Amostra 1 do nitrato de zinco dopado com nitrato de ferro;
NF2	Amostra 2 do nitrato de zinco dopado com nitrato de ferro;
NF3	Amostra 3 do nitrato de zinco dopado com nitrato de ferro;
NFm	Mistura dos pós contendo nitrato de zinco dopado com nitrato de ferro;
Nm	Nanômetro;
NMOSFET	Transistor de efeito de campo de metal óxido semiconductor tipo N;
NZ	Nitrato de zinco hexahidratado;
NZ1	Amostra 1 do nitrato de zinco puro;
NZ2	Amostra 2 do nitrato de zinco puro;
NZ3	Amostra 3 do nitrato de zinco puro;
NZm	Mistura contendo nitrato de zinco puro;
°C	Grau Celcius;
Oe	Oested;

O _i	Oxigênio intersticial;
RAM	Memória de acesso aleatório;
RF	Rádio frequência;
RKKY	(<i>Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida</i>);
S	Segundos;
S _{BET}	Área superficial determinada pelo BET;
SF	Sulfato ferroso;
SF1	Amostra 2 do nitrato de zinco dopado com sulfato de ferro;
SF2	Amostra 3 do nitrato de zinco dopado com sulfato de ferro;
SF3	Amostra 3 do nitrato de zinco dopado com sulfato de ferro;
SFm	Mistura dos pós contendo nitrato de zinco dopado com sulfato de ferro;
SMDs	Semicondutores magnéticos diluídos;
SMs	Semicondutores magnéticos;
TGA	Análise termogravimétrica;
t _m	Tempo que a temperatura máxima foi atingida;
T _m	Temperatura máxima de combustão extraída do gráfico;
t _{ch}	Tempo de combustão;
T _i	Temperatura de ignição;
t _i	Tempo que a temperatura de ignição foi atingida;
T _{max}	Temperatura máxima armazenada no pirômetro;
t _r	Tempo de reação;
U	Ureia;
UFMG	Universidade federal de campina grande;
UNIFEI	Universidade federal de Itajubá;
V _O	Vacância de oxigênio;
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante;
V _{zn}	Vacância de zinco;
W	Watts;
Zn	Zinco intersticial;
ϕ_e	Coefficiente estequiométrico dos elementos;
°	Grau;
μB	Magneto de Bohr;

μm

Micrômetro;

Θ

Ângulo de difração.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Spintrônica	24
2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs).....	26
2.3 Óxido de Zinco	28
2.4 Interações Magnéticas	32
2.4.1 Interação de Troca Direta	33
2.4.2 Supertroca	34
2.4.3 Troca Mediada por Portadores de Carga.....	34
2.4.4 BMPS.....	35
2.5 ZnO Dopado com Metais de Transição	35
2.6 Reação de Combustão	41
3 METODOLOGIA.....	44
3.1 Materiais	44
3.2 Métodos	44
3.2.1 Etapa I - Estudo dos Precursores Usados Como Fonte de Íons Fe^{2+} e Fe^{3+}	44
3.2.2 Etapa II - Avaliação da Dopagem de Íons de Fe^{3+} no ZnO	46
3.2.3 Temperatura e Tempo de Chama.....	47
3.2.4 Caracterização.....	48
3.2.4.1 Difração de Raios X.....	48
3.2.4.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	48
3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento por EDS	49
3.2.4.4 Distribuição Granulométrica	49
3.2.4.5 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)	49
3.2.4.6 Caracterização Magnética	50
3.2.4.7 Análise Termogravimétrica	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Etapa I - Estudo dos Precursores Usado Como Fonte de Íons Fe^{2+} E Fe^{3+}	52
4.1.1 Medidas de Tempo e Temperatura.....	52

4.1.2 Difração de Raios X	54
4.1.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	57
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
4.1.5 Distribuição Granulométrica	64
4.1.6 Análise Textural	67
4.1.7 Medidas Magnéticas	69
4.1.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS, ETAPA I.	73
4.2 EPAPA II - Estudo da Variação da Dopagem	74
4.2.1 Temperatura e Tempo de combustão	74
2.2 Caracterização Térmica	77
4.2.3 Caracterização Estrutural	79
4.2.3 Caracterização Magnética	83
4.2.4 Considerações Finais, Etapa II	85
5 CONCLUSÕES	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
APÊNDICE A.....	100
APÊNDICE B.....	101

1 INTRODUÇÃO

Quase tudo que se faz na eletrônica parte do princípio do uso de semicondutores que podem ser integrados facilmente. Se pudermos fazê-los trabalhar concomitantemente com spins, teremos dispositivos com múltiplas funções trabalhando numa escala nanométrica, mais eficientes e dissipando menos potência, podendo ainda aproveitar a tecnologia utilizada na indústria de fabricação de semicondutores com sua grande capacidade de integração.

Para que estes semicondutores possam trabalhar tanto com a carga dos elétrons, quanto com os spins, uma nova classe de semicondutores surgiu, denominada semicondutores magnéticos diluídos (SMDs).

No final da década de 90, estudos mostravam que as maiores temperaturas nas quais os semicondutores tinham caráter ferromagnético eram aproximadamente de 110K (Ohno, 1998; Ohno, 1999). Quando, Dietl *et al.* (2000) demonstrou o comportamento de ferromagnetismo a temperatura ambiente para o ZnO e GaN dopado com 5% de íons de Mn^{2+} . A partir de então, muitos estudos experimentais sobre o magnetismo de semicondutores de gap largo (descontinuidade de energia), na faixa de 3eV a 3,4eV, dopados com metais de transição foram impulsionados (Benramache *et al.*, 2014; Srikant, 1998).

A partir de então, as pesquisas nesta área se intensificaram em busca de um material semicondutor que dopado com um metal de transição resulte em ferromagnetismo a temperatura ambiente. Dentre os metais de transição mais utilizados para esta finalidade podemos citar: Co, Ni, Mn, e Fe (Xingyan *et al.*, 2011) e com relação à matriz semicondutora temos as mais comuns: TiO_2 , MnO, Cr_2O_3 , AlN_2 , InP, InS, GaN, ZnS, Fe_3O_4 e ZnO, mantendo-se o destaque para a matriz de ZnO, principalmente por suas propriedades de gap largo ($E_g \sim 3,37eV$), piezeletricidade, transparência à luz visível, disponibilidade na natureza, além de possuir alta possibilidade de formar solução sólida com metais de transição na sua rede cristalina (Fan *et al.*, 2013)

Estas características fazem do ZnO uma matriz semicondutora promissora para a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) visando seu uso na spintrônica. Por outro lado, a literatura especializada reporta resultados promissores

na obtenção de ferromagnetismo em temperaturas acima da ambiente, para o ZnO dopado com metais de transição sintetizados por diferentes métodos de processamento. Dentre os vários estudos com metais de transição reportados, o Fe tem se destacado, visto esse elemento possuir características intrínsecas próximas ao Zn, o que facilita sua substituição na rede do ZnO e por sua característica de momento magnético de Bohr relativo aos spins dos elétrons elevado ($5\mu_B$).

Por outro lado, para a obtenção de um SMD, a temperatura de *Curie*, a qual deve estar acima da temperatura ambiente, um sistema monofásico e as interações magnéticas que ocorrem no interior do sólido, são as propriedades mais importantes, para que possa ter aplicabilidade na spintrônica. Porém a literatura é bastante vasta neste assunto e claramente indica que as condições de processamento (que inclui método de obtenção da matéria-prima, sinterização, atmosfera de sinterização e taxas de aquecimento), o tipo de dopante e sua quantidade do íon na rede hospedeira que possa manter a diluição, sem formar fases segregadas, são fatores decisivos para se obter o produto com qualidade, pois influenciam na estrutura de bandas dos materiais semicondutores e no tipo de interação magnética entre íons.

Diante dessa problemática e no fato de que pesquisas no Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos (GSMaC) da UFCG mostraram ser possível à obtenção de SMDs a base de ZnO dopado com concentração de Mn^{2+} de 40%, mediante a técnica de síntese por reação de combustão, com ferrimagnetismo acima da temperatura ambiente (Torquato *et al.*, 2011) e também pelo fato desta técnica ser viável para produção de nanomateriais de forma simples, rápida, segura e sem necessitar de equipamentos e etapas de processamentos sofisticadas, o que a torna economicamente atrativa, somando ainda que permite a obtenção de produtos em grande escala de laboratório (escala piloto) (Vieira *et al.*, 2014), com reprodutibilidade é que nesta pesquisa escolheu-se obter ZnO dopado com Fe sintetizado por reação de combustão.

Outro ponto a se destacar é que apesar de estudos preliminares para a obtenção de SMDs dopado com Fe se encontrar reportado na literatura especializada, uma avaliação sobre a dopagem do ZnO com vários tipos de precursores como fonte de íons de ferro, com alta concentração de dopantes, usando a técnica de reação de combustão é inovadora. Assim, propõe-se nesta pesquisa obter SMDs a partir do ZnO dopado com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} com

temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, pelo método de síntese por reação de combustão e avaliar o tipo de precursor como fonte de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , bem como investigar o efeito da concentração de íons de ferro sobre as características estruturais, morfológica e magnéticas visando aplicação em spintrônica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Spintrônica

Desde a criação do primeiro circuito integrado em 1962 pela *Fairchild*, desenvolvimentos surgiram no intuito de obter avanços no processo de fabricação, aumentando dessa forma o poder de integração (Swart, 2000). Gordon E. Moore introduziu sua lei, afirmando que a complexidade de circuitos integrados dobraria a cada ano desde sua introdução (Moore, 1975). Para acompanhar esta lei a microeletrônica atual se depara com problemas seríssimos de resolver tais como: miniaturização, aquecimento, consumo de energia dos componentes e volatilidade dos dados armazenados em memórias de acesso aleatório (RAM).

Esta microeletrônica tem todo o desenvolvimento tecnológico baseado na carga eletrônica, entretanto o elétron possui outro grau de liberdade fundamental chamado *spin*, que é intimamente relacionado ao magnetismo, pois o momento magnético depende do momento angular do spin. Baseado neste grau de liberdade extra, um novo ramo da ciência tem sido investigado desde o final dos anos noventa, denominado de Spintrônica.

A Spintrônica é uma ciência que leva em conta, não só a carga do elétron, mas também a sua polarização, que tem um campo magnético associado. O objetivo dessa ciência emergente é mesclar dois mundos, o da eletricidade e o do magnetismo. Nesta classe de materiais, a carga e o spin dos elétrons são explorados juntos. Esta característica os diferencia dos semicondutores convencionais em termos da ampliação de suas diversas aplicações (Haq *et al.* 2015).

Como a Spintrônica ainda é um campo em desenvolvimento, com vários desafios a serem superados, incluindo novos materiais, e baseados nos primeiros estudos sobre magnetorresistência gigante (Baibich *et al.*, 1988; Binasch *et al.*, 1989) que culminou com o prêmio Nobel aos físicos, *Albert Fert e Peter Grünberg* em 2007, pesquisas vêm se desenvolvendo nesta nova área de atuação, na tentativa de se produzir dispositivo prático numa escala nanométrica e que seja compatível com os semicondutores existentes.

Nessa direção diferentes técnicas envolvendo diferentes tipos de materiais e estruturas eletrônicas têm 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: magnéticos ou não magnéticos e se são metais ou isolantes (Flatté, 2007) e semicondutores.

Na classe dos sistemas metálicos magnéticos, a Spintrônica obteve enorme sucesso nas últimas décadas, principalmente no desenvolvimento de dispositivos associados à tecnologia de armazenamento de dados (Chen *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010), valendo-se de efeitos como a magnetorresistência gigante (Baibich *et al.*, 1988; Binasch *et al.*, 1989) e a magnetorresistência túnel (Julière, 1975).

Para a utilização de metais magnéticos na Spintrônica precisa-se de interface entre os sistemas magnéticos e eletrônicos, pois os dispositivos eletrônicos são baseados na classe dos semicondutores, enquanto que os metais magnéticos não o são. Por exemplo, o processo de gravação e leitura de dados é feito com metais magnéticos, mas a transmissão dos dados é eletrônica, ou seja, na forma de semicondutores.

Atualmente estudos propondo formas de integração destes novos dispositivos estão se desenvolvendo como, por exemplo: uso de memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM) (Kang e Lee, 2013) e integração de portas lógicas (Mahoudi *et al.*, 2013), bem como, a utilização de SMDs. Este último bastante pesquisado por apresentarem maiores temperaturas de *Curie*, temperatura na qual a classe magnética perde suas características devido à agitação térmica dos momentos.

Na figura 1 mostra uma célula básica de uma MRAM não volátil, utilizando um modelo híbrido, a partir de um transistor de efeito de campo de metal óxido semiconductor do tipo N (NMOSFET) e uma junção de tunelamento e magnetorresistência túnel (MTJ) spintrônica.

Para realização destes dispositivos spintrônicos, portas lógicas e memórias, que precisam apresentar ferromagnetismo a temperatura ambiente e concomitantemente propriedades elétricas e magnéticas, os SMDs surgem com uma fonte bastante promissora, para promover a integração entre comunicação, memória e processamento em um único dispositivo proporcionando um extraordinário ganho de velocidade de processamento de dados.

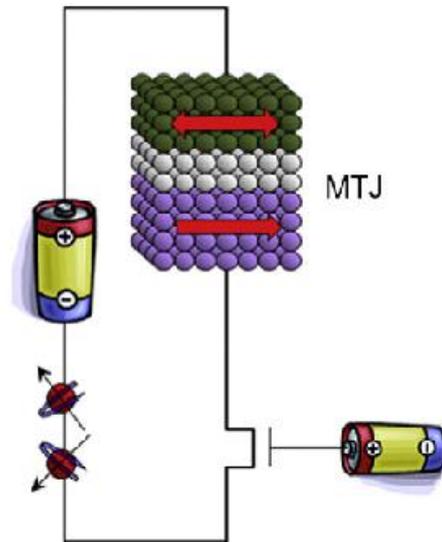


Figura 1- Representação conceitual de um dispositivo spintrônico híbrido (Kang e Lee, 2013).

2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs)

Uma classe muito importante de semicondutores que desperta bastante interesse entre grupo de pesquisadores, que buscam aplicações na Spintrônica, são os chamados semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), onde íons com comportamento magnético líquido substituem aleatoriamente íons na rede cristalina. A exigência primordial é que eles apresentem propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente e que seja monofásico. Na figura 2 verifica-se o comportamento de vários tipos de semicondutores, tais como: o não magnético, o magnético e o magnético diluído.

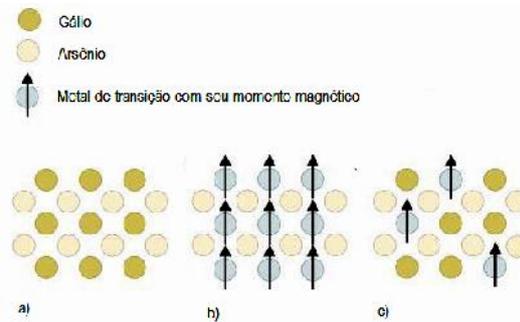


Figura 2 - Ilustração do comportamento dos três tipos de semicondutores, tendo como referência o GaAs: (a) semicondutor não magnético (b) semicondutor magnético e (c) semicondutor magnético diluído (Ohno, 1998).

Para se verificar o ferromagnetismo em SMDs, é necessário que a amostra em análise apresente como resultado da aplicação de campos magnéticos variáveis, uma curva bem característica chamada de histerese. Esta curva nos mostra a não linearidade da resposta da magnetização em função do campo aplicado. A curva de histerese pode ser vista na figura 3.

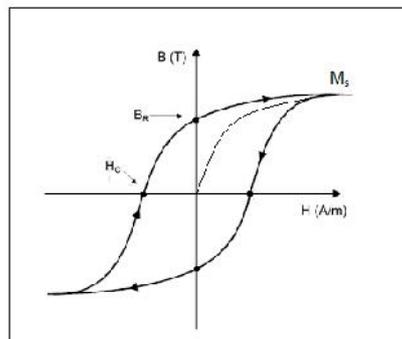


Figura 3 - Curva de histerese mostrando seus principais parâmetros: magnetização de saturação M_s , campo remanescente B_r , campo coercitivo H_c , campo induzido ou densidade de fluxo B e campo magnético H .

A origem deste comportamento vem da existência de spins desemparelhados na amostra que tendem a se direcionarem no sentido do campo aplicado e do movimento magnético dos orbitais, no caso dos metais de transição (MT), onde a influência do momento do *spin* é bem superior do que o movimento

orbital. Com cessamento deste campo, alguns *spins* ainda permanecem direcionados gerando assim uma magnetização remanescente. (Passoni e Franco Jr, 2010).

As propriedades magnéticas destes materiais estão associadas à utilização de metais de transição, que tem os estados *d* parcialmente preenchidos (Mn, Fe, Co, Ni, etc.) ou as terras raras que têm os estados *f* parcialmente incompletos (Gd, Eu, Er, etc.) e apresentam normalmente um elevado valor de momento magnético (Manzini e Sambrano, 2010) em virtude de seus elétrons sofrerem menos influencia do campo cristalino.

Portanto os semicondutores magnéticos diluídos são diferenciados, pois, permitem que propriedades magnéticas dos dopantes se aliem as propriedades semicondutoras da matriz, agregando maior versatilidade ao produto final.

As primeiras pesquisas sobre semicondutores magnéticos tiveram origem no final da década 1980, quando Furdyna (1988) dopou compostos do grupo II-VI, tais como, CdTe, ZnSe, CdSe, e CdS com íons de metais de transição substituindo os cátions na rede hospedeira. Contudo, estes materiais tornaram-se pouco atrativo, devido a sua baixa temperatura de *Curie*.

Depois que Dietl *et al.*, (2000) previram o comportamento magnético a temperaturas ambientes para o ZnO e GaN; o ZnO passou a ter bastante destaque, devido a sua não toxicidade, por suas propriedades semicondutoras, abundância na crosta terrestre e propriedades de gap largo. Porém, nos últimos anos, outras matrizes hospedeiras estão sendo estudadas como, por exemplo: (In, Mn e Ga)As (Dietl *et al.*, 2000), In₂O₃ (Feng *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2012; An *et al.*, 2013), SnO₂ (Mounkachi *et al.*, 2014), InS (Franzese *et al.*, 2005), Ge (Portavoce *et al.*, 2014), GaN (Lin *et al.*, 2014), AlN (Luo *et al.*, 2014), TiO₂ (Patel e Gajbhiye, 2013; Patel, Gajbhiye e Date, 2011), InP (Zhou *et al.*, 2013; Shom *et al.*, 2004), CdTe (Verma *et al.*, 2011), CdS (Yang *et al.*, 2013).

2.3 Óxido de Zinco

O ZnO é conhecido como um material que apresenta três estruturas cristalinas polimórficas (Özgur, 2011) conforme ilustrado na figura 4. Dentre estas

formas polimórficas a mais típica para o ZnO é a estrutura da Wurtzita (figura 4c) com sistema cristalográfico hexagonal e grupo espacial $P6_3mc$. Nesta estrutura os íons de Zn estão localizados em coordenação tetraédrica, conforme ilustrado na figura 5.

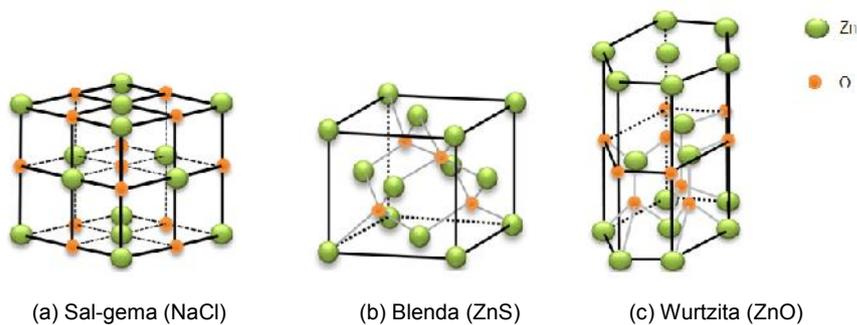


Figura 4 - Representação das estruturas cristalinas polimórficas do ZnO: (a) sal-gema, em (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.

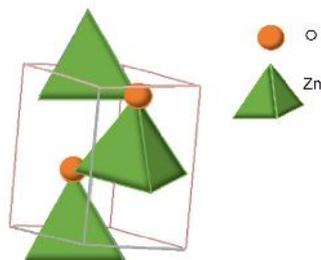


Figura 5 - Esquema de 1/3 da célula unitária do óxido de zinco indicando sua coordenação tetraédrica.

Sua estrutura (figura 5) consiste de tetraedros distorcidos, onde o átomo de zinco está no centro, coordenado com quatro átomos de oxigênios vizinhos, contendo seis íons de zinco e seis íons de oxigênio por célula unitária. Os átomos de oxigênio nesta estrutura se organizam de modo a gerar uma rede de *Bravais* hexagonal, contendo dois tipos de interstícios ou sítios cristalográficos: tetraedros (sítios A) e octaedros (sítios B), sendo por célula unitária 4 interstícios octaedros e 8 tetraedros (Abrahams e Bernstein, 1960; Kingery, Bowen e Uhlmann, 1976).

O óxido de zinco (ZnO), também conhecido como zincita, é um sólido semiconductor intrínseco do tipo n, pertencente ao grupo IIB-VIA. Os valores dos parâmetros de rede hexagonal para este mineral são $a=b=0,324982\text{nm}$ e $c=0,520661\text{nm}$, de acordo com a ficha cristalográfica 36-1451. Este óxido tem uma banda de gap largo (descontinuidade de energia) de aproximadamente $3,37\text{eV}$ (Özgur *et al.*, 2005; Barick *et al.*, 2014; Bahadur *et al.*, 2010; Senthilkumaar *et al.*, 2008; Udayakumar *et al.*, 2012). Teoricamente esta banda de gap foi estimada baseada na Teoria Funcional de Densidade (DFT) e Teoria *Hartree-Fock* (HF), aplicada a modelos periódicos, resultando em um valor de $3,76\text{eV}$ (Marana *et al.*, 2010).

A estrutura do ZnO possibilita a criação de defeitos tanto pelo processo de migração de átomos de zinco para interstícios ou vacância de oxigênio no próprio reticulado cristalino, que são chamados defeitos intrínsecos, quanto pela incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes gerando defeitos extrínsecos, (Silva, 2010).

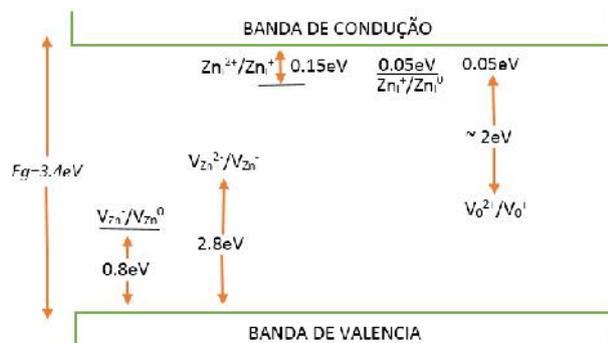


Figura 6 – Níveis de energia dos defeitos nativos no ZnO. Onde Zn_i^{2+} , zinco intersticial, V_O^{2-} vacância de O e V_{Zn}^{2-} vacância de Z

A não estequiometria do ZnO pode ser gerada pela presença de impurezas na rede cristalina, defeitos intrínsecos originados pela perda de oxigênio (O) com a formação de vacâncias de O (V_O), ou pelo movimento ou deslocamento do zinco (Zn_i) para os interstícios da rede cristalina (figura 6), gerando em seu lugar uma vacância de zinco (V_{Zn}). Na figura 6 ilustra que existe um número de estados de

defeitos doadores e aceitadores permitidos dentro da banda proibida. Os defeitos doadores são Zn_i^{2+} , Zn_i^+ , Zn_i^0 , V_o^{2+} , V_o^+ , V_o e os defeitos aceitadores são V_{zn}^{2-} , V_{zn} .

Na figura 7 é ilustrada a migração de átomos de zinco, na estrutura do ZnO, para interstícios na rede, gerando uma vacância de zinco carregada negativamente. Este defeito é chamado de defeito Frenkel como pode ser visto nas equações de defeitos (1) e (2) especificado pelas notações de Kröger–Vink (Kingery, Bowen e Uhlmann, 1976) abaixo.

1) Para o zinco intersticial: $Zn \rightarrow V_{Zn}^{''} + Zn_i^+$, defeito tipo P.

2) Para a vacância do oxigênio: $O \rightarrow O_i' + V_o$, defeito tipo N.

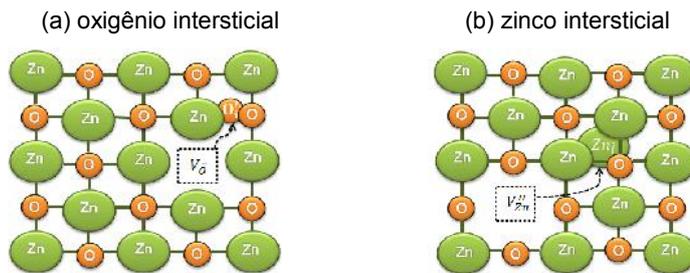


Figura 7 - Esquema de formação de defeitos intersticiais de zinco e de vacâncias de oxigênio no óxido de zinco.

Como os cátions que estão nos interstícios, são devidos ao Zn e este tem posição muito estável no reticulado, necessitando de muita energia para se deslocar desta posição, existe uma probabilidade maior de ocorrer condução por vacância de oxigênio. Portanto, o óxido de zinco é considerado um semiconductor intrínseco não estequiométrico tipo n (Li *et al.*, 2014; Vieira *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 2013).

Do ponto de vista do magnetismo, o ZnO é considerado um material diamagnético, visto que os átomos de Zn^{2+} possui momento magnético de Bohr nulo ($\mu_B = 0$). Deste modo para torná-lo um material ferromagnético, faz-se necessário dopá-lo com cátions de metais de transição cujo momento magnético de Bohr seja diferente de zero, como por exemplo, Co (Barick, Aslan e Bahadur, 2014), Ni (Saleh *et al.*, 2013), Mn (Torquato *et al.*, 2014), Cu (Jin *et al.*, 2013), Fe (Alsaad, 2014), V (Liu *et al.*, 2010) e Cr (Bhargava *et al.*, 2010).

Com este intuito o óxido de zinco será dopado com Fe^{+3} , por meio de uma solução sólida substitucional parcial com a seguinte a notação de Kröger – Vink (Kinery, Boewn e Uhlmann, 1976) ilustrado na figura 8. Baseado nestas equações, pode-se perceber que a substituição do Zn^{2+} pelo Fe^{3+} , faz com que o ZnO gere um defeito extrínseco tipo n.

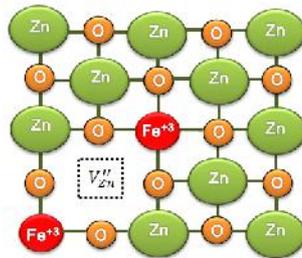


Figura 8- Representação do defeito extrínseco gerado na estrutura do ZnO dopado com Fe^{+3} .

2.4 Interações Magnéticas

Baseado na teoria da mecânica quântica, o ferromagnetismo é atribuído ao movimento dos elétrons sujeito as interações de troca, também denominado de acoplamento. Estes acoplamentos, são devidos as sobreposições das órbitas dos elétrons de diferentes átomos e do princípio de exclusão de *Pauli*. Existem vários modelos de interações de troca propostos para diferentes materiais, que possibilitam a explicação dos fenômenos ferromagnéticos, tais como: interação de troca direta, interação de supertroca, interação de dupla troca ou interação de troca *Zener*, interação de troca *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida* (RKKY) (Singer, 2013) e *Bound Magnetic Polaron* (BMP) (Calderón e Sarma, 2007).

2.4.1 Interação de Troca Direta

A troca direta ou *direct exchange* são interações magnéticas entre spins de elétrons localizados no mesmo íon ou entre os momentos magnéticos de íons adjacentes. De forma geral as interações de troca podem ser descritas pelo Hamiltoniano de *Heisenberg* (Iwamoto, 2011).

Este tipo de interação pode ser ferromagnética ou antiferromagnética. Será antiferromagnética quando se tratar da interação entre spins de elétrons pertencentes ao mesmo íon em virtude de seus elétrons sofrerem menos influência do campo cristalino. Será ferromagnética quando se tratar da interação entre os momentos magnéticos de íons adjacentes gerando momentos magnéticos paralelos. Uma representação esquemática para o caso da interação entre momentos magnéticos de íons adjacentes pode ser vista na figura 9.

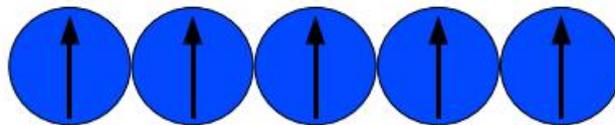


Figura 9 - Representação esquemática da interação de troca direta entre íons magnéticos.

Para a grande maioria dos SMDs não acontece a troca direta, pois os íons magnéticos estão quase sempre separados por um ânion. Alguns exemplos de SMDs onde o mecanismo de troca direta pode ser responsável pelo comportamento magnético do material seriam o CrO_2 , CrBr_3 (Yosida, 1996) e o Si dopado com altas concentrações de Mn. A interação de troca origina-se do termo quântico de troca da interação de *Coulomb* entre elétrons do subnível d de íons vizinhos. Por se tratar de uma interação de origem elétrica ela tem a força de acoplamento da interação de *Coulomb*.

2.4.2 Supertroca

A interação de supertroca ou *super exchange* é uma interação indireta entre os momentos magnéticos de dois íons magnéticos não adjacentes. Esta interação é mediada por um íon não magnético localizado entre os dois íons magnéticos. Onde a sobreposição dos orbitais é mediada por seu íon não magnético, por exemplo O^{2-} , (Singer, 2013). Essa interação é predominantemente antiferromagnética e de curto alcance (Coe, Venkatesan e Fitzgerald, 2005). Um esquema deste tipo de interação é apresentado na figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da interação de super troca entre íons magnéticos.

2.4.3 Troca Mediada por Portadores de Carga

A troca mediada por portadores de carga é uma interação indireta entre os momentos magnéticos localizados dos íons magnéticos. Esta interação é mediada por portadores de carga livres que podem ser elétrons ou buracos eletrônicos. O primeiro modelo para explicar este tipo de interação foi proposto por *Zener* (1951) e é chamado *Zener carrier-mediated exchange*. De acordo com o modelo, os spins da camada *d* incompleta dos metais de transição estão fortemente acoplados com os spins dos elétrons de condução da camada *s* e este acoplamento tende a alinhar paralelamente os spins da camada *d* incompleta. No entanto, este acoplamento só é possível na presença de uma quantidade significativa de portadores de carga. O mecanismo de interação *s-d* proposto por *Zener* é um mecanismo de primeira ordem que leva em consideração uma polarização uniforme dos elétrons de condução.

Outro modelo proposto para explicar a interação indireta mediada por portadores é o modelo de *Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida* (RKKY). Este modelo foi inicialmente proposto para explicar a interação indireta entre spins nucleares.

Quando íons magnéticos são introduzidos na rede de um material, caso os momentos magnéticos dos íons se comportem como momentos magnéticos localizados surgem uma interação entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons livres no material (Yosida, 1996).

2.4.4 BMPS

BMPs são os resultados das combinações das interações de troca de *Coulomb* e magnética. Neste acoplamento, os portadores de cargas estão localizados devido a interação eletrostática com a vacância de oxigênio.

2.5 ZnO Dopado com Metais de Transição

O ZnO é bastante estudado por causa de suas aplicações em sensores (Xu *et al.*, 2015), catálises, dispositivos optoeletrônicos (Pruna *et al.*, 2015), dispositivos eletrônicos (Sharma *et al.*, 2015) e marcadores biológicos (Patra *et al.*, 2015). Entretanto, na última década o interesse do ZnO para aplicações em semicondutores magnéticos diluídos, teve um aumento substancial, depois da predição que ele poderia apresentar ferrimagnético à temperatura ambiente, feita por *Diefl* em 2000.

Vários trabalhos experimentais descrevem ferrimagnetismo acima da temperatura ambiente em amostras de ZnO dopadas com metais de transição (TM). No entanto, devido as diferentes condições e métodos de processamento, temperatura, pressão, substrato, na maioria dos casos estes trabalhos não podem ser correlacionados. Mesmo diante das dificuldades encontradas para correlacionar e comparar os resultados apresentados pela literatura é possível observar que estes resultados na maioria das vezes são contraditórios.

Aliado a isto, ainda existe a dificuldade de reprodução dos resultados e as diferentes explicações para as amostras que apresentam comportamento ferromagnético. Exemplos é o comportamento ferromagnético devido à presença de

clusters (coalescências) e devido à condução do tipo p ou do tipo n (Janisch; Gopal e Spaldin, 2005). Sabemos que a investigação da origem do ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos é fundamental para o entendimento das propriedades magnéticas destes materiais. Este entendimento pode guiar a busca de amostras que apresentem temperaturas de transição ferromagnética/paramagnética acima da temperatura ambiente. Além disto, o entendimento dos mecanismos responsáveis por estas propriedades magnéticas pode ajudar a prever qual mecanismo é mais efetivo para uma determinada condição, como concentração de portadores ou concentração de íons magnéticos.

Dentre os íons estudados, a dopagem com os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} vêm ganhado destaque recentemente, devido a possibilidade de expandir o campo de aplicação do ZnO, tais como: comportamento ótico, dispositivos microeletrônicos e SMDs. Assim, nos últimos anos, a literatura reporta estudos utilizando diferentes métodos de processamentos, com concentrações variadas de Fe para dopar o ZnO, visando o desenvolvimento de SMDs, dentre estas publicações podemos citar algumas mais relevantes.

Mandall *et al.*, (2006) quando estudaram a dependência da temperatura com o limite de solubilidade de metais de transição Co, Mn, Fe, e Ni, mostraram que o limite de solubilidade para o ZnO dopado com Fe foi de 20% Enquanto que para os demais metais foi de 30%, 30% e 3%. O comportamento magnético foi estudado para uma concentração fixa de 0,1%, em duas temperaturas diferentes, 350°C e 600°C, como resultado, foi observado que a magnetização é reduzida devida a formação da segunda fase.

Sharma *et al.*, (2009) quando doparam o ZnO com ferro pelo método de coprecipitação, com concentrações variando de 1 até 20%, obtiveram ferromagnetismo apenas nas amostras com 2 e 3%, observando curva de histerese bem definida. Fato esse atribuído a presença de dipolos na superfície do cristal que interagiram com seus dipolos vizinhos dentro do cristal, fazendo com que outros dipolos próximos se alinhassem na mesma direção. Para dopagens acima de 5%, o comportamento ferromagnético foi suprimido pelo enriquecimento do comportamento antiferromagnético devido às interações entre os íons Fe-Fe vizinho e em direção opostas, causando uma mudança drástica na curva de histerese ferromagnética.

Kumar *et al.*, (2009) quando avaliaram a dopagem do ZnO com 0,01% de ferro pelo método de coprecipitação, obtiveram uma magnetização de saturação de 0,125emu/g. Esse baixo valor de magnetização de saturação foi também atribuído às interações de íons e ferro vizinhos antiparalelos que aumentaram o comportamento antiferromagnetismo. Já o comportamento ferromagnético foi atribuído a substituição do Zn pelo Fe^{3+} que induziu o surgimento de buracos no sistema.

Xia *et al.*, (2011) utilizando o método hidrotermal, doparam o ZnO com ferro nas concentrações de 0,5, 1,22% e 2% obtiveram ferromagnetismo a temperatura ambiente, com magnetização de saturação máxima de 8emu/cm³. Esse comportamento foi atribuído às interações troca magnéticas de RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida) devido os spins se alinharem paralelamente na mesma direção. Entretanto com o aumento da concentração acima de 3% ocorreu a formação de uma segunda fase ZnFe_2O_4 o que contribuiu para um comportamento paramagnético.

Limaye *et al.*, (2011) quando sintetizaram o $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0,0; 0,18; 0,96; 1,70$ e 3,05%), pelo método assistido por micro-ondas, não encontraram traços de segunda fase para nenhuma concentração, um comportamento ferromagnético foi observado para o ZnO puro, em baixos campo aplicado, com magnetização de saturação de 0,005emu/g, fato esse associado a vacância/defeitos na superfície. Para o ZnO dopado, todas as concentrações tiveram comportamento ferromagnético com magnetização de saturação de 0,06emu/g e 0,21emu/g para o ZnO dopado com concentrações de 0,96 e 3,05% de ferro respectivamente, a origem do ferromagnetismo é explicado pela interação BMP, onde os elétrons são presos nos defeitos. Estes defeitos existentes no ZnO dopado com ferro e são gerados pela diferença das valências entre Zn^{2+} e o Fe^{3+} , que aumenta com o incremento da concentração de ferro dopando o ZnO, entretanto com o aumento da concentração de ferro, também são incrementados as interações de troca do tipo $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ que é antiferromagnética, passando a existir uma competição entre o ferromagnetismo e paramagnetismo/antiferromagnetismo levando a uma linearização da curva de histerese.

Xu *et al.*, 2011, quando estudaram ZnO dopado com Co visando a obtenção de SMDs, atribuíram o surgimento do ferromagnetismo a formação de defeitos com baixa concentração de vacância de oxigênio na rede de ZnO. Segundo os autores,

quando as concentrações de oxigênio estão elevadas na rede surge uma transição entre o comportamento ferromagnético para paramagnético e isto acontece porque o oxigênio inibe a interação de troca, devido a uma competição entre os comportamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Como resultado as interações antiferromagnéticas suprimem os acoplamentos ferromagnéticos resultando no desaparecimento do ferromagnetismo.

Wang *et al.*, (2012) avaliaram a dopagem do ZnO com 0,01% de Fe^{3+} usando método convencional calcinando a 873°C e em seguida realizaram tratamento térmico a 600°C submetido a pressão variando de 2 a 5GPa, com objetivo de investigar o efeito da pressão na estrutura e propriedades magnéticas das amostras. Os autores observaram que aumentando a pressão a temperatura constante, os parâmetros de rede diminuam, enquanto que, o tamanho dos grãos e as magnetizações de saturação aumentavam. O comportamento ferromagnético observado nas amostras, foi atribuído ao modelo BMP (*Bound Magnetic Polaron*) envolvendo portadores de cargas localizados passam a definir o magnetismo molecular ou local.

Carvalho *et al.*, (2012) quando doparam o ZnO com 5% de Fe^{3+} pelo método hidrotermal e por reação de combustão, usando como combustível o ácido cítrico e fazendo um tratamento térmico a 500°C no ar e sob atmosfera redutiva de hidrogênio, com o objetivo de caracterizar os produtos e investigar a posição dos íons de ferro na rede do ZnO. O produto sintetizado por ambos métodos, não apresentaram segunda fase, entretanto depois do tratamento térmico ao ar, os picos da fase ZnFe_2O_4 emergiram para o método hidrotermal, indicando que este espinélio estava provavelmente presente na amostra, embora não visível no DRX, questionando a efetiva substituição do zinco pelo ferro na rede. A magnetização na temperatura ambiente para as amostras, tanto sintetizada pelo método hidrotermal, quanto pelo método de reação por combustão, apresentaram comportamento paramagnético, fato este atribuído a desordem catiônica que elevou a temperatura crítica, para a amostra sintetizada pelo método hidrotermal, enquanto que, para a amostra sintetizada por reação de combustão, mesmo depois do tratamento sob atmosfera redutora, continuou apresentando comportamento paramagnético, isto pode ser entendido como uma consequência de 50% dos íons de Fe^{2+} presente na amostra, está enriquecendo as interações Fe - Fe.

Gu *et al.*, (2012) avaliaram os defeitos induzidos no $Zn_{0,95-x}Fe_{0,05}Na_xO$ para $x=0$ isto é, com 5% de Fe^{2+} pelo método sol-gel visando a obtenção de SMDS. Nesta concentração apenas a fase do ZnO foi detectada no DRX, mostrando que os íons de ferro foram incorporados na matriz, os autores verificaram também um comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, com magnetização de saturação de 0,09emu/g e campo coercivo de 60Oe. Este comportamento foi atribuída a interação de troca com elétron do íon magnético do ferro preso na vacância de oxigênio (BMP).

Chikoidze *et al.*, (2013), doparam pelo método de spray pirólises separadamente o ZnO com 1% de ferro e 1% com níquel, com a finalidade de obter uma magnetoresistência a temperatura ambiente. Um comportamento paramagnético foi observado em ambas amostras, justificado pelo fato da técnica de spray pirólises, permitir obtenções de filmes com ZnO, sem comportamento ferromagnético ou defeitos que possam induzir a este comportamento.

Chen *et al.*, (2013), doparam o $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0; 2, 3; 4, 5; 7,1$ e $9,3\%$ pelo método *reactive magnéton co-sputtering*, para investigar suas propriedades estruturais, piezelétricas, ferroelétricas e magnéticas. Além do comportamento ferroelétrico e piezelétrico, todas as composições apresentaram ferromagnetismo a temperatura ambiente, onde pode-se notar a partir de observações nas curvas de histerese, que o aumento da concentração de ferro aumentou sistematicamente a magnetização de saturação. A presença deste ferromagnetismo foi atribuída ao mecanismo BMP devido à formação de vacância de oxigênio no ZnO:Fe que contribui para que os portadores de carga recebam a influência do campo cristalino. Os autores também mostraram o potencial do ZnO dopado com Fe para aplicação em memória de acesso aleatório resistiva, baseado na resposta ao chaveamento bipolar resistivo das amostra, corroborado por sua caracterização magnética,

Saleh *et al.*, (2013) doparam o ZnO com íons de Fe^{2+} variando suas concentrações nas seguintes proporções: 5, 9, 16 e 21% pelo método de coprecipitação, com o objetivo de correlacionar as propriedades estruturais e magnéticas das partícula de ZnO dopadas, obtiveram para todas as amostras um comportamento ferromagnético e que o aumento da concentração de ferro aumentou a magnetização de saturação de 0,1 a $3,58 \mu_B/Fe$, fato este atribuído a presença de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Dhiman *et al.*, (2013) avaliaram o SMD com $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,01; 0,03$ e $0,05\%$), pelo método sol-gel para aplicações em foto catálise. Os autores verificaram o ferromagnetismo para todas as amostras com magnetização estimada das curvas de histerese variando de $0,01$ a $0,07\text{emu/g}$, atribuindo-se esse comportamento as interações magnéticas de dupla troca ou BMP (*Bound Magnetic Polaron*).

Franco Jr. e Alves (2013) avaliaram o comportamento ferromagnético do $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07$ e $0,09\%$) e obtiveram ferromagnetismo a temperatura ambiente, com magnetização de saturação variando de $0,16; 0,60; 1,65; 4,3$ e $4,5\text{emu/cm}^3$ respectivamente, aumentando com o aumento da concentração de ferro, fato esse atribuído a dois mecanismos diferentes: o primeiro, com concentrações variando de $0,01$ a $0,05\%$, devido a distância média dos íons de ferro que devem ser grande e se tornando menores com o aumento da quantidade de ferro, enriquece o ferromagnetismo, pois o ferro aumenta a possibilidade de mais orientação dos momentos magnéticos, o segundo, devido a fase magnetita, para concentrações de $0,07$ e $0,09\%$, atribuído a presença da segunda fase magnetita que contribuiu para interação de troca.

Kaur *et al.*, (2014) doparam $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,01; 0,03$ e $0,05\%$) e cobalto pelo método sol-gel, onde todas as amostras tiveram comportamento ferromagnético e avaliaram que a magnetização de saturação foi dependente de vários fatores tais como: forma e tamanho das nanoestruturas, concentração dos dopantes e parâmetros de rede, e que o ferromagnetismo foi devido às interações magnéticas RKKY (*Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida*) ou BMP (*Bound Magnetic Polaron*).

Lokesh *et al.*, (2014) avaliaram o efeito da funcionalidade da superfície do ZnO dopado com ferro (4 e 10% pelo método hidrotermal. Segundo os autores nenhuma fase secundária foi observada, dentro do limite de detecção do DRX. A incorporação do ferro no ZnO foi comprovada pelo deslocamento dos picos do difratograma, bem como pela redução dos parâmetros de rede. O tamanho do cristalito variou de 32nm a 35nm , todas as amostras tiveram comportamento magnético com magnetização de saturação máxima de 70memu/g . Fato originado possivelmente pelos defeitos na superfície das amostras, tais como: Zn_i , V_{Zn} e V_o .

Saleen *et al.*, (2015) quando estudaram os defeitos induzidos com $x = 0$ no $Zn_{0,95-x}Fe_{0,05}Ba_xO$, caracterizando estruturalmente por DRX e EDX, morfológicamente por MEV e magneticamente, obtiveram apenas a fase principal do ZnO com magnetização de saturação de $0,058\text{emu/g}$. Os autores atribuíram este a

fato as interações mediadas de RKKY, devido a troca de interação entre o spin localizado na camada d e o íon magnético na banda de valência.

2.6 Reação de Combustão

Existem várias técnicas de processamento utilizadas para obtenção do ZnO tanto puro como dopado. Entre as principais e mais tradicionais pode-se citar: mistura de óxidos (Fan *et al.*, 2012; Grosh e Mandal, 2010), coprecipitação (Saleh *et al.*, 2013), sol-gel (Karmakar *et al.*, 2012), reação de combustão (Carvalho *et al.*, 2011), síntese hidrotérmica (Carvalho *et al.*, 2012), precursor polimérico (Maensirl *et al.*, 2006), spray pirólises (Aksu *et al.*, 2012), irradiação por micro-ondas (Ahmed *et al.*, 2012) e método Pechini (Sánchez *et al.*, 2012). Como técnicas inovadoras podemos citar a deposição pulsada de laser (Wang *et al.*, 2013), Radio Frequência (RF) *magnetron sputtering* (Zhang *et al.*, 2011) e deposição por vapor químico em material orgânico (MOCVD) e (Wu *et al.*, 2011).

Destes métodos citados tradicionais, a reação por combustão se destaca, por ser um processo simples, não necessitar de múltiplas etapas de processamento, reação rápida entre os reagentes e o combustível, possibilita a obtenção de sistemas cerâmicos com tamanhos de partículas em escala nano métrica (COSTA *et al.*, 2009) e, além de todas estas vantagens ainda possibilita a produção de sistemas cerâmicos com reprodutibilidade (Costa *et al.*, 2009) (Vieira *et al.*, 2014).

A síntese de combustão também é considerada um método de processamento com viabilidade econômica, pois não necessita de múltiplos estágios de calcinação intermediária (que elevam o custo do processo pelo consumo de energia elétrica dos fornos) para obtenção do produto final, e a maioria dos reagentes e combustíveis utilizados está disponibilizada no mercado e com custo viável para produção do material (Costa *et al.*, 2009, Rosa, Veronesi e Leonelli, 2013).

O processo de síntese de combustão tem como origem a tecnologia dos propelentes explosivos, que consiste de um reagente oxidante (precursores fonte dos cátions metálicos) e um reagente redutor (combustíveis) (Costa *et al.*, 2009; Jain, Adiga e Verneck, 1981). É uma técnica de processamento pela qual uma

reação exotérmica ocorre produzindo o sistema cerâmico na estequiometria da fase desejada. Neste processo, iniciada a reação e atingindo a temperatura de ignição, se torna autossustentável, tendo o produto final, dentro de um pequeno intervalo de tempo (Fumo *et al.*, 1996).

Esta reação química oxi-redutora é caracterizada pelo coeficiente estequiométrico dos elementos, ϕ_e , proposto por Jain *et al.* (1981), que permite determinar de forma rápida a estequiometria do sistema com mais de um componente. Como a composição total dos elementos é dada pelo somatório do produto dos coeficientes e sua valência a partir da fórmula química específica, tem-se a equação 1.

$$\phi = \frac{\sum CEO}{n(-1)\sum CER} \quad (1)$$

em que, *CEO* representa o coeficiente dos elementos oxidantes na mistura, *CER* o coeficiente dos elementos redutores e *n* a quantidade de agente redutor (Leal, 2013).

Para a mistura ser considerada estequiométrica, temos que ter $\phi_e = 1$, se $\phi_e > 1$ considera-se a mistura com deficiência de combustível, se $\phi_e < 1$, a mistura apresenta excesso de combustível (Costa *et al.*, 2009).

Neste processo a estequiometria da reação é estabelecida com base nas valências dos elementos químicos presentes no precursor e combustível utilizado, considerando a formação de produtos gasosos cujos elementos químicos possam estar presentes no produto final obtido. Os produtos gasosos que são eliminados durante a reação não são considerados no cálculo estequiométrico. Por exemplo, o CO_2 e N_2 . As valências do carbono (+4) e do oxigênio (-2) são consideradas, pois o carbono pode estar no produto final na forma de carbono livre e o oxigênio estará presente no produto final na forma do óxido. Entretanto, o nitrogênio não é considerado, pois ele não reage com os outros elementos e todo nitrogênio presente nos precursores e combustível é eliminado na forma de gás de combustão, não estando presente na fase final desejada (Costa *et al.*, 2009).

Na reação de combustão vários parâmetros podem alterar as condições reacionais e o que define a temperatura e o tempo de chama de combustão, e estes definem a morfologia e a estrutura final do produto sintetizado. Entre os principais parâmetros que contribuem para o processo reacional, temos: o tipo e quantidade de combustível utilizado (ureia, glicina, ácido cítrico, por exemplo) (Antônio, 2006), tipo de recipiente (cadinhos de sílica vítrea, porcelana e inox), fonte externa de aquecimento (placa aquecedora, manta aquecedora, e forno de micro-ondas, forno mufla), tipo de precursores (nitratos, acetatos, carbonatos e sulfetos) (LeaL, 2009).

Entre os vários tipos de combustíveis usados a ureia é a mais usada, pois é de fácil comercialização, requer pouca energia para a quebra das moléculas, e gerar menor volume de gases e por possibilitar a formação de materiais monofásicos e nanométricos (Leal, 2013). A combustão usando a ureia envolve o derretimento e a desidratação em poucos minutos de reação, decompondo rapidamente os reagentes, formando uma espuma devido à formação do gel, a qual incha e explode, liberando gases na forma de NH_3 , N_2 e HNCO , tendo como resultado o produto final na forma flocos (Costa *et al.*, 2009).

3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas: A etapa I se refere ao estudo dos precursores usado como fonte de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e a etapa II, consiste no estudo da variação da concentração do íon ferro para dopar o ZnO.

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nesta pesquisa estão dispostos na tabela 1.

Tabela 1 - Características dos reagentes.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (mol)	Pureza (%)
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,49	98
Nitrato de ferro III Nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	98
Acetato de ferro II	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Fe}$	173,84	95
Sulfato ferroso II	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,02	99
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,6	99

3.2 Métodos

3.2.1 Etapa I - Estudo dos Precursores Usados Como Fonte de Íons Fe^{2+} e Fe^{3+}

Os produtos resultantes dos sistemas foram obtidos pelo processo de síntese por reação de combustão. Onde inicialmente realizou-se um estudo da fonte de precursor dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com concentrações fixa de 0,4 mol na matriz ZnO. A escolha do valor da concentração do dopante foi baseada nos resultados

promissores obtidos por Torquato, (2011) quando estudou a obtenção de SMDs sintetizado por reação de combustão, uma vez que a síntese possibilitou um limite de solubilidade de 0,4% mol do Mn na rede cristalina do ZnO.

Para obtenção dos sistemas utilizou-se como agente oxidante e fonte de cátions os nitratos metálicos de zinco II e de ferro III, acetato e sulfato de ferro II. Como combustível e agente redutor foi utilizado a ureia. A estequiometria para cada sistema de acordo com o tipo de precursor, foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes e redutores de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos para coeficiente estequiométrico $\phi_e = 1$ (Jain *et al.*, 1981). De acordo com esta teoria, zinco com valência +2, ferro com valências +2 e +3, carbono com valência +4 são considerados como elementos redutores. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de -2. As valências do nitrogênio e do sulfato não são consideradas nos cálculos estequiométricos das reações de acordo com o princípio de Jain *et al.*, 1981, devido os mesmos serem eliminados como gases durante a combustão e deste modo considera-se como inerte.

A valência total dos reagentes foi:

- Ureia [$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$] = +6;
- Nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] = -10;
- Nitrato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] = -15;
- Acetato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] = 16
- Sulfato de ferro [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] = - 6

No apêndice A, se encontra exemplificado o cálculo da quantidade específica de reagentes utilizado na síntese por reação de combustão para o sistema do ZnO dopado com 0,4mol de Fe^{3+} . A quantidade total de reagentes calculada pela estequiometria das fases de interesse foi de 459g. Como essa quantidade de reagentes é superior à capacidade do cadinho de sílica que é de 200mL, e para não ocorrer desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em gramas) foram reduzidos para 2,56g.

A tabela 2 apresenta os códigos e a quantidade de cada precursor e do combustível em gramas para cada sistema com base no tipo do precursor usado como fonte de íons de ferro. As amostras dos sistemas foram designadas de AF – amostra preparada com acetato de ferro II; NF – amostra preparada com nitrato de

ferro III; SF - amostra preparada com sulfato de ferro II e NZ – amostra de ZnO pura (sem dopante).

Tabela 2 – Quantidade de reagentes calculados com base na estequiometria.

Reagentes	Códigos			
	AF	NF	SF	NZ
Acetato de ferro	0,9934	-	-	-
Nitrato de ferro	-	2,3046	-	-
Sulfato de ferro	-	-	1,5867	-
Nitrato de zinco	2,5497	2,5497	2,5497	1,43
Ureia	0,5720	1,7160	1,5444	4,25
RT	4,1151	6,5703	5,6808	5,693

Os reagentes oxidantes e redutores foram misturados e submetidos ao aquecimento direto em um aquecedor elétrico marca Cherubim de 800W de potência (temperatura aproximada 600°C) até atingir a autoignição (combustão) e consequentemente a obtenção do produto.

Para esta etapa foram realizadas 30 reações sendo 10 reações/dia, com rendimento de 5g/dia. Os produtos resultantes das 30 reações para cada sistema foram posteriormente misturados manualmente, desaglomerados em peneira ABNT 325 (abertura 45µm) e submetidos às caracterizações.

3.2.2 Etapa II - Avaliação da Dopagem de Íons de Fe³⁺ no ZnO

Devido ao momento magnético de Bohr do ferro III (5µB) ser superior ao do ferro II (4µB) e ao fato que o precursor nitrato ser mais fácil de trabalhar por causa da sua alta solubilidade e viabilidade econômica mais versátil, resolveu-se nessa etapa II, estudar a variação da concentração do ferro III no ZnO.

Visando obter a reprodutibilidade das amostras sintetizadas e avaliar o limite de solubilidade dos íons de Fe³⁺ no ZnO, foi feito um estudo da dopagem do sistema

$Zn_{1-x}Fe_xO$ com x variando de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40% em mol de íons de Fe^{3+} .

A metodologia da síntese para essa etapa foi a mesma utilizada na etapa I. Para cada concentração do dopante estudada foi realizada 3 reações/dia, com rendimento de 1,5g/dia. As amostras dos sistemas foram então designadas pelo valor da concentração de íons de Fe^{3+} seguido da letra A, B e C, que correspondem aos dias de reação, por exemplo, para concentração $x = 0,10$ mol de íons de Fe^{3+} adotou-se o seguinte código 0,10A; 0,10B e 0,10C, que significam concentração de 0,10 para o primeiro dia (A), segundo dia (B) e terceiro dia (C), para as demais concentração seguiu-se a mesma sequencia. As três amostras dos sistemas para cada concentração, após serem designadas, foram caracterizadas em triplicatas por DRX e medidas magnéticas, para avaliar a reprodutibilidade da reação de combustão.

3.2.3 Temperatura e Tempo de Chama

A temperatura de combustão foi obtida por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR31), com exatidão de $\pm 2^\circ C$, no intervalo de 250 a $1700^\circ C$, que armazena no visor (display) a temperatura máxima da reação (T_{max}), com um tempo programado de leitura de 5 segundos em 5 segundos entre cada medição. Esses dados são transferidos automaticamente para um computador serialmente por meio do programa hiperterminal. A T_{max} para cada reação foi registrada no visor do pirômetro.

As medições das temperaturas máxima da reação de combustão T_m , tempo de ocorrência da temperatura máxima t_m , temperatura de ignição T_i , tempo que ocorreu a ignição t_i , tempo de combustão t_{ch} e tempo de reação t_r foram plotados diretamente dos gráficos da temperatura em função do tempo de reação.

Na etapa I os gráficos foram plotados com os dados obtidos durante a aferição da temperatura de uma das 30 reações realizadas de forma aleatória. Na etapa II, os dados foram coletados de forma aleatória em triplicata, sendo então, reportados 3 gráficos para cada reação de acordo com a concentração de ferro

avaliada. Com os dados em triplicata foi calculado os valores médios de cada parâmetro e seus respectivos desvios padrão.

3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Difração de Raios X

Para avaliar as fases presentes foram utilizados um difratômetro de raios X *Shimadzu* (modelo D6000, radiação Cu K) que opera com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40kV e 40mA de corrente. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 5° a 75° em passo de 0.02° com tempo de passo de 1 segundo.

Para identificação das fases formadas foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match* versão 2.1.1.1 com as fichas cristalográficas (JCPDF), o tamanho de cristalito foi calculado pelo programa *Cristalito* versão 1.0.0 Beta e para os parâmetros de rede da célula unitária e cristalinidade será utilizado o programa XRD 6000. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG.

3.2.4.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Para a identificação e análise semiquantitativa dos óxidos presentes nas amostras em estudo utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca *Shimadzu*. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais (LEM) da UFCG.

3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento por EDS

As análises morfológicas das amostras foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30 FEG *Philips* equipado com microanálise e um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca *Philips*, modelo *Megellan 400L* do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA/UFSCar. Todas as amostras foram dispersas em acetona e depois metalizada com ouro para a realização das análises.

3.2.4.4 Distribuição Granulométrica

Para a caracterização do tamanho de partículas, tamanho e distribuição de aglomerados, foi utilizado um analisador de nanopartículas SZ-100 Series (*Horiba Scientific*), que opera na faixa de 0,3nm a 8µm e um equipamento *Mastersizer 2000* da *Malvern Instruments* que opera na faixa de 0,02µm a 2000µm. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais (LEM) da UFCG.

3.2.4.5 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)

As determinações dos valores das áreas de superficiais foram feitas pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio, que é aplicado para substâncias sólidas que possuem a característica de adsorver moléculas de gás em sua superfície, usando um equipamento NOVA 3200. O tamanho médio das partículas foi calculado usando os dados de área superficial considerando a partícula esférica, pela Equação (2) proposta por Reed, 1996.

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_t * S_{\text{BET}}} \quad (2)$$

onde D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente (nm), D_t é a densidade teórica para o ZnO, igual a $5,672\text{g/cm}^3$, extraído da ficha catalográfica JCPDS 36-1451 e S_{BET} área superficial (m^2/g).

3.2.4.6 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da *Lake Shore*, com campo magnético máximo aplicado de 13700 Oe à temperatura ambiente, no Laboratório de Ensaios Destrutivo e não Destrutivo do Instituto de Engenharia Mecânica da (UNIFEI).

3.2.4.7 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras em estudo foram obtidas por meio de curvas termogravimétricas em uma termobalança, modelo STA 6000 da marca *Perkin Elmer*, sob fluxo de N_2 de 20mL/min . com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 até 900°C . As análises foram realizadas no Laboratório do departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Recife.

A figura 11 ilustra o fluxograma das duas etapas da metodologia utilizada nessa pesquisa.

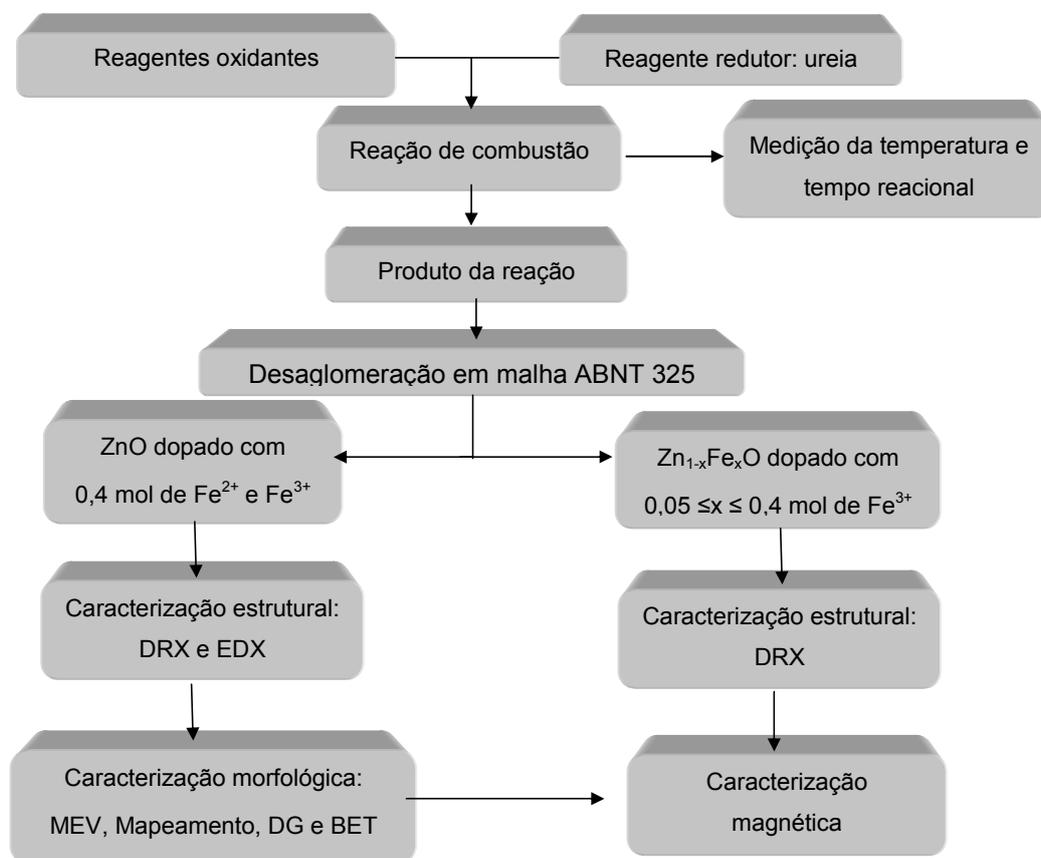


Figura 11 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão foram reportados em duas etapas de acordo com as caracterizações submetidas.

4.1 Etapa I - Estudo dos Precursores Usado Como Fonte de Íons Fe^{2+} E Fe^{3+}

4.1.1 Medidas de Tempo e Temperatura

A figura 12 ilustra a variação da temperatura em função do tempo de reação de combustão para as amostras de ZnO pura e dopadas com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} de acordo com tipo de precursor utilizado. Pode-se verificar que o tipo de precursor modificou significadamente o comportamento das curvas. Para o sistema NZ, a reação iniciou em torno de 400°C e oscila até 200s, onde tem-se a ignição e a partir desse ponto a temperatura aumenta de forma oscilatória de 430°C atingindo a temperatura máxima de 452°C em 315s, continuando a oscilar até o fim da reação.

Para o sistema NF, a reação inicia com uma temperatura muito baixa, em torno de 278°C começando a oscilar de forma crescente até atingir a temperatura de ignição em 323s a 290°C . Em seguida sobe bruscamente até atingir a temperatura máxima de 340°C em 390s, caindo bruscamente e oscilando até atingir o final da reação.

Para o sistema AF, a reação inicia numa temperatura alta em torno de 450°C , depois fica praticamente constante até em torno de 200s, em seguida começa a oscilar até atingir a temperatura de ignição em torno de 300s, subindo bruscamente até a temperatura máxima de 584°C . Depois deste pico, cai bruscamente atingindo o final da reação.

Para o sistema SF, a reação inicia em 290°C , cai bruscamente e começa a oscilar de forma crescente até atingir a temperatura máxima em 394°C encerrando a reação. Depois de atingir as temperaturas de ignição, não houve formação da

chama para nenhuma reação e sim a liberação de gases, que após cessarem, obteve-se o produto das reações na forma de pó.

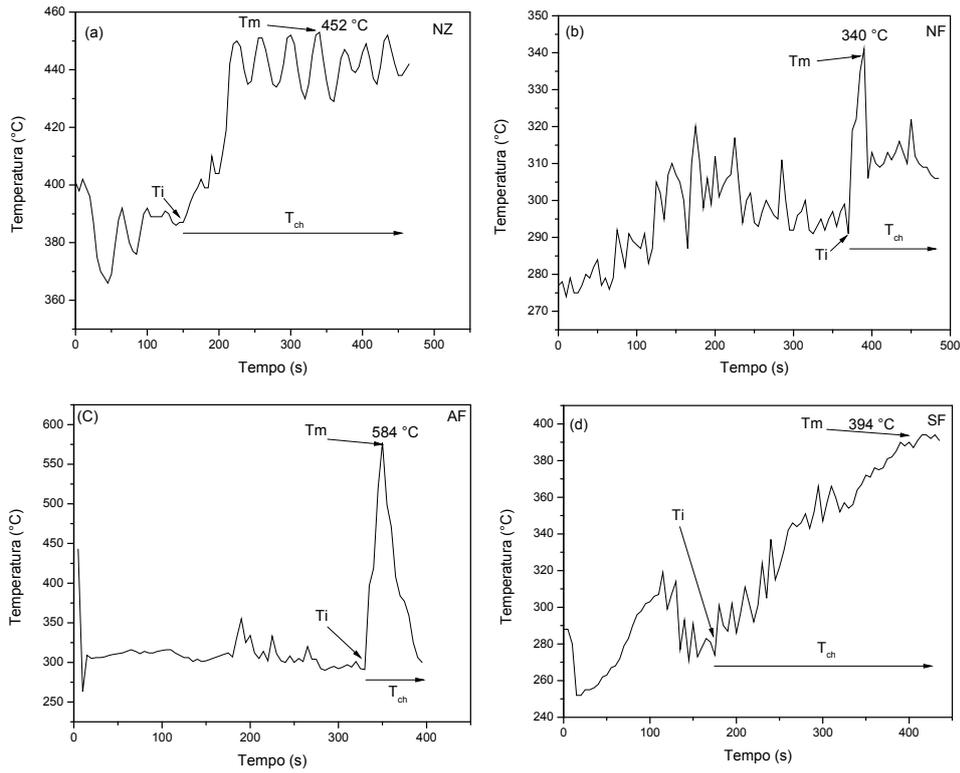


Figura 12 – Temperatura em função do tempo reacional: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

A tabela 3 exibe os valores de T_m , T_{max} , t_m , T_i , t_i , T_{ch} e t_r com os valores médios e os correspondentes desvios padrão determinado a partir dos dados da figura 12 e dos dados de temperatura em função do tempo de reação que se encontram no apêndice B para as amostras de ZnO pura e dopadas com Fe^{2+} e Fe^{3+} de acordo com tipo de precursor utilizado.

Tabela 3 - Temperatura máxima obtida do gráfico (T_m), temperatura máxima armazenada no pirômetro (T_{max}), tempo que atingiu a temperatura máxima (t_m), Temperatura de ignição (T_i), tempo que atingiu a ignição (t_i), tempo de combustão (T_{ch}), e tempo de reação (t_r) e a cor da chama para as amostras em estudo.

Parâmetros da combustão	NZ	NF	AF	SM
T_m (°C)	487 ± 30	341 ± 70	610 ± 36	430 ± 70
T_{max} (°C)	561 ± 7,2	358 ± 12	681 ± 23	588 ± 50
t_m (s)	455 ± 96	302 ± 80	347 ± 30	450 ± 40
T_i (°C)	380 ± 50	306 ± 37	299 ± 16	327 ± 98
t_i (s)	152 ± 62	290 ± 72	330 ± 30	142 ± 93
T_{ch} (s)	360 ± 93	133 ± 24	40 ± 19	326 ± 119
t_r (s)	520 ± 52	458 ± 53	443 ± 27	462 ± 34

Comparando os dados da tabela 3, pode-se notar de maneira geral, que os tipos de precursores influenciaram os parâmetros de síntese, aumentando a temperatura máxima T_{max} e o tempo de ignição t_i , diminuindo a temperatura de ignição T_i , e os tempos de combustão T_{ch} , tempo que alcançou a temperatura máxima t_m e tempo de reação t_r .

Comparando os precursores entre si de acordo com a tabela 3, pode-se afirmar que o tempo de reação (t_r) e a temperatura de ignição (T_i) praticamente não variaram em função do tipo de precursor usado, enquanto que os parâmetros T_m , T_{max} , t_m e t_{ch} de reação variaram em função dos mesmos. Pode-se verificar também que a adição do nitrato de ferro ao ZnO, fez reduzir drasticamente a T_{max} apresentada no pirômetro, variando de 90% com relação ao acetato de ferro e 64% com relação ao sulfato, enquanto que foi obtido uma variação de 16% entre o sulfato de ferro e o acetato de ferro. Isso significa dizer que, o nitrato de ferro tende a fornecer menores temperaturas que o sulfato e o acetato e por isso deve favorecer uma morfologia mais fina, com tamanho de partículas menores, ligadas por forças mais fracas. A maior T_{max} foi exibida pelo AF.

4.1.2 Difração de Raios X

A figura 13 mostra os difratogramas de raios X para as amostras de ZnO pura e dopadas com Fe^{2+} e Fe^{3+} de acordo com tipo de precursor utilizado.

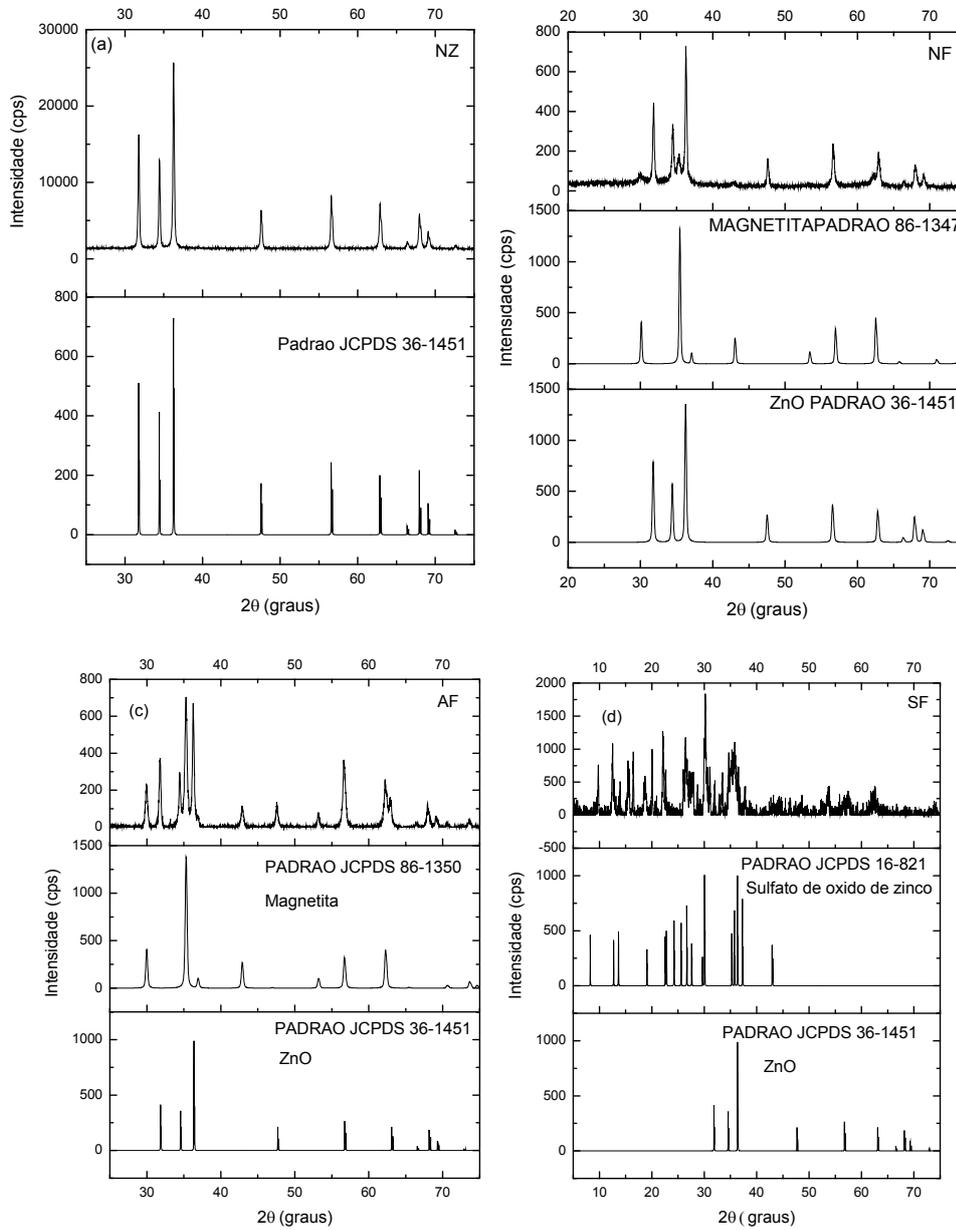


Figura 13 - DRX: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Pode-se observar para a amostra NZ (ZnO puro), NF (ZnO dopado com 0,4 mol de nitrato de ferro III) e AF (ZnO dopado com 0,4 mol de acetato de ferro II) a presença da fase principal do ZnO, com estrutura da wurtzita identificada mediante a

ficha cristalográfica JCPDF 36-1451. No entanto para as amostras NF e AF, além da fase ZnO, observou-se traços da segunda fase magnetita (Fe_3O_4) identificada pelo padrão JCPDF 86-1350, cujo pico principal (1º ordem) se encontra na faixa de $2\theta = 30$ a 40° . Para a amostra SF (ZnO dopado com 0,4 mol de sulfato de ferro II), pode-se observar a presença da fase sulfato de óxido de zinco $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, identificado pelo padrão JCPDF 16-821 como a fase principal e o ZnO como fase secundária.

A formação da magnetita observada como fases secundárias nas amostras NF e AF pode ser explicada por duas hipóteses: i) no caso da amostra NF, como se usou como íon dopante o Fe^{3+} e esse é estável na presença do oxigênio, então nesse caso os gases liberados durante a síntese agiu como atmosfera redutora reduzindo Fe^{3+} para Fe^{2+} . Essa hipótese é sustentada também por Diniz *et al.* 2015 quando estudou a síntese de magnetitas usando reação de combustão em um reator de micro-ondas e observou a formação de hematita como segunda fase; ii) é que a quantidade de íons de Fe^{3+} utilizada, pode ter excedido o limite de solubilidade do na rede cristalina do ZnO e iii) para a amostra AF, a formação da magnetita pode ser explicada pelo acetato ter baixa solubilidade na reação.

Para a amostra SF, a formação do sulfato de óxido de zinco, pode ser explicado pela baixa solubilidade do sulfato que não se decompõe facilmente, e portanto reagiu com o zinco e formou esta fase.

De acordo com as regras de *Hume-Rothery* que estabelece a formação de solução sólida (Shackelford, 2010) o ferro II deveria substituir os íons de Zn^{2+} mais facilmente, visto que o Fe^{2+} possui mesma valência e raio iônico mais próximo que os íons de Fe^{3+} , raios iônicos de 0,60nm; 0,63nm e 0,49nm para Zn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} respectivamente. Porém isso não aconteceu devido às características do acetato e do sulfato que possuem baixa solubilidade, o que dificulta a homogeneização dos íons entre si (menor difusão) com o combustível ureia durante a reação de combustão. Também outro fator que pode ter contribuído foi o alto volume de gases gerado durante a combustão com esses dois precursores utilizados.

A tabela 4 apresenta os valores de cristalinidade, tamanho do cristalito e parâmetro de rede determinado a partir dos dados de DRX para as amostras em estudo. Pode-se observar que o tamanho dos cristalitos variou de 33nm a 39nm, ou seja, não se verificou grandes alterações com a introdução do ferro no ZnO.

Apenas para o sulfato ferroso (SF) é que se observou um pequeno aumento que pode ser devido à elevada contribuição da segunda fase presente que dificulta

os cálculos. Para a cristalinidade, observou-se um pequeno aumento com a introdução do ferro em todos os sistemas.

Tabela 4 - Medidas da cristalinidade, tamanho do cristalito e parâmetro de rede.

Sistemas	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (101) (nm)	Parâmetros de Rede (Å)
NZ	57	33	$a = b = 3,2490$ e $c = 5,2066$
NF	78	39	$a = b = 3,1842$ e $c = 5,1948$
AF	75	30	$a = b = 3,1831$ e $c = 5,2048$
SF	65	37	$a = b = 3,2$ e $c = 5,2$

Em relação aos parâmetros de rede verificou-se uma redução dos mesmos com a dopagem com Fe III, possivelmente devido às diferenças dos raios iônicos do ferro III $0,49\text{Å}$ e do zinco II $0,60\text{Å}$. Este fato, também foi observado por Saleh *et al.* (2013) quando estudaram a correlação entre propriedades magnéticas e estrutural do ZnO dopados com Mn, Ni e Fe pelo método de coprecipitação.

Para o ZnO puro os valores dos parâmetros de rede experimentais foram totalmente compatíveis com os valores teóricos, pois foram obtidas variações menores que 0,034%.

Diante desses resultados verifica-se que o nitrato de ferro III é o precursor mais viável para ser utilizado como fonte de ferro para dopar o ZnO usando a técnica de reação de combustão, pois esse precursor favoreceu a formação da fase desejada (apenas com traços de magnetita) boa cristalinidade 78% e produto com característica nanométrica 39nm.

4.1.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A tabela 5 apresenta os percentuais de óxidos presente, determinado por fluorescência de raios X (EDX) para as amostras NZ, NF, AF e SF. Verifica-se que os percentuais de ZnO observados experimentalmente, para NF e AF foram

próximos aos valores das quantidades dos reagentes teóricos, com variação de 6,5 e 4%, respectivamente. Para a quantidade de dopante, as variações percentuais variaram de 7 a 14%, sendo a variação mais significativa, a que ocorreu na amostra AF, que se deve provavelmente a quantidades referentes à segunda fase formada na composição.

Tabela 5 – Valores percentuais experimentais de óxidos presentes nos produtos obtidos por EDX. ZnO_e - quantidade de ZnO experimentalmente, Dopante_e - quantidade de dopante experimentalmente, Impurezas, ZnO.

Sistemas	ZnO _e (%)	Dopante _e (%)	*Impurezas (%)
NZ	99,82	0,0	0,18
NF	66	33,7	0,3
AF	59,2	40,7	0,1
SF	43,4	32,1	24,5

*Impurezas detectadas no EDX: MnO e SO₃ para o sistema NF, MnO, CaO e ScO₃ para o sistema AF e 23,53 % de SO₃, MnO e P₂O₅ para o sistema SF.

Para o sistema SF, nota-se uma elevada porcentagem de impurezas (24,5%), entretanto desta parte, 23,53% corresponde ao SO₃, que são provenientes da formação da segunda fase, sulfato de óxido de zinco. Este fato pode ser explicado pela reação do enxofre com oxigênio presente nos reagentes e no ambiente durante a síntese. Esses resultados estão em concordância com os resultados relatados na figura 13d nos espectros de DRX.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras de 14 a 17 ilustram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para as amostras NZ, NF, AF e SF. De forma geral, para todas as amostras analisadas verificou-se a presença de aglomerados grandes formados por outros aglomerados menores de tamanhos irregulares, com porosidade entre aglomerados, sem e com pré-sinterização menores que 2µm.

Analisando as amostras separadamente. Pode-se observar mediante as figuras 14a e 14b que o ZnO puro (sem dopante) possui uma morfologia constituída de grandes aglomerados formados por partículas na forma de tubos hexagonais (figura 14b) com tamanho médio de $1,33\mu\text{m}$ e uma larga distribuição no tamanho. Na figura 14c e 14d pode-se observar aglomerados com forma de bastonetes (figura 14c) e constituídos de partículas nanométrica pré-sinterizadas, sem porosidade interpartículas e com tamanho médio de 122nm (figura 14d).

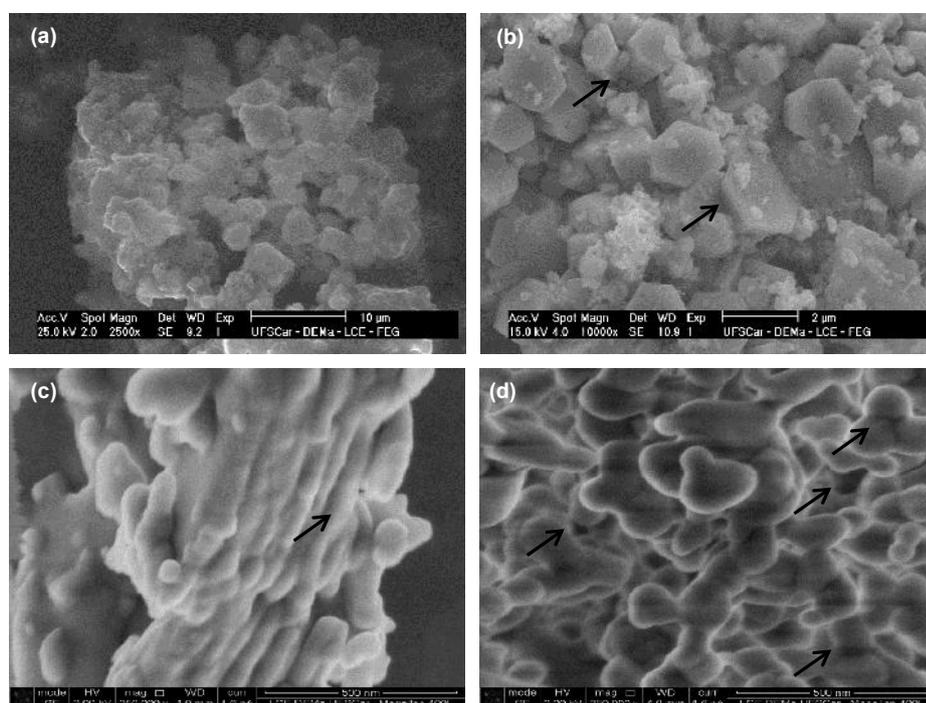


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para ZnO puro (NZ): (a) $10\mu\text{m}$, (b) $2\mu\text{m}$, (c) 500nm e (d) 500nm .

Para as amostras de ZnO dopada com nitrato de ferro III (NF) (figuras 15a e 15b), observa-se uma larga distribuição nos formatos dos aglomerados, com aglomerados irregulares de tamanho médio de $1,1\mu\text{m}$, na forma de novelo, frágeis (fácil desaglomeração entre as partículas formadas por forças fracas), constituídos de partículas interligadas. Nas figuras 15c e 15d, pode-se perceber que os aglomerados são formados por aglomerados de pequenas partículas arredondadas pré sinterizadas, com distribuição larga e com tamanho médio de partícula de 73nm .

Comparando-se com a morfologia do ZnO puro, verifica-se que a dopagem de Fe^{3+} alterou a morfologia do ZnO da forma típica de bastonetes hexagonais para novos irregulares e que causou uma redução no tamanho de partícula em torno de 32,9%.

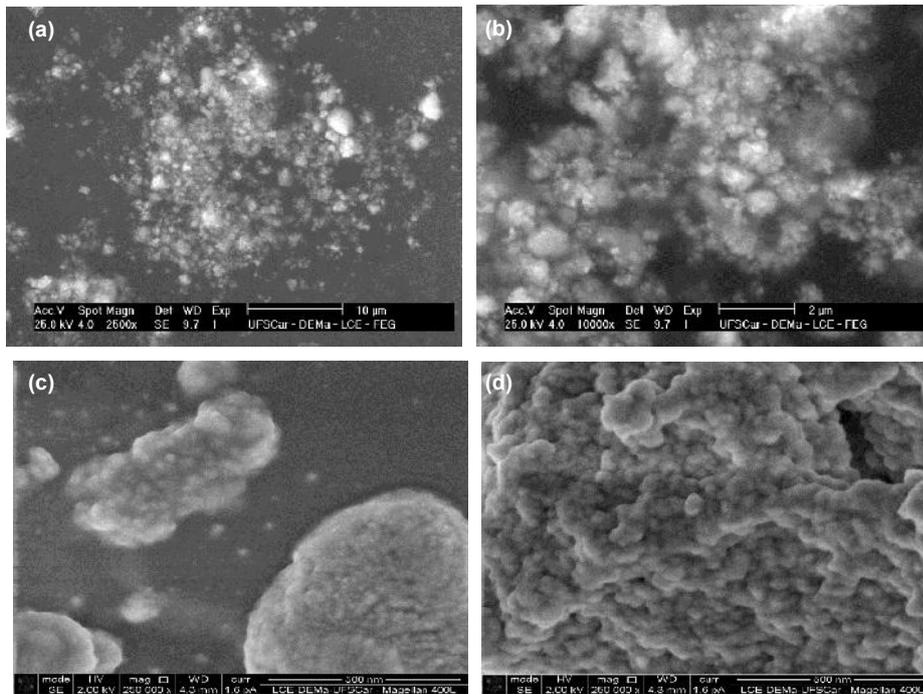


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura para o ZnO dopado com nitrato de ferro III (NF): (a) 10µm, (b) 2µm, (c) 500nm e (d) 500nm.

Para as amostras de ZnO dopado com acetato de ferro II (AF), verifica-se mediante as micrografias das figuras 16a e 16b, a formação de vários aglomerados irregulares com distribuição larga e com formato de placas tubulares e na forma de novelos com pré-sinterização e sem pré-sinterização, constituídos de partículas pequenas com tamanho de aglomerados em torno de 10µm. Para as micrografias das figuras 16c e 16d observa-se duas regiões bem distintas, uma com aglomerados irregulares e porosidade interpartículas com tamanho médio de partícula de 87nm (figura 16c) e outra muito densa, com partículas sinterizadas e impregnadas no aglomerado conforme (figura 16d) com tamanho médio de partícula de 86nm na forma de hexágonos na superfície do aglomerado.

Comparando-se com as amostras de ZnO puro verifica-se que o acetato muda totalmente a forma da morfologia do ZnO, mantendo parte em forma de tubos

ou bastonetes hexagonais e parte na forma de novelos e que são constituídos de nanopartículas, porém muito pré-sinterizada, sem porosidade interpartículas.

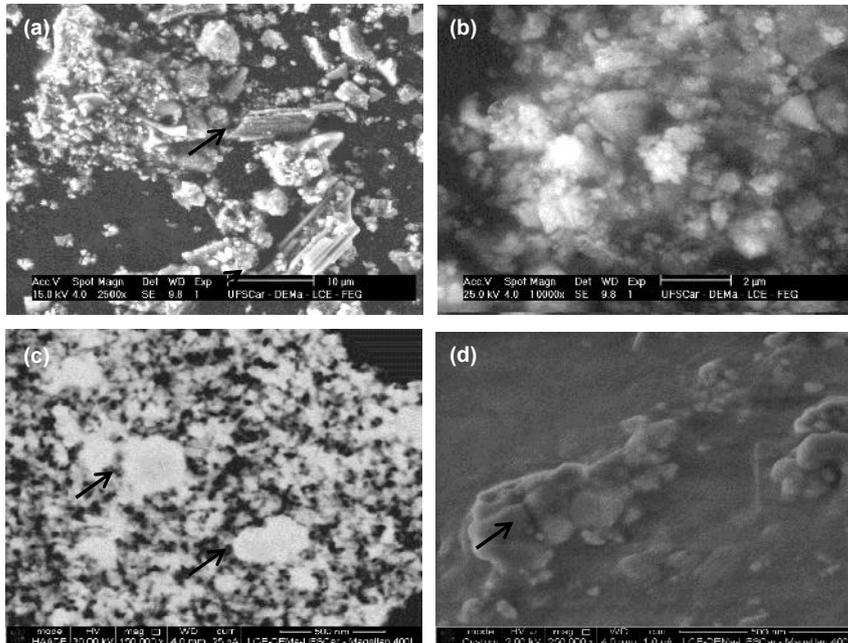


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura para o ZnO dopado com acetato de ferro II (AF): (a) 10 μ m, (b) 2 μ m, (c) 500nm e (d) 500nm.

Para as micrografias do sistema ZnO dopado com sulfato ferroso II (figura 17a e 17b), observa-se uma morfologia muito agregada e densa sem porosidade. As partículas parecem estar coladas umas as outras, totalmente pré sinterizadas. Porém mesmo muito agregadas às partículas mantêm um formato hexagonal. Nas micrografias das figuras 17c e 17d pode-se verificar uma distribuição larga de partículas com regiões com forma de bastonetes, típicos das morfologias do ZnO pré sinterizadas e outras de forma arredondadas, com tamanho médio de partícula de 107nm (figura 17d).

Comparando-se com o sistema de ZnO puro verificou-se que a dopagem com sulfato ferroso alterou significativamente a morfologia do ZnO, formando agregados grandes de nanopartículas.

Comparando-se todos as amostras entre si, verificou-se que o nitrato de ferro III (NF) foi o precursor que forneceu a morfologia menos aglomerada e com

partículas fracamente ligadas, porém com aglomerados na forma de novelos. O sulfato ferroso II foi o precursor que mais favoreceu a formação de agregados.

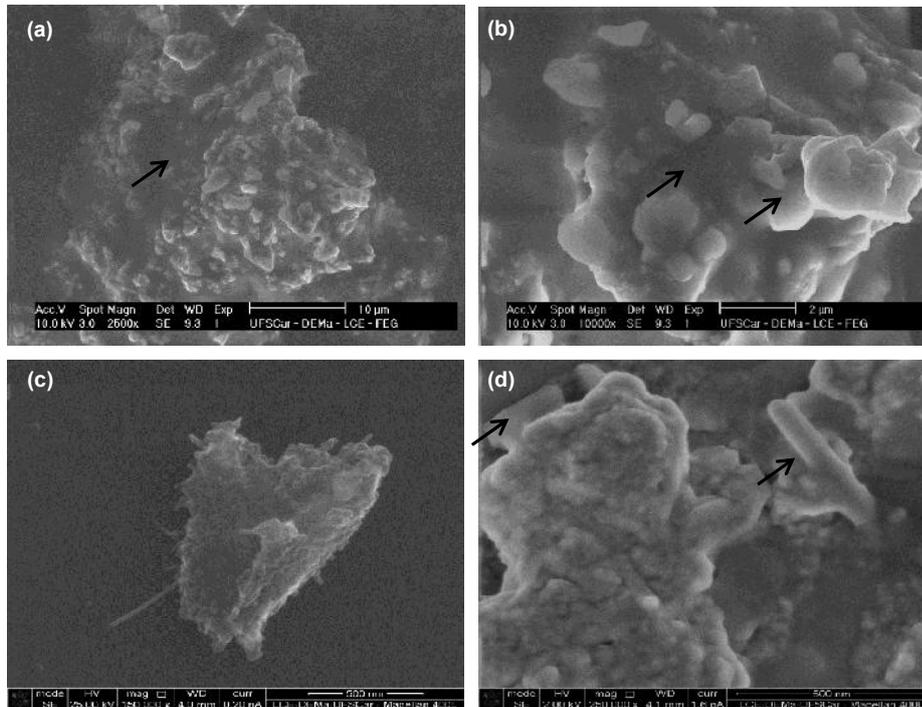


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura para o ZnO dopado com sulfato de ferro II: (a) 10 μ m, (b) 2 μ m, (c) 500nm e (d) 500nm.

A figura 18 ilustra o mapeamento dos íons nas amostras de ZnO pura e dopadas com Fe²⁺ e Fe³⁺ de acordo com tipo de precursor (NZ, NF, AF e SF).

Na figura 18a observa-se apenas a distribuição dos íons de Zn²⁺ (visualizado pela cor amarela) homogeneamente usado com mapeamento de referência. Na figura 18b, pode-se observar que a distribuição dos íons de ferro III na amostra NF, os quais encontram-se homogeneamente distribuídos, indicando uma boa diluição do Fe³⁺ (visualizado pela cor azul) na rede cristalina do ZnO.

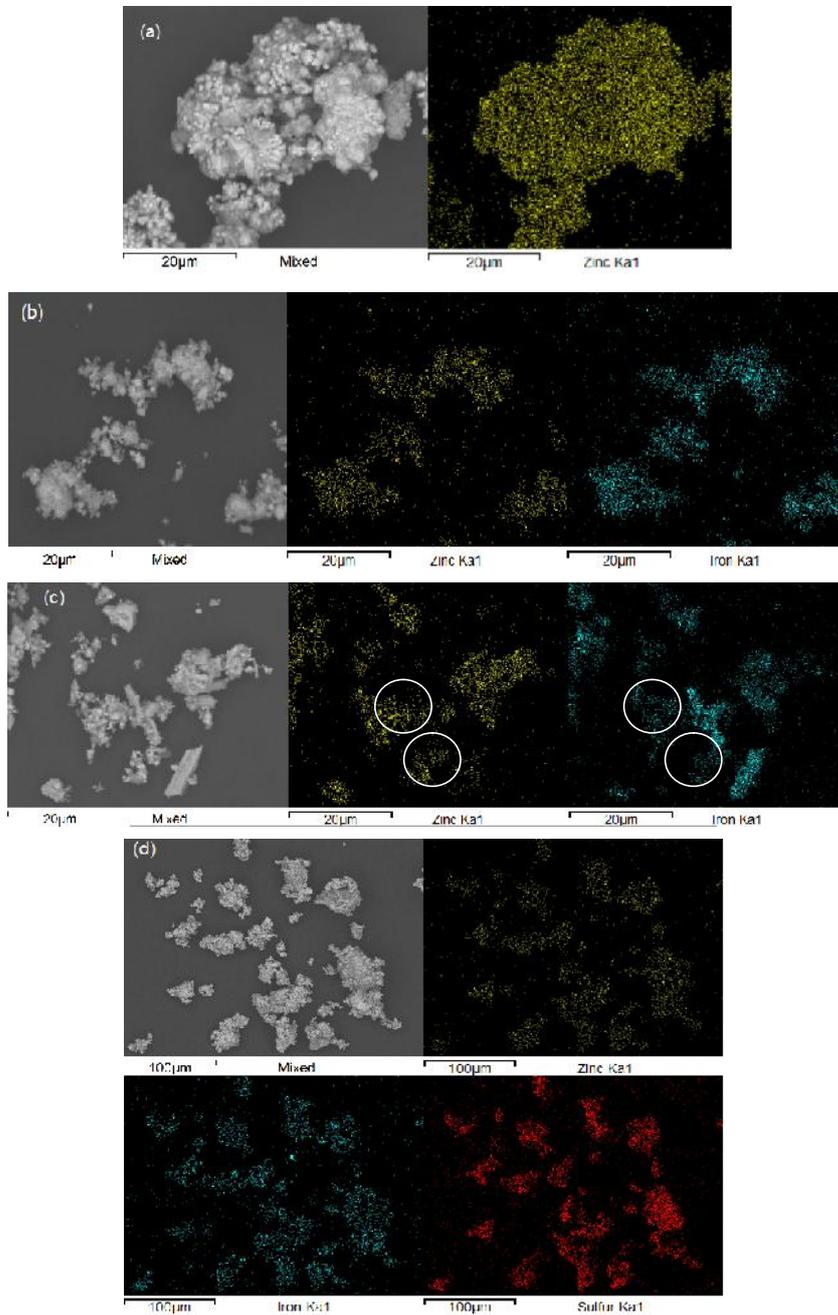


Figura 18 - Mapeamento dos íons: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Verificando a figura 18c, para as amostras dopadas usando como fonte de ferro o acetato de ferro II percebe-se a formação de regiões bem definidas com presença de clusters de íons de Fe^{2+} ou íons Fe^{3+} e poucos íons de Zn^{2+} , corroborando com o DRX visto na Figura 13c que indicou, além da fase ZnO a formação de uma segunda fase magnetita (FeFe_2O_4).

Analisando a figura 18d para as amostras de ZnO dopada com o precursor sulfato ferroso II, verifica-se uma distribuição uniforme dos íons Zn^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} e S^- indicando que possivelmente a segunda fase do sulfato de óxido de zinco $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ encontra-se homoganeamente distribuído associado a fase principal do ZnO. Esses dados corrobora com o resultados reportados nos espectros de DRX da figura 13d.

4.1.5 Distribuição Granulométrica

A figura 19 apresenta as curvas e os histogramas da distribuição do tamanho médio das partículas para as amostras NZ, NF, AF e SF.

Observa-se que todos os sistemas apresentaram um comportamento simétrico e monomodal. A amostra SF apresentou a distribuição mais estreita (figura 19c), enquanto que a amostra NF apresentou a distribuição mais larga (figura 19b). Entretanto, a faixa de distribuição para estas amostras ficou compreendida entre 26nm a 160nm, 22nm a 221nm, 25nm a 118nm e 19nm a 123nm, respectivamente.

Comparando os valores das faixas de distribuição de partículas com os valores dos tamanhos de partículas calculados nos MEVs das figuras 14 a 17, verifica-se que os mesmos estão em conformidade, pois pelo MEV foi obtido tamanho de partículas de 122nm, 73nm, 87nm e 107nm, respectivamente.

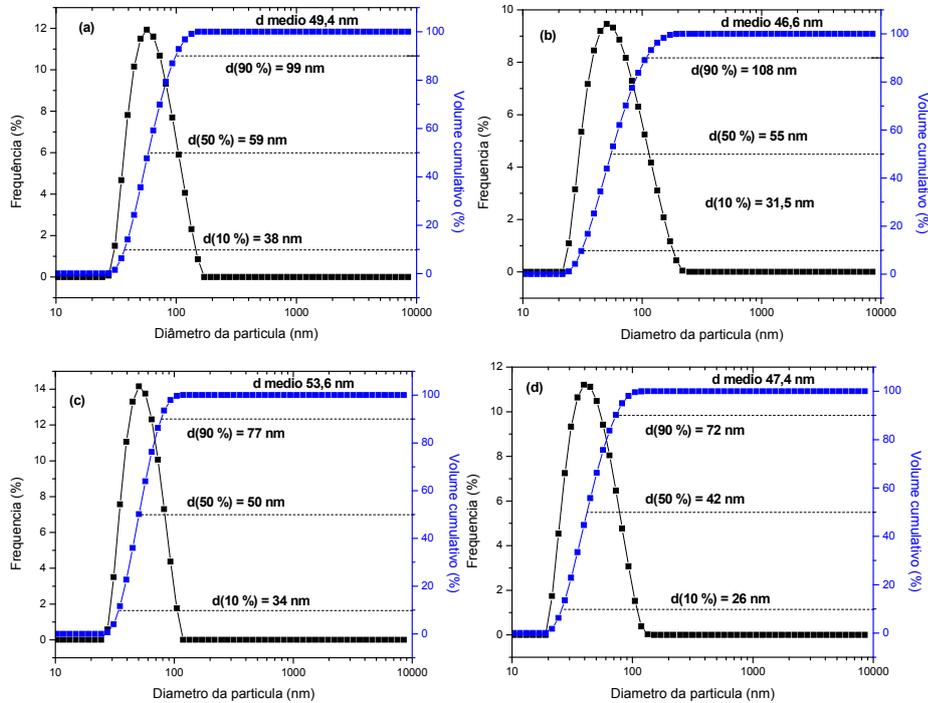


Figura 19 – Distribuição de partículas: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

A tabela 6, apresenta os resultados das distribuições do tamanho de partículas a D (10%), D (50%), D (90%) e D médio para as amostras NZ, NF, AF e SF. De acordo com os resultados, observa-se que o tamanho médio das partículas tiveram uma variação entre 5,67 e 8,5%, sendo que para a dopagem do ZnO nitrato de ferro III, houve uma diminuição do tamanho de partícula de 5,67% enquanto que para o acetato de ferro II houve um aumento de 8,5%.

Tabela 6 - valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 % para os sistemas em estudo.

Sistemas	D(10 %)	D (50 %)	D (90 %)	D médio
	nm	nm	Nm	Nm
NZ	38	59	99	49,4
NF	31,5	55,4	108	46,6
AF	34	50	77	53,6
SF	26	42	72	47,4

A figura 20 apresenta as curvas e os histogramas da distribuição granulométrica de aglomerados para as amostras NZ, NF, AF e SF. Observa-se que os sistemas NZ e NF apresentaram comportamento bimodal, o sistema AF apresentou comportamento bimodal com moda invertida, enquanto que o sistema SF apresentou um comportamento trimodal. Comparando o sistema NF com os sistemas AF e SF, verifica-se que a amostra NF apresentou maior assimetria nas modas. Porém olhando a faixa de distribuição do tamanho do aglomerado como um todo, se verifica que o sistema NZ apresentou uma distribuição mais estreita que as demais amostras.

Por meio do gráfico da figura 20 foi possível determinar o tamanho médio dos aglomerados presentes nos sistemas NZ, NF, AF e SF, os quais estão apresentados na tabela 8. Verifica-se nas massas acumulativas D(10%), D(50%) e D(90%), que o tamanho dos aglomerados não apresentou diferenças significativas entre os precursores, porém fazendo uma análise superficial, aparentemente o sistema SF apresentou um tamanho de aglomerados maior em toda sua extensão. Estes resultados estão em concordância com a morfologia apresentada nas micrografias das figuras 14 a 17, pois a amostra SF apresentou uma morfologia de aglomerados grandes fortemente ligados, enquanto que o sistema NF apresentou aglomerados grandes com ligações fracas. Com relação ao tamanho médio dos aglomerados, verifica-se que ficaram em torno 11 μm e comparando os tamanhos médios dos aglomerados dos precursores com o tamanho médio da amostra do ZnO puro, houve um aumento de 55, 33 e 51% respectivamente.

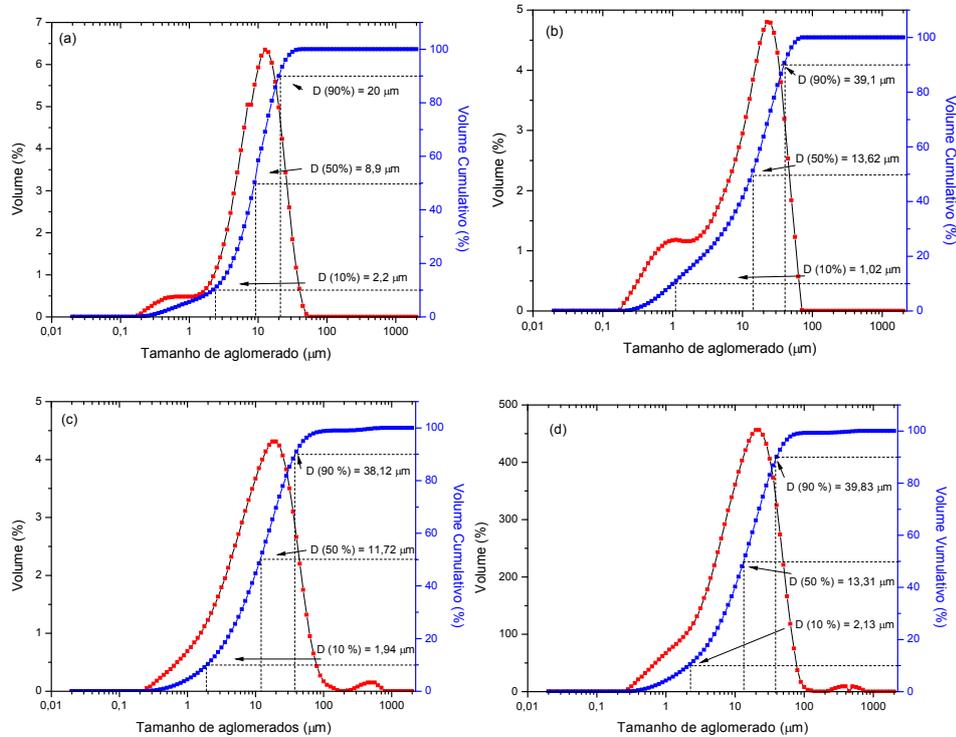


Figura 20 - Distribuições granulométricas de aglomerados: (a) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (b) ZnO dopado com acetato de ferro II e (c) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Tabela 7 - Valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 % para os sistema de em estudo.

Sistemas	D(10 %)	D(50 %)	D(90 %)
	μm	μm	μm
NZ	2,2	8,8	20,2
NF	1,02	13,62	39,1
AF	1,94	11,72	38,12
SF	2,13	13,31	39,83

4.1.6 Análise Textural

A tabela 8 apresenta os valores da área superficial por BET, o tamanho de partícula, tamanho do cristalito D_{DRX} e a relação D_{BET}/D_{DRX} para os sistemas NZ, NF, AF e SF.

Tabela 8 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}), área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para os sistemas NF, AF, e SF.

Sistemas	S_{BET} (m^2/g)	D_{DRX} (nm)	* D_{BET} (nm)	D_{BET} / D_{DRX}
NZ	5,61	33	188	5,7
NF	50,14	39	21	0,6
AF	20,20	30	52	1,4
SF	4,85	37	219	6,8

* Tamanho de partícula calculado mediante a equação (2).

Nos dados exposto na tabela 8 observou-se uma grande variação entre 4,85 m^2/g e 50,14 m^2/g nos valores da área superficial (S_{BET}) indicando a interferência do tipo de precursor na morfologia do produto sintetizado. Como análise comparativa, verificou-se que os sistemas NF e AF apresentaram valor superior na área superficial de 790 e 258% quando comparado a amostra do ZnO puro, enquanto que o sistema AF apresentou uma redução de 14%.

Observa-se que o tamanho de cristalito não apresentou grande variação, visto ser calculado apenas para o pico principal da fase majoritária, enquanto que o tamanho de partícula que é calculado a partir da área de superfície e leva em consideração o material como um todo, sem separar fase majoritária das fases secundárias resultou em grandes alterações.

Deste modo, analisando a relação entre tamanho de partícula e tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) verificou-se que o produto do sistema sintetizado com sulfato ferroso (SF) resultou na formação de material bastante agregado (as partículas estão ligadas por interação fortes e não apresenta porosidade interpartículas, desta forma a área de superfície é medida pela junção de várias partículas) e é formado por partículas policristalinas interligadas.

O produto do sistema sintetizado com o acetato de ferro II (AF) indicou a formação de aglomerados constituídos por partículas fracamente interligadas, o que resultou em um tamanho de partículas próximo ao tamanho do cristalito, porém policristalinas. Por outro lado, o produto sintetizado com o nitrato de ferro III, aparentemente é formado por aglomerados constituído de partículas também fracamente interligadas e menores, o que resultou em um tamanho de partícula muito pequeno, possivelmente equivalente ao tamanho do cristalito, ou seja, as partículas são monocristalinas. O fato de a relação ser inferior à unidade se dá pela

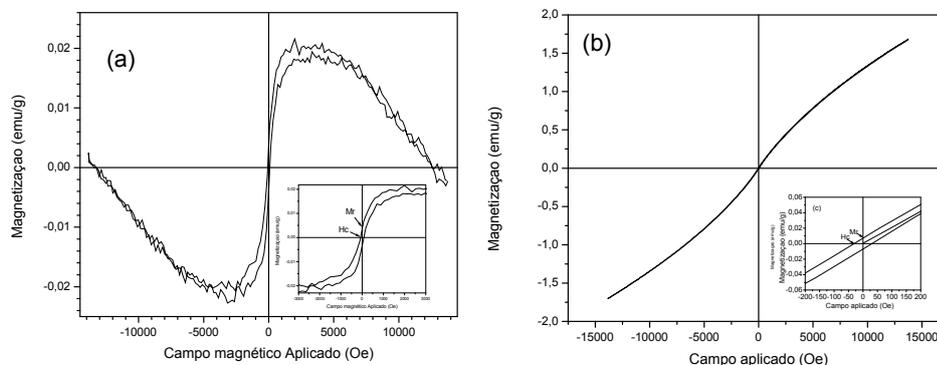
forma em que é calculado o tamanho de cristalito, que leva em consideração a meia altura e a largura do pico principal da fase majoritária, enquanto que o tamanho da partícula considera o material como um todo.

Estas observações relatadas acima com relação à área de superfície e tamanho de partícula corroboram com os resultados observados nas micrografias analisadas nas figuras 15, 16 e 17.

4.1.7 Medidas Magnéticas

O comportamento ferromagnético é uma característica típica comum de metais de transição como por exemplo Fe, Co e Ni e a algumas estruturas cerâmicas, quando a gente se refere a estruturas metálicas em si é muito comum a literatura falar de comportamento ferromagnético e quando a gente se referi a estruturas cerâmicas, seja dopado ou não com metais de transição, que tem essa característica, tem-se o costume de chamar característica ferrimagnética.

Na figura 21 encontram-se ilustradas as curvas de histereses ($M \times H$) para as amostras NZ, NF, AF e SF, onde se pode observar a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H . Por meio destas histereses, foram determinados os valores dos parâmetros magnéticos, tais como, magnetização de saturação (M_s), campo coercitivo (H_c) e campo remanescente (M_r) que se encontram apresentados na tabela 10.



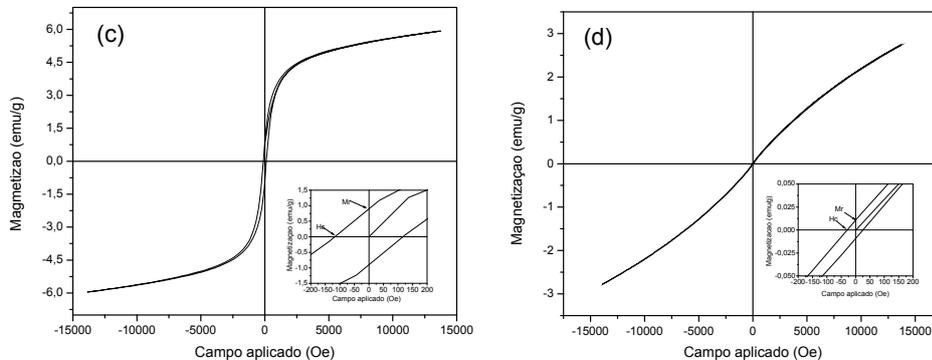


Figura 21 - Curva de histerese: (a) ZnO puro, (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Para o sistema NZ (figura 21a) observou-se comportamento diamagnético para altos valores de campo de excitação, ou seja, o material responde de forma oposta ao campo aplicado. Isto é um comportamento típico de materiais diamagnéticos como o íon Zn^{2+} que possui momento magnético de *Bohr* zero ($\mu_B = 0$). Desta forma o óxido de zinco (ZnO) é um óxido tipicamente diamagnético. Este comportamento típico foi relatado por Jiang *et al.* 2011 quando mostraram que o ZnO puro, isto é, livre de dopagem exibe um comportamento diamagnético, com susceptibilidade em temperatura ambiente da ordem de $-1.62 \times 10^{-7} \text{ emu}/(\text{g} \times \text{Oe})$.

Para os sistemas NF, AF e SF, cujos gráficos estão ilustrados nas figuras 21b, 21c e 21d respectivamente, observa-se formação de laço de histerese com comportamento típico de materiais ferrimagnéticos, conforme valores obtidos para as magnetizações remanescentes (M_r) e campos coercitivos (H_c). Porém, o sistema AF apresentou um laço de histerese bem definido para valores de campo magnético acima de 12.000Oe, sem saturação da magnetização. Esse comportamento pode ter uma parcela da contribuição da fase ferrimagnética da magnetita que foi detectada pelos espectros de DRX.

Para os sistemas NF e SF verifica-se que as histereses também não saturou mesmo para valores de campo superior a 12.000Oe e que o laço de histerese tendeu a linearizar para valores de campo elevado. Isto indica um comportamento ferrimagnético com tendência a transição paramagnética.

De acordo com alguns autores reportados na literatura, Mary *et al.* (2015); Uijayaprasth *et al.* (2014), o ferromagnetismo observado, com laço de histerese que

tendeu a linearizar para valores de campo elevado, é consequência das interações de troca magnéticas entre os íons de ferro que podem estar diluídos na rede do ZnO em direção antiparalela e isso leva a uma contribuição antiferromagnética. Segundo Coey *et al.* (2005) a interação de troca entre dois íons em um centro ativo é ferromagnética por natureza se ambos estiverem alinhados paralelamente. Este acoplamento ferromagnético é conhecido como *bound magnetic polaron* (Coey *et al.*, 2004) e (Coey *et al.*, 2005). Porém, esse acoplamento ferromagnético é dependente da concentração de íons dopantes e da concentração de vacâncias de oxigênio na rede do ZnO (Das, *et al.*, 2015). Elevadas concentrações de dopantes faz com que as interações de troca antiferromagnética dominem as interações ferromagnéticas. A competição entre as interações de troca antiferromagnética/paramagnética conduz a uma substancial mudança na curva de histerese a temperatura ambiente tendendo-a a linearizá-la.

Então com base nestes mecanismos o ferrimagnetismo observado para o sistema NF pode ter sido consequência desta competição em função da alta concentração de ferro III utilizada (40% em mol).

A partir das curvas de histereses da figura 21 foram determinados os parâmetros magnéticos que estão apresentados na tabela 9. Pode-se observar que a magnetização máxima do sistema, variou de 1,65 a 5,9 emu/g, sendo o sistema AF a que resultou no maior valor de saturação (5,9 emu/g), superior a 2,5 e 3,6 vezes aos valores dos sistemas SF e NF, respectivamente. Este maior resultado magnético, pode ser explicado pela presença da segunda fase magnetita (Fe_3O_4) que é um óxido ternário tipicamente ferromagnético.

Tabela 9 - Parâmetros magnéticos para os SMDs NZ, NF, AF e SF.

Sistemas	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	Comportamento magnético
NZ	0,02	0,0036	87	Ferrimagnético/Diamagnético
NF	1,65	0,0072	32	Ferrimagnético
AF	5,9	0,9	118	Ferrimagnético
SF	2,75	0,11	29	Ferrimagnético

As curvas de histerese estão relacionadas com a facilidade do movimento dos domínios magnéticos. O impedimento do movimento das paredes de domínios magnéticos faz com que a coercividade e susceptibilidade aumentem. Quanto maior o tamanho das partículas mais fácil será o deslocamento das paredes de domínio, conseqüentemente maiores serão os valores de magnetização e a permeabilidade e menor a coercividade. Assim a presença de partículas de tamanho pequeno no sistema NF justifica sua baixa coercividade.

A presença de poros diminui a contribuição rotacional dos spins que atuam como centros de fixação para os elétrons spins, isto resulta na diminuição de M_s , o que justifica a baixa M_s obtida no sistema NF.

No caso do sistema SF que apresentou um valor um pouco superior a amostra NF, a contribuição foi possivelmente devido à característica extrínseca do agregado de partículas, o que aumentou a área de domínio magnético contribuindo assim para maiores valores de magnetização. Então, deve-se ressaltar que em ambos os casos os sistemas não saturaram.

É sabido que intrinsecamente o magnetismo depende da composição química das fases presente no sistema, ou seja, da característica intrínseca de cada elemento químico e principalmente das interações magnéticas, entre os metais de transição com a influência da matriz semicondutora, ZnO. Porém o magnetismo pode ser afetado por alterações extrínsecas, como o processamento cerâmico que altera a morfologia favorecendo a mudanças no comportamento magnético do material.

Assim, partículas, aglomerados e/ou grãos grandes possui maior área de domínio magnético que tende a rotacionar na presença de um campo magnético aplicado, gerando maior magnetismo no sistema, podendo ser ferrimagnético e ferromagnético. Partículas, aglomerados e/ou grãos nanométrico (muito pequeno) tende a gerar um domínio magnético tão pequeno que se comporta como um monodomínio, o que resulta em materiais conhecidos por superparamagnéticos. Este efeito é notoriamente explicado por vários pesquisadores que estudam o magnetismo de materiais metálicos e cerâmicos Buchanan, (1991) e Cho, Kang e Oh (1996).

Assim, de uma forma geral pode-se concluir que as propriedades magnéticas dos sistemas em estudo, tiveram influência tanto estrutural quanto morfológica, uma vez que para o sistema NF, a formação de aglomerados ligados

por partículas nanométricas ligadas fracamente (forças fracas de *Van der Walls*) e com porosidade interpartícula, teve maior influência da presença da concentração de 0,4 mol de Fe^{3+} diluído no ZnO. No caso do sistema AF a influência para resultar no maior magnetismo foi pelos dois mecanismos: i) presença dos aglomerados de dois tipos (ligados por partículas pré-sinterizadas e sem pré-sinterização), o que resultou em maior área de domínio magnético e ii) pela presença da segunda fase Fe_3O_4 que é fortemente magnética. No caso do sistema SF, a contribuição foi principalmente da morfologia densa formado por agregados de partículas fortemente interligadas, contribuindo para domínios magnéticos maiores. A segunda fase observada neste sistema ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) pode ter uma contribuição magnética mais não forte como da magnetita.

Então diante dos resultados, pode-se dizer que o sistema NF com valor de $M_s = 1,65\text{emu/g}$ e $H_c = 32\text{Oe}$ foi a mais promissora para uso como semicondutores magnéticos diluídos, visando sua aplicação em spintrônica,.

Comparando os resultados do sistema NF ($1,65\text{emu/g}$) com os resultados reportados por Sharma *et al.* (2009) que foi $M_s = 0,10\text{emu/g}$ para concentração de 20% em mol de ferro no ZnO sintetizado pelo método de co precipitação, verificou-se que o sistema obtido neste estudo teve ferromagnetismo 19 vezes superior ao reportado por Sharma *et al.* (2009) e que o método de reação por combustão permitiu uma maior solubilidade do dopante (40% em mol) na rede do ZnO.

4.1.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS, ETAPA I.

- ✓ A síntese por meio da reação por combustão foi eficiente para preparação de amostras de ZnO dopado com concentração de ferro III de 0,4mol, com tamanho de cristalito de 39nm.
- ✓ O tipo de precursor influenciou diretamente nas características estrutural, morfológica e magnética das amostras.
- ✓ A baixa solubilidade dos precursores acetato de ferro II e sulfato de ferro II não possibilitou formar amostras promissoras para uso como SMDs, devido a presença de segunda fase, mesmo tendo apresentando ferrimagnetismo.

- ✓ O comportamento ferrimagnético das amostras preparada com nitrato de ferro III se deu devido a alta concentração de ferro utilizada (0,4 mol) o que contribuiu fortemente para as interações de troca ferromagnética antiparalelas, levando uma competição entre o comportamento ferromagnético e antiferromagnético dos íons diluído na rede do ZnO.
- ✓ O sistema dopado com ferro III resultou em SMDs com ferrimagnetismo a temperatura ambiente sendo o precursor mais promissor para aplicação em spintrônica. De forma geral, a amostra NF mostrou ser promissora para avaliar a formação de SMDs com concentrações de ferro III inferior a 0,4mol.

4.2 EPAPA II - Estudo da Variação da Dopagem

Nesta etapa foi avaliado o efeito de concentrações dos íons de ferro III (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40 mol) na dopagem do ZnO visando avaliar sua influência no comportamento ferromagnético a temperatura ambiente. Desta forma, além da característica intrínseca destes íons avaliada durante a síntese por meio dos parâmetros de temperatura e tempo reacional da síntese de combustão, avaliou-se também a característica estrutural, térmica e magnética das amostra com intuito de investi gar qual a concentração de íons de ferro III possibilitam a formação do SMDs a tem peratura ambiente.

4.2.1 Temperatura e Tempo de combustão

Para todas as amostras avaliadas nas diferentes concentrações de ferro III, as reações se procederam em um cadinho de sílica vítrea usando fonte externa de aquecimento um aquecedor elétrico. Inicialmente os reagentes dissolvem-se ficando no estado líquido e à medida que ocorreu a decomposição dos reagentes iniciou-se a liberação de gases e um aumento na viscosidade até atingir a ignição. A partir da ignição, a liberação de gases se tornou mais intensa, sendo em seguida observado fumaça de coloração amarela (indicado a combustão). Todas as reações ocorreram

sem explosão e de forma rápida, não sendo possível perceber a formação de chama. Quando os gases cessaram observou-se a formação do produto no estado sólido na forma de pó seco.

A figura 22 mostra os gráficos da variação da temperatura em função do tempo para as amostras avaliadas com diferentes concentrações de íons Fe^{3+} . Mediante este gráfico, verifica-se que as reações para os sistemas têm quase as mesmas características, começando em baixas temperaturas e de forma oscilatória atingem à temperatura de ignição, e em seguida, a temperatura aumenta oscilando até alcançarem as temperaturas máximas de combustão, a partir desta temperatura permanecem oscilando até o final da reação.

A partir dos gráficos da figura 22 foram determinados os valores médios com respectivos desvios padrões para a temperatura máxima obtida no gráfico (T_m), a temperatura máxima obtida no pirômetro (T_{max}), o tempo que ocorreu a temperatura máxima no gráfico (t_m), temperatura de ignição (T_i), tempo que ocorreu a ignição (t_i), tempo de chama (t_{ch}) e tempo de reação (t_r). Esses dados encontram-se descritos na tabela 10.

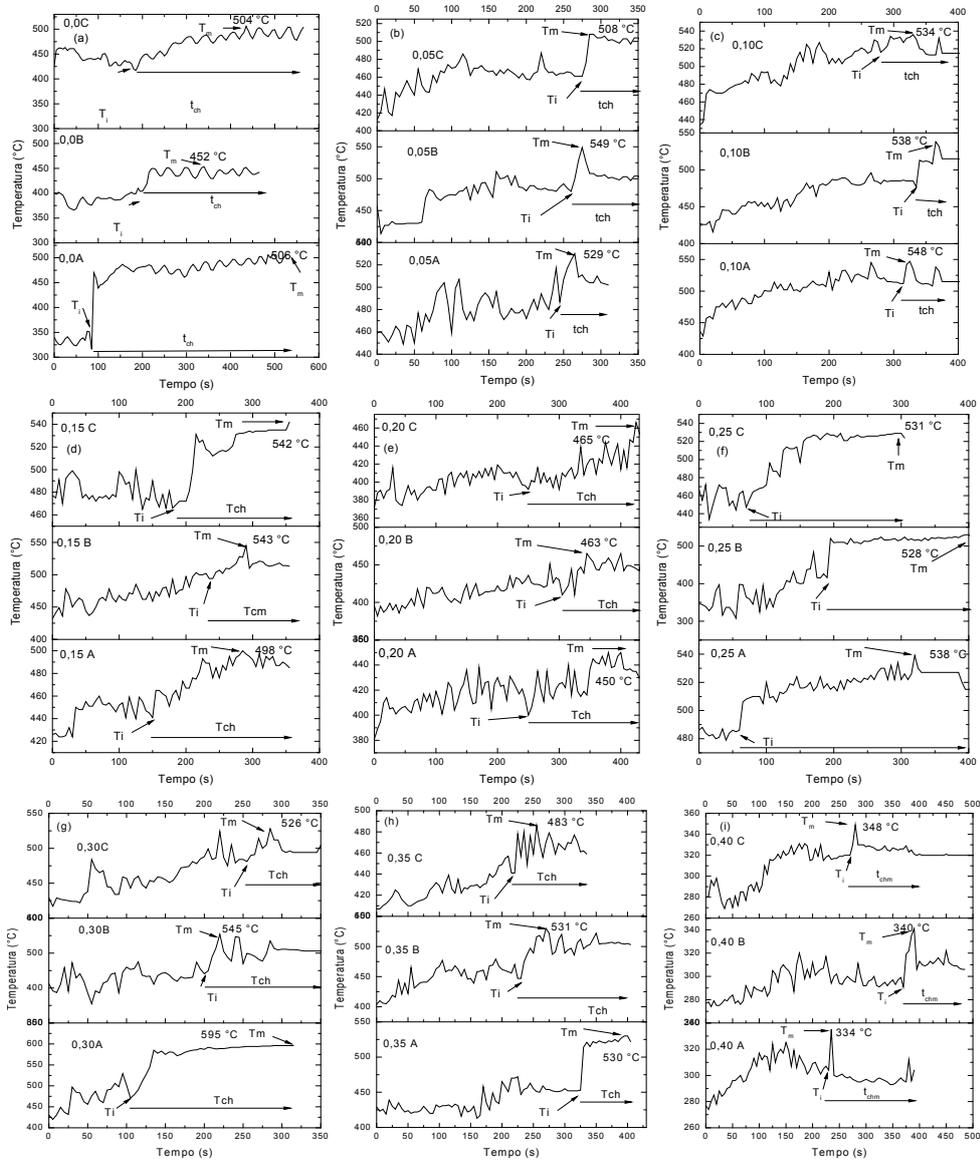


Figura 22 - Tempo de reação em função da temperatura: (a) 0,0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,15; (e) 0,20; (f) 0,25; (g) 0,30; (h) 0,35 e (i) 0,40 mol de íons Fe^{3+} .

Pode-se observar que o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} na matriz $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, aumentou as temperaturas máximas obtidas no pirômetro T_{max} com variação máxima de 63% para $x = 0,40\text{mol}$ e variação mínima de 43% para $x = 0,35\text{mol}$. De forma geral o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} , causou uma

diminuição no tempo reacional, com redução máxima de 41% para a amostra com concentração de 0,30mol. Também se observa a diminuição do tempo de chama, com redução de 82% para a amostra com concentração de 0,10mol, exceto para a amostra com concentração de 0,40mol, na qual a T_i diminuiu de 6,6%.

Tabela 10 - Valores de T_m , $T_{m\max}$, t_m , T_i , t_{ch} e t_r para as amostras avaliadas com diferentes concentrações de íons de Fe^{3+} .

Concentração	T_m (°C)	$T_{m\max}$ (°C)	t_m (s)	T_i (°C)	t_i (s)	T_{ch} (s)	t_r (s)
0,0	340±30	361±07	455±96	350±50	152±62	360±93	520±52
0,05	529±21	553±14	276±13	475±13	260±15	077±12	337±23
0,10	540±07	549±13	340±22	502±21	309±27	064±25	383±15
0,15	528±27	541±50	307±37	467±27	189±45	162±45	352±20
0,20	459±08	473±40	389±04	402±09	267±32	146±41	413±02
0,25	532±05	555±10	339±53	450±34	106±72	238±30	345±49
0,30	555±36	560±32	272±47	465±21	187±77	117±83	305±10
0,35	515±27	518±13	307±79	446±07	255±58	110±23	365±37
0,40	430±70	588±50	450±40	327±97	142±93	326±12	462±34

2.2 Caracterização Térmica

A figura 23 ilustra os eventos observados a partir das curvas de TGA e DTG para as amostras de ZnO dopadas com 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons Fe^{3+} , a partir dos quais pode observar os perfis de decomposição as perdas de massa (%).

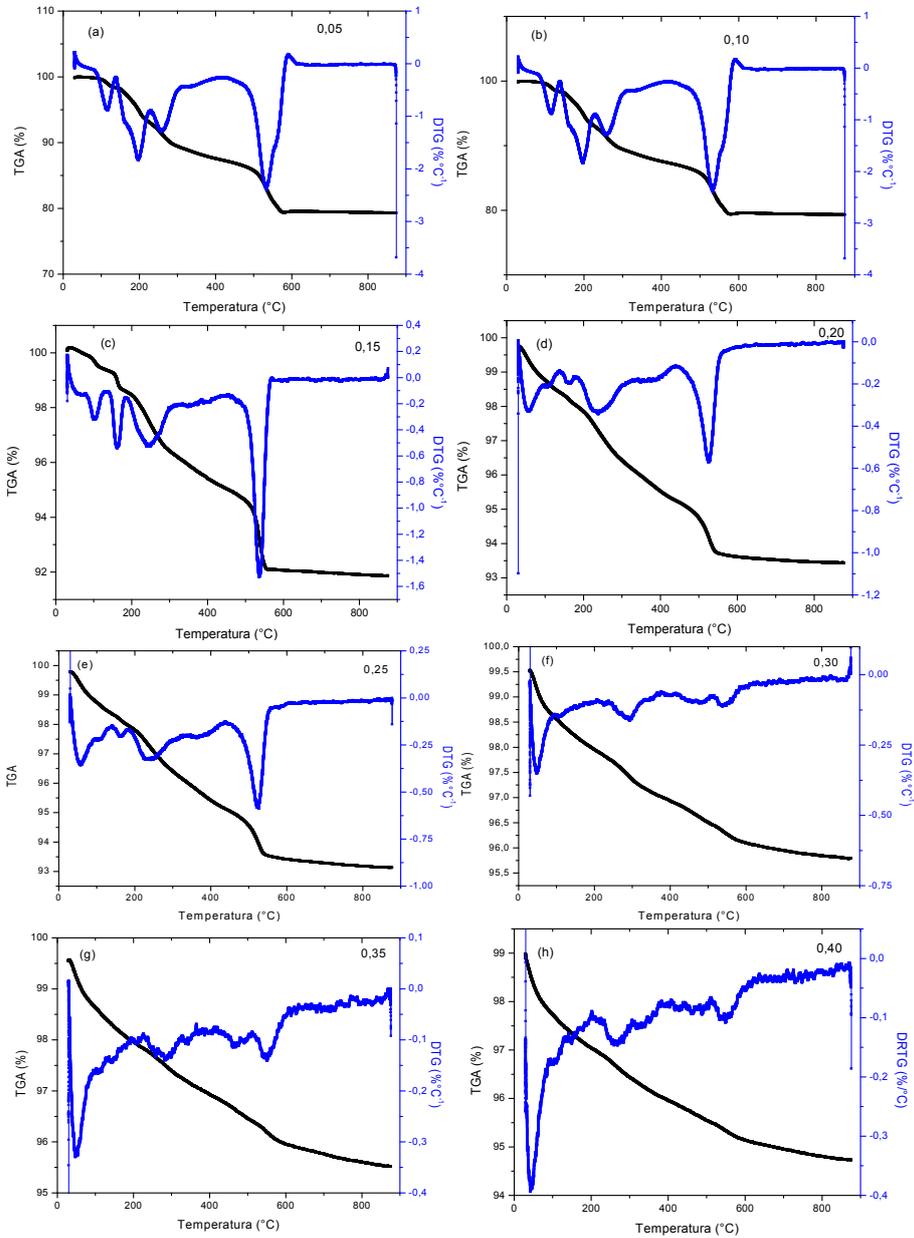


Figura 23 - TGA e DrTG para as amostras de ZnO dopadas com: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,25; (f) 0,30; (g) 0,35 e (h) 0,40 mol de íons Fe³⁺.

Pode-se observar que as amostras de ZnO dopada 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons Fe³⁺ apresentaram percentual total de perda de

massa equivalente a 11, 11, 8, 7, 7, 4, 4 e 5% respectivamente, em duas etapas de decomposição. A primeira etapa ocorre até 450°C que correspondeu a perda de água inicial e decomposição de grupos orgânicos. A segunda perda de massa ocorre a partir de 450°C, que correspondeu ao início da cristalização do ZnO. A 600°C praticamente não ocorre perda de massa indicando a continuação da cristalização do ZnO. Esse mesmo comportamento foi observado por Morugados, 2012, quando sintetizou e caracterizou metais de transição dopando o ZnO.

Pode-se observar também na figura 23, que os picos nas DTG em torno de 540°C, que indicam a temperatura em que a velocidade da reação é máxima, diminuíram com o aumento da concentração de ferro, atingindo os seguintes valores em módulo respectivamente: 2,38; 1,73; 1,52; 0,57; 0,57; 0,14; 0,11 e 0,10 %°C⁻¹.

Comparando a temperatura de início da cristalização (450°C) com as temperaturas máximas armazenada no visor do pirômetro (T_{max}) Tabela 10 para todas as concentrações, podemos verificar que a menor T_{max} obtida foi de 473°C para a amostra com concentração de 0,20mol que é superior a temperatura de cristalização em 5%. Portanto concluímos que todas as amostras dopadas com íons de Fe³⁺ atingiram a temperatura de cristalização.

4.2.3 Caracterização Estrutural

A figura 24 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de ZnO dopadas com 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe³⁺. Deve-se ressaltar que com o objetivo de ter uma melhor caracterização do produto formado por combustão e avaliar com maior exatidão se ocorreu ou não realmente a formação do SMDs até concentrações elevada de Fe³⁺ e ver a influência dos íons no ferrimagnetismo do SMDs a temperatura ambiente foi realizada a caracterização estrutural por amostra em triplicata.

Pode-se observar a formação da fase única do ZnO identificada mediante a ficha cristalográfica JCPDF 36-1451, para as amostras dopadas até a concentração de 0,20mol de íons de Fe³⁺. Entretanto, a partir desta concentração, além da fase do ZnO, houve a formação da fase magnetita, identificada pela ficha cristalográfica JCPDF 86-1347, indicando que possivelmente devido a elevada concentração de

ferro utilizada durante a síntese ocorreu uma maior geração de gases de combustão o que favoreceu a redução de parte dos íons de Fe^{3+} para íons de Fe^{2+} proporcionando ao surgimento dessa segunda fases.

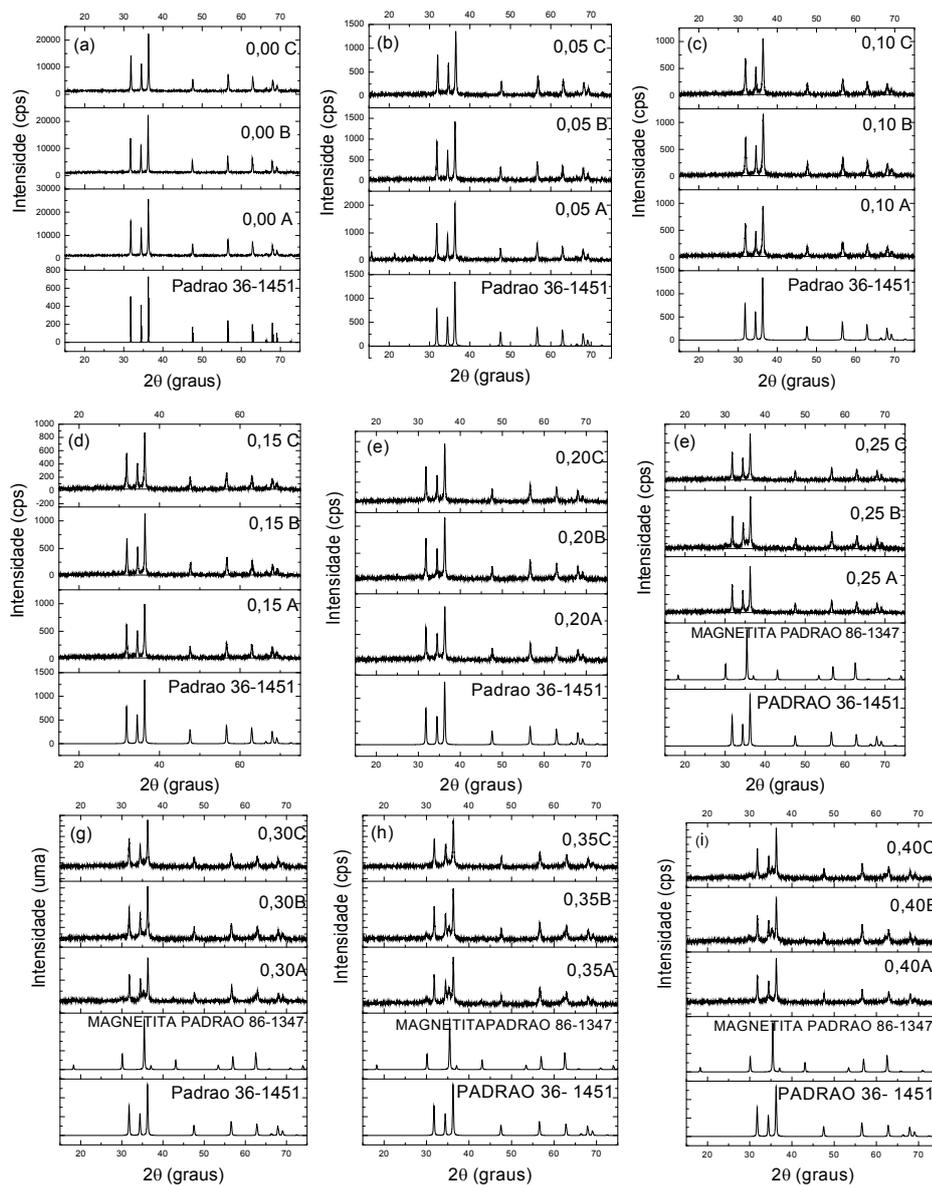


Figura 24 – Difractogramas de raios X: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,25; (f) 0,30; (g) 0,35 e (h) 0,40 mol de íons de Fe^{3+} .

Essa constatação é precisa, visto que a fonte precursora utilizada ter sido o nitrato de ferro III, e que a fase secundária presente é composta de Fe^{2+} e Fe^{3+} na sua estequiometria, indicando claramente a redução dos íons de Fe^{3+} para íons Fe^{2+} durante as sínteses para concentrações acima de 0,20mol. Essas observações só foram possíveis devido à análise estrutural ter sido realizada em triplicata em amostragem diferente. Observando os espectros de difração de raios X para a amostra 0,40A (figura 24i) e as amostras 0,25B e 0,25B (figura 24f) verificamos os espectros com ausência da segunda fase magnetita, o que nos leva a crer que a solubilidade dos íons de Fe^{3+} no ZnO sintetizado por combustão deve estar em torno dos 0,40mol, porém devido a redução desses íons observa-se em alguns espectros a presença de uma segunda fase. Assim a formação do SMDs possivelmente ocorre para as concentrações de íons de Fe^{3+} entre 5 a 20%.

A figura 25 ilustra o deslocamento do pico principal para as amostras de ZnO cujo difratogramas de raios X foram observadas como monofásicas em relação ao pico principal do padrão JCPDF 36-1451 para o ZnO. Pode-se notar que existe um deslocamento do pico principal das amostras em relação ao ZnO puro, no sentido de maior ângulo, indicando a ocupação de íons de Fe^{3+} na rede da matriz hospedeira o ZnO. Esse comportamento também foi observado por Lokeshed *et al.* (2014) quando estudaram a função da superfície na funcionalização do ZnO dopado com ferro pelo método hidrotermal.

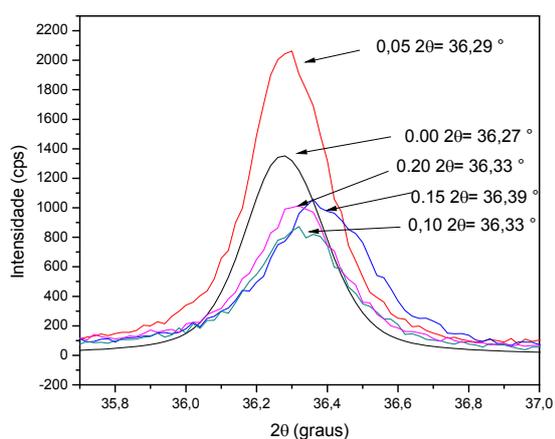


Figura 25 - Ampliação do difratograma de raios X para a amostra pura e dopadas com 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20mol de íons de Fe^{3+} .

A tabela 11 ilustra os valores dos parâmetros de rede, da cristalinidade e do tamanho do cristalito e seus respectivos desvios padrões para o pico principal (101) da fase principal ZnO.

Tabela 11- Tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede para as amostras de ZnO dopada com íons de Fe³⁺.

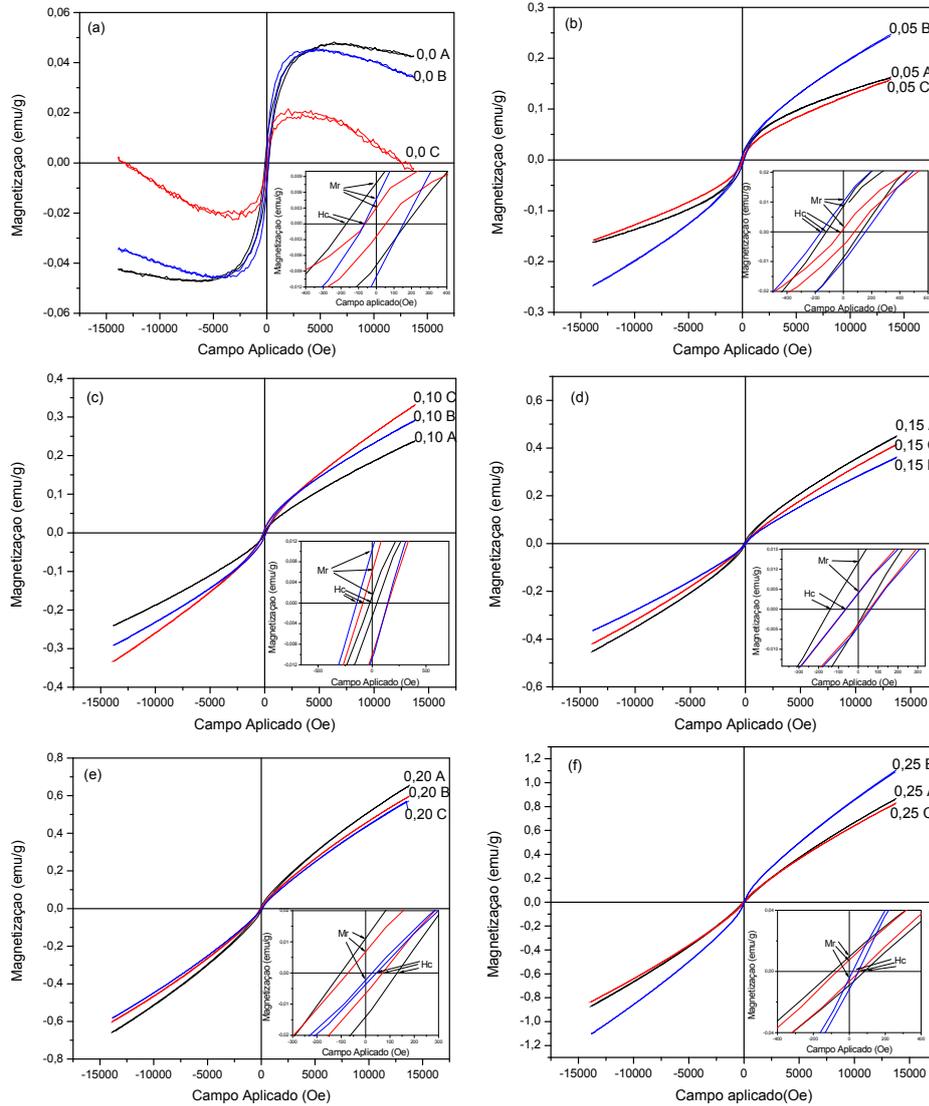
Amostra	Parâmetro de rede a = b (Å) e c (Å)	Cristalinidade (%)	Tamanho do Cristalito (nm) (101)
0,0	3,2518 ± 0,0039 e 5,2081 ± 0,0398	59 ± 3,	33 ± 1
0,05	3,2479 ± 0,0001 e 5,2066 ± 0,0019	65 ± 8	33 ± 2
0,10	3,2407 ± 0,0037 e 5,1922 ± 0,0021	61 ± 2	28 ± 1
0,15	3,2396 ± 0,0024 e 5,1916 ± 0,0069	67 ± 3	32 ± 1
0,20	3,2388 ± 0,0001 e 5,1904 ± 0,0013	63 ± 3	34 ± 1
0,25	3,2487 ± 0,0012 e 5,2031 ± 0,0042	62 ± 6	33 ± 3
0,30	3,249 0 ± 0,0191 e 5,2023 ± 0,0005	60 ± 3	35 ± 5
0,35	3,2460 ± 0,0003 e 5,2020 ± 0,0000	60 ± 1	33 ± 2
0,40	3,2490 ± 0,0000 e 5,2030 ± 0,0000	62 ± 4	36 ± 1

Mediante os dados dispostos na tabela 11, em relação aos valores dos parâmetros de rede médio, pode-se observar que o aumento da concentração de íons de Fe³⁺ nas amostras fez diminuir os parâmetros de rede em comparação a amostra não dopada. Fato esse devido as diferenças de raios entre o Zn²⁺ e Fe³⁺, como o raio do ferro é menor que raio do zinco, prevalecerá um esforço de tensão, deslocando os picos para ângulos maiores e decrementando os parâmetros de rede, comportamento esse também relatado por Babu *et al.* (2014) quando avaliaram o comportamento do ZnO dopado com ferro pelo método sonoquímico.

Com relação à cristalinidade, pode-se observar que o aumento da concentração de íons de Fe³⁺ nas amostras fez com que a cristalinidade aumentasse variando de 2 a 14% e que o tamanho do cristalito ficasse praticamente inalterado com variação máxima de 10% comparando a amostra não dopada.

4.2.3 Caracterização Magnética

A figura 26 ilustra a dependência da magnetização em função do campo magnético aplicado para das amostras de ZnO puro e dopadas com 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+} .



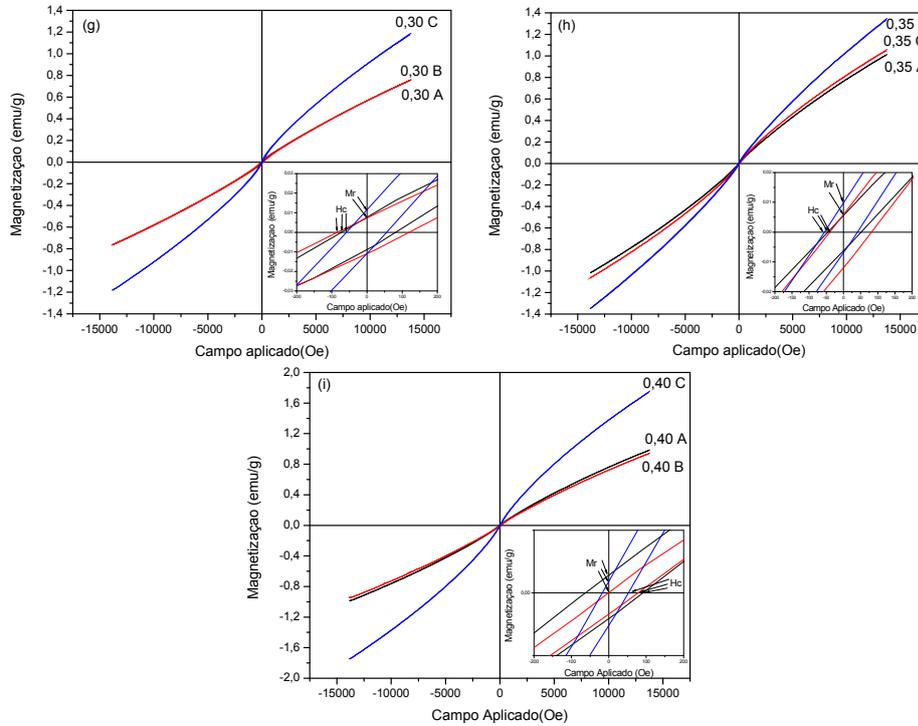


Figura 26 – Histereses magnéticas para as amostras de ZnO dopadas: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,25; (f) 0,30; (g) 0,35 e (h) 0,40 mol de íons de Fe^{3+} .

Pode-se observar que as amostras com concentração até 0,20 mol de Fe^{2+} apresentaram comportamento ferromagnético fraco a temperatura ambiente e para as demais, o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} , apesar de aumentar a magnetização final (não se observou saturação das amostras para valores de campo de 13 kOe), tende a linearizar a curva $M \times H$, mostrando uma competição entre o comportamento ferrimagnético e o comportamento antiferromagnético/paramagnético. O que nos indica que a contribuição do ferrimagnetismo proveniente da fase secundária não causou grande contribuição no comportamento ferrimagnético, sendo observada apenas uma contribuição na magnetização final das amostras que tenderam a aumentar com a concentração de íons dopantes.

Esta constatação relatada referente ao aumento da concentração dos íons de Fe^{3+} que tende a linearizar a curva de histerese $M \times H$, também foi relatada por diversos pesquisadores Zang *et al.* (2011); Xu *et al.* (2011) quando estudaram

amostra de ZnO dopada com ferro, os quais atribuíram esse efeito a competição das interações de super troca que geram uma competição ferrimagnética/antiferromagnética. Além do mais, elevadas concentrações de íons de Fe^{3+} na rede do ZnO contribuem para o aumento da vacância de oxigênio o que efetivamente tende a diminuir o ferrimagnetismo observado.

A tabela 12 fornece os parâmetros magnéticos das amostras de ZnO dopadas com 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+} . Observou-se um aumento na magnetização final para campo de 13kOe com o aumento da concentração de íons de ferro, isso pode ser explicado pelo fato do ferro ser conhecidamente um material magnético favorecendo o aumento da magnetização. Observa-se também que para alta concentração de ferro, o campo coercitivo se torna menor, indicando uma transição no comportamento magnético, com o magnetismo sendo suprimido pelo paramagnetismo.

Tabela 12 - Parâmetros magnéticos das amostras de ZnO dopadas com 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+} .

Sistema	Ms (emu/g)	Mr m(emu/g)	Hc (Oe)	Comportamento magnético
0,00	0,03 ± 0,008	8 ± 0,003	113 ± 56	Ferrimagnético/diamagnético
0,05	0,19 ± 0,06	6,3 ± 0,05	109 ± 58	Ferrimagnético
0,10	0,29 ± 0,05	7 ± 0,004	97 ± 56	Ferrimagnético
0,15	0,40 ± 0,002	5,10 ± 0,002	67 ± 20	Ferrimagnético
0,20	0,60 ± 0,045	6,6 ± 0,006	72 ± 43	Ferrimagnético
0,25	0,83 ± 0,04	6 ± 0,046	61 ± 28	Ferrimagnético/paramagnético
0,30	0,91 ± 0,25	9 ± 00014	78 ± 22	Ferrimagnético/paramagnético
0,35	1,14 ± 0,19	7,9 ± 0,017	53 ± 6,9	Ferrimagnético/paramagnético
0,40	1,4 ± 0,54	6 ± 0,027	50 ± 22	Ferrimagnético/paramagnético

4.2.4 Considerações Finais, Etapa II

- ✓ A dopagem do ZnO com ferro, fez com que os parâmetros de síntese diminuíssem com exceção da temperatura máxima alcançada, tanto no

gráfico quanto medida diretamente no visor do pirômetro, onde esta temperatura foi maior que 450 °C, exceto para a concentração de 0,40mol.

- ✓ Os eventos térmicos evidenciaram que a partir de 450°C, ocorreu a cristalização do ZnO, fato esse corroborado pelos DRXs que mostraram que todos os sistemas apresentaram a fase ZnO cristalina
- ✓ Apenas as amostras com concentração de ferro menor ou igual a 20% de mol foram monofásicas, enquanto que as demais apresentaram traços de segunda fase, magnetita.
- ✓ Para as amostras monofásicas, a comprovação da incorporação de íons de ferro na matriz hospedeira foi evidenciada pelo deslocamento dos picos dos difratogramas de raios X e pelo decréscimo dos parâmetros de rede, devido a diferença de raio iônico entre os íons de Fe^{3+} e Zn^{2+} .
- ✓ Todas as amostras tiveram o comportamento ferrimagnético fraco a temperatura ambiente e que o aumento da concentração de íons de ferro, aumentou a magnetização final para campo de 13kOe.
- ✓ Para as amostras com concentração acima de 0,20 % mol de íons de ferro, o ferromagnetismo foi suprimido pela competição entre o surgimento do comportamento ferromagnético/paramagnético devido as interações de troca entre os íons Fe-Fe e o aumento da vacância de oxigênio na rede do ZnO, o que levou a linearização da curva MxH.
- ✓ O aumento da concentração de ferro favoreceu o aumento da magnetização final para campo de 13 kOe;
- ✓ As amostras com concentrações variando de 0,05 a 0,20% de mol de íons de ferro foram as que resultaram na formação de um semicondutor magnéticos diluídos.

5 CONCLUSÕES

A síntese por meio da reação de combustão foi eficiente para a preparação de amostras de ZnO dopadas com elevada concentração de ferro III. As amostras com concentração até 20% mol de ferro, foram monofásicas e teve comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente. O aumento da concentração de íons ferro aumentou a magnetização final para campo de 13 Oe. Entretanto para amostras com concentração acima de 20% de mol, o ferrimagnetismo foi suprimido pela competição do comportamento ferrimagnético/paramagnético entre os íons de Fe e pelo o aumento das vacâncias de oxigênio. Portanto as amostras com concentração variando de 0,05 a 20% de mol de íons de ferro foram as promissoras no desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos visando seu aplicação na spintrônica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Sintetizar por reação de combustão em forno de microondas com atmosfera oxidante e inerte e avaliar a redução de ferro III para ferro II;
- ✓ Sintetizar pelo método Pechini e avaliar as condições de queima para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos;
- ✓ Caracterizar por espectroscopia Mössbauer e identificar as posições dos íons de ferro na matriz hospedeira do ZnO;
- ✓ Compreender as interações magnéticas de troca dos spins de ferro na matriz hospedeira do ZnO;
- ✓ Determinar o limite de solubilidade do ferro III no ZnO a partir da síntese pelo método Pechini e
- ✓ Fazer um tratamento térmico variando a temperatura e o tempo de queima para avaliar as condições de trabalhabilidade e o limite de temperatura em que o ZnO dopado com ferro III, permaneça como semicondutor magnético diluído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO. **Acta Cryst.** v.B25, p. 1233, 1969.

AHMED, F.; ARSHI, N.; ANWAR, M. S.; LEE, S. H.; BYON, E. S.; LYU, N. J. Effect of Ni substitution on structural, morphological and magnetic properties of Zn_{1-x}Ni_xO nanorods, **Current Applied Physics**. v. 12, p. 174-177, 2012.

AKSU, S.; BACAŞIZ, E.; YILMAZ, S.; POLAT, I.; ALTUNBAS, M.; TÜRKSOY, M.; TOPKAYA, R.; ÖZDOĞAN, K. Influence of the annealing atmosphere on structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO microrods, **Physica E**, V.44, p.1244-1249, 2012.

ALSAAD, A. Structural, electronic and magnetic properties of Fe, Co, Mn-doped GaN and ZnO diluted magnetic semiconductors, **Physica B**. v. 440, p. 1-9, 2014.

AN, Y.; WANG, S.; DUAN, L.; LIU, J.; WU, Z. Local Mn structure and room temperature ferromagnetism in Mn-doped In₂O₃ films. **Applied Physics Letters**, v. 102, p. 212411, 2013.

ANKIEWICZ, A. O. G. **Propriedades de nanoestruturas de semicondutores magnéticos diluídos auto-organizados**. Tese de doutorado, Universidade de Aveiro, Portugal, 2010.

ANTÔNIO, S. G. **Aplicação do método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni_{1-δ}Co_δO₄ preparado por reação de combustão**. Dissertação de mestrado, UNESP, 2006.

BABU, B.; RAO, G.T.; MANJARI, V. P.; RAVINDRANADH,K.; STELLA, R.J.; RAVIKUMAR, R. V. S. S. N. Sonochemical assisted synthesis and spectroscopic characterization of Fe³⁺ doped ZnO diluted magnetic semiconductor. **J Mater Sci: Mater Electron**, v.25, p.4199-4186, 2014.

BAHADUR, N.; SRIVASTAVA, A. K.; KUMAR, S.; NAG, B. Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical and mechanical properties of ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5257-5264, 2010.

BAIBISH, M.N.; BROTO, J.M.; FERT, A.; DAU, V.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J.; Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices, **Phys. Rev. Letters**, v.61, p.2472-2475,1988.

BARICK, K. C.; ASLAM, M.; BAHADUR, D. Fabrication and properties of Co doped ZnO spherical assemblies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 282-286, 2014.

BELTRÁN, J. J.; OSORIO, J. A.; BARRERO, C. A.; HANNA, C. B.; PUNNOOSE, A. Magnetic properties of Fe doped, Co doped, and Fe+ Co co-doped ZnO. **Journal of applied physics** v. 113, p. 17C308, 2013.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

BHARGAVA, R.; SHARMA, P. K.; KUMAR, S.; PANDEY, A. C.; KUMAR, N. Consequence of doping mediated strain and the activation energy on the structural and optical properties of ZnO:Cr nanoparticles. **Journal of solid State Chemistry**, v. 183, p. 1400-1408, 2010.

BISNACH, G.; GRÜNBERG, P.; SAURENBACH, F.; ZINN, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Phys. Rev. B**, v. 39, p.4828-4820, 1989.

BUCHANA, R. C. **Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties and Applications**, 2^a ed, 1991.

CALDERÓN, M. J.; SARMA, S. D. Theory of carrier mediated ferromagnetism in diluted magnetic oxides. **ANNALS OF PHYSICAL**, v. 322, p.2618-2634, 2007.

CARVALHO, M. D.; FERREIRA, L.P.; BORGES, R.P.; GODINHO, M., Investigation of the iron localization in doped ZnO. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 185, p. 160-165, 2012.

CHEN, G. PENG, J. J.; SONG, C.; ZENG, F.; PAN, F. Interplay between chemical state, electric properties, and ferromagnetism in Fe- doped ZnO films. **Journal d Applied Physics**, v. 113, p. 104503, 2013.

CHEN, Y.; WANG, X.; SUN, Z.; LI, H. The Application of spintronic Devices in Magnetic Bio-sensing. **2nd Asia Symposiu on Quality Electronic Design**, IEEE, 2010.

CHIKOIDZE, E.; BOSHTA, M.; SAYED, M. H.; DUMONT, Y. Large room temperature magnetoresistance of transparent Fe and Ni doped ZnO thin films. **Journal of applied physics** v. 113, p. 043713, 2013.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

CHO, S. B.; KANG, D. H.; OH, J. H. Relations between Magnetics Properties and Microwave- absorbing characteristics of NiZnCo Ferrites Compositors. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 4719-4722, 1996.

COSTA, A. C. F. M.; JUNIOR, P. S.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMIAMI, R. H. G. A. Síntese por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, v. 58, p. 78-83, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R.; Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices (Synthesis and Processing). **Ed. American Scientific Publishers**, v. 1, Chapter 4, p. 375-392, 2009.

DAS, J.; MISHRA, D.K.; SRINIYASU, V.V.; SAHU, SAHU, D.R.; ROUL, B.K. Photoluminescence and Raman Studies for the confirmation of oxygen vacancies to Induce ferromagnetism in Fe doped Mn:ZnO compound. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 382, p.111-116, 2015.

DHIMAN, P.; CHAND, J.; KUMAR, A.; KOTNALA, R. K.; BATOO, K. M.; SINGH, M. Synthesis and characterization of novel Fe@ZnO nanosystem. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 235-241, 2013.

DIETL, T.; OHNO H.; MATSUKURA, F., Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. **Physical Review B**, v.63, p.195 – 205, 2000.

DINIZ, V. C. S.; DANTAS, B. B.; FIGUEIREDO, A. R.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation Microstructural and magnetic of Fe₃O₄ synthesized by the combustion reaction method, **Cerâmica**, v. 61, p.298-302, 2015.

FAN, J.; Jiang, F.; QUAN, Z.; QING, X.; XU, X., Different magnetic origins of (Mn, Fe)-codoped ZnO powders and thin films. **Materials Research Bulletin**, v .47, p. 3344-3347, 2012.

FAN, J.C.; SREEKANTH, K. M.; XIE, Z.; CHANG, S. L.; RAO, K. V. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**. v. 58, p. 874-985, 2013.

FENG, Q.; BLYTHE, H. J.; JIANG, F.; XU, X.; HEALD, S. M.; FOX, A. M.; GEHRING, G. A. Contrasting behavior of the structural and magnetic properties in Mn and Fe-doped In_2O_3 . **Appl Materials**, v. 1, p. 022107, 2013.

FLATTÉ, M. E., Spintronics. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 54, p. 907-920, 2007.

FRANCO JR, A.; ALVES, T. E. P. Room temperature ferromagnetism in combustion reaction prepared iron-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials science in semiconductor processing**. v. 16. p. 1804-1807, 2013.

FRANZESE, G. BYRD, A.; TRACY, J. L.; GARNER, J.; PEKAREK, T. M. The singlet model of the anisotropic magnetization of the III-VI diluted magnetic semiconductor, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p.10d308, 2005.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, p. 1243-1255, 1996.

Gu, H.; JIANG, Y.; YAN, M. Defect-induced room temperature ferromagnetism in Fe and Na Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, p. 90-94, 2012.

ILYAS, U.; RAWAT, R.S.; ROSHAN, G.; TAN, T.L.; LEE, P.; SPRINGHAN,S.V.; ZHANG, S.; FENGJI, L.; CHEN, R.; SUN, H.D., Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 890-897. 2011.

JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNECK, V.R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizes mixtures. **Condensed and Fame**, v.40, p.71-75, 1981.

JANISCH, R.; GOPAL, P.; SPALDIN, N. Transition metal-doped TiO_2 and ZnO-present status of the field. **Journal Phys. Condens. Matter.**, v. 17, p. R657, 2005.

JIANG, Y.; WANG, W.; JING, C.; CAO, C.; CHU, J., Sol-Gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 1301-1306, 2011.

JIN, C. G.; YU, T. YANG, Y.; WU, Z. F.; ZHURGE, L. J.; WU, X. M.; FENG, Z. C. Ferromagnetic and photoluminescence properties of cu-doped ZnO nanorods by radio frequency magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 506-510, 2013.

JULIÈRE, M. Tunneling between ferromagnetic films. **Phys. Letts. A**. v.54A, p. 225-226, 1975.

KANG, S. H.; LEE, K. Emerging materials and devices in spintronic integrated circuits for energy- smart mobile computing and connectivity. **SviVerse Science direct**. v. 61, p. 952-973, 2013.

KARMAKAR, R.; NEOGI, S.K.; BANERJEE, A.; BANDYOPADHYAY, S., Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 671-677, 2012.

KAUR, J.; KOTNALA, R. K.; GUPTA, V.; VERNA, K. C. Anionic polymerization in Co and Fe doped ZnO: Nanorods, magnetism and photoactivity. **Current Applied Physics**, v. 14, p. 749-7756, 2014.

KIM, H.; OSOFSKY, M.; MILLER, M. M.; QUDRI, S. B.; AUYEUNG, R. C.; PIQUÉ, A. Room temperature ferromagnetism in transparent Fe-doped In_2O_3 films. **Applied Physics Letters**, v. 100, p.032404, 2012.

KINGERY, D. W.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics. **2^a Edition. Editora John Wiley**. 1976. Canada.

KUMAR, S.; KIM, Y. J.; KOO, B. H.; SHARMA, S. K.; VARGAS, J. M.; KNOBEL, M.; GAUTAM, S.; CHAE, K. H.; KIM, D. K.; KIM, Y. K.; LEE, C. G. Structure and magnetic properties chemically synthesized Fe doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 105, p. 07c520, 2009.

LEAL, E. **Desenvolvimento de catalisadores de NiAl_2O_4 por reação de combustão para a reforma a vapor de metano**. Dissertação de mestrado UFCG, 2009.

LEAL, E. **Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do $ZnAl_2O_4$ e avaliação do seu desempenho na produção de Biodiesel por transfesterificação.** Tese de doutorado, UFCG, 2013.

LI, X.; SONG, J.; ZENG, Y. Controlling oxygen vacancies and properties of ZnO. **Current Applied Physics**, v. 14. p. 521-527, 2014.

LI, Y.; CHEN, Z.; CAO, C.; USMAN, Z.; FENG, Y.; PAN, Z.; WU, Z. The controllable synthesis, structural, and ferromagnetic properties of Co doped GaN nanowires. **Applied physics letters**. v. 100. p. 232404, 2012.

LIMAYE, M. V.; SING, S. B.; DAS, R.; PODDAR, P.; KULKARNI, S.K. Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 391-400, 2011.

LIN, T.; WADEKAR, P. V.; KAO, H.S.; CHEN, T. H.; HUANG, H. C.; HO, N. J.; CHEN, Q. Y.; TU, L. W. Above room-temperature ferromagnetism of Mn delta-doped GaN nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 062414, 2014.

LIU, S. H.; HSU, H. S.; VENKATAIAH, G.; QI, X.; LIN, C. R.; LEE, J. F.; LIANG, K. S.; HUANG, J. C. A. Reduced room-temperature ferromagnetism in intermediate conducting regime of V doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 96, 262504, 2010.

LOKESH, R. N.; BALAKRISNAM, L.; JEGANATHAN, K.; LAYEK, S.; VERNA, H. C.; GOPALAKRISNAN, N. Role of surface functionalization in ZnO: Fe nanostructure. **Materials Science and Engineering B**, v. 183, p. 39-46, 2014.

LOOK D. C., (2001) Recent advances in ZnO materials and devices. Materials science and engineering. **Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 80, p. 383-387, 2001.

LUO, J. T.; LI, Y. Z.; KANG, X. Y.; PAN, F.; FAN, P.; JIANG, Z. WANG, Y. Enhancement of room temperature ferromagnetism in Cu-doped AlN thin film by defect engineering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 469-474, 2014.

MAENSIRI, S.; SREESONGMUANG, J.; THOMAS, C.; KLINKAEWNARONG, J. Magnetic behavior of nanocrystalline powder of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 302, p. 422-432, 2006.

MAHMOUDI, H.; WINDBACHER, T.; SVERDLOV, V.; SELBERHERR, S. Implication logic gates using spin-transfer- torque operated magnetic tunnel junction for intrinsic logic-in-memory. **Solid-State Electronics**.v. 84, p. 191-194, 2013.

MANDAL, S. K.; DAS, A. K.; NATH, T. K. Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe and Ni) in ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 89, p.144105, 2006.

MANZINI, M. C.; SAMBRANO, J. R. Efeitos da adição de átomos de mn na rede do gan via método de estrutura eletrônica. **Química Nova**, v. 33, N° 4, p. 834-840, 2010.

MARY, J.A.; VISAYA, J.J.; BOUOVDINA, M.; KENNEDY, L.J.; DALE, J.H.; SONG, Y. Investigation of structural, surface morphological, optical properties and fist. Principle study on electronic and magnetic properties of (Ce, Fe) - Co doped ZnO. **Phisyca B**, v. 456, p.344-354, 2015.

MOHAPATRA, J.; MISHRA, D.K.; SINGH, S.K., Superparamagnetic behavior in chemically synthesized nanocrystalline Zn_{0.99}Ni_{0.01}O powders. **Materials Letter**, v. 75, p. 91-94, 2012.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

MOORE, G. E. Progress in digital integrated electronics. **IEDM Technical Digest**, 1975.

MOUNKACHI, O.; EL MOUSSAOUI, H.; MASROUR. R.; ILALI, J.; EL MEDIOURI, K. HAMEDOUN, M.; HLIL, E. K.; EL KENZ, A.; BENYOUSSEF, A. High freezing temperature in SnO₂ based diluted magnetic semiconductor. **Material Letters**, v. 126, p. 193-196, 2014.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, v. 281, p. 951- 956, 1998.

OHNO, H.; Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, p. 110-129, 1999.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041- 301, 2005.

PASSONI, H. V. S.; JÚNIOR, A. F. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do ZnO:Gd. 2010.

PATEL, S. K. S.; GAJBHIYE, N. S. Oxygen deficiency induced ferromagnetism in Cr-doped TiO₂ nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 330, p. 21-24, 2013.

PATEL, S. K. S.; GAJBHIYE, N. S.; DATE, S. K. Ferromagnetism of Mn-doped TiO₂ nanorods synthesized by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 5095, p. 5427-5430, 2011.

PORTAVOCE, A.; BERTAINA, S.; ABBES, O.; CHOW, O.; LE THANH, V. About Ge (Mn) diluted magnetic semiconductor. **Materials Letters**, v. 119, p. 68-70, 2014.

PRATA, S.; ROY, E.; MADHARI, R.; SHARMA, P.K. Imprinted ZnO nanostructure-based electrochemical sensing of calcitonin: A clinical marker for medullary thyroid carcinoma. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 271-284, 2015.

SAIN, S.; BHATTACHARJEE, J.; MUKHERJEE, M.; DAS, D.; PRADHAN, S.K., Microstructural, magnetic and optical characterizations of nanocrystalline Zn_{1-x}Mn_xO dilute magnetic semiconductors synthesized by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 519, p. 112-122, 2012.

SALEEM, M.; ANWAR, M. S.; MAHMOOD, A.; ATIQ, J.; RAMAY, S. M.; SIDDIQUI, S. A. Defects undoped magnetization in B-doped ZnFeO diluted magnetic semiconductors. **Physics B**, v. 465, p. 16-20, 2015.

SALEH, R.; DJAJA, N.F.; PRAKOSO, S.P., The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 546, p.48-56, 2013.

SÁNCHEZ, C.; PAUCAR, C.; MOSQUERA, A.; RODRÍGUEZ, J.E.; GÓMEZ, A.; MORÁN, O. , On the paramagnetic behavior heavily doped Zn_{1-x}Mn_xO films fabricated by Pechini's method. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 249-260, 2012.

SENTHILKUMAAR, S.; RAJENDRAN, K.; BANERJEE, S.; CHINI, T. K.; SENGODAN, V. Influence of Mn doping on the microstructure and optical property of ZnO. **Material Science in Semiconductor Processing**, v. 11, p. 6-12, 2008.

SHACKELFORF, J. F. **Ciências dos materiais**. Pearson Education do Brasil, 2008. ISBN 978-85-7605-160-2.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

SHARMA, A.; FRANKLIN, J. B.; SING, B.; ANDERSSON, G. G.; LEWIS, D. A. Eletronic and Chimal properties of ZnO inveted organic photovoltaic devices. **Organic Eletronics**, v. 24, p. 131-136, 2015.

SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C.; LAYEK, S.; VERMA, H. C. Effect of iron doping concentration on magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p.2587-2591, 2009.

SHON, Y.; LEE, W. C.; PARK, Y. S.; KWON, Y. H.; LEE, S. J.; CHUNG, K. J.; KIM, H. S.; KIN, D. Y.; FU, D. J.;KANG, T. W. Mn-implanted diluted magnetic semiconductor InP:Mn. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 2310, 2004.

SWART, J. W. **Evolução de Microeletrônica a Macro-Sistemas**. UNICAMP.

TORQUATO, R. A.; SRIRSATH, S. E. KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and structural. Magnetic characterization of namocrystalline Zn_{1-x}Mn_xO diluted magnetic semiconductors (DMSs) synthesized by combustion reaction. **Ceramics International**, v. 40, p.6535 - 6559, 2014.

Formatado: Português (Brasil)

TORQUATO, R.; SHIRSATH, S.E.; KIMINAMI, R.H.A.; COSTA, A.C.F.M. Influência da dopagem de M⁺² e Co⁺² no ZnO sinterizado por reação de combustão para uso em SMD. **CBC**, 2011.

UDAYAKUMAR, S.; RENUKA, V. KAVITHA, K. Structural, optical and thermal studies of cobalt doped hexagonal ZnO By simple chemical precipitation method. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 04(2), p. 1271-1280, 2012.

UIJAYAPRASATH, G.; MURUGAN, R.; RAVI, G.; MAHLINGAL, T.; HAYAKAWA, Y. Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol-gel coating method. **Applied surface science**, v. 313, p. 870-876, 2014.

VENTTUMPERUMAL, R.; KALYANARAMAN, S.; SANTOSHKUMAR, B, THANGAVEL, R. Magnetic properties of Li doped ZnO sol-gel thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 7-11, 2014.

VERMA, U. P.; SHARMA, S.; DEVI, N.; BISTHT, P. S.; RAJARAM, P. Spin-polarized structural, eletronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor Cd1-

xMnTe in zinc blend phase. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 323, p. 394-399, 2011.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI. Study of the reproducibility of Ni-Zn nanoferrite obtained by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 415-416, 2014.

VIEIRA, D. A.; RIBEIRO, M.A.; COSTA, A. C. F. M.; SIMÕES, A. N.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação Estrutural e Morfológica e Pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ Sinterizado pelos Métodos de Reação de Combustão e Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, p.26-30,2008.

WANG, J. W.; CHEN, Y.X.; SHI, Y. Investigation of magnetism in Fe and Cu, ion implanted indium oxide films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 307, p. 391-393, 2013.

WANG, X.; GU, Y.; LI, HAI; Spintronic Memristor Temperature Sensor. **IEEE ELECTRON DEVICES LETTERS**, v. 31, p 2--22, 2010.

WANG, Y. Q.; CHENG, X. R.; SU, L.; WANG, Z.; HAO, J. H.; YUAN, S. L. The structure and magnetic properties of $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ synthesized under high pressure. **Solid State Communications**, v. 152, p. 581-584, 2012.

WU, K.; GU, S.; TANG, K.; ZHU, S.; YE, J.; ZHANG, R.; ZHENG, Y. Influences of unintentionally doped carbon on magnetic properties in Mn-N co-doped ZnO. **Thin Solid Films**, v. 19, p. 2444-2503, 2011.

XIA, C.; HU, C.; TIAN, Y.; CHEM, P.; WAN, B.; XU, J. Room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped ZnO arrays. **Solid state sciences**, v. 13, p. 388-392, 2011.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

Xingyan, X.; Chuanbao, C.; Zhuo, C. Effects of temperature and atmosphere on the magnetic properties of Co-doped ZnO rods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 1886-1889, 2011.

XU, X. L.; CHEN, Y.; MA, S.Y.; LI, W.Q.; MAO, Y.Z. Excellent acetone Sensors of La doped ZnO nanofiber with unique bead like structures. **Sensors and Actuators B**, v. 213, p. 222-233, 2015.

XU, X.; CAO, C. Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO Flaks with room temperature ferromagnetism. **Journal of Alloys and Compounds**, v.501, p. 265-268, 2011.

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

YANG, G.; XU, G.; CHEN, B.; ZOU, S.; LIU, R.; ZHONG, H.; ZOU, B. General synthesis and white light emission of diluted magnetic semiconductor nanowires using single-source precursors. **Chemistry of Materials**, v.25, p. 3260-3266, 2013.

ZENER, C. Interaction Between the d Shells en the Transition Metal. **Physical Review**, v. 81, p. 440-444, 1951.

ZHANG, W.; LU, B.; ZHANG, Q.; LU, J.; FANGE, M.; WU, K. Influence of preparation condition and doping concentration of doped ZnO thin films: Oxygen-vacancy related room temperature ferromagnetism. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 6624-6628, 2011.

ZHOU, L.; SHANG, Y. X.; YULDASHEV, S. U.; KWON, Y. H.; YAN, W. C.; YAN, S. J.; FU, D. J.; KANG, T. W. Influence of annealing temperature on magnetic properties of InFeP prepared by ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 228, p. 5233-5236, 2013.

APÊNDICE A

O cálculo para o sistema do ZnO dopado com 0,4 mol de nitrato de ferro III (Fe^{3+}).

$$0,6 [\text{NZn}] + 0,4 [\text{NFe}] = n [\text{U}]$$



$$0,6[+2 + (6 \cdot (-2))] + 0,4[+3 + (-2) \cdot 3 \cdot 3] = -6n$$

$$0,6[-10] + 0,4[-15] = -6n \rightarrow -6 - 6 = -6n \rightarrow n = 2 \text{ mols de ureia,}$$

onde n é a quantidade de ureia em mols.

Para se evitar desperdício do produto durante a reação de combustão, devido à capacidade do cadinho de sílica utilizado ser de 200 mL, todos os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes utilizados foram divididos por um valor numérico (70), definido experimentalmente, para otimização das reações.

Na tabela 13 encontramos as quantidades de reagentes usados na reação por combustão para dopar o ZnO com as fontes de ferro.

Tabela 13 - Quantidade de reagentes

Composição	Ureia (g)	NZ (g)	NF (g)	AF (g)	SF (g)
NF	1,71	2,55	2,3	-	-
AF	0,57	2,55	-	0,99	-
SF	1,55	2,55	-	-	1,55
NZ	1,43	4,25	-	-	-

APÊNDICE B

A figura 27 exibe os gráficos da temperatura em função do tempo de reação para os sistemas NZ, NF, AF e SF, donde são extraídos os valores de T_m , T_{max} , t_m , T_i , t_i , T_{ch} , t_r em triplicata, cujos valores médios e desvios padrão são determinados e reportados na tabela 3.

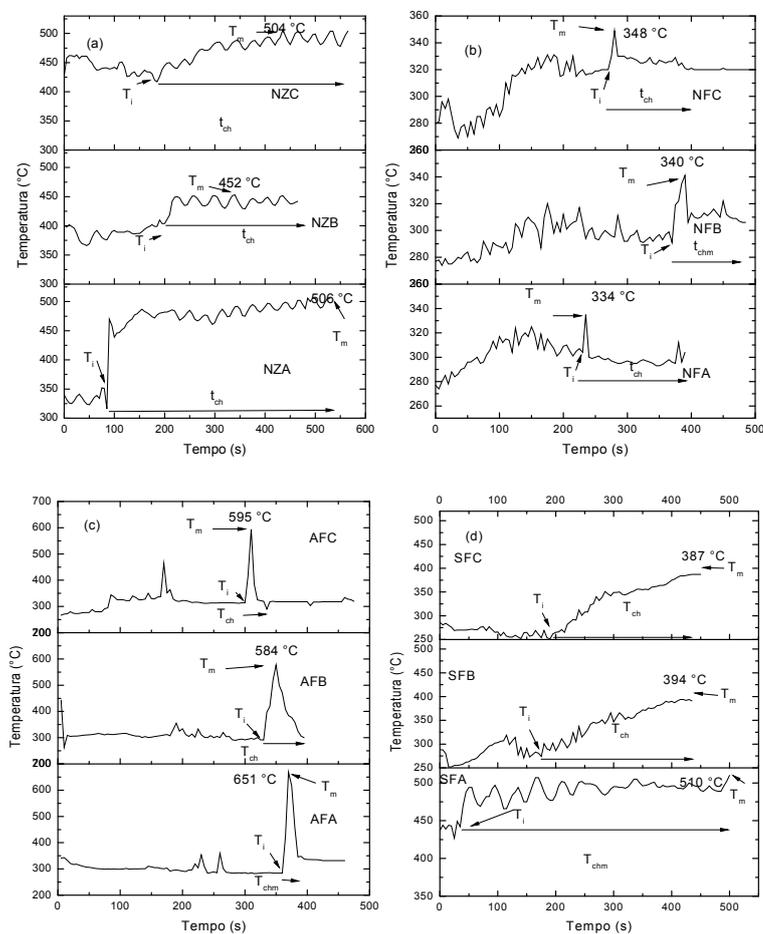


Figura 27 – Temperatura em função do tempo reacional: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.