



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



RAMON ALVES TORQUATO

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE ZnO DOPADO COM
Mn⁺², Co⁺² e Ni⁺² PARA OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMD)**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina F. de Melo Costa (UAEMa-UFCG)

Co-orientador: Prof^º. Dr. Sagar E. Shirsath (DF - Vivekanand College – Índia)

CAMPINA GRANDE

2011

RAMON ALVES TORQUATO

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE ZnO DOPADO COM
Mn⁺², Co⁺² e Ni⁺² PARA OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMD)**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina F. de Melo Costa (UAEMa-UFCG)

Co-orientador: Prof^o. Dr. Sagar E. Shirsath (Departamento de Física - Vivekanand
College – Índia)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciências de Materiais.

CAMPINA GRANDE

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

T687s Torquato, Ramon Alves.
Síntese por reação de combustão de ZnO dopado com Mn⁺², Co⁺² e Ni⁺² para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) / Ramon Alves Torquato. – Campina Grande, 2011.
126 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadores: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Prof. Dr. Sagar E. Shirsath.
Referências.

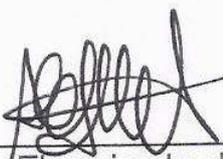
1. Semicondutores Magnéticos Diluídos. 2. Reação de Combustão.
I. Título.

CDU 621.315.592 (043)

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE ZnO DOPADO COM Mn, Co E Ni PARA OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMDs).

Ramon Alves Torquato

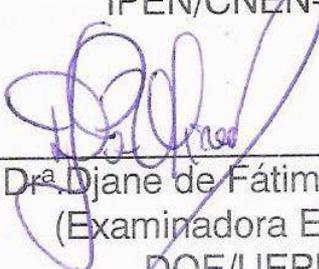
Tese Aprovada em 31/08/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



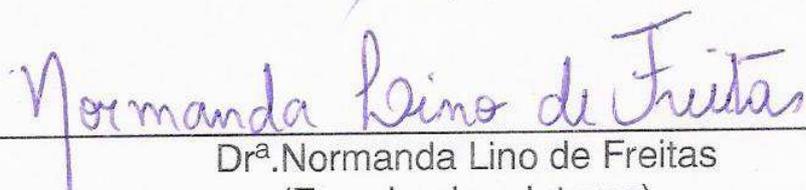
Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Orientadora)
UAEMA/UFCG



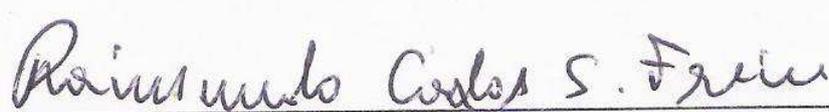
Dr. José Carlos Bressiani
(Examinador Externo)
IPEN/CNEN-SP



Dr^a. Djane de Fátima Oliveira
(Examinadora Externa)
DQE/UEPB



Dr^a. Normanda Lino de Freitas
(Examinadora Interna)
UATEC/UFCG



Dr. Raimundo Carlos Silvério Freire
(Examinador Externo)
UAEE/UFCG

A todos que me ajudaram de forma direta ou indiretamente, a minha família, em especial ao meu irmão Rômulo “O misterioso”. Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus autor e consumidor da minha fé, por ter me dado forças e iluminado o meu caminho com sua luz e amor, ajudando perseverar na conquista de mais uma etapa da minha vida, plantando sementes para que em um futuro bem próximo puder colher frutos de toda a minha dedicação.

Agradeço à minha família que tem dado apoio nessa minha empreitada, quero representar a minha família na pessoa do meu irmão Rômulo por sua força e inteligência, mesmo com todas as dificuldades físicas nunca perdeu a alegria de viver e o amor pela vida, o mesmo serve de força eletromotriz (f.e.m) e inspiração para eu continuar enfrentando a dinâmica da vida.

À professora Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa pela paciência e compreensão na orientação desse trabalho, pois sem a ajuda dela, com certeza o mesmo seria impossível de se concretizar.

Agradecimento ao professor Dr. Sagar E. Shirsath do Departamento de Física - Vivekanand College – Índia, pela sua contribuição nas medidas magnéticas e morfológica com o MET como também dicas no desenvolvimento da tese.

À Escola Técnica Redentorista – ETER, onde eu tenho uma grande gratidão pela a formação técnica que adquiri desde época de aluno de escola técnica, e agora como coordenador de curso e pela compreensão na flexibilidade dos horários.

A todos os colegas da Pós-Graduação de Engenharia de Materiais que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho, seja nos ensaios técnicos de caracterização feitos ou nas dicas de elaboração de texto, como também pelos exemplos de pesquisadores que me motivavam a continuar lutando, mesmo com tantas dificuldades.

RESUMO

Com o avanço da tecnologia na produção de microprocessadores, surgiu a necessidade do aumento no número de transistores, de forma a gerar uma maior velocidade de processamento e maior capacidade de armazenamento de informações, o que é imprescindível no desenvolvimento dos circuitos integrados. Com isso a tecnologia eletrônica de semicondutores a base de silício, torna-se limitada devido ao aumento da dissipação de calor na miniaturização dos circuitos integrados. Essa limitação pode ser superada com o surgimento da spintrônica. Neste contexto este trabalho tem como objetivo sintetizar por reação de combustão semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) à base de ZnO dopados com metais de transição Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , visando aplicação em spintrônica. Três sistemas com concentrações diferentes dos dopantes foram definidos: i) $Zn_{1-x}Mn_xO$, $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{2+} ; ii) $Zn_{1-x}Co_xO$, onde $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{2+} ; e iii) $Zn_{1-x}Ni_xO$, onde $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{2+} . Os sistemas foram sintetizados por reação de combustão utilizando os conceitos e teoria dos propelentes e explosivo. Todas as reações foram realizadas em um cadinho de sílica vítrea como recipiente, uma base cerâmica com resistência elétrica como fonte de aquecimento externo, e uréia como combustível. Durante as reações foi realizada a medição da temperatura e tempo da reação de combustão. O produto das reações foi caracterizado por difração de raios-X, fluorescência de raios X por energia dispersiva, adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e magnetômetro de amostra vibrante. Os resultados reportados mostram que: para todos os sistemas estudados a temperatura máxima alcançada na reação foi entre 353 e 512 °C. O tipo de dopante e sua concentração influenciaram tanto na característica estrutural como morfológica. Os espectros de DRX mostram que em todas as dopagens com Mn^{2+} e com dopagem de Co^{2+} de 0,02; 0,03; 0,07 e 0,1 em mol resultaram em um produto monofásico, ou seja, observou-se apenas a presença da fase ZnO com tamanho de cristalito menores que 50 nm. Nos sistemas dopados com Co^{2+} nas concentrações de 0,05; 0,06 e 0,2 mol houve formação de uma fase de resíduos de decomposição dos nitratos e uréia na faixa de 2θ entre 7,83 e 28,52°. Todos os sistemas dopados com Ni foi observado a fase ZnO majoritária com presença da fase secundária do NiO e de fase de resíduos semelhante a fase observada para o sistema dopado com Co^{2+} . Os sistemas estudados obtiveram boas respostas magnéticas com temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente variando entre 305 a 364 K. O sistema dopado com Mn^{2+} foi o que apresentou a melhor resposta com valores de magnetização de saturação entre 12 a 29 emu/g enquanto os sistemas dopados com Co^{2+} e Ni^{2+} os valores de magnetização de saturação entre 1 e 3,2 emu/g e 4,6 a 7,6 emu/g respectivamente. Portanto conclui-se que a síntese de reação de combustão mostra-se promissora para a preparação de nanomateriais adequados na produção de SMDs para aplicação em spintrônica.

ABSTRACT

With the advancement of technology in the production of microprocessors, there is the need to increase the number of transistors in order to generate a greater processing speed and greater capacity for storing information, which is essential in the development of integrated circuits. With this electronic technology semiconductor silicon based, it is limited due to increased heat dissipation in the miniaturization of integrated circuits. This limitation can be overcome with the advent of spintronics. In this context, this research work aims to synthesize combustion reaction diluted magnetic semiconductors (DMS) based on ZnO doped with transition metals Mn^{+2} , Co^{+2} and Ni^{+2} , aiming at application in spintronics. Three systems with different concentrations of dopants were defined: i) $Zn_{1-x}Mn_xO$, $x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ and 0.4 mol of Mn^{+2} , ii) $Zn_{1-x}Co_xO$ where $x = 0.02, 0.03, 0.05, 0.06, 0.07, 0.1$ and 0.2 mol of Co^{+2} and iii) $Zn_{1-x}Ni_xO$, where $x = 0.07, 0.1$ and 0.2 mol of Ni^{+2} . The systems were synthesized by combustion reaction using the concepts and theory of propellants and explosives. All reactions were performed on a vitreous silica crucible as a container, a ceramic base with electrical resistance as a source of external heating, and urea as fuel. During the reaction was carried out measuring the temperature and time of the combustion reaction. The product of the reaction was characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence energy dispersive, nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and vibrating sample magnetometer. The results reported show that: for all systems studied the maximum temperature reached in the reaction was between 353 and 512°C. The type of dopant and its concentration influenced both the structural and morphological characteristics. The XRD spectra show that at all doping with Mn^{+2} and Co^{+2} doping of 0.02, 0.03, 0.07 and 0.1 mol resulted in a single phase product, ie, we observed the presence of phase ZnO crystallite size smaller than 50 nm. In the systems doped with Co^{+2} at concentrations of 5%, 6% and 20% had formation of a phase of waste decomposition of nitrate and urea in the 2θ range between 7.83 to 28.52°. All systems Ni-doped ZnO phase was observed with the majority presence of the secondary phase of NiO and waste phase similar to phase observed for the system doped with Co^{+2} . The systems studied had good responses to magnetic Curie temperatures above room temperature ranging from 305 to 364K. The system doped with Mn^{+2} was the one that had the best response with values of saturation magnetization between 12 to 29 emu/g while the systems doped with Co^{+2} and Ni^{+2} values of saturation magnetization between 1 and 3.2 emu/g and 4.6 to 7.6 emu/g respectively. It is concluded that the synthesis of combustion reaction seems to be promising for the preparation of nanomaterials in the production of SMD suitable for application in spintronics.

PUBLICAÇÕES

TORQUATO, R. A.; RIBEIRO, M.A.; SOUSA, J. P. L. M. L., KIMINAMI, R. H. GAMA, A., L., COSTA, A. C. F. M.; **“Avaliação da estrutura e morfologia dos sistemas $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ e $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$ sintetizados por reação de combustão”** In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM 2010. Aceito para publicação em CDROM, 2010; p. 1-7.

RIBEIRO, M. A.; TORQUATO, R. A.; Simões A. N.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; **“Caracterização Estrutural e Morfológica de pós de $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ Sintetizados por Reação de Combustão e Método Pechini”**. In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC 2009, 2009, Guarujá - SP. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC 2009. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2009.CDROM. p. 1-7.

TORQUATO, R. A.; RIBEIRO, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. GAMA, A., L., COSTA, A. C. F. M; **“Influencia do Mn e Co nas características estrutural e morfológica do ZnO sintetizado por reação de combustão”** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECimat, CDROM, 2010; p. 1-8.

TORQUATO, R. A.; SHIRSATH, S. E.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. F. M; **“Influência da dopagem de 0,1 mol de Mn^{+2} e Co^{+2} no ZnO sintetizado por reação de combustão para uso em SMD”** In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC, 2011; Porto de Galinhas – PE, p. 1-12.

TORQUATO, R. A.; SHIRSATH, S. E.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. F. M; **“Effect of doping of 0.07 mol of Co^{+2} and Ni^{+2} in the characteristics of ZnO synthesized by combustion reaction for use in DMS”**, 21st International Congress Mechanical Engineering - COBEM - Natal - RN, 2011, p.1-6.

TORQUATO, R. A.; SHIRSATH, S. E.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. F. M; **“CHARACTERIZATION OF ZnO DOPED Ni^{+2} SYNTHESIS BY REACTION OF COMBUSTION FOR USE IN DMS”**, Eighth International Latin American Conference

on Powder Technology – Florianópolis – SC, 2011. Submetido ao Journal of Materials Science Forum, 2011.

TORQUATO, R. A.; RIBEIRO, M.A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. GAMA, A., L., COSTA, A.C.F.M.; **“Structural and Morphologic Characterization of Powders of ZnO Doped with Mn²⁺ Synthesized by Reaction of Combustion”** In: 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2010, Zurich. Abstract Books of the 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich ETH, 2010. v.1. p.164 – 164

TORQUATO, Ramon Alves, RIBEIRO, Maria Aparecida, Sousa J.-P. L. M. L., KIMINAMI, Ruth Herta G Aliaga, GAMA, Lucianna da, COSTA, A. C. F. M. **“Mn²⁺ doping effect in ZnO powders synthesized by combustion reaction: structural and morphological characteristics”** In: Seventh International Latin-American Conference and Powder Technology - PTECH 2009, 2009, Atibaia - SP. Abstract Books of the Seventh International Latin-American Conference and Powder Technology - PTECH 2009. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2009. v.1. p.1 - 1

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura adotada e característica dos reagentes utilizados para a obtenção dos sistemas de ZnO dopado com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2}	40
Tabela 2 – Dopagem, quantidade calculada de acordo com a estequiometria, e quantidade utilizada de acordo com percentual de 1,43% para os reagentes utilizados no sistema de ZnO dopado com Mn^{+2}	44
Tabela 3 – Dopagem, quantidade calculada de acordo com a estequiometria, e quantidade utilizada de acordo com percentual de 1,43% para os reagentes utilizados nos sistemas de ZnO dopado com Co^{+2}	44
Tabela 4 – Dopagem, quantidade calculada de acordo com a estequiometria, e quantidade utilizada de acordo com percentual de 1,43% para os reagentes utilizados nos sistemas de ZnO dopado com Ni^{+2}	45
Tabela 5 – Temperatura máxima (T_{max}), tempo de ocorrência da T_{max} , tempo de reação e temperatura de ignição para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$	53
Tabela 6 – Temperatura máxima (T_{max}), tempo de ocorrência da T_{max} , tempo de reação e temperatura de ignição para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$	54
Tabela 7 – Temperatura máxima (T_{max}), tempo de ocorrência da T_{max} , tempo de reação e temperatura de ignição para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$	54
Tabela 8 – Valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para os sistemas de $Zn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2}	58
Tabela 9 – Valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2}	60
Tabela 10 – Valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ com $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{+2}	63

Tabela 11 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} . T – teórico; E – experimental; D – diferença em percentual do teórico e experimental; e I – percentagem total de impurezas detectadas por EDX.....	64
Tabela 12 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios X (EDX) para ZnO dopado com $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07, 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} . T – teórico; E – experimental; D – diferença em percentual do teórico e experimental; e I - percentagem de impurezas detectadas por EDX.....	65
Tabela 13 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para ZnO dopado com $x = 0,07$ e $0,1$ mol de Ni^{+2} . T – teórico; E – experimental; D – diferença em percentual do teórico e experimental; e I - percentagem de impurezas detectadas por EDX.....	65
Tabela 14 - Tamanhos mínimos, médios e máximos de partículas para as amostras dopadas com Co^{+2}	76
Tabela 15 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}) e área superficial (S_{BET}), xMn_xO tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para as amostras do sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$	81
Tabela 16 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}) e área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para as amostras do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$	82
Tabela 17 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}) e área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para as amostras do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$	83
Tabela 18 - Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$	86
Tabela 19 - Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema dopado com Co^{+2}	89
Tabela 20 - Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema dopado com Ni^{+2}	92
Tabela 21 - Comparação dos parâmetros magnéticos dos sistemas dopados com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2}	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos três tipos de semicondutores: a) semicondutor não-magnético; b) semicondutor magnético; c) semicondutor magnético diluído. Gálio (esfera amarela), Arseneto (esfera verde), metal de transição (esfera azul com o momento magnético representado pela seta).....	25
Figura 2: Movimento do elétron em torno do seu eixo.....	28
Figura 3: Estrutura hexagonal do óxido de zinco do tipo da wurtzita.....	32
Figura 4: Fluxograma utilizado para obtenção dos sistemas de ZnO dopados com metais de transição Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} por reação de combustão.....	41
Figura 5: Temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, para $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ mol de Mn^{+2}	49
Figura 6: Temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, para $x = 0,02; 0,03; 0,06; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2$ mol de Co^{+2}	51
Figura 7: Temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, para $x = 0,07; 0,1; 0,2$ mol de Ni^{+2}	52
Figura 8: Difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$ com concentração de $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2}	56
Figura 9: Difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, onde $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2}	59
Figura 10: Difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, onde $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{+2}	62
Figura 11: Espectro por fluorescência de raios-X (EDX), (a) sistema $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$; (b) sistema $Zn_{0,8}Co_{0,2}O$; (c) sistema $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$	67
Figura 12: MEV do sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$; (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,25$; (e) $x = 0,3$; (f) $x = 0,4$ mol de Mn^{2+}	69
Figura 13: MEV dos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$; (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,03$, (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,06$; (e) $x = 0,07$; (f) $x = 0,1$; e (g) $x = 0,2$ mol de Co^{2+}	71
Figura 14: MEV das amostras do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, (a), para $x = 0,07$; (b) $x = 0,1$, e (c) $x = 0,2$ mol de Ni^{2+}	72
Figura 15: MET dos sistemas $Zn_{1-x}Mn_xO$ (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,2$;(d) $x = 0,25$; (e) $x = 0,3$; (f) $x = 0,4$ e (g) padrão de difração para a amostra $x = 0,25$ mol de Mn^{2+}	73

Figura 16: MET dos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$ (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,03$, (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,06$; (e) $x = 0,07$; (f) $x = 0,1$; e (g) $x = 0,2$ e (h) padrão de difração para amostra $x = 0,05$ mol de Co^{2+}	75
Figura 17: MET das amostras do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$; (a), para $x = 0,07$; (b) $x = 0,1$, e (c) padrão de difração para amostra $x = 0,1$ mol de Ni^{2+}	77
Figura 18. Histograma do tamanho de partículas calculado a partir da escolha de 20 partículas para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$; (a) para $x = 0,1$; (b) para $x = 0,3$ mol de Mn^{+2}	78
Figura 19. Histograma do tamanho de partícula calculado a partir da escolha de 20 partículas para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$; (a) para $x = 0,02$; (b) para $x = 0,03$; (c) para $x = 0,05$; (d) para $x = 0,06$; (e) para $x = 0,07$; (f) para $x = 0,1$ e (g) para $x = 0,2$ mol de Co^{+2}	79
Figura 20. Histograma do tamanho de partícula calculados a partir da escolha de 20 partículas para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$: (a) para $x = 0,07$ e (b) para $x = 0,1$ mol de Ni^{+2}	80
Figura 21: Histerese magnética para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$; (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,25$; (e) $x = 0,3$ e (f) $x = 0,4$ mol.....	85
Figura 22: VSM do sistema dopado com Co, $Zn_{1-x}Co_xO$: (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,03$; (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,06$; (e) $x = 0,07$; (f) $x = 0,1$ e (g) $x = 0,2$ mol.....	88
Figura 23: VSM do sistema dopado com Ni, $Zn_{1-x}Ni_xO$: (a) $x = 0,07$; (b) $x = 0,1$ e (c) $x = 0,2$ mol.....	91

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

A	sítio tetraédrico
Am^2	momento magnético fundamental
Å	angstrom
Ah	área da histerese
BET	método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller;
°C	graus Celsius;
CI	circuito integrado
D_{hkl}	diâmetro do cristlito;
D_{BET}	diâmetro da partícula calculado a partir do BET;
emu/g	unidade da magnetização de saturação;
EDX	fluorescencia de raios X;
FM	ferromagnetismo;
FET	transistor de efeito de campo;
H	campo magnético externo;
K	kelvin;
k	coeficiente de forma do cristalito;
Hc	campo coercivo;
LED	diodo emissor de luz;
MRAM	memória magnética de acesso aleatório;
MEV	microscopia eletrônica de varredura;
MET	microscopia eletrônica de transmissão;
MT	metal de transição;
$m_l \mu_B$	momento magnético orbital;
M	magnetização;
Ms	magnetização de saturação;
Mr	magnetização remanente;
ohm.cm	resistividade;
$(\text{ohm.cm})^{-1}$	condutividade;
Oe	Oested;
PLD	deposição de LASER pulsado;
RAM	memória de acesso aleatório;

RTD	dispositivo de tunelamento ressonante;
S_{BET}	área superficial determinada pelo BET;
SMD	semicondutor magnético diluído;
s	segundos;
TC	temperatura de Curie;
T_{max}	temperatura máxima da reação;
TI	tecnologia da informação;
VSM	magnetômetro de amostra vibrante;
μ	permeabilidade magnética;
μm	micrometro;
μ_{B}	magneto de Bohr;
β	parâmetro do cristalito;
β_{exp}	largura experimental;
$\beta_{\text{inst.}}$	largura instrumental;
θ	ângulo de difração;
ρ	densidade teórica;
χ	susceptibilidade magnética;
λ	comprimento de onda do Cu;
ΔH_f°	entalpia de formação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Spintrônica	21
2.2 Semicondutor	23
2.3 Semicondutor Magnético Diluído - SMD	24
2.4 Propriedades Magnéticas	27
2.5 Interação Magnética em SMDs	30
2.6 Óxido de Zinco – ZnO	32
2.7 Reação de Combustão	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Materiais	40
3.2 Metodologia	40
3.3 Síntese dos sistemas.....	41
3.4 Temperatura e tempo de reação	45
3.5 Caracterizações	45
3.5.1 Difração de Raios X	45
3.5.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	46
3.5.3 Adsorção de Nitrogênio (BET)	46
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
3.5.6 Caracterização Magnética	47

3.5.7 Temperatura de Curie	48
4 RESULTADOS DISCUSSÃO.....	49
4.1 Temperatura e Tempo de Reação.....	49
4.2 Difração de Raios X – DRX	55
4.3 Fluorescência de Raios X – EDX	63
4.4 Caracterização Morfológica – MEV	68
4.5 Caracterização Morfológica – MET	72
4.6 Adsorção de Nitrogênio – BET	81
4.7 Medidas Magnéticas	84
5 CONCLUSÕES	95
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS.....	98
APÊNDICE A	104
APÊNDICE B	111
APÊNDICE C	119
ANEXO I	124
ANEXO II.....	125

1 INTRODUÇÃO

Os circuitos integrados e os dispositivos ultra-rápidos usados hoje em dia são, em sua maioria, feitos de semicondutores. O sucesso destes dispositivos está no controle dos elétrons no material, devido a sua carga que pode polarizar tais dispositivos. Por outro lado, o armazenamento de dados, fundamental na tecnologia da informação (TI), é feito por meio de gravações magnéticas em discos rígidos, fitas magnéticas ou discos magnetos-ópticos. Neste processo de armazenamento de dados o *spin* do elétron tem uma importância fundamental. Porém, se for possível controlar em um mesmo material tanto o *spin* quanto a carga dos elétrons o progresso na tecnologia de informação seria extraordinário, pois, ter-se-ia a possibilidade de usar a capacidade de armazenar informações e de processar dados, simultaneamente. A razão para que isto não tenha se realizado tão facilmente até agora é que os semicondutores utilizados em dispositivos (por exemplo, o silício) são semi-metais cujos momentos magnéticos intrínsecos são nulos, não possuindo, portanto, propriedades magnéticas relevantes.

Assim, para essa nova tecnologia seria necessário tornar alguns semicondutores com características magnéticas, o que pode ser atingido pela dopagem destes materiais com elementos cujos momentos magnéticos intrínsecos sejam permanentes, ou seja, possuam momento magnético de Bohr, tais elementos compõem o grupo dos metais de transição na tabela periódica. No século 21, uma das mais importantes e desafiantes descobertas no magnetismo foi que óxidos não-magnéticos poderiam ser dopados com uma pequena quantidade de metais de transição e exibiam ferromagnetismo acima da temperatura ambiente (COEY et al, 2005).

Desta forma, o processo de dopagem em semicondutores não-magnéticos com íons de metal de transição tem produzido materiais com ferromagnetismo próximo ou acima da temperatura ambiente. Assim, a efetiva aplicação dos semicondutores como material spintrônico, isto é, material que utiliza a tecnologia baseada na manipulação do *spin*, depende de uma junção entre as propriedades ferromagnéticas e semicondutoras (LIN et al, 2006).

Esta nova tecnologia, chamada spintrônica, que engloba a eletrônica e o *spin* (eletrônica baseada no *spin*) apresenta grandes vantagens em relação aos processos tecnológicos até então existentes, uma vez que nela já não serão apenas

as cargas as responsáveis pelo transporte de informação, mas também o *spin* do elétron. A spintrônica é a base para o desenvolvimento de novos dispositivos com velocidades de processamento de dados muito maiores e consumo de energia elétrica bem menor. Entre os novos dispositivos tem-se: spin-FET (transistor spintrônico de efeito de campo), spin RTD (dispositivo spintrônico de tunelamento ressonante), spin-LED (diodo spintrônico emissor de luz), *bits* quânticos para computação quântica, as memórias magnéticas de acesso aleatório MRAM (magnetic random access memory) (AWSCHALOM, 2007). As memórias de acesso aleatório (MRAM) representam uma geração de dispositivos spintrônicos e os semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) são a mais atraente alternativa para sua fabricação (PRINZ, 1998).

Como fazer semicondutores não-magnéticos tornar magnéticos? Isto pode ser obtido fazendo-se uso de uma das grandes vantagens dos semicondutores, isto é, a possibilidade de dopar o material com a introdução de impurezas doadoras de elétrons (tipo-*n*) ou aceitadoras de elétrons (tipo-*p*). Esta estratégia pode ser utilizada para introduzir íons magnéticos como dopantes em semicondutores não magnéticos tornando-os magnéticos. Esta categoria de semicondutores é conhecida como os semicondutores magnéticos diluídos (SMDs).

A busca por semicondutores magnéticos diluídos se iniciou com a descoberta de semicondutores de GaAs (arseneto de gálio) dopado com Mn, os quais apresentavam ferromagnetismo com temperatura de Curie (TC) de 110K (OHNO,1998), o semicondutor GaAs é do grupo III – V, além deste grupo os SMDs tem sido desenvolvidos pelo grupo II – VI, onde tem-se como exemplo o óxido de zinco (ZnO), o qual é por natureza não-magnético, mas com dopagem de metais de transição em concentrações controladas pode ser transformado em um semicondutor com comportamento ferromagnético (OHNO, 1998).

O interesse no ZnO para o desenvolvimento destes SMDs tem sua origem no trabalho teórico de Dietl et al (2000), que obtiveram material com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 0,05 mol de Mn, com concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Os estudos de Dietl et al (2000), motivaram inúmeros estudos no uso de ZnO para aplicação em spintrônica visando a obtenção de SMDs.

Por outro lado, a produção dos SMDs exige a utilização de técnicas de processamento que possibilitem a obtenção de materiais monofásicos, com

comportamento ferromagnético e temperatura de Curie acima da ambiente. Assim, também vários trabalhos reportam os métodos de obtenção de materiais semicondutores dopados com metais de transição para uso com SMDs. Entre alguns métodos que mais se destacam temos: co-precipitação (SMITH, 1995), sol-gel (DHOLAM et al, 2008), spray-drying (MACHADO et al, 2002), síntese hidrotérmica (WANG e GAO, 2004), deposição de LASER pulsado – PLD (ZHOU, 2009) e o método Pechini (GAMA, 2000).

Baseado nisto, este trabalho tem como foco, o estudo das propriedades magnéticas dos sistemas utilizando o ZnO dopado com metais de transição Mn, Co e o Ni, usando a técnica de síntese química por reação de combustão via fase líquida e com a uréia como combustível para produção de SMDs.

A escolha desta técnica se deu principalmente pelo fato de ser simples, de baixo custo, rápida reação, e que tem sido promissora para fabricação de diferentes sistemas cerâmicos em escala nanométrica e monofásicos. Além de não necessitar de etapas intermediárias de calcinação subsequentes, sintetizar produtos com alta pureza, baixo grau de aglomeração, homogeneidade química, e normalmente gerar produtos com estrutura e composição química desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água (COSTA et al, 2009; KIMINAMI et al, 2000). Associado a estas vantagens, verifica-se na literatura trabalho preliminar reportado por Deka e Joy (2005) utilizando esta técnica de reação de combustão para sistema de matriz de ZnO dopado com Co^{+2} , com a glicina como combustível, onde obteve ferromagnetismo a uma TC de aproximadamente 750 K, mas isto devido a formação de Co metálico, isto é, não houve completa diluição do Co^{+2} na matriz semicondutora de ZnO. Isto tem sido também, um grande atrativo para utilização desta técnica, porém com modificação em alguns parâmetros da síntese.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar o óxido de zinco (ZnO) dopado com metais de transição Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} usando a técnica de síntese por reação de combustão

para obtenção de semicondutores magneticamente diluídos (SMD) visando aplicação em spintrônica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar pelo método de reação de combustão, usando uréia como combustível e como fonte de aquecimento externo para síntese uma base cerâmica com resistência elétrica, visando obter ZnO dopado com metais de transição Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} com característica nanométrica e monofásica;
- Avaliar o efeito da concentração dos dopantes nas características estruturais, morfológicas e magnéticas;
- Determinar os parâmetros de síntese durante as reações: tempo e temperatura de combustão;
- Caracterizar os sistemas por difração de raios X (DRX) e espectrometria dispersiva por fluorescência de raios X (EDX);
- Caracterizar os sistemas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Caracterizar magneticamente os sistemas por magnetômetro de amostra vibrante (VSM) para obtenção de curvas de magnetização em função do campo aplicado e medição da temperatura de Curie determinado pela técnica de Laoria.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Spintrônica

A spintrônica surgiu como uma nova fronteira na física de dispositivos. Contudo, afirmar que no futuro a spintrônica decretará o fim da eletrônica tradicional, assim como os dispositivos eletrônicos a base de silício fez com as válvulas de vácuo, decretando seu fim em equipamentos eletrônicos, seja algo precipitado. Porém, pode-se especular que seria extremamente interessante ter maneiras de explorar os aspectos quânticos do elétron, além das leis da física clássica que governa a eletrônica.

A microeletrônica atual está, em sua grande maioria, baseada em semicondutores por meio do transporte da carga elétrica. Para o desenvolvimento da spintrônica faz-se necessário criar dispositivos em que o transporte de *spin* seja possível associado ao transporte da carga elétrica, e isto, surge como um novo desafio no desenvolvimento dos semicondutores magnéticos. Neste sentido, esforços têm sido realizados com objetivo de introduzir quantidades suficientes de íons de metais de transição nos semicondutores, criando os chamados semicondutores magnéticos diluídos (SMDs).

No mercado de *chips*, não é novidade para nenhum fabricante, que está cada vez mais difícil acompanhar a chamada Lei de Moore, que há três décadas sentenciou que devido a evolução e a necessidade de maior velocidade e capacidade de armazenamento de dados em circuitos integrados (CI) o número de transistores, inseridos no interior dos mesmos, dobraria a cada 18 meses. A cada nova geração de *chips* (CI), os fabricantes desafiam as leis da física procurando desenvolver circuitos integrados cada vez menores e com maior quantidade de dispositivos a base de silício com uma capacidade de armazenamento de dados maior (MOORE, 1975). Assim, está cada vez mais difícil avançar no aumento do poder de processamento (capacidade de armazenamento e velocidade de dados) e na miniaturização dos componentes (redução do tamanho), ocasionando problemas relacionados ao aquecimento e consumo de energia destes dispositivos. Visando minimizar estes inconvenientes, a spintrônica surgiu como uma das áreas que pode trazer respostas a estes desafios, o que vem sendo objeto de estudo de pesquisadores.

Com a necessidade do aumento da velocidade de processamento e do armazenamento de dados, sem superaquecimento dos circuitos integrados, a spintrônica com base em semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) vem desenvolvendo dispositivos que possam ter estes diferenciais. Como exemplo tem-se as memórias MRAM (memórias magnéticas de acesso aleatório) (DEUTSCH, 2004).

As memórias MRAM são capazes de congelar as atividades em andamento em um computador quando ele é desligado e recuperá-las quando ele é religado. O que não ocorrem com as RAM (memórias de acesso aleatório) atuais, que perdem os dados armazenados toda vez que o computador é desligado. Por isso precisam passá-los para o disco rígido e recuperá-los em todas as reinicialização, isso significa que, com o auxílio da spintrônica, não precisaríamos mais ficar olhando para a tela preta, esperando o computador iniciar.

Além do armazenamento de dados e dos semicondutores, outra área deve se beneficiar dos princípios da spintrônica é a computação quântica, que poderá trazer a um único *chip* a capacidade de processar operações paralelas por meio do uso de qubits (ou bits quânticos), capazes de assumir valor 1 e 0 ao mesmo tempo (na computação clássica, um bit só pode ser 1 ou 0) (DEUTSCH, 2004).

Por outro lado, estes materiais têm que ter propriedade ferromagnética e semicondutora no mínimo a temperatura ambiente para ser utilizado como dispositivos de spintrônica.

Semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), nos quais íons não magnéticos são substituídos por íons magnéticos na matriz semicondutora, são considerados ideais para spintrônica, em função de apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. Existem dois principais critérios de seleção para que materiais semicondutores possam ser utilizados na spintrônica: (1) apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, (2) apresentar propriedade semicondutora e ferromagnética com a possibilidade de manipulação do spin (DIACONU et al, 2006).

2.2 Semicondutor

O entendimento dos semicondutores facilitará também o entendimento dos semicondutores magnéticos diluídos e suas aplicações. A própria expressão “*semicondutor*” apresenta uma sugestão sobre sua característica. O prefixo *semi* é normalmente aplicado a uma faixa de níveis situada entre dois limites. O termo condutor é aplicado a qualquer material que sustenta um fluxo de carga, quando uma fonte de tensão elétrica de amplitude limitada é aplicada em seus terminais (BOYLESTAD e NASHESLSKY, 1999).

Um isolante é o material que oferece um nível muito baixo de condutividade sob pressão de uma fonte de tensão elétrica aplicada, e um semicondutor é, portanto, o material que possui um nível de condutividade entre os extremos de um isolante e um condutor (BOYLESTAD e NASHESLSKY, 1999).

As propriedades elétricas dos semicondutores são extremamente sensíveis à presença de minúscula concentração de impurezas. Os semicondutores intrínsecos são aqueles em que o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente ao material puro. Quando as características elétricas são ditadas pelos átomos de impurezas, o semicondutor é chamado de extrínseco (CALLISTER, 2002).

O semicondutor extrínseco pode ter sua condutividade aumentada mediante adição de imperfeições eletrônicas (dopantes). A condução extrínseca, que se origina, devido à presença de uma imperfeição eletrônica, pode ser do tipo *p*, como também do tipo *n*.

Por exemplo, considerando o silício (4 elétrons de valência) contendo como impureza um átomo de alumínio (3 elétrons de valência). A presença de um átomo de alumínio (Al^{3+}) em substituição a um átomo de silício (Si^{4+}) gera um vazio eletrônico (*buraco*) carregado positivamente na estrutura, pois o silício tem 4 elétrons de valência enquanto o alumínio tem 3 elétrons de valência. Quando um campo elétrico externo for aplicado ao material, os elétrons adjacentes se movem para essa posição, gerando um movimento do buraco na direção do eletrodo negativo, criando um fluxo de carga em ambas as direções do pólo negativo e positivo do campo aplicado. Neste caso, o vazio eletrônico é considerado como sendo um transportador de carga positiva e origina um semicondutor tipo *p*. Se, ao invés de alumínio, for dopado com fósforo (5 elétrons de valência) a estrutura do

silício, a substituição gera um elétron em excesso, visto o quinto elétron de valência do fósforo não pode ficar em uma ligação covalente. Assim sendo, apenas uma pequena quantidade energia adicional (campo externo) é necessária para acelerar o elétron livre (transportador de carga negativo), o qual se move no sentido do eletrodo positivo do campo elétrico aplicado, gerando assim, um semiconductor tipo n (MALVINO, 1986).

Os semicondutores são a essência da eletrônica moderna. Os diodos, os transistores, os tiristores, as células fotovoltaicas, os detectores e os termistores são dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores e podem ser empregados como elementos discretos de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados (BOYLESTAD e NASHESLSKY, 1999).

Para estas aplicações o conhecimento do transporte da carga elétrica é a essência da geração de novos dispositivos. Contudo, os avanços tecnológicos na produção de microprocessadores exigem o aumento no número, por exemplo, de transistores e a atual tecnologia da eletrônica de semicondutores, baseada em silício, vem encontrando limite devido á impossibilidade da miniaturização constante. Essa limitação pode ser superada com o surgimento da tecnologia baseada em semicondutores magnéticos diluídos para aplicação em spintrônica.

2.3 Semiconductor Magnético Diluído – SMD

A abordagem de se substituir aleatoriamente íons na rede cristalina de semicondutores por íons magnéticos deu origem aos chamados semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). O ordenamento ferromagnético ocorre devido à introdução na rede cristalina de um metal de transição magnético, geralmente com a camada 3d incompleta, no caso da dopagem com elementos de transição (ref).

Atualmente, os semicondutores utilizados na indústria eletrônica, como o GaAs e Si, não possuem íons magnéticos. A liga de GaAs, por exemplo, pode ser representado esquematicamente por um composto formado por dois tipos de átomos não-magnéticos arranjados periodicamente, como mostrado na Figura 1^a (ref).

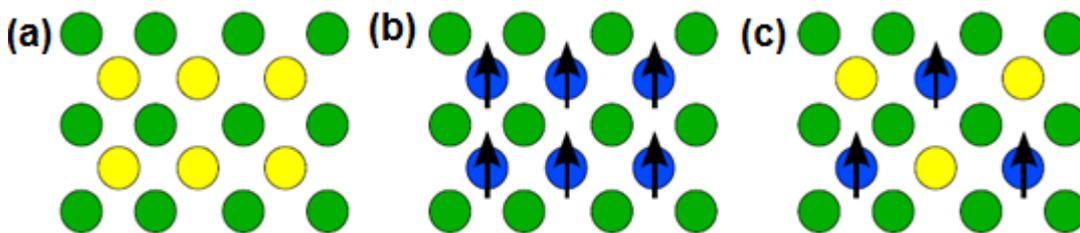
Outros semicondutores apresentam as propriedades semicondutoras e magnéticas coexistindo entre si, ou seja, o material que tem a propriedade magnética não está diluído na matriz semicondutora, e sim, o material possui camadas de materiais semicondutores e camadas de materiais magnéticos

sobrepostos. Tais materiais são ligas compostas por dois tipos de íons, um tipo magnético e outro não-magnético, exemplos de dispositivo com esta estrutura são os que desenvolvem o fenômeno da magnetoresistência túnel (TMR), isto é, variação da resistência do material com aplicação de um campo magnético, como mostra a Figura 1b. Os SMDs são gerados por meio de uma matriz semicondutora com metais de transição diluídos (solução sólida).

Com a possibilidade do desenvolvimento de uma nova eletrônica, onde o *spin* seria o responsável também pelo transporte da informação, surgiu à necessidade de substituir os materiais comumente utilizados na eletrônica por novos materiais, que combinem propriedades semicondutoras e magnéticas ao mesmo tempo. Porém, os semicondutores magnéticos existentes até uma década atrás, apesar de apresentarem ferromagnetismo, possuem temperaturas de transição ferromagnética-paramagnética, temperatura de Curie (TC) bem abaixo da temperatura ambiente. Por isto, juntamente com a spintrônica surgiu a necessidade de desenvolver materiais que além de apresentarem propriedades ferromagnéticas e semicondutoras coexistindo, apresentassem temperaturas de Curie elevadas (SOUZA, 2008).

A alternativa foi o desenvolvimento dos chamados semicondutores magnéticos diluídos, Figura 1c. Estes materiais são constituídos de semicondutores não-magnéticos e íons magnéticos diluídos em uma matriz semicondutora. Os íons magnéticos estão diluídos na rede do material semicondutor de forma aleatória substituindo íons da rede do semicondutor não-magnético (OHNO, 1998).

Figura 1: Representação esquemática dos três tipos de semicondutores: a) semicondutor não-magnético; b) semicondutor magnético; c) semicondutor magnético diluído. Gálio (esfera amarela), Arseneto (esfera verde), metal de transição (esfera azul com o momento magnético representado pela seta)



Fonte: Adaptado da referência (OHNO, 1998).

Nos últimos anos avanços consideráveis foram atingidos na produção e desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). Novos materiais, diferentes condições e técnicas de síntese, vários tipos de substrato e diferentes concentrações de dopantes foram utilizadas para produção destes semicondutores. Os grupos de semicondutores até então mais utilizados para produção de SMDs foram os semicondutores do tipo III – V (ex. GaAs, InAs e ScN), II – VI (ex. CdTe, ZnO, ZnS, ZnTe), IV – VI (TiO₂, SnO₂) ou o grupo IV (ex. Si, Sn, Ge) dopados com os metais de transição (Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Fe, Ni e Cu) (PAN et al, 2008). Dentre estes grupos e outros grupos, a seguir são reportados alguns trabalhos mais recentes relacionados com as principais matrizes cerâmicas dopadas com metais de transição para fabricação de SMDs

Xiao et al (2010), estudaram a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas do CeO₂ dopado com C. Os resultados mostraram um momento magnético de 2 μ B por célula de carbono, o que indicou a possibilidade da utilização deste material para dispositivos spintrônicos.

Liu et al (2010), verificaram ferromagnetismo a temperatura ambiente em matriz de filmes de SnO₂ dopado com Co em atmosfera de N₂. Os autores mostraram que a resposta magnética aumentou à medida que se elevou o teor de N₂, gerando semicondutores do tipo *p* e que os defeitos contribuíram significativamente para a melhoria do ferromagnetismo.

Mohanty e Ravi (2010), avaliaram as propriedades magnéticas de semicondutores magnéticos diluído baseado em Sn_{1-x}Ni_xO₂, seguindo a rota de estado sólido padrão. O ferromagnetismo acima da temperatura ambiente foi observado com temperatura de Curie elevada de 770 K, indicando um material promissor para dispositivos em spintrônica.

Touat et al (2010), estudaram pelo método potencial da onda linearizada o efeito do *spin* em semicondutores magnéticos diluídos em estruturas de blenda de zinco do tipo Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te e Zn_{0,5}Mn_{0,5}Te. Os resultados demonstraram a localização do *spin* de Mn dentro da matriz semicondutora.

Alsaad et al (2010), verificaram as propriedades magnéticas e a estrutura de cerâmicas binárias MnN e ScN e seus semicondutores magnéticos diluídos Mn_xSc_{1-x}N, demonstraram que os cálculos de interações de troca magnética indica a possibilidade de temperatura de Curie acima da ambiente para concentrações de 10% de Mn.

Patel et al (2011), avaliaram o comportamento ferromagnético pelo método hidrotermal em matriz de TiO_2 dopado com 5% em mol de Mn. Os autores reportaram que a dopagem possibilitou material com comportamento ferromagnético, o qual foi atribuído a concentração de vacâncias de oxigênios.

Liu et al (2011), avaliaram as propriedades ferromagnéticas intrínsecas em matriz de ZnO dopada com Cr sintetizado pelo método sol-gel, no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,08$) demonstraram ferromagnetismo acima da temperatura ambiente para amostra com 5% em mol de Cr.

Assim, verifica-se que várias matrizes semicondutoras quando dopadas com metais de transição desenvolvem comportamento ferromagnético com temperatura de Curie na maioria dos casos acima da ambiente, sendo, portanto materiais promissores para fabricação de SMDs. Dentre estas matrizes semicondutoras, se destaca o ZnO, devido a sua vasta aplicação em dispositivos eletrônicos, pelo baixo custo de processamento, por possuir um elevado descontinuidade de energia (*gap* largo), e principalmente por ser uma matriz fácil de dopar com íons de metais de transição, por exemplo, manganês e cobalto (TORQUATO et al, 2011; SOUZA, 2008).

Neste sentido, trabalhos teóricos sugere que a dopagem do ZnO com metais de transição tipo Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Cr etc, podem gerar sistemas com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente (SEBASTIAN et al, 2010; PANG et al, 2011; CHATTOPADHYAY et al, 2011).

2.4 Propriedades Magnéticas

O magnetismo é inseparável da mecânica quântica, porque um sistema estritamente clássico em equilíbrio térmico não pode apresentar momento magnético. O momento magnético de um átomo livre possui três origens principais: o *spin* com o qual o elétron é dotado, o momento angular orbital em torno do núcleo e a variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético (KITTEL, 1978).

Cada elétron também pode ser considerado como se estivesse girando ao redor de um eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron e está direcionado ao longo do eixo de rotação. Os momentos magnéticos do *spin* podem estar apenas em uma direção “para cima” ou em direção antiparalela,

“para baixo”, Figura 02. Dessa maneira, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã que possui momentos magnéticos permanentes do orbital e de *spin* (REZENDE, 1996).

Figura 2: Movimento do elétron em torno do seu eixo.



Fonte: Ciência Hoje

O momento magnético fundamental, é o menor produto (corrente elétrica x área) que um elétron pode ter orbitando um núcleo, é denominado magneto de Bohr, μ_B , e possui uma magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. O momento magnético de *spin*, para cada elétron em um átomo, é de $\pm \mu_B$ (sinal positivo – *spin* para cima e negativo – *spin* para baixo). Sendo a contribuição do momento magnético orbital igual à $m_l \mu_B$, onde m_l representa o número quântico magnético do elétron (CALLISTER, 2002).

Os momentos orbitais, como também os momentos de *spins*, em cada átomo cancelam-se mutuamente aos pares eletrônicos. O momento magnético global de um átomo é a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo as duas contribuições (orbital e *spin*) e levando-se em consideração os cancelamentos dos momentos magnéticos. Logo, para átomos que possuem camadas e subcamadas eletrônicas completamente preenchidas estes são incapazes de serem magnetizados permanentemente.

De acordo com o momento magnético teórico de um átomo ou íon, os materiais podem ser classificados em três grupos principais: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, além destes, o antiferromagnético e o ferrimagnético são considerados subclasses do ferromagnético. As propriedades magnéticas que descrevem esse comportamento são: a suscetibilidade, χ (razão entre a magnetização e o campo aplicado) e a permeabilidade magnética ($\mu = \chi + 1$) (REZENDE, 1996).

De uma maneira geral, o estado magnético de um material pode ser descrito de acordo com a presença de um campo magnético externo como expresso pela equação (1):

$$M = \chi H \quad (1)$$

onde H é o campo magnético externo aplicado e χ a susceptibilidade magnética. Logo, χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado, e assim, a partir do comportamento da susceptibilidade pode-se inferir como um sistema reage a um campo magnético aplicado, sendo que em geral, χ é função de H e da temperatura (CALLISTER, 2002).

No caso dos materiais ferromagnéticos os momentos dipolares magnéticos se alinham em certa direção, e conseqüentemente há uma magnetização espontânea nesta direção. Este ordenamento vem da interação entre os momentos. A agitação térmica se opõe a esta interação, e acima de uma determinada temperatura, conhecida como temperatura de Curie ferromagnética (TC), a magnetização espontânea desaparece (REZENDE, 1996).

O ferromagnetismo se manifesta em elementos do grupo de transição que tem o subnível d parcialmente preenchido como o ferro, níquel, manganês e cobalto, em elemento do grupo de terras-raras, que tem o subnível f parcialmente preenchido como samário, európio, lantânio, tem sido freqüentemente utilizado como átomos magnéticos em SMDs.

Com a possibilidade do desenvolvimento de uma nova eletrônica, onde o *spin* seria o responsável também pelo transporte da informação, surgiu à necessidade de substituir os materiais comumente utilizados na eletrônica por novos materiais, que combinem propriedades semicondutoras e magnéticas ao mesmo tempo. Porém os semicondutores magnéticos existentes até uma década atrás, apesar de apresentarem ferromagnetismo, possuem temperaturas de transição ferromagnética-paramagnética, temperatura de Curie (TC) bem abaixo da temperatura ambiente. Por isto, juntamente com a spintrônica surgiu a necessidade de desenvolver materiais que além de apresentarem propriedades ferromagnéticas e semicondutoras coexistindo, apresentassem temperaturas de Curie elevadas (SOUZA, 2008).

2.5 Interações Magnéticas em SMDs

Sabemos que a origem dos fenômenos magnéticos em um material está na interação entre elétrons, ou mais exatamente, entre os spins de elétrons. A forma como os spins interagem determina o comportamento magnético do material. Com isso duas abordagens básicas surgiram para o entendimento das propriedades magnéticas de semicondutores magnéticos diluídos.

A primeira classe de abordagens é baseada na teoria de campo médio, ou seja, que está relacionada à magnetização existente internamente nos materiais, onde esta magnetização é influenciada pelo aumento da temperatura, campo externo aplicado e interações magnéticas existentes. As teorias que se enquadram neste modelo geral assumem, implicitamente, que o semicondutor magnético diluído é uma solução sólida “mais-ou-menos” aleatória como, por exemplo, o ZnO dopado com Mn^{+2} , em que o manganês substitui parcialmente os íons de Zn^{2+} na rede cristalina do ZnO. A segunda classe de abordagem sugere que os átomos ou íons magnéticos formam precipitados (segunda fase) que podem ser os responsáveis pelo comportamento ferromagnético (VON SCHILFGAARDE e MYRASOV, 2001).

A dificuldade de verificar experimentalmente o mecanismo responsável pelas propriedades magnéticas observadas é devido ao fato que, dependendo das condições submetidas na síntese do material para obter o SMD pode produzir produtos com ambas as possibilidades acima citadas, ou seja, desde a obtenção de soluções sólidas, até a formação de nanoprecipitados de átomos magnéticos (fases secundárias) (ref).

A mesma aproximação de campo médio assume, basicamente, que o ferromagnetismo em matriz semicondutoras tipo o ZnO ocorre mediante interações entre os momentos locais dos átomos metais de transição (por exemplo o Mn), que são mediados por meio dos buracos livres gerados na matriz semicondutora. As interações diretas entre os íons de metais de transição, exemplo $Mn^{+2}-Mn^{+2}$, são antiferromagnéticas, de modo que a temperatura de Curie (TC) para um determinado material, com uma concentração específica dos íons do metal de transição dopado, é determinada pela competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Será antiferromagnética quando se tratar da interação entre spins de elétrons pertencentes ao mesmo íon. Será ferromagnética

quando se tratar da interação entre os momentos magnéticos de íons adjacentes (MOLNÁR et al, 1991).

O ferromagnetismo no óxido de zinco (ZnO) dopado com íons de manganês foi teoricamente investigado por cálculos de *ab initio* baseado na aproximação da densidade local dos íons (SATO et al, 2000). Novamente, os resultados sugerem que a ordenação ferromagnética do manganês é favorecida quando mediada pela criação de buracos eletrônicos na matriz semicondutora, chamada de interação supertroca.

A interação de supertroca 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. 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 e é chamado Zener com troca transportadora mediada (*Zener carrier-mediated exchange*) (LEITE, 2006).

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 (LEITE, 2006).

Este mecanismo de supertroca pode ser encarado como uma forma indireta de interação de troca mediada pelos ânions, envolvendo deste modo a banda de valência.

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 (LEITE, 2006).

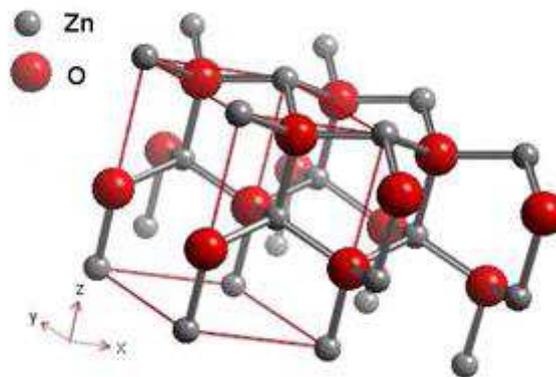
Para a maioria dos SMDs não acontece à troca direta, pois os íons magnéticos estão quase sempre separados por um buraco eletrônico. Alguns exemplos de SMDs onde o mecanismo de troca direta pode ser responsável pelo comportamento magnético do material seriam o dióxido de cromo (CrO_2) e o Si dopado com altas concentrações de Mn^{+2} (SAMANTA et al, 2008).

2.6 Óxido de Zinco – ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico encontrado na natureza como um mineral chamado zincita, e que possui diversas aplicações tecnológicas, tais como: dispositivos piezoelétrico, dielétricos, óptico-acústica, fotoeletro-químicos, varistores, catalisadores, aditivos em óleos lubrificantes e semicondutores. Este grande número de aplicações é consequência das propriedades deste material tendo com isso vantagens em relação a outras matrizes semicondutoras. É um material semicondutor do grupo IIB-VIA que possui um “gap” de energia largo em torno de $E_g = 3,2 \text{ eV}$ (ÖZGÜR et al, 2005).

O ZnO se cristaliza na estrutura hexagonal do tipo da wurtzita, ou seja, possui átomos de zinco e oxigênio que se arranjam espacialmente de forma que, os átomos de oxigênio se organize em uma estrutura hexagonal fechada e os átomos de zinco ocupem o centro da estrutura tetraédrica (coordenação 4) distorcida. Uma ilustração da estrutura do ZnO é apresentada na Figura 03.

Figura 3: Estrutura hexagonal do óxido de zinco do tipo da wurtzita.



Fonte: REISDOERFER, 2008.

A wurtzita tem um arranjo tetragonal, onde o átomo de zinco é rodeado por quatro átomos de oxigênio, ocorrendo hibridização dos elétrons s do zinco com os elétrons p do oxigênio. Na sua forma estável, o ZnO possui características de um semicondutor do tipo n devido a um desvio da estequiometria. Este desvio é explicado como consequência da presença de defeitos intrínsecos do material, como vacâncias de oxigênio e átomos de zinco intersticiais, ou ainda a presença de hidrogênio, introduzido devido à atmosfera usada durante a produção dos materiais (ÖZGÜR et al, 2005).

A dopagem pode proporcionar no ZnO dois tipos de condução, a condução do tipo n (mediante excesso de elétrons) e a condução do tipo p (mediante a falta de elétrons, conhecido por buracos eletrônicos). No entanto, a obtenção de materiais condutores do tipo n é relativamente mais fácil quando comparada com a obtenção de materiais condutores do tipo p (ÖZGÜR et al, 2005).

Dois grupos de elementos podem ser usados para promover a dopagem do tipo n no ZnO. O Al, Ga e In do grupo IIIA, que podem ser utilizados como íons substitucionais dos íons de Zn, e os elementos Cl e I do grupo VII, que podem ser utilizados como íons substitucionais dos íons de oxigênio. Os íons dos dois grupos agem como impurezas doadoras e proporcionam uma condução do tipo n (ÖZGÜR et al, 2005).

A dopagem do ZnO para obter uma condução do tipo p , como dito anteriormente, é mais difícil quando comparada a obtenção de condução do tipo n . Dentre os fatores que dificultam a dopagem do tipo p temos como exemplos os defeitos intrínsecos do material, como vacâncias de O e íons de Zn intersticiais, e a presença de H devido a atmosfera utilizada para obtenção dos produtos (ÖZGÜR et al, 2005).

Estas dificuldades são comuns entre os semicondutores de *gap* largo como ZnO, ZnSe e GaN. Os elementos utilizados para dopagem do tipo p são os elementos do grupo V (N, P e As) que são introduzidos como íons substitucionais dos íons de O, e os elementos do grupo IA e IB (Li, Na, K, Cu, Ag) que são introduzidos como íons substitucionais dos íons de Zn. Porém alguns destes elementos formam doadores com 5 elétrons na camada de valência, não contribuindo de forma significativa para a condução do tipo p . Neste sentido, os dopantes do grupo I são melhores, pois tendem a formar doadores com 1 elétron na camada de valência. Existe, também, uma tendência dos átomos ocuparem sítios

intersticiais, contribuindo desta forma como impureza aceitadora (receptoras), o que funciona como um efeito de compensação, sendo, portanto, mais um fator que dificulta a dopagem do tipo p (ÖZGÜR et al, 2005).

A descoberta de ferromagnetismo em materiais com temperatura de Curie acima de 100 K em semicondutores $Ga_{1-x}Mn_xAs$ do grupo III-V (OHNO, 1998) e as previsões teóricas de ferromagnetismo à temperatura ambiente em semicondutores magnético diluídos (SMDs), tais como filmes de ZnO dopados com metais de transição reportado por Dietl et al (2000) e Özgür et al (2005) tornou viável a manipulação do *spin* em vários semicondutores, devido os íons estarem diluídos na matriz semicondutora, inclusive com a estrutura wurtzita (ELILARASSI e CHANDRASEKARAN, 2010).

Assim, a seguir é mostrado um breve relato de alguns trabalhos que usam o ZnO dopado com metais de transição para obtenção de SMDs.

Fukumura et al (1999), mostraram que filmes finos epitaxiais de ZnO dopados com manganês podem ser obtidos por deposição de laser pulsado (PLD), com uma substituição do manganês em 35% em mol, mantendo a estrutura wurtzita. Isto está bem acima do limite de solubilidade no equilíbrio que é de aproximadamente 13% em mol. Co-dopando com alumínio resultou em um material do tipo n , com concentração de portadores em excesso. Uma grande magnetoresistência foi observada nos filmes, mas nenhuma evidência de ferromagnetismo foi relatada.

Dietl et al (2000), reportaram a descrição do modelo do ferromagnetismo mediante o modelo de zener em semicondutores magnéticos com estrutura cristalina da blenda de zinco. Os autores investigaram a origem das interações magnéticas e como isto afeta a temperatura de Curie em semicondutores do grupo III-V com concentração de 5% em mol de Mn, a partir da descrição deste modelo os autores estenderam a aplicação deste modelo para semicondutores com a estrutura da wurtzita no grupo II – VI no qual está incluído o ZnO. De acordo com os autores contendo 5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ buracos/cm³ geram semicondutores tipo p , sendo possível obter temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, com comportamento ferromagnético estável para um SMD. O *gap* de energia largo do ZnO contribuiu para o desenvolvimento do mesmo (ref).

As propriedades magnéticas de filmes finos de ZnO dopado com níquel foram relatadas por Wakano et al (2001). Para os filmes dopados com concentração entre 3 - 25 % em mol de níquel, o ferromagnetismo foi observado em 2K. Acima de 30K,

comportamento superparamagnético foi observado. Em todos os filmes, o ZnO apresentou característica semicondutor do tipo *n*.

Pearson et al (2003), obtiveram evidências do ferromagnetismo em ZnO do tipo *n*, em que o manganês e o estanho servem como o metal de transição e impurezas doadoras, respectivamente.

Joseph et al (2005), reportaram estudo sobre as propriedades óticas e magnéticas do sistema $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (5% em mol de Mn^{+2}), preparados por co-precipitação. Os autores relataram a formação de um sistema monofásico indicando ferromagnetismo a uma temperatura de 300K.

Fitzgerald (2005), quando avaliou a obtenção de ZnO dopado com 1 a 25% em mol de Co^{+2} , para uso em spintrônica, pelo método Laser pulsado observou que a existência de propriedades ferromagnéticas no SMD, na temperatura ambiente sem formação de segunda fase. Foi reportado também que houve um decréscimo do momento magnético quando aumentou a quantidade de cobalto no sistema, isto foi atribuído a uma distribuição ocasional dos íons de Co^{+2} na matriz ZnO.

Pan et al (2008), reportaram o entendimento das propriedades magnética e do ferromagnetismo intrínseco em filmes de ZnO dopado com metais de transição visando a produção de SMDs para uso em spintrônica. Os autores relataram que o comportamento magnético e a estrutura do ZnO dopado com metal de transição é fortemente sensível aos parâmetros de preparação, os quais são determinantes na formação de defeitos estruturais e influenciam o mecanismo de interação ferromagnética com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente.

Che et al (2008), comprovaram ferromagnetismo a uma temperatura acima de 380K no sistema ZnO dopado com 5% em mol de Co^{+2} , ou seja, $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ preparada por uma solução simples de microemulsão, sem formação de uma segunda fase.

Sharma et al (2009), reportaram a dopagem de ZnO com Ni^{2+} sintetizado pelo método de co-precipitação. Os autores reportaram a obtenção de nanopartículas de 2-12 nm, e que o aumento da concentração de Ni^{+2} não causou a degradação da estrutura wurtzita e formação de segunda fase até 15% de Ni^{+2} . Porém acima deste valor o material perde o comportamento ferromagnético passando a ser paramagnético.

No estudo do SMD, pelo método de deposição por laser pulsado (PLD), a existência de ferromagnetismo no sistema ZnO dopado com Co^{+2} e Ni^{+2} com

concentrações variando de 1% a 10% nestas concentrações houveram formação de segunda fase que foi a responsável pelo o ferromagnetismo (ZHOU et al, 2009).

O ZnO dopado com Mn^{+2} nas seguintes porcentagens 5, 20 e 40% em mol, preparados na presença de acetoacetato de etila pelo método solvotérmico visando obtenção de SMDs foi reportado por Jing et al (2010). Os autores observaram a formação de uma segunda fase de $ZnMnO_3$ nas concentrações de 20 e 40%, enquanto que o sistema dopado com 5% de Mn^{+2} não houve formação de segunda fase. Nas concentrações de 20 e 40% de Mn^{+2} foi observado o comportamento paramagnético e na concentração de 5% de Mn^{+2} foi observado ferromagnetismo, o comportamento paramagnético, é devido a formação de *cluster de* $ZnMnO_3$.

Longen (2010), obteve SMD em matriz de ZnO dopando com metais de transição Co e Fe, sintetizado por liofilização. O ferromagnetismo foi obtido em temperatura ambiente, com baixo teor de dopagem dos metais de transição (Co e Fe) até 10% em mol de Co e 3% em mol de Fe e comportamento paramagnético acima destas concentrações.

Pang et al (2011), doparam a matriz de ZnO com diferentes concentrações de Cr (0,4; 1,5 e 8,9% mol de Cr) o material foi depositado em um substrato de Si utilizando RF (rádio frequência) magnetron sputtering, onde houve a formação de uma segunda fase de $ZnCrO_4$ na concentração de 8,9% de Cr, em todas as concentrações a temperatura de Curie foi acima da ambiente com a máxima ocorrendo em 325K.

Aljawfi e Mollah (2011), produziram nanocristais de SMD em matriz de ZnO co-dopado com Co e Ni pelo método de sinterização sol-gel, nas concentrações de $x = 0; 0,03; 0,06$ e $0,09$ mol de Ni para o sistema $Zn_{0,9}Co_{1-x}Ni_xO$. Os resultados relatam que houve a formação de uma segunda fase de NiO para $x = 0,06$ e $0,09$ mol de Ni onde esta fase contribuiu para diminuição do ferromagnetismo devido ser uma fase antiferromagnética, o melhor resultado de ferromagnetismo foi para $x = 0,03$ onde obteve uma magnetização de saturação aproximadamente de 15×10^{-3} emu/g com TC acima da temperatura ambiente.

Chattopadhyay et al (2011), obtiveram ferromagnetismo a temperatura ambiente co-dopando a matriz de ZnO com Fe e Al através filmes finos epitaxial, foi obtido uma magnetização de saturação de $0,58 \mu_B/Fe^{+2}$ quando se tem $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ de buracos e uma magnetização de saturação de $0,18 \mu_B/Fe^{+2}$ com $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ de buracos.

Lu et al (2011), doparam a matriz de ZnO com Ni nas seguintes concentrações 0,03; 0,06 e 0,11 mol de Ni²⁺ preparado usando magnetron sputtering, os resultados demonstram que não houve a formação de segunda fase e que existe ferroamagnetismo na temperatura ambiente com valores de 0,33 μ_B /Ni²⁺ e 0,39 μ_B /Ni²⁺ para os valores de x = 0,06 e 0,11 mol de Ni²⁺.

Diante do exposto acima, verifica-se que a maioria dos trabalhos relatam resultados preliminares oriundos de diferentes técnicas de síntese química utilizadas para obtenção de SMDs a base de ZnO dopado com metais de transição. Neste trabalho escolheu-se o método de reação por combustão para obter as amostras de ZnO dopadas com Mn²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺. A seguir tem-se uma sucinta descrição deste método de processamento cerâmico.

2.7 Reação de Combustão

Nas últimas décadas, a síntese por combustão como processo de preparação para a produção de pós cerâmicos multicomponentes, cristalino, muito fino e homogêneo sem decomposição e/ou etapas de calcinação intermediárias, tem se destacado como um processo bastante promissor, possibilitando obtenção de produtos para aplicação em cerâmica avançada (estrutural e funcional), tais como: catalisadores, compósitos, supercondutores, dielétricos, semicondutores e nanomateriais de uma forma geral.

Este método, também conhecido como síntese autopropagante, é uma técnica de processamento por meio das quais reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. A reação exotérmica tem seu início na temperatura de ignição e gera determinada quantidade de calor que é manifestada na temperatura máxima, ou temperatura de combustão. O processo é baseado no princípio de que uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e gerando um produto final (óxido) dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001 e COSTA et al, 2009).

Os processos de síntese de combustão são caracterizados por altas temperaturas, rápidas taxas de aquecimento e tempos de reação curtos. Estas características fazem da síntese por combustão um método atraente para fabricação de materiais tecnologicamente úteis a baixos custos comparados a processos cerâmicos convencionais (PATIL et al, 2003). A alta temperatura da chama de

combustão também favorece a eliminação de substâncias voláteis, promovendo pureza aos produtos. O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade, (não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e geralmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água ou solventes orgânicos (COSTA, 2002).

A base da técnica de síntese por reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química de propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo íons metálicos de interesse (Zn, Mn, Co e Ni) como agentes oxidantes e um combustível, neste caso a uréia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], como agente redutor (JAIN et al, 1981). A escolha do combustível ideal para a preparação de um pó cerâmico depende principalmente do custo (valor econômico comercial), mas outros pontos são também importantes tais como a valência, quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização e comercialização. A escolha da uréia como combustível foi devido a ser considerado mais viável comercialmente, por apresentar as seguintes vantagens: não precisa ser sinterizado como outros combustíveis (TFTA, ODH), promove temperaturas altas suficientes para realização da reação e assim formar a fase desejada no produto final, produz um pequeno volume de gases, disponibilidade comercial, baixo custo.

O mecanismo da reação de combustão consiste da mistura de nitrato e de um combustível envolvendo a desidratação, decomposição, inchaço e ignição. Os produtos gasosos da decomposição é geralmente uma mistura de NH_3 , N_2 , e HNCO , que são combustíveis. Finalmente, a acumulação da mistura e combustível com produção de gases formando uma espuma para depois explodir em chamas incandescente, com inchaço, produzindo um óxido em pó (KIMINAMI et al, 2007).

A técnica é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. A combustão da mistura com uréia geralmente ocorre com uma alto-propagação e uma reação exotérmica explosiva. A grande quantidade de gases formados pode resultar na formação de chamas, que pode alcançar altas temperaturas (superiores a 1000°C) (SOUSA et al, 1999).

Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível, tipo de recipiente e fonte externa de aquecimento, pode haver

interferência nos parâmetros de tempo e temperatura de combustão, os quais definem as características finais do produto formado. Desta forma, garante-se a obtenção de materiais puros, cristalinos e de fácil desaglomeração, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na preparação dos sistemas de ZnO dopado com os metais de transição (Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2}) por reação de combustão, estão descritos na Tabela 1.

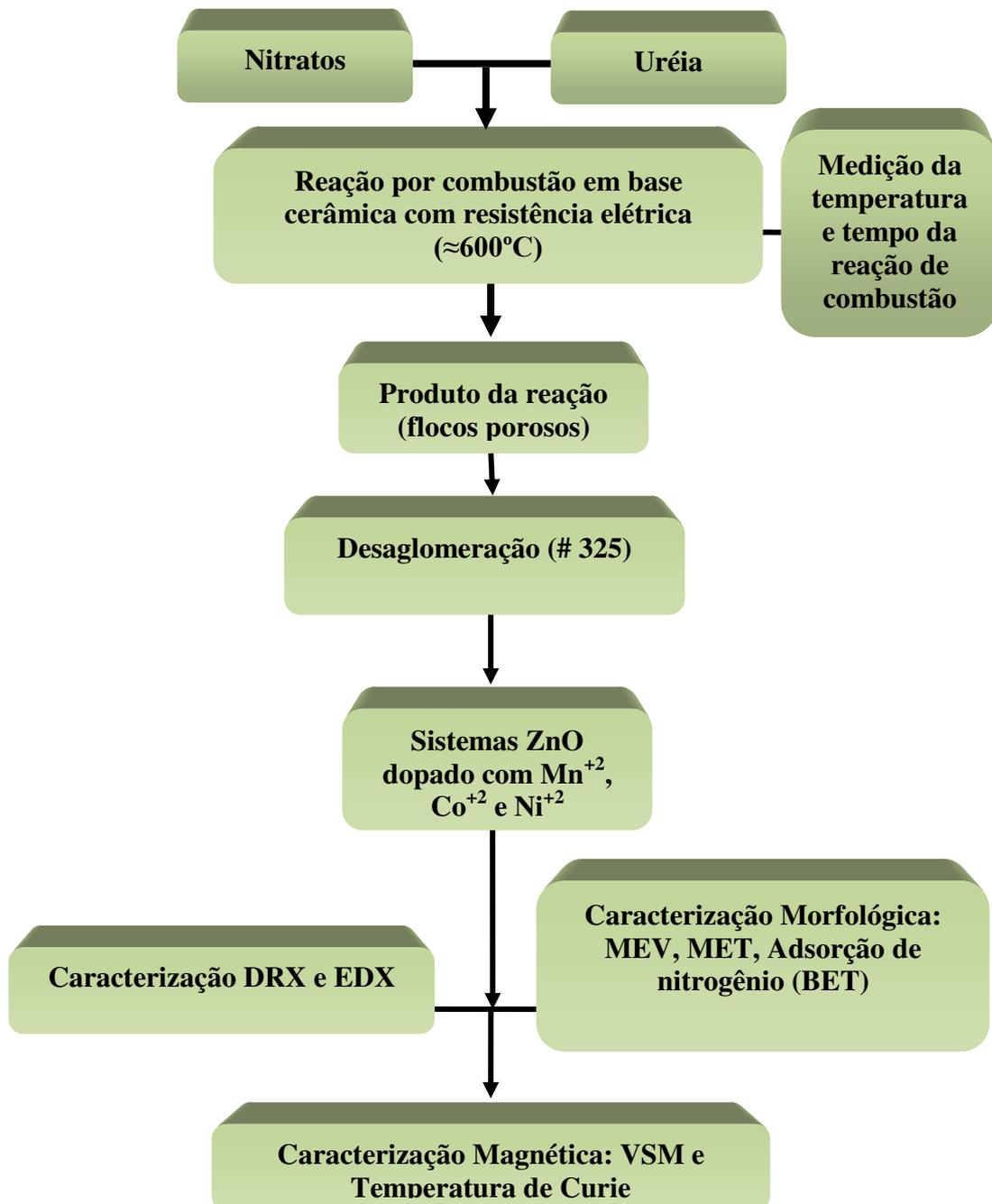
Tabela 1 – Nomenclatura adotada e característica dos reagentes utilizados para a obtenção dos sistemas de ZnO dopado com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} .

Reagentes	Nomenclatura	Fórmula Molecular	Peso Molecular (mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	NNi	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,81	98
Nitrato de zinco hexahidratado	NZn	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,49	98
Nitrato de Cobalto hexahidratado	NCo	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,90	98
Nitrato de Manganês hexahidratado	NMn	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	286,9	98
Uréia	U	$CO(NH_2)_2$	60,06	98

3.2 Metodologia

A Figura 4 apresenta-se o fluxograma do processo utilizado para síntese e caracterização dos sistemas de ZnO dopados com metais de transição Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} sintetizados por reação de combustão.

Figura 4: Fluxograma utilizado para obtenção dos sistemas de ZnO dopados com metais de transição Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} por reação de combustão.



3.3 Síntese dos Sistemas

Na síntese dos sistemas de ZnO dopados com metais de transição Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} por reação de combustão utilizou-se como agentes oxidante e fonte de cátions

os nitratos metálicos de zinco, cobalto, manganês e níquel. Como combustível e agente redutor utilizou-se a uréia.

A quantidade em mol definida para dopagem dos metais de transição Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} no ZnO para se obter os SMDs foram estabelecidas com base em estudos anteriores reportados em literaturas sobre o tema, as quais se situam entre 1 a 40% em mol, tendo esta faixa de concentração variável dependendo do dopante.

O método proposto neste trabalho de pesquisa é a reação de combustão, o qual é um método recente na produção de SMDs, procurou-se abranger o máximo de concentrações com valores dentro da faixa já estudada como também valores maiores do que cita a literatura, com o objetivo de analisar a abrangência do método de reação de combustão em termos de solubilidade na matriz de ZnO para os dopantes Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} .

A estequiometria para cada sistema foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes e redutores de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos (JAIN et al, 1981). De acordo com esta teoria, manganês, zinco, cobalto, níquel são considerados como elementos redutores com as valências de 2^+ e o hidrogênio com valência igual a 1^+ . O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de 2^- e a valência do nitrogênio não é considerada na reação, devido o mesmo ser eliminado como gases de combustão e não como produto. A seguir tem-se os cálculos tomando como exemplo a reação do ZnO dopado com 0,1 mol de Mn^{+2} :

$$\begin{aligned} & Zn_{1-x}Mn_xO, \text{ com } x=0,1 \rightarrow Zn_{0,9}Mn_{0,1}O \\ & 0,9 [\text{nitrato de zinco}] + 0,1 [\text{nitrato de manganês}] + \text{uréia} = 0 \\ & 0,9 [Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] + 0,1 [Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = (CO(NH_2)_2) \\ & 0,9 [2+(-12)] + 0,1 [2+(-12)] = -n6 \\ & -10 = -n(+6) \\ & n = \frac{10}{6} \end{aligned}$$

$$n = 1,666 \text{ moles de Uréia}$$

onde n é a quantidade de uréia em mols que desejamos encontrar e $6+$ corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[CO(NH_2)_2]$.

Podendo assim, determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mol), de cada elemento pela massa molar do seu respectivo reagente, como é apresentando a seguir:

- Nitrato de manganês (NMn) $\Rightarrow 0,1 \times 286,9 = 28,69 \text{ g}$
- Nitrato de zinco (NZn) $\Rightarrow 0,9 \times 297,4 = 267,66 \text{ g}$
- Uréia (U) $\Rightarrow 1,666 \times 60,06 = 100,05 \text{ g}$

A quantidade de reagente total (RT) calculado com base na estequiométrica corresponde a 396,4g. A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutores preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida foram misturados em um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL e submetidos ao aquecimento direto em uma base cerâmica com resistência elétrica (temperatura aproximada 600°C) até atingir a auto-ignição (combustão). Em seguida o produto da reação (flocos porosos) permaneceu em um forno a uma temperatura de 500°C por 5 minutos, sendo posteriormente desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 45 μm) e submetidos às caracterizações.

De forma a não ocorrer desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de apenas 200mL, todos os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes utilizados foram divididos por 70, correspondendo a aproximadamente 1,43% do peso em gramas de todos os reagentes definido nos cálculos estequiométricos. Portanto, tomado como exemplo o sistema de ZnO dopado com 0,1 mol de Mn^{+2} , a quantidade de reagentes utilizado na reação foi:

- Nitrato de manganês (NMnU) = 0,41 g
- Nitrato de zinco (NZnU) = 3,82 g
- Uréia (U) $\Rightarrow 1,666 \times 60,06 = 1,43 \text{ g}$

Então, desta forma, as dopagens foram definidas de acordo com o metal e o percentual em mol utilizado na dopagem do ZnO, que encontram-se detalhados nas Tabelas 2, 3 e 4. Onde NZn, NMn, NCo e NNi, correspondem a quantidade de nitratos de zinco, manganês, cobalto e níquel calculado de acordo com a estequiometria; e NZnU, NMnU, NCoU e NNiU, correspondem a quantidade de nitratos de zinco, manganês, cobalto e níquel utilizados para as reações no percentual de 1,43% da quantidade de reagente calculado pela estequiometria.

Tabela 2 – Dopagem, quantidade calculada de acordo com a estequiometria, e quantidade utilizada de acordo com percentual de 1,43% para os reagentes utilizados no sistema de ZnO dopado com Mn^{+2} .

Dopagem (mol)	NZn (g)	NMn (g)	NZnU (g)	NMnU (g)
0,1	267,66	28,69	3,82	0,41
0,15	252,79	43,03	3,61	0,61
0,2	237,92	57,38	3,4	0,82
0,25	223,05	71,72	3,18	1,02
0,3	208,18	86,07	2,97	1,23
0,4	178,44	114,76	2,55	1,64

Tabela 3 – Dopagem, quantidade calculada de acordo com a estequiometria, e quantidade utilizada de acordo com percentual de 1,43% para os reagentes utilizados nos sistemas de ZnO dopado com Co^{+2} .

Dopagem (mol)	NZn (g)	NCo (g)	NZnU (g)	NCoU (g)
0,02	291,45	5,82	4,16	0,083
0,03	288,48	8,73	4,12	0,12
0,05	282,53	14,54	4,03	0,21
0,06	279,55	17,45	4,00	0,25
0,07	276,60	20,36	3,95	0,29
0,1	267,66	29,10	3,82	0,41
0,2	237,92	58,18	3,40	0,83

Tabela 4 – Dopagem, quantidade calculada de acordo com a estequiometria, e quantidade utilizada de acordo com percentual de 1,43% para os reagentes utilizados nos sistemas de ZnO dopado com Ni⁺².

Dopagem (mol)	NZn (g)	NNi (g)	NZnU (g)	NNiU (g)
0,07	276,60	20,35	3,95	0,29
0,1	267,66	29,10	3,82	0,41
0,2	237,92	58,16	3,4	0,83

3.4 Temperatura e Tempo de Reação

A temperatura da reação foi obtida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C) de forma *online*. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos, usando uma média de quatro reações para cada sistema. O pirômetro possui exatidão para medir temperatura no intervalo de 250 a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a temperatura máxima alcançada durante a combustão. O tempo de reação foi estimado a partir do gráfico de temperatura em função do tempo de reação.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Difração de Raios X

O produto resultante das reações foi caracterizado por difração de raios X para identificação das fases formadas, cálculo do tamanho de cristalito, cristalinidade, e parâmetro de rede da célula unitária. O equipamento utilizado na difração de raios X foi um LAB X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu, com radiação monocromática de cobre.

O cálculo de tamanho de cristalito D_{hkl} foi determinado para as reflexões basais principais do ZnO usando a equação (2) de Scherrer (AZÁROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda do Cu K (1,54 Å) e θ é o ângulo de difração. O parâmetro β foi corrigido utilizando a seguinte equação (3):

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3)$$

Onde β_{inst} é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ($\approx 6 \mu\text{m}$), e β_{exp} é a largura experimental da amostras a ser analisada. O padrão utilizado foi o boreto de lantânio (LaB₆.NIST).

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

O espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva é um instrumento que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa foram determinados em um equipamento, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

3.5.3 Adsorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos sistemas obtidos. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio das partículas (diâmetro esférico equivalente), considerando uma partícula esférica, por meio da seguinte equação (4):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (4)$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m²/g) e ρ é densidade teórica (g/cm³) do ZnO sem dopantes que foram utilizados. A densidade teórica do ZnO foi obtida da ficha JCPDF 89-1397 ($\rho = 5,657 \text{ g/cm}^3$).

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia dos sistemas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram dispersas em acetona e desaglomeradas em ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com ouro para realização da análise. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30FEG.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho e a morfologia das partículas e/ou aglomerados foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras dos diferentes sistemas foram dispersos em álcool isopropílico e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre uma tela de cobre, revestida por um filme polimérico (FORMVAR), que foi seca à temperatura ambiente durante 24 horas, seguida por deposição de carbono. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo EM420 (voltagem de 120kV). As imagens foram feitas em campo claro, e informações da estrutura foram obtidas usando-se padrão de difração e confrontadas com os difratogramas de raios-X. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Materiais (Materials Research Laboratory) em Gunjoti, Osmanabad (MS), India, por meio da parceria firmada com o professor Sagar E. Shirsath.

3.5.6 Caracterização Magnética

As medidas magnéticas foram feitas por magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Para análise foi utilizado o magnetômetro de amostra vibrante comercial EG&G VSM 4500. Os ciclos de histereses foram medidos à temperatura ambiente (300K) com o máximo de campo magnético aplicado até 7 kOe e taxa de aplicação da varredura magnética de campo de 5 Oe/s para todas medições.

3.5.7 Temperatura de Curie

A temperatura de Curie foi medida pela técnica de Laoria, a qual é uma técnica simples e versátil para medir a temperatura de Curie para materiais magnéticos. Nesta técnica, o eletroímã e uma peça de ferro macio são isolados usando uma peça de porcelana. A peça de ferro macio foi mantida no centro do forno, ficando magnetizado devido ao eletroímã. A temperatura da amostra foi medida usando um termopar tipo K (Cromel – Alumel).

A amostra na forma de pastilha foi fixada à peça de ferro macio e introduzido no forno. A posição da pastilha foi confirmada com a ajuda do espelho. A temperatura da amostra foi aumentada lentamente, aumentando gradualmente a corrente na bobina de aquecimento com a ajuda de um controle de potência (dimmer). A temperatura em que a amostra perde sua magnetização foi medida com o auxílio de termopares. O procedimento foi repetido em outras partes da mesma amostra e um valor médio de temperatura de Curie foi determinado.

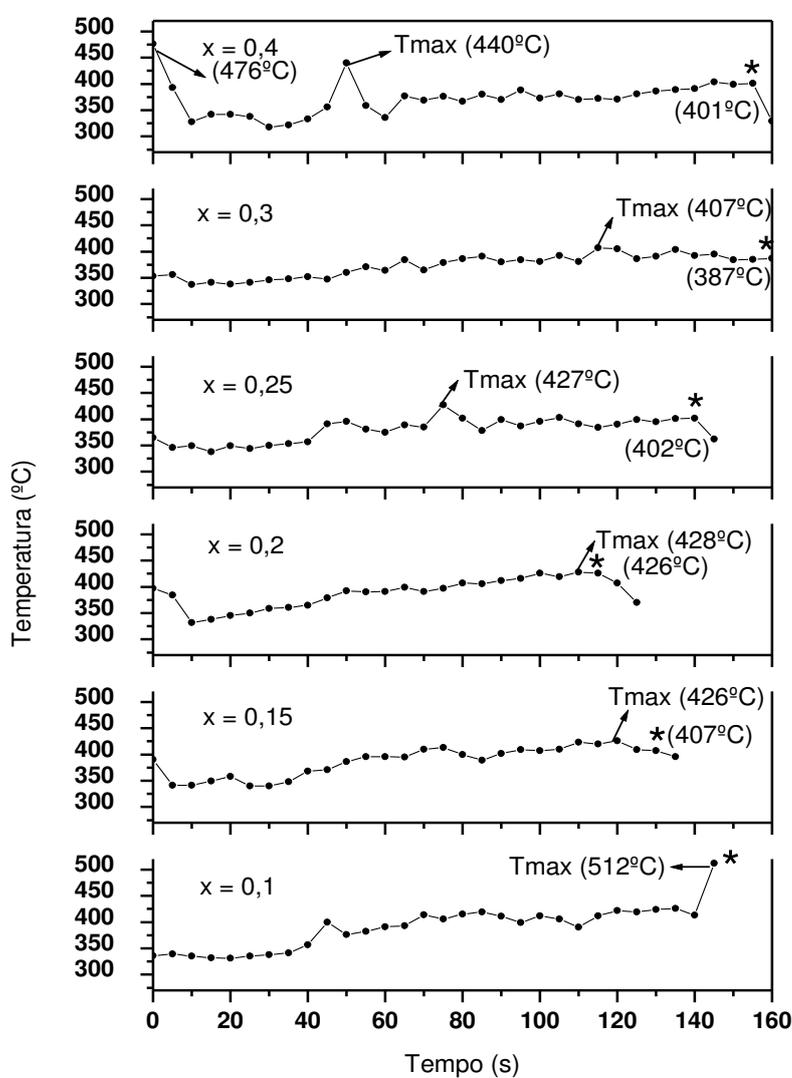
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Temperatura e Tempo de Reação

A Figura 5 exibe a variação da temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, onde $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} .

Figura 5: Temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, para $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ mol de Mn^{+2} .

* temperatura de combustão.



Observou-se experimentalmente durante as reações a formação de chama com coloração amarela, e muito rápida (alguns segundos de chama), de modo que não possibilitou a medição do tempo de chama por meio de um cronometro digital.

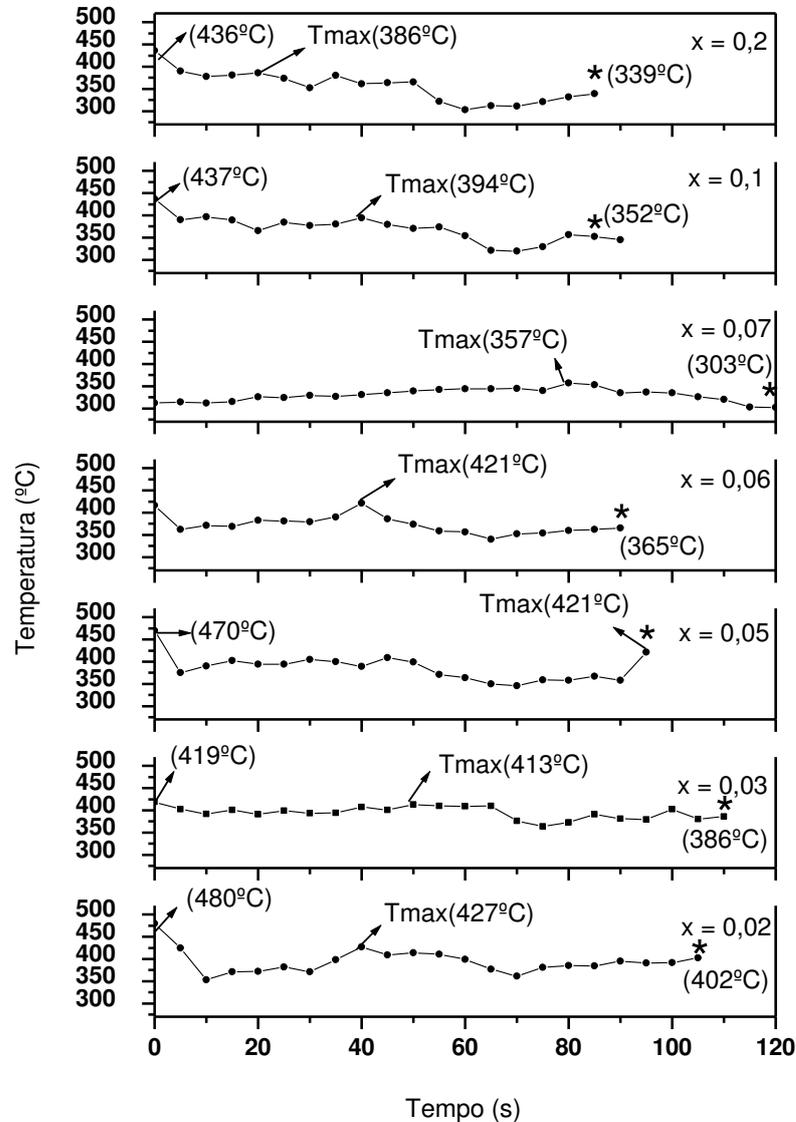
Mediante os gráficos de temperatura em função do tempo de reação exibidos na Figura 5 para o sistema $Zn_{x-1}Mn_xO$, verifica-se que os valores de temperatura apresentam pequenas oscilações durante todas as reações.

De forma geral, o aumento da concentração de Mn^{+2} levou a uma redução de 14% na temperatura máxima (T_{max}) de reação e de aproximadamente 22% na temperatura de ignição, considerando as amostras de $x = 0,1$ e a amostra $x = 0,4$ mol cuja temperatura de ignição reduziu de $512^{\circ}C$ (observada em 150 s) para $401^{\circ}C$ (observada em 155 s). Verifica-se também, que quanto maior à concentração do dopante maior o tempo de reação, porém o tempo em que a temperatura máxima foi observada foi menor. Deve-se ressaltar, que apenas a composição com concentração menor de Mn^{2+} ($x = 0,1$), durante toda reação observa-se um aumento crescente da temperatura, de forma que a temperatura de ignição ocorre no final da reação e corresponde a máxima temperatura observada. A chama cessa tão rápida que não se observa queda da temperatura após os 150 s de reação.

A Figura 6 exhibe a variação da temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, $x = 0,02; 0,03; 0,06; 0,05; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} . Observou-se experimentalmente a formação de chama de coloração amarela, com tempo de queima da chama muito rápido, algumas frações de segundo, para todas as concentrações de Co^{+2} avaliadas, e que quanto maior à concentração do dopante menor foi o tempo de reação. Semelhante ao sistema $Zn_{x-1}Mn_xO$, o aumento da concentração de Co^{+2} causou uma diminuição de 10% na T_{max} , e uma redução de aproximadamente 16% na temperatura de ignição, considerando as amostras de $x = 0,02$ e a amostra com $x = 0,2$ mol. O tempo onde a T_{max} foi observada variou entre 95s ($x = 0,05$) para 20s ($x = 0,2$), sendo verificada uma redução no tempo em que a T_{max} é observada com o aumento da concentração de Co^{2+} .

Figura 6: Temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{x-1}Co_xO$, para $x = 0,02; 0,03; 0,06; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2$ mol de Co^{+2} .

* Temperatura de combustão.

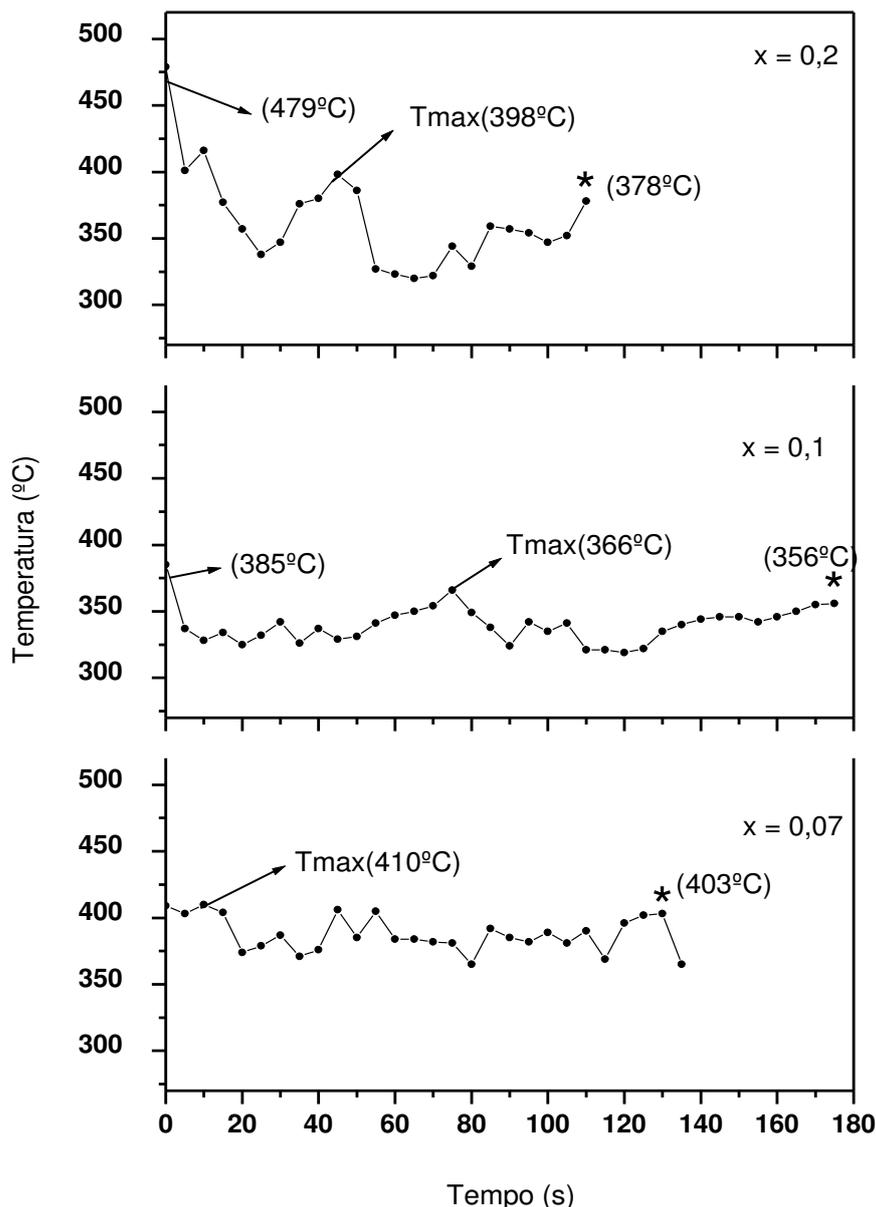


Para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,05$ mol de Co^{+2} , observa-se uma variação da temperatura, de forma que a temperatura de ignição ocorre no final da reação no tempo de 95 s com valor de $421^{\circ}C$. A chama cessa tão rápida que não se consegue medir a temperatura após os 95 s de reação. Porém, observa-se que a máxima temperatura de $470^{\circ}C$ ocorreu no tempo $t = 0$, a qual não corresponde a T_{max} , visto ter ocorrido influência da temperatura da base cerâmica, a qual é usada como fonte de aquecimento externa para reação.

A Figura 7 exibe a variação da temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, para $x = 0,07; 0,1; 0,2$ mol de Ni^{+2} .

Figura 7: Temperatura em função do tempo de reação para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, para $x = 0,07; 0,1; 0,2$ mol de Ni^{+2} .

* Temperatura de combustão.



Todas as reações dopadas com Ni^{2+} não houve formação de chama durante as reações, foram observados apenas muito gases provenientes da decomposição dos reagentes, e que após a dissipação dos gases observa-se um produto seco semelhante ao produto obtido em outras reações com os dopantes Mn^{+2} e Co^{+2} . A

Tmax variou de 366°C ($x = 0,1$ mol) a 410°C ($x = 0,07$ mol). O aumento da concentração de Ni^{+2} , de forma geral, causou uma diminuição de 3% na Tmax e uma redução de 6% na temperatura de ignição. Também se observou uma diminuição do tempo de reação como aumento da concentração do dopante, porém o tempo em que a temperatura máxima foi observada foi menor.

O tempo da ocorrência da Tmax variou entre 10s ($x = 0,07$ mol) a 75s ($x = 0,1$ mol). O sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, apresentou uma maior variação da temperatura no decorrer de todas as reações. Isso pode ser explicado pela grande quantidade de gases liberado, o que causa uma maior dissipação de energia térmica durante a reação para as vizinhanças.

As Tabelas 5, 6 e 7 exibem os valores de temperatura máxima de reação (Tmax), tempo da ocorrência da Tmax, temperatura de ignição e o tempo total da reação para o ZnO dopado com Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . Na Tabela 5, verifica-se para o ZnO dopado com Mn^{2+} , uma a diminuição na Tmax com o aumento da concentração de Mn^{+2} . Também se observa uma diminuição de 66% do tempo da ocorrência da Tmax e um aumento de aproximadamente 7% no tempo da reação quando se compara a amostra $x = 0,1$ mol com a amostra com $x = 0,4$ mol. A temperatura de ignição também diminui com o aumento da concentração de Mn^{+2} .

Tabela 5 – Temperatura máxima (Tmax), tempo de ocorrência da Tmax, tempo de reação e temperatura de ignição para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Dopagem (mol)	Tmax (°C)	Tempo de ocorrência da Tmax (s)	Tempo da Reação (s)	Temperatura de Ignição* (°C)
0,1	512	150	150	512
0,15	426	125	140	407
0,2	428	110	125	426
0,25	427	75	145	402
0,3	407	115	160	387
0,4	440	50	160	401

Tabela 6 – Temperatura máxima (Tmax), tempo de ocorrência da Tmax, tempo de reação e temperatura de ignição para o sistema Zn_{1-x}Co_xO.

Dopagem (mol)	Tmax (°C)	Tempo de ocorrência da Tmax (s)	Tempo de Reação (s)	Temperatura de Ignição* (°C)
0,02	427	40	105	402
0,03	413	50	110	386
0,05	421	95	95	421
0,06	421	40	90	365
0,07	357	80	165	303
0,1	394	40	90	352
0,2	386	20	85	339

De acordo com a Tabela 6, verifica-se que o aumento da concentração de Co⁺² causou uma diminuição da Tmax com redução de 50% no tempo de ocorrência da Tmax, e uma diminuição de 19% no tempo de reação com o aumento da concentração do dopante. Na Tabela 7, o aumento da concentração de Ni⁺² proporcionou uma diminuição da Tmax e um aumento de 350% no tempo de ocorrência da Tmax, com o tempo total de reação diminuindo em aproximadamente 18%, quando comparando a amostra com x = 0,07 mol com a amostra com x = 0,2 mol. Para o sistema Zn_{1-x}Ni_xO observou-se o mesmo processo de diminuição da temperatura de ignição com o aumento da concentração do dopante semelhantemente ao sistema Zn_{1-x}Co_xO.

Tabela 7 – Temperatura máxima (Tmax), tempo de ocorrência da Tmax, tempo de reação e temperatura de ignição para o sistema Zn_{1-x}Ni_xO.

Dopagem (mol)	Tmax (°C)	Tempo de ocorrência da Tmax (s)	Tempo de Reação (s)	Temperatura de Ignição* (°C)
0,07	410	10	135	403
0,1	366	75	175	356
0,2	398	45	110	378

Comparando os valores reportados nas Tabelas 5, 6 e 7, percebe-se que as temperaturas menores foram observadas para o sistema Zn_{1-x}Co_xO, comparado com o sistema Zn_{1-x}Mn_xO. Este comportamento, possivelmente pode estar relacionado à maior entalpia de formação do nitrato de Co ($\Delta H_f^\circ = -420,5$ KJ/mol)

em relação a entalpia de formação do nitrato de Mn ($\Delta H_f^\circ = - 576,26$ KJ/mol) (DEAN, 1999), pois a substituição dos íons de Co^{+2} pelos íons de Zn^{+2} favorece a um aumento de energia interna da reação. Porém, por outro lado favorece a uma maior dissipação de calor para as vizinhanças, o que tende a gerar menores temperaturas de ignição e tendência à formação de segunda fase, pois o calor que deveria ser consumido para formação da fase desejada foi perdido parcialmente para as vizinhanças.

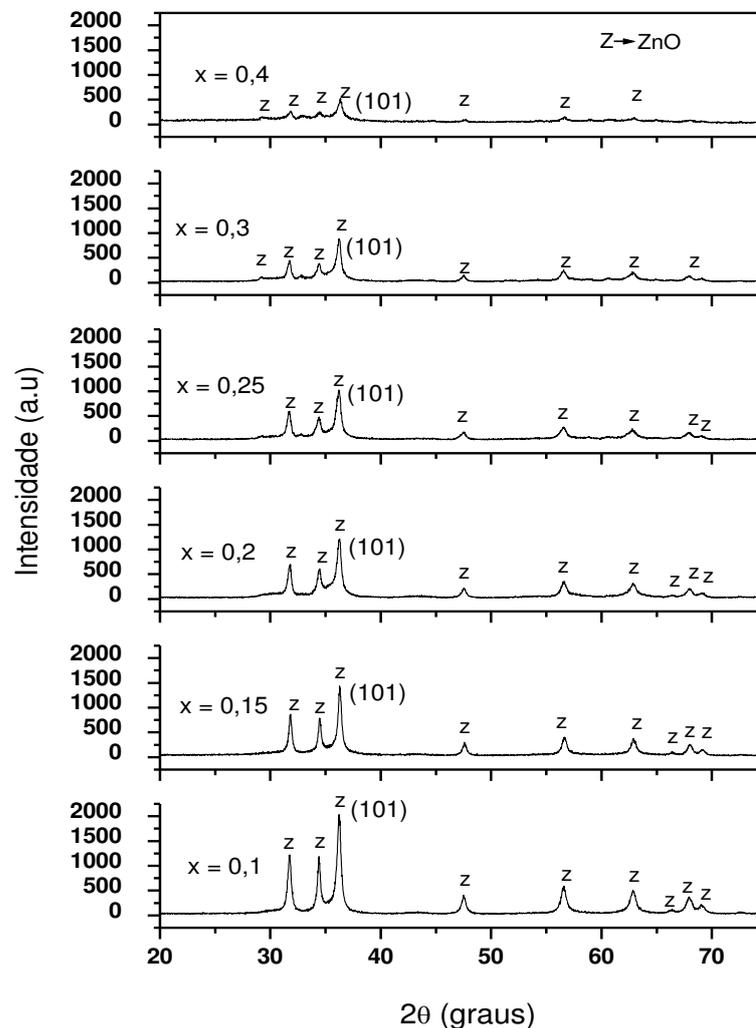
No caso do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ a entalpia de formação do nitrato de Ni ($\Delta H_f^\circ = - 415,3$ KJ/mol) (DEAN, 1992), é um pouco maior comparado a entalpia de formação do nitrato de Co, o que gera menores temperatura em relação ao sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, ou seja, possivelmente favorece a uma maior energia interna a reação, mais por outro lado dissipa mais calor para as vizinhanças, o que tende a gerar menores temperaturas e formação de segunda fase, quando comparando com o sistema dopado com Mn^{+2} e Co^{+2} .

4.2 Difração de Raios X - DRX

A Figura 8 ilustra os difratogramas de raios X para os sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, com concentração de $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} . Pode-se confirmar a formação da única fase de ZnO para todas as concentrações de Mn^{2+} avaliadas. Isto indica que houve a substituição do Zn^{+2} por Mn^{+2} , sem extrapolar o limite de solubilidade.

Para que ocorra substituição de cátions dentro da estrutura cristalina de forma otimizada, os valores dos raios iônicos dos cátions não podem ser superiores 15%, devem possuir mesma estrutura cristalina, eletronegatividade semelhante e mesma valência (CALISTER, 2002). Se estas quatro condições não forem atendidas a probabilidade é de formar uma substituição parcial, e dependendo das diferenças entre estes cátions o limite de solubilidade será cada vez mais restrito. Se o limite de solubilidade for ultrapassado, ocorrerá formação de segunda fase, como também altera os parâmetros de rede causando maior distorção na estrutura cristalina.

Figura 8: Difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$ com concentração de $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{2+} .



No caso da dopagem do Mn^{2+} ao ZnO , os íons de Mn^{2+} e Zn^{2+} possuem algumas semelhanças entre si, por exemplo, o raio iônico $0,74 \text{ \AA}$ e $0,67 \text{ \AA}$ (DEAN, 1999) para o Zn^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente, possui uma diferença de aproximadamente 9%, eletronegatividade próxima ($Zn = 1,6$ e $Mn = 1,5$) e valências iguais. Além disso, a energia de preferência de acomodação dos cátions na rede cristalina nos sítios tetraédrico (A) ou octaédrico (B), indica que o Zn^{2+} tem uma forte preferência para ocupar sítios A, semelhante aos íons de Mn^{2+} que também tem essa preferência de ocupação do sítio A, com menor intensidade em relação ao Zn^{2+} . Esta afinidade energética indica que a substituição destes íons deve ocorrer facilmente (ROBERT, 1942). Estas características entre estes íons explica a alta solubilidade dos íons de Mn^{2+} na rede do ZnO , o que facilita a formação de solução sólida e

deste modo a formação de única fase mesmo com valores de dopagem do Mn^{2+} de 30 e 40% em mol na matriz ZnO.

De acordo com o diagrama de fase do sistema ZnO-MnO (LEVIN et al, 1969), o qual se encontra no anexo II, a máxima solubilidade do MnO na rede do ZnO é de aproximadamente 25% mesmo em baixas temperaturas. Sendo assim, as quantidades de Mn^{+2} utilizadas de $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol, o que equivale a 10, 15, 20, 25, 30 e 40% em mol de Mn^{+2} ; na análise do diagrama as concentrações de 30 e 40% são superiores ao limite de solubilidade, o que deveria ocorrer a formação de uma segunda fase MnO. Assim, a síntese demonstrou ser eficiente, pois permitiu de forma otimizada a formação de sistema monofásico mesmo para concentrações elevadas de Mn^{2+} correspondente a 30 e 40% em mol.

O valor utilizado neste trabalho para a dopagem com Mn^{2+} em ZnO para obtenção de SMD, foi acima dos valores reportados na literatura pelos autores Bhat (2005), quando dopou ZnO com 0,7% mol de Mn^{+2} usando o método de decomposição sólida de acetato como também Jing et al (2010), quando doparam o ZnO com 5% mol de Mn^{+2} , na presença de acetoacetato de etila em condição solvotermal, e por Joseph et al (2005), quando dopou ZnO com 5% mol de Mn^{+2} , utilizando o método de co-precipitação, sem formação de segunda fase, todos com a finalidade de ter boa diluição do íon de metal de transição Mn^{+2} na matriz semicondutora de ZnO para obtenção de SMD.

Essa característica monofásica é importante para a formação de SMD na utilização da spintrônica, pois é de extrema importância assegurar que os íons do dopante sejam bem dissolvidos na matriz hospedeira para que o ferromagnetismo (FM) resultante realmente se origine da matriz dopada. Este comportamento foi reportado por Hong et al (2004), quando estudaram a origem do ferromagnetismo em SMD pela diluição do metal de transição na matriz semicondutora.

A Tabela 8 apresenta os valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para os sistemas $Zn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} . Pode-se observar que o aumento da concentração de Mn^{+2} levou a uma redução no tamanho de cristalito em torno de 28%, quando comparando as concentrações de $x = 0,1$ com $x = 0,4$ mol de Mn^{+2} . Isto é explicado em função da temperatura de ignição, a qual ocorreu uma redução de aproximadamente 22% considerando estas concentrações. Sabe-se que quanto maior for à temperatura fornecida ao sistema maior tendência a crescimento das partículas e mais forte será

à força de ligação, o que leva a formação de agregados e/ou formação de aglomerados densos (sem porosidade interpartícula), como também o aumento da concentração de dopantes gera formação de defeitos que influênciam na diminuição do tamanho do cristalito.

Para as concentrações de 0,2, 0,25 e 0,3 mol de Mn^{+2} observou-se que o tamanho do cristalito foi praticamente constante devido à temperatura de ignição, tempo de reação e a concentração não apresentarem grandes variações. Pode-se também observar que o tamanho de cristalito de todas as amostras sintetizadas foi abaixo de 50 nm, evidenciando que a síntese foi eficaz na produção de nanopartículas sabendo que as partículas são compostas de cristalitos com tamanhos em nanômetros.

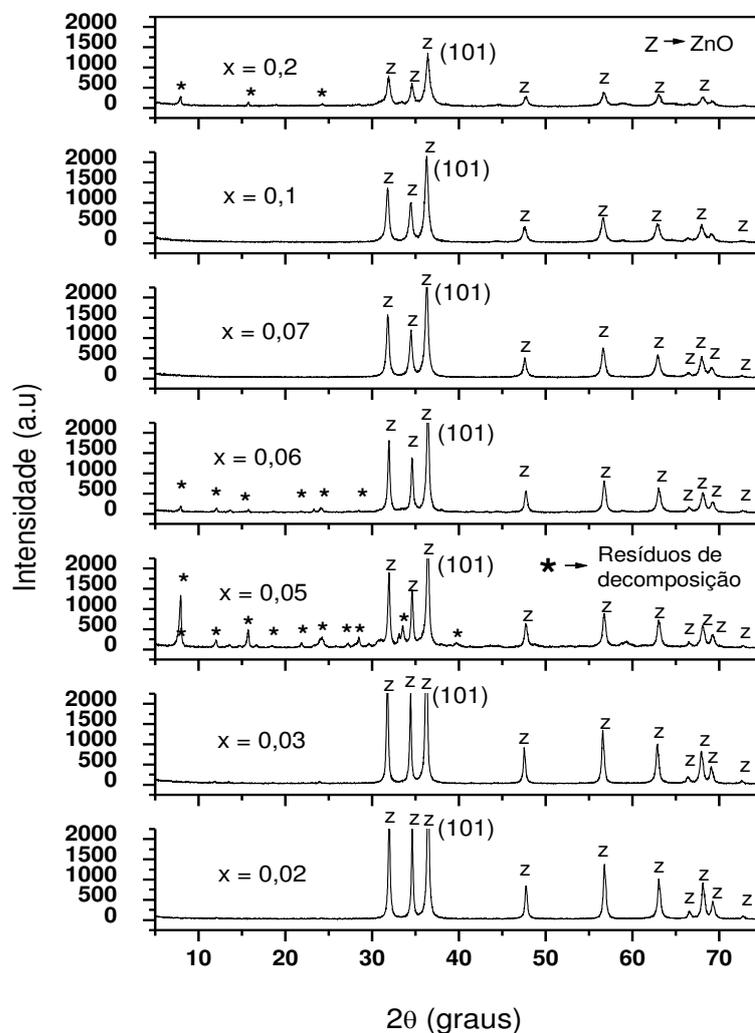
Tabela 8 – Valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para os sistemas de $Zn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} .

Dopagem (mol)	Tempo de Reação (s)	Temperatura de Ignição ($^{\circ}C$)	Tamanho do Cristalito (101) (nm)
0,1	150	512	21
0,15	140	407	16
0,2	125	426	18
0,25	145	402	17
0,3	160	387	18
0,4	160	401	15

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, onde $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} . A partir dos difratogramas de raios X do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, Figura 9, pode-se perceber a formação apenas da fase ZnO para concentrações de 0,02; 0,03; 0,07 e 0,1 mol Co^{+2} . Para as demais concentrações $x = 0,05; 0,06; 0,07$ e $0,2$ mol de Co^{+2} , além da fase ZnO observou-se presença de segunda fase possivelmente oriunda de resíduos da decomposição da uréia e dos nitratos, para a qual não foi encontrada uma ficha cristalográfica correspondente com precisão. Para a concentração de $x = 0,05$ mol de Co^{+2} a presença desta segunda fase foi mais intensa, nas outras concentrações observou-se apenas traços.

Figura 9: Difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, onde $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} .

*- possível fase proveniente de resíduos da decomposição dos nitratos e uréia.



A substituição dos íons de Zn^{2+} por Co^{2+} na rede era esperada, principalmente para os valores de dopagem utilizados que no máximo foi de 20% em mol. Estas características favorece a formação de solução sólida de $(Zn, Co)O$ com alta solubilidade. Isto porque estes cátions possuem raios iônicos próximos $0,74 \text{ \AA}$ e $0,72 \text{ \AA}$ para o Zn^{+2} e Co^{+2} , respectivamente, ambos de coordenação tetraédrica (DEAN,1999) com aproximadamente 3% de diferença de tamanho de raios iônicos, a mesma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), eletronegatividade similar ($Zn = 1,6$ e $Co = 1,8$), mesma valência +2. Além disso, tanto o Co^{2+} quanto o Zn^{2+} possui maior energia de acomodação (estabilidade) para os sítios A de coordenação tetraédrica (ROBERT, 1942).

Porém, como observado nos espectros de raios X, para as concentrações de 0,05; 0,06; 0,07 e 0,2 mol de Co^{+2} na rede do ZnO, verificou-se segunda fase, e a única possível explicação para este fato são as baixas temperaturas de ignição alcançada nas reações. Até porque esta segunda fase foi atribuída a resíduo de nitratos e uréia decomposto e que não reagiram para formar a solução sólida do (Zn, Co)O.

Estudos de ZnO dopado com Co com concentração dentro da faixa utilizada neste trabalho de pesquisa foi reportado por Deke e Joy (2005), para o ZnO sintetizado por método de combustão em concentração de Co^{2+} de $0 \leq x \leq 0,15$; utilizando a glicina como combustível. Os autores reportaram a formação do cobalto metálico no qual originou o ferromagnetismo. Fitzgerald et al, (2005), também reportaram ferromagnetismo na utilização da técnica de deposição por laser pulsada (Pulsed Laser Deposition - PLD) para avaliar dopagem de Co^{+2} na rede do ZnO com variação de $0,01 \leq x \leq 0,25$.

A Tabela 9 apresenta os valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} .

Tabela 9 – Valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x = 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} .

Dopagem (mol)	Tempo de Reação (s)	Temperatura de Ignição ($^{\circ}\text{C}$)	Tamanho do Cristalito (101) (nm)
0,02	105	402	36
0,03	110	386	34
0,05	95	421	30
0,06	90	365	28
0,07	165	303	24
0,1	90	352	23
0,2	85	339	17

Pode-se observar mediante a Tabela 9, que o aumento da concentração de Co^{+2} levou a uma redução no tamanho de cristalito em torno de 52%, quando se compara as concentrações de $x = 0,02$ com $x = 0,2$ mol de Co^{+2} . Isto é explicado em função da temperatura de ignição, a qual foi observada também uma redução de aproximadamente 16% com o aumento na concentração de Co^{+2} , como também o

aumento da concentração de dopantes gera formação de defeitos que influênciam na diminuição do tamanho do cristalito.

Pode-se também observar que o tamanho de cristalito em todas as concentrações sintetizadas foi abaixo de 50 nm, evidenciando que a síntese é eficaz na produção de nanopartículas.

Na Figura 10 estão apresentados os difratogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, onde $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{2+} . Pode-se observar na Figura 10 a formação da fase majoritária do ZnO e presença das fases secundárias do NiO (JCPDS 65-6920) e da fase oriunda de resíduos da decomposição dos nitratos e uréia para todas as concentrações estudadas.

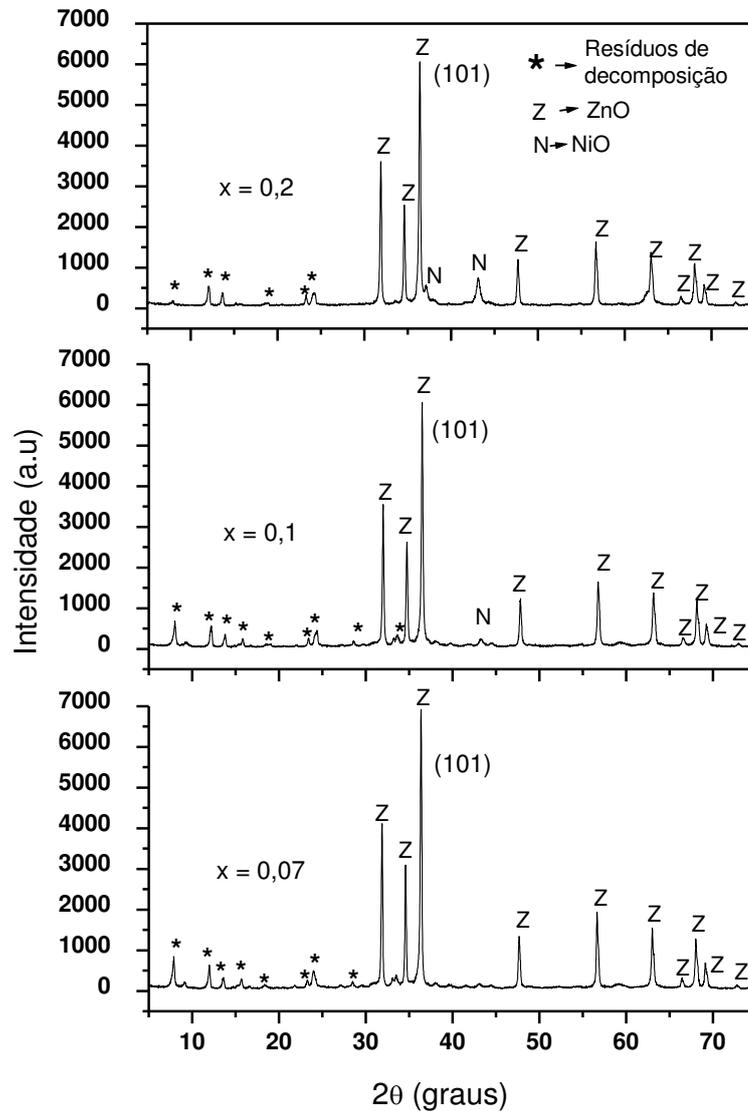
A presença da segunda fase NiO, indica que as concentrações de Ni^{2+} estudadas excedem o limite de solubilidade. O raio iônico do Zn^{+2} e do Ni^{+2} são 0,74 e 0,69 Å, respectivamente, indicando uma diferença de aproximadamente 7% entre os raios. Além do mais, estes íons formam estruturas cristalinas diferentes e com energias de acomodação preferencial distinta.

De acordo com Robert (1942), o Ni^{2+} tem a mais forte preferência pela coordenação em sítios octaédricos, enquanto o Zn^{2+} possui energia preferencial pela coordenação tetraédrica. Então, a probabilidade dos íons de Ni^{2+} substituírem o Zn^{2+} nas posições de coordenação tetraédrica da rede do ZnO é baixa, ou seja, indica um baixo limite de solubilidade. Isto justifica o fato de nas concentrações avaliadas neste trabalho exceder o limite de solubilidade favorecendo a precipitação da segunda fase NiO.

De acordo com o diagrama de fase do sistema ZnO-NiO-TiO₂ (LEVIN e McMURDIE, 1975), o qual se encontra no anexo II, a solubilidade máxima do NiO na rede do ZnO é 5% na temperatura de 1050°C. Sendo assim, as quantidades de NiO utilizadas de $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol, o que equivale a 7, 10 e 20% em mol foram superiores ao limite de solubilidade, o que justificaria ocorrer a presença da fase NiO em todas as amostras. Porém, nas amostras foi observada a segunda fase NiO apenas para as concentrações de 0,1 e 0,2 mol. Para a amostra dopada com 0,07 mol de Ni^{2+} , não observou a presença da segunda fase. Isto justifica a eficiência da reação de combustão, que mesmo atingido temperatura inferiores a relatada na literatura possibilitou a dopagem do ZnO com Ni^{2+} em concentração máxima de 0,07 mol (7% em mol).

Figura 10: Difratomogramas de raios X para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, onde $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{+2} .

*- possível fase proveniente de resíduos da decomposição dos nitratos e uréia.



Quanto a segunda fase proveniente de resíduos da decomposição dos nitratos e uréia, pode-se atribuir as baixas temperaturas de combustão alcançadas durante as síntese. A presença da segunda fase NiO também foi reportada por Joseph et al (2006), quando sintetizaram o sistema $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ pelo método cerâmico em temperaturas de $800^{\circ}C$ a $950^{\circ}C$, a fase de NiO é antiferromagnética contribuindo para a diminuição do ferromagnetismo.

A Tabela 10 apresenta os valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para os sistemas $Zn_{1-x}Ni_xO$ com $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{+2} .

Tabela 10 – Valores de tempo de reação, temperatura de ignição e tamanho de cristalito para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ com $x = 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{2+} .

Dopagem (mol)	Tmax (°C)	Tempo de Reação (s)	Temperatura de Ignição (°C)	Tamanho do Cristalito(101) (nm)
0,07	410	135	403	57
0,1	366	175	356	52
0,2	398	110	378	49

De acordo com a Tabela 10, houve uma diminuição de 14% do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de Ni^{2+} , o que pode ser consequência da redução de 6,2% observada nos valores de temperatura de ignição como também o aumento da concentração de dopantes gera formação de defeitos que influênciam na diminuição do tamanho do cristalito.

Pode-se observar também, que o tamanho de cristalito para as três concentrações de Ni^{2+} foi superior ao tamanho de cristalito observado para todas as concentrações avaliadas para os sistemas $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$, mesmo apresentando temperatura de ignição inferior a alcançada para dopagem com Mn^{2+} e Co^{2+} , demonstrando assim a particularidade de cada sistema em função da temperatura.

4.3 Fluorescência de Raios X - EDX

As Tabelas 11, 12 e 13 apresentam os percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para ZnO dopado com diferentes concentrações de Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . Os cálculos teóricos do percentual de cada óxido presente para cada sistema com as diferentes concentrações utilizadas se encontram no Apêndice B. Os cálculos foram feitos considerando o grau de pureza dos reagentes utilizados na síntese (nitratos e uréia) 98%, ou seja, 2% correspondem às impurezas. No Anexo I encontra-se a relação das impurezas presentes nos reagentes químicos utilizados.

Mediante a análise da Tabela 11, verifica-se que os percentuais de ZnO observado experimentalmente foram próximos aos valores teóricos até a concentração de $x = 0,2$ mol de Mn^{2+} , a partir de então os valores apresentaram uma maior diferença. Porém fica evidenciado que os valores experimentais para o ZnO para todas as concentrações avaliadas foram inferiores aos valores teóricos,

variando entre 2,0 a 11,4%, e que esta diferença tornou-se mais significativa a medida que se elevou a concentração de Mn^{2+} na rede do ZnO.

Tabela 11 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} . T – teórico; E – experimental; D – diferença em percentual do teórico e experimental; e I – percentagem total de impurezas detectadas por EDX.

Óxidos Dopagem	ZnO			MnO			I
	T	E	D	T	E	D	E
x = 0,1	89,345	87,515	-2,0	8,654	12,443	44	0,041
x = 0,15	84,933	82,059	-3,4	13,066	17,900	37	0,041
x = 0,2	80,463	76,012	-5,5	17,537	23,951	36,6	0,036
x = 0,25	75,929	70,126	-7,6	22,070	29,739	35	0,135
x = 0,3	71,344	64,200	-10,0	26,656	35,800	34	0,0
x = 0,4	61,978	54,876	-11,4	36,021	41,687	16	3,437

I – impurezas detectadas no EDX: NiO, Cr_2O_3 , SiO_2 , Co_2O_3 e Al_2O_3 .

Para o MnO, o valor percentual determinado pelo EDX (que é uma técnica semi-quantitativa) foi superior ao valor teórico para todas as concentrações avaliadas, e a diferença percentual de MnO reduziu a medida que se adicionou mais Mn^{2+} na rede do ZnO. Os percentuais experimentais para o MnO foi entre 16 a 44% superior aos valores teóricos.

Analisando a Tabela 12, observa-se que para todas as concentrações de Co^{+2} avaliadas os valores de percentual do ZnO teórico e o experimental foram próximos, exceto para concentração de $x = 0,2$ mol de Co^{+2} , que resultou em uma diferença de 6,2% para menos no valor do ZnO detectado experimentalmente com relação ao teórico. Fica evidenciado que o aumento da concentração de Co^{2+} na rede do ZnO causou uma redução mais significativa no valor do ZnO.

Tabela 12 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para ZnO dopado com $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07, 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} . T – teórico; E – experimental; D – diferença em percentual do teórico e experimental; e I - percentagem de impurezas detectadas por EDX.

Óxidos Dopagem	ZnO			CoO	Co ₂ O ₃		I
	T	E	D	T	E	D	E
x = 0,02	96,192	97,326	1,2	1,808	2,632	46	0,042
x = 0,03	95,286	95,958	0,7	2,714	3,926	45	0,116
x = 0,05	93,469	92,727	-0,8	4,530	6,835	51	0,436
x = 0,06	92,559	90,165	-2,6	5,440	8,298	52	1,537
x = 0,07	91,647	91,035	-0,7	6,352	8,905	40	0,06
x = 0,1	88,903	86.790	-2,4	9,097	13.210	45	0
x = 0,2	79,660	74.677	-6,2	18,339	25.323	38	0

I – impurezas detectadas no EDX: Fe_2O_3 , SO_3 , La_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MnO .

Para o CoO, verifica-se que a fase detectado no EDX (Co_2O_3), possuem estequiometria e estrutura cristalina diferente da fase utilizada para os cálculos teóricos que foi a CoO. Isto se deve, ao fato que o Co_2O_3 é a fase mais estável em baixas temperaturas e em baixas pressões parciais de oxigênio (BARBALHO, 2007). Com relação ao percentual do Co_2O_3 determinado, verifica-se uma grande diferença entre os valores experimentais com relação ao valor teórico para todas as concentrações de Co^{2+} estudada. Também, observa-se que todos os valores experimentais foram superiores aos valores teóricos.

Tabela 13 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para ZnO dopado com $x = 0,07$ e $0,1$ mol de Ni^{+2} . T – teórico; E – experimental; D – diferença em percentual do teórico e experimental; e I - percentagem de impurezas detectadas por EDX.

Óxidos Dopagem	ZnO			NiO			I
	T	E	D	T	E	D	E
x = 0,07	91,665	92.110	0,5	6,335	7.831	23	0,059
x = 0,1	88,928	88.644	-0,3	9,072	11.224	24	0,132
x = 0,2	79,705	77.457	-3	18,295	22.336	22	0,207

I – impurezas detectadas no EDX: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , MnO .

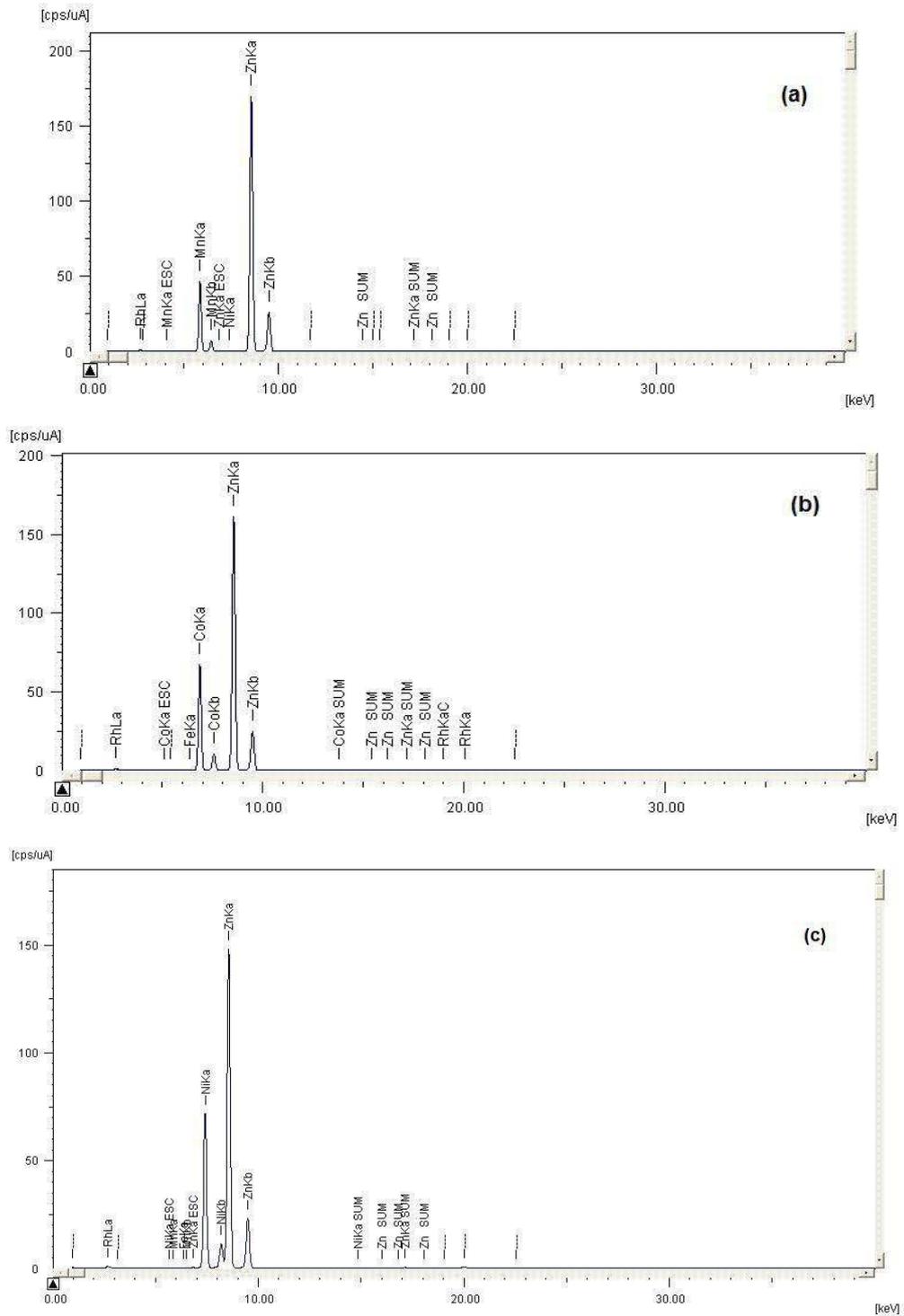
Para o sistema dopado com Ni^{+2} , observa-se que o percentual do ZnO detectado experimentalmente foi próximo ao valor teórico para as três concentrações de Ni^{2+} avaliadas. A diferença observada foi no máximo de 3% a

menos comparando o valor experimental com o teórico. Para o percentual de NiO, verifica-se que os valores determinados experimental foram superiores ao valor teórico, e que estes valores não apresentaram grande diferença com o aumento da concentração de Ni^{2+} na rede do ZnO.

A Figura 11 exibe os espectros de emissão de raios X para o ZnO dopado com $x = 0,2$ mol de Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} ($\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$; $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$ e $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}$). Os demais espectros estão reportados no Apêndice C. Na Figura 11a, observa-se a emissão dos elementos Zn e Mn que são os elementos característicos e predominante no sistema dopado com Mn^{+2} na matriz de ZnO. Também, verifica-se presença de Ni, o que possivelmente pode ser proveniente de impureza presente no nitrato.

Na Figura 11b, tem-se a emissão do Zn e Co que são os elementos predominante no sistema dopado com Co^{+2} na matriz de ZnO. Na Figura 11c, observa-se a emissão do Zn e Ni que são os elementos predominantes no sistema dopado com Ni^{+2} na matriz de ZnO. Outros elementos minoritários também aparecem, tais como Fe, C, Mn e Ca que são impureza possivelmente proveniente dos nitratos utilizados como precursores para a síntese.

Figura 11: Espectro por fluorescência de raios-X (EDX), (a) sistema $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$; (b) sistema $Zn_{0,8}Co_{0,2}O$; (c) sistema $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$.



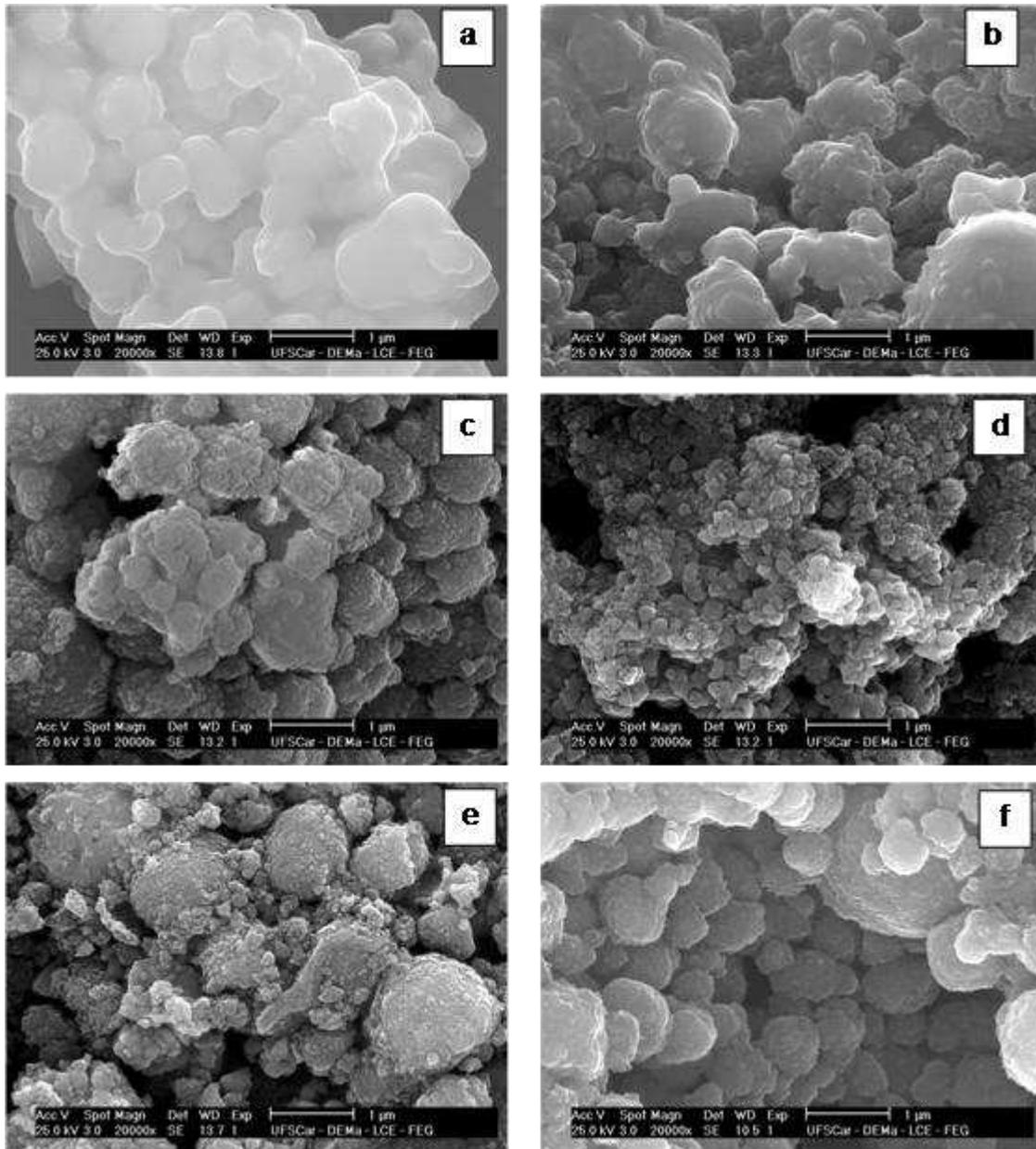
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 12 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras do sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, onde $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{2+} . Para todas as concentrações analisadas verifica-se que a morfologia é constituída de aglomerados formados por outros aglomerados menores e que a porosidade entre estes aglomerados menores aumenta com a concentração de dopante adicionada no sistema.

De acordo com a Figura 12a observa-se aglomerados de aspecto denso (ligados entre si por forças fortes) pré-sinterizado, aproximadamente esféricos e menores de $1 \mu m$, sem porosidade entre os aglomerados. Na Figura 12b observa-se a formação de vários aglomerados menores que $1 \mu m$, de aspectos denso e formados por partículas com e sem pré-sinterização. Para as Figura 12c, 12e e 12f verifica-se a formação de vários aglomerados com formato de novelos aproximadamente esféricos, tamanho variando de $0,5$ a $1 \mu m$ e constituídos de partículas muito pequenos, sem pré-sinterização, ou seja, ligados por forças de atração fraca. Observa-se também porosidade entre os aglomerados com poros de aproximadamente 2 a $7 \mu m$. A Figura 12d observa-se um grande aglomerado com alta porosidade e constituídos de aglomerados menores que $0,5 \mu m$.

De maneira geral, verifica-se que quando se aumenta a concentração de Mn^{+2} na matriz de ZnO aumenta a porosidade e diminui tamanho dos poros e se observa uma redução no tamanho das partículas. Isso pode ser explicado devido à temperatura da chama de ignição alcançada durante a síntese ter atingido valores menores, à medida que se elevou a concentração do dopante, ocasionando possivelmente um material com morfologia de partículas menores e com menor tamanho do cristalito (observado pelos dados de DRX contidos na Tabela 8). As partículas menores possuem alta reatividade (alta tensão de superfície), o que gera força motriz suficiente para se unir por forças fracas e conduzir a um aumento no tamanho dos aglomerados.

Figura 12: MEV do sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$; (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,25$; (e) $x = 0,3$; (f) $x = 0,4$ mol de Mn^{2+} .



Também, foi observado que durante as reações com o dopante Mn^{2+} , que o aumento da concentração levou a uma maior liberação de gases de combustão (CO_x , NO_x), o que causou uma maior dissipação de energia para o ambiente, levando assim a redução da temperatura de chama de ignição.

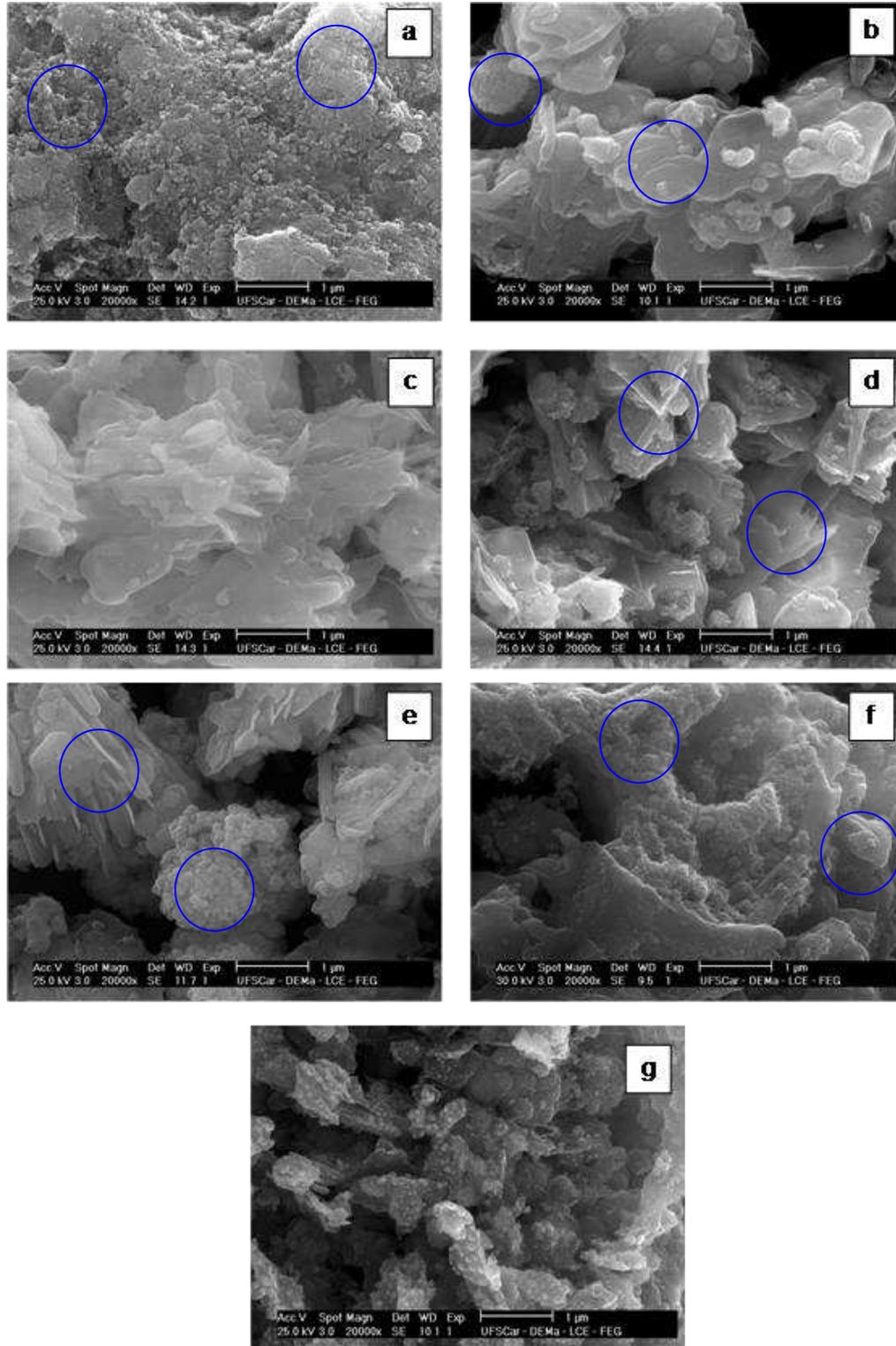
A Figura 13 ilustra as micrografias das amostras do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, onde $x = 0,02$; $0,03$; $0,05$; $0,06$; $0,07$; $0,1$ e $0,2$ mol de Co^{2+} . Observa-se de forma geral que todas as concentrações avaliadas, as amostras de todos os sistemas são formadas por aglomerados grandes constituídos de aglomerados menores, e que

estes aglomerados menores são de dois tipos: denso no formato de placas e/ou agulhas (formado por forças fortes e com partículas pré-sinterizadas) e não densos no formato de novelos aproximadamente esféricos (formadas por partículas sem pré-sinterização, ligadas por forças fracas e com porosidade interpartícula).

De modo geral, o aumento da concentração de Co^{+2} levou a formação de aglomerados de menor tamanho, constituído de partículas muito pequenas aglomeradas sem porosidade e ligadas por forças fortes intermoleculares. Na Figura 13a, observa-se um aglomerado grande formado por duas regiões, uma composta de aglomerados menores denso e a outra formada de aglomerados não densos, com porosidade interpartícula. Na Figura 13b apresenta aglomerados densos na forma de placas e esféricos de tamanho entre 0,5 e 1 μm aproximadamente. Na Figura 13c, verifica-se um aglomerado na forma de placas rígidas (denso), sem porosidade. A Figura 13d, observa-se aglomerados tanto na forma de placas rígidas, como na forma esférica e alguns na forma de agulhas, sem porosidade. Na Figura 13e, verificam-se duas regiões distintas, uma composta por aglomerados densos na forma de agulhas e placas e outra região de aglomerados na forma de novelo constituídos de partículas muito pequenas em torno de 0,2 μm .

A Figura 13f, observa-se um grande aglomerado composto de duas regiões uma densa e a outra não densa (formada por partículas pequenas e com porosidade interpartícula). Na Figura 13g, nota-se a presença de aglomerados em torno de 1 μm , alguns na forma esférica e outros de formato irregulares, porém constituídos de partículas pequenas ligadas por forças intermoleculares fortes.

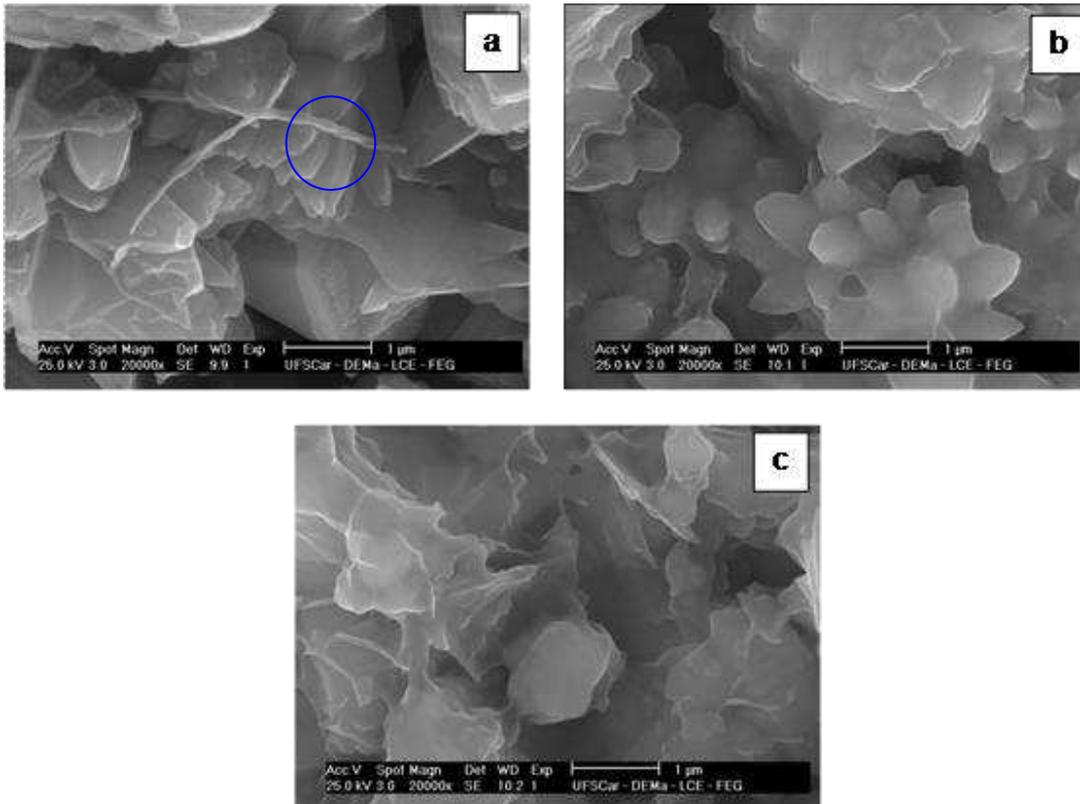
Figura 13: MEV dos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$; (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,03$, (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,06$; (e) $x = 0,07$; (f) $x = 0,1$; e (g) $x = 0,2$ mol de Co^{2+} .



A Figura 14 ilustra as micrografias das amostras para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, onde $x = 0,07$; 0,1 e 0,2 mol de Ni^{2+} . Para todas as concentrações avaliadas verificou-se que a morfologia é constituída de aglomerados rígidos ou densos

(formado por partículas pré-sinterizadas, sem porosidade interpartícula). As partículas apresentam formato de placas hexagonais e estão fortemente ligadas. De uma forma geral o aumento da concentração de Ni^{2+} não causou mudanças morfológicas significantes.

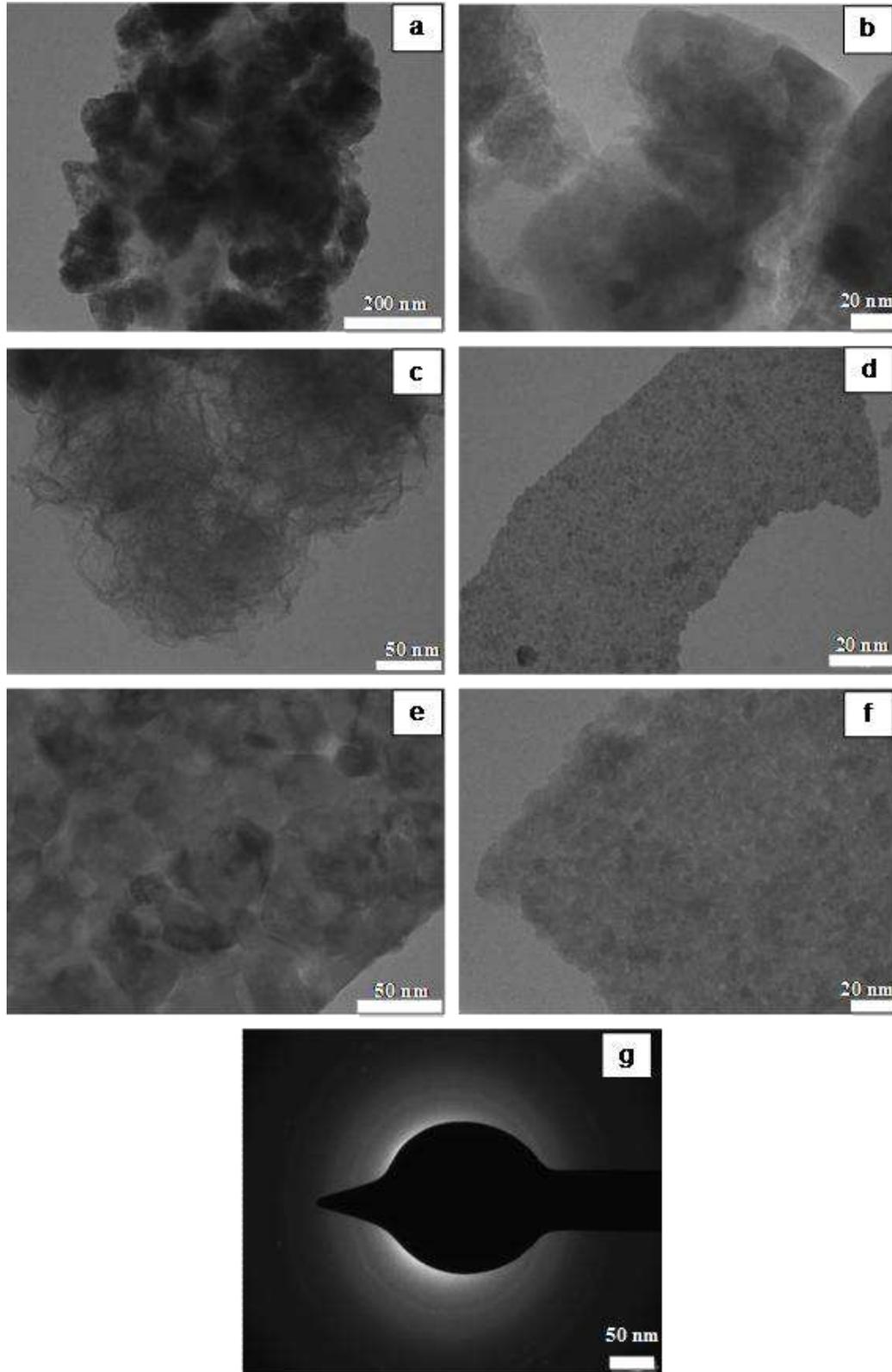
Figura 14: MEV das amostras do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, (a), para $x = 0,07$; (b) $x = 0,1$, e (c) $x = 0,2$ mol de Ni^{2+} .



4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A Figura 15 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em campo claro das amostras do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, onde $x = 0,1$; $0,15$; $0,2$; $0,25$; $0,3$ e $0,4$ mol de Mn^{2+} . De uma forma geral, à medida que se aumentou a concentração de dopante houve uma tendência a diminuir o tamanho da partícula, acarretando uma maior aglomeração, exceto a amostra com $0,3$ mol de Mn^{2+} que se observou um aglomerado grande com partículas maiores e formato mais definido e aproximadamente hexagonal.

Figura 15: MET dos sistemas $Zn_{1-x}Mn_xO$ (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,25$; (e) $x = 0,3$; (f) $x = 0,4$ e (g) padrão de difração para a amostra $x = 0,25$ mol de Mn^{2+} .



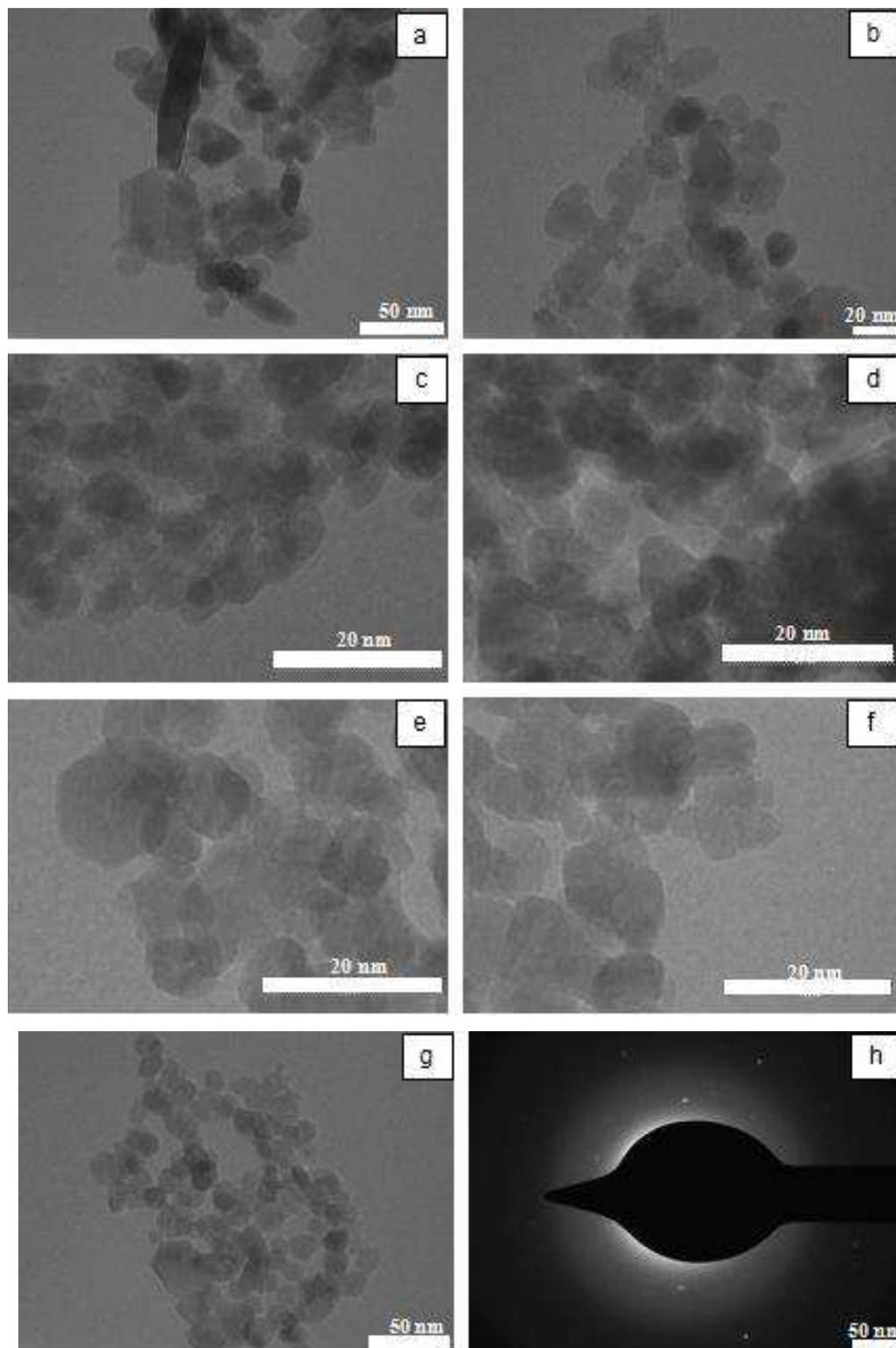
Na Figura 15a observam-se pequenas partículas sobrepostas de tamanho variado formando um grande aglomerado. O tamanho de partícula calculado e medido de forma manual, a partir da contagem de 20 partículas obtidas por meio da micrografia variou entre 42 a 103 nm com tamanho médio de 65 nm. A Figura 15b mostra aglomerados de partículas sobrepostas dificultando a medida do tamanho das partículas, porém, percebe-se que regiões de partículas muito pequenas e outras regiões de partículas grandes.

A Figura 15c observa-se um grande aglomerado formado provavelmente de placas finas com formatos de agulhas no sentido transversal, formando uma teia de partículas. Em algumas regiões observam-se partículas sobrepostas. Na Figura 15d, verifica-se um grande aglomerado maior que 100 nm constituído de partículas muito pequenas com tamanhos menores do que 5 nm aproximadamente.

Na Figura 15e verifica-se um grande aglomerado formado de partículas de tamanhos variados e com formato aproximadamente hexagonal. Por meio da contagem do tamanho de 20 partículas calculou-se que as partículas possuem tamanho entre 16 a 40 nm, com tamanho médio de 21 nm. Na Figura 15f tem-se um grande aglomerado constituídos de pequenas nanopartículas menores que 5 nm aproximadamente. A Figura 15g, ilustra o padrão de difração para a amostra dopada com 0,25 mol de Mn^{+2} , onde observa-se anéis (alôs de difração) concêntricos e bem definido indicando material cristalino formado por partículas maiores.

Na Figura 16 estão apresentados as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro juntamente com o padrão de difração podas amostras do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$, onde $x = 0,02; 0,03; 0,05; 0,06; 0,07; 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} .

Figura 16: MET dos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$ (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,03$, (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,06$; (e) $x = 0,07$; (f) $x = 0,1$; e (g) $x = 0,2$ e (h) padrão de difração para amostra $x = 0,05$ mol de Co^{2+} .



O sistema dopado com Co^{+2} em todas as concentrações avaliadas, de forma geral, observa-se partículas com tamanhos bem definidos, e com formato de partículas aproximadamente hexagonais ou esféricas. O aumento da concentração

de Co proporcionou um aumento no tamanho das partículas até a concentração de $x = 0,1$ mol de Co^{2+} . A amostra com concentração de $x = 0,2$ mol de Co^{2+} resultou em um tamanho de partícula inferior as demais.

A Tabela 14 apresenta os valores mínimo, máximo e a média dos tamanhos de partículas medida mediante a contagem 20 partículas para o sistema dopado com Co^{+2} . O padrão de difração observado da amostra dopada com 0,05 mol de Co^{+2} não é bem definido, ou seja, difuso, não apresentando os anéis definidos o que caracteriza comportamento de partículas muito pequenas com menor cristalinidade do material.

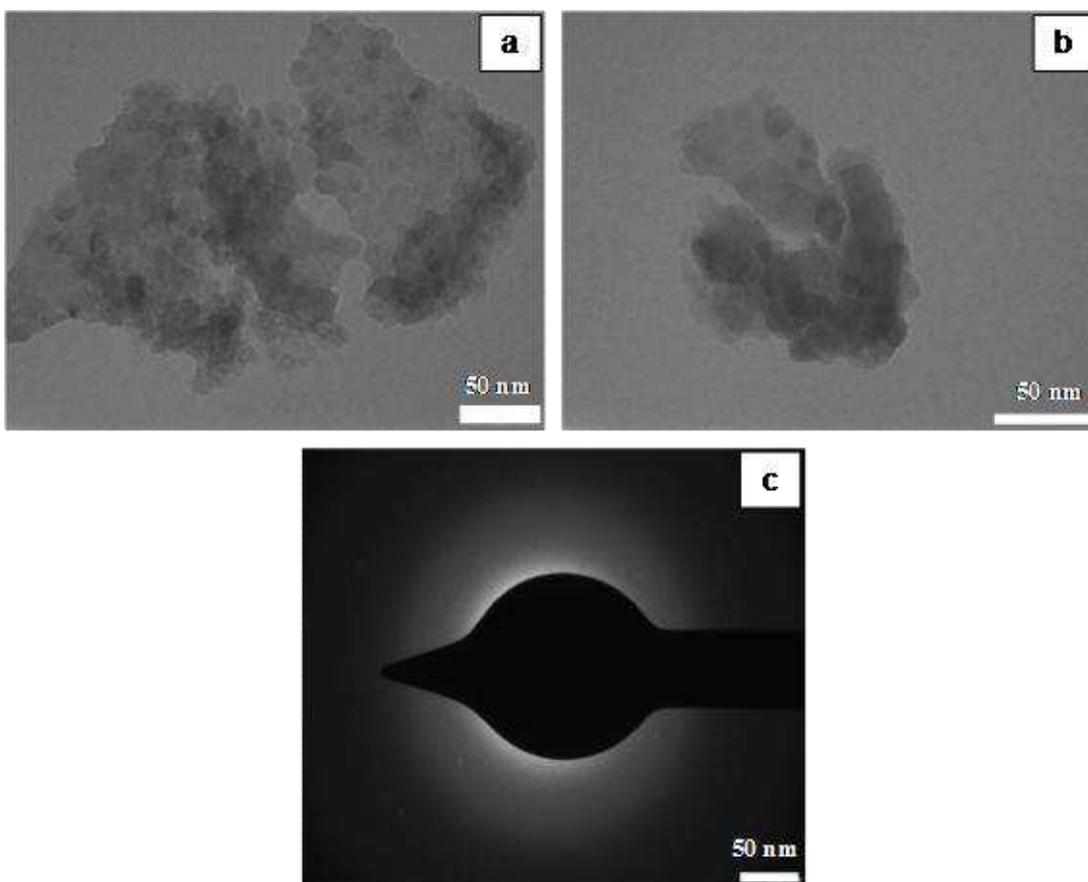
Tabela 14 - Tamanhos mínimos, médios e máximos de partículas para as amostras dopadas com Co^{+2} .

Dopagem (mol)	Menor tamanho de partícula (nm)	Maior tamanho de partícula (nm)	Tamanho médio (nm)
0,02	15	23	19
0,03	11	24	18
0,05	3	9	5
0,06	3	6	5
0,07	3	8	5
0,1	4	8	6
0,2	10	20	15

A Tabela 14 apresenta as variações das faixas de tamanho de partículas como também o tamanho médio do sistema dopado com Co^{+2} . Pode-se perceber que quando a concentração do dopante aumenta tem-se uma diminuição do tamanho de partículas, fazendo uma relação com a Tabela 6 observa-se também que com o aumento da concentração de Co^{+2} houve a queda da temperatura de combustão, isto explica a diminuição do tamanho de partícula com o aumento da concentração de dopante. Correlacionando a morfologia observada por MEVs com a morfologia e tamanho de partícula observada no MET verifica-se, de forma geral, que com o aumento da concentração de Co^{+2} tem-se a formação de aglomerados com partículas pequenas, onde estas partículas diminuem com o aumento da concentração do dopante.

A Figura 17 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, onde $x = 0,07$; $0,1$ e $0,2$ mol de Ni^{2+} . Observam-se partículas com tamanhos bem definidos e com formato aproximadamente hexagonais e/ou esféricos, e que o aumento de Ni^{2+} levou a um aumento no tamanho das partículas.

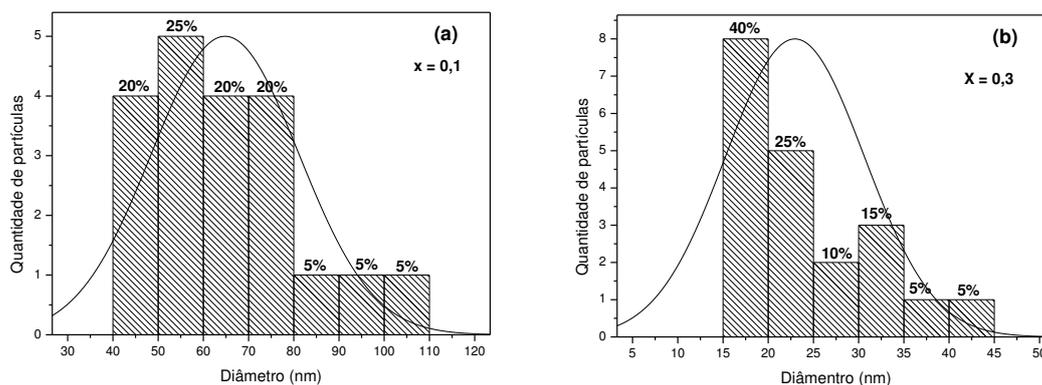
Figura 17: MET das amostras do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$; (a), para $x = 0,07$; (b) $x = 0,1$, e (c) padrão de difração para amostra $x = 0,1$ mol de Ni^{2+} .



A Figura 17a apresenta um grande aglomerados de partículas bastante pequenas de tamanhos variando entre 10 a 22 nm com tamanho médio de 14nm. Na Figura 17b observam-se aglomerados constituídos de pequenas partículas com tamanho variando entre 8 a 14 nm com tamanho médio de 12nm. O padrão de difração observado da amostra dopada com 0,1 mol de Ni^{2+} é semelhante ao padrão para o sistema dopado com Co^{2+} , ou seja, difuso não apresentando anéis definidos caracterizando o comportamento de partículas pequenas com menor cristalinidade do material.

Os histogramas dos tamanhos de partículas das Figuras 18, 19 e 20 apresentam a variação do tamanho de partículas calculados a partir da escolha aleatória de um número de 20 partículas presentes nas micrografias eletrônica de transmissão (MET) das amostras de ZnO dopado com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} respectivamente.

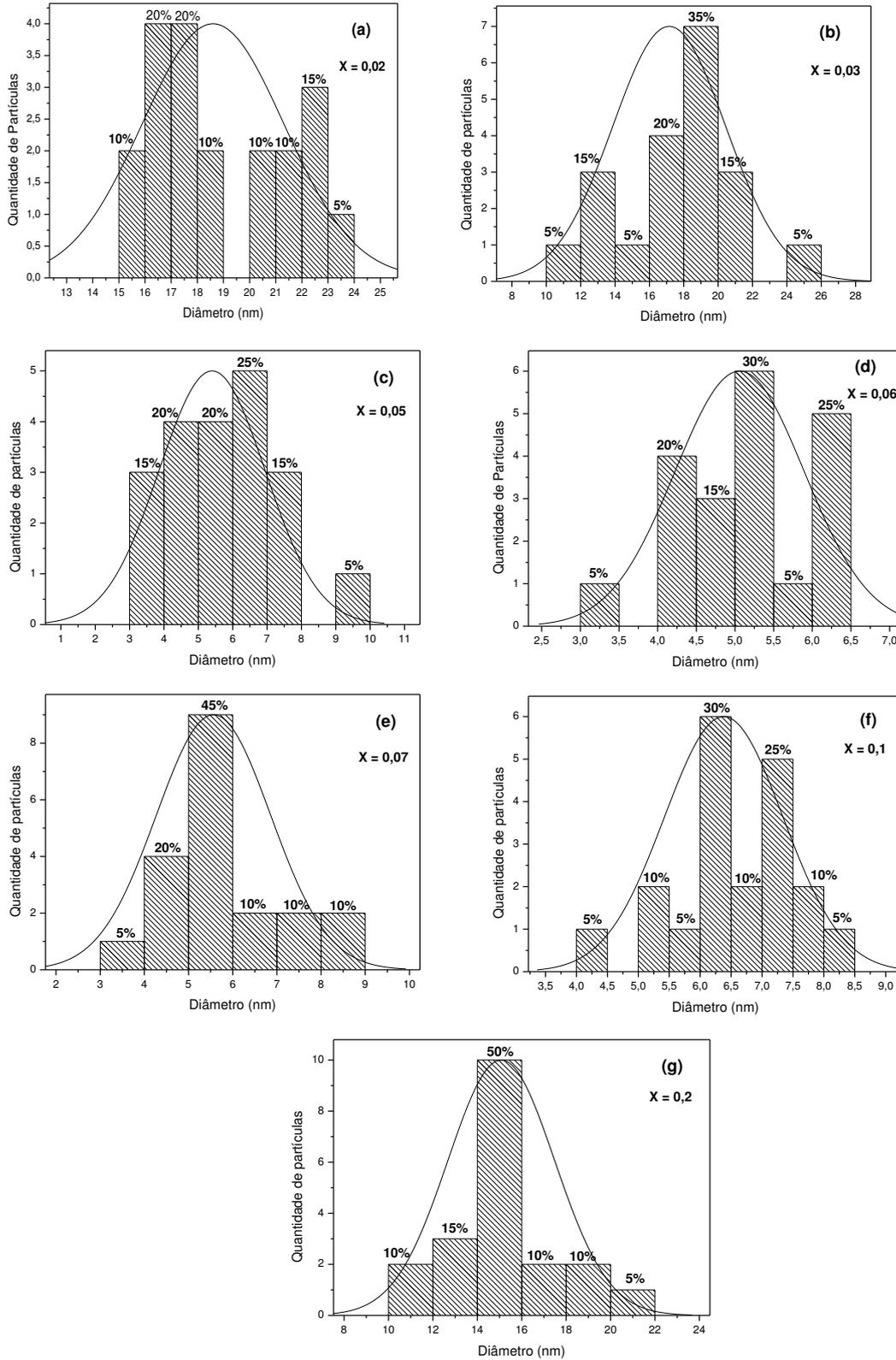
Figura 18: Histograma do tamanho de partículas calculado a partir da escolha de 20 partículas para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$; (a) para $x = 0,1$; (b) para $x = 0,3$ mol de Mn^{+2} .



Nos histogramas da Figura 18 observa-se que o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, representado por $x = 0,1$ e $x = 0,3$ mol, apresentou distribuição larga do tamanho de partículas. Para $x = 0,1$ mol (Figura 18a), 65% das partículas tem tamanhos menores do que 70 nm, com média de 65 nm. Para $x = 0,3$ mol (Figura 18b), 65% das partículas são menores do que 25 nm, com média de 21 nm. Então, por estes dados pode-se afirmar que o aumento da concentração de Mn^{+2} tendeu a diminuir o tamanho médio das partículas.

Essa diferença de tamanhos médios para as concentrações de Mn^{+2} pode ser explicado analisando a Tabela 5 pela temperatura de combustão, ou seja, para concentração de dopante com $x = 0,1$ mol a temperatura de ignição foi de 512°C, enquanto para $x = 0,3$ mol foi de 387°C. Os valores do tamanho das partículas calculado a partir dos MET nos leva a crer que a temperatura de ignição serviu como força motriz para o crescimento das partículas. Para os histogramas da Figura 19 do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ tem-se uma variação na distribuição dos tamanhos das partículas.

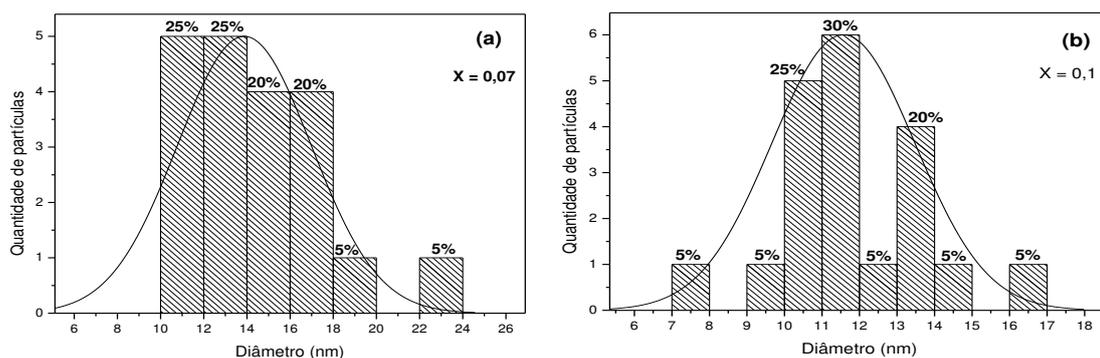
Figura 19: Histograma do tamanho de partícula calculado a partir da escolha de 20 partículas para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$; (a) para $x = 0,02$; (b) para $x = 0,03$; (c) para $x = 0,05$; (d) para $x = 0,06$; (e) para $x = 0,07$; (f) para $x = 0,1$ e (g) para $x = 0,2$ mol de Co^{+2}



A amostra dopada com $x = 0,07$ mol, tem 45% das partículas com tamanho entre 5 e 6 nm, e 70% das partículas com tamanhos menores do que 6 nm, com média de 5 nm. Isto caracteriza o material com uma distribuição estreita de partículas. Para a amostra com $x = 0,2$ mol, tem que 50% das partículas possuem tamanho entre 14 e 16 nm, e 75% das partículas possuem tamanho menores do que 16 nm, com média de 15 nm, caracterizando também um material com uma distribuição estreita das partículas.

Para as outras amostras da Figura 19 tem-se as seguintes características. Para $x = 0,02$ mol (Figura 19a), 60% das partículas tem tamanhos menores do que 19nm, com média de 19 nm. Para $x = 0,03$ mol (Figura 19b) 80% das partículas tem tamanhos menores do que 20 nm, com média de 18 nm. Para $x = 0,05$ mol 55% (Figura 19c) das partículas tem tamanhos menores do que 6 nm, com média de 5 nm. A concentração de $x = 0,06$ mol (Figura 20d) 75% das partículas tem tamanhos menores do que 6 nm, com média de 5 nm e, para a concentração de $x = 0,1$ mol (Figura 19e), 60% das partículas tem tamanho menores do que 7 nm, com média 6 nm. Com base nestes dados verifica-se uma distribuição larga das partículas para os sistemas com maiores concentrações de Co^{2+} .

Figura 20: Histograma do tamanho de partícula calculados a partir da escolha de 20 partículas para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$: (a) para $x = 0,07$ e (b) para $x = 0,1$ mol de Ni^{+2} .



Para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ dopado com $x = 0,07$ e $0,1$ mol de Ni^{+2} verifica-se por meio dos histogramas das Figura 20a e 20b, que para $x = 0,07$ mol (Figura 20a) de Ni^{+2} , 70% do tamanho das partículas se concentra entre 10 a 16 nm caracterizando uma distribuição estreita, com uma média de 14 nm. Para $x = 0,1$ mol (Figura 20b) tem-se uma distribuição mais larga com 65% das partículas de

tamanhos menores do que 12 nm, com média de 12nm, caracterizando uma distribuição mais larga.

4.6 Adsorção de Nitrogênio – BET

A Tabela 15 apresenta os valores de área superficial, obtido mediante o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o tamanho de partícula calculado a partir dos valores de área superficial para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$. A densidade teórica $\rho = 5,657 \text{ g/cm}^3$ do ZnO foi obtida pela ficha JCPDF 89-1397.

Tabela 15 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}) e área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para as amostras do sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Dopagem (mol)	S_{BET} (m^2/g)	* D_{DRX} (nm)	** D_{BET} (nm)	D_{BET} / D_{DRX}
0,1	59	21	18	0,86
0,15	57	16	19	1,2
0,2	52	18	20	1,1
0,25	59	17	18	1,05
0,3	60,5	18	18	1
0,4	44,2	15	24	1,6

* Tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968).

** Tamanho de partícula calculado mediante a equação (4).

Nos dados exposto na Tabela 15 observa-se uma diminuição de aproximadamente 25% nos valores da área superficial (S_{BET}), quando comparado o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0,1$ e $0,4$ mol de Mn^{+2} , e conseqüentemente um aumento no tamanho da partícula (D_{BET}) de 25%. Na relação D_{BET} / D_{DRX} observa-se que para todas as concentrações avaliadas a relação foi maior ou igual à unidade, demonstrando que as partículas são policristalinas (mais de um cristal por partícula), com exceção do sistema $x = 0,1$ mol.

A explicação provável para que a relação D_{BET} / D_{DRX} para concentração de $x=0,1$ mol seja menor que a unidade é, devido ao material residual presente na amostra, o qual não é considerado nos cálculos para o tamanho de cristalito a partir dos dados do DRX, enquanto na análise de BET a adsorção do nitrogênio envolve a

amostra como todo, não diferenciando o que é material residual do material cristalizado.

A Tabela 16 apresenta os valores de área superficial, obtido por BET e tamanho de partícula para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$. De forma geral, observa-se um aumento nos valores de área superficial, e conseqüentemente uma diminuição no tamanho da partícula (D_{BET}). Este aumento foi mais perceptível, ou seja, 375% quando comparado as concentrações de 0,02 e 0,2 mol de Co^{+2} .

Estes resultados apresentam boa concordância com os resultados de temperatura de ignição, onde se observou uma redução da temperatura com a elevação da concentração de Co^{+2} no sistema. Pois, se sabe que maior temperatura maior força motriz para o processo de crescimento da partícula. Observa-se na relação D_{BET}/D_{DRX} que para todas as concentrações avaliadas a relação foi maior do que a unidade, demonstrando que as partículas são policristalinas, mais de um cristal por partícula.

Tabela 16 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}) e área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para as amostras do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$.

Dopagem (mol)	S_{BET} (m^2/g)	* D_{DRX} (nm)	** D_{BET} (nm)	D_{BET} / D_{DRX}
0,02	8	35,5	132,5	3,7
0,03	7,8	34	136	4
0,05	12,5	29,5	85	2,8
0,06	12	27,5	88	3,2
0,07	23,5	24	45	1,8
0,1	17	23	62	2,7
0,2	38	17	28	1,6

* Tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968). ** Tamanho de partícula foi calculado mediante a equação (4).

A Tabela 17 apresenta os dados de área superficial, obtido por BET e tamanho de partículas para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$. Pode-se observar um leve aumento nos valores de área superficial (S_{BET}) com o aumento da concentração de dopante. Comparando a concentração de $x = 0,07$ e $x = 0,2$ mol, observou-se um aumento de 66% aproximadamente, em conseqüente redução de 40% do tamanho de partícula.

Estes resultados, também apresentam boa concordância com os resultados de temperatura de ignição observada para este sistema.

Tabela 17 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}) e área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET} / D_{DRX} para as amostras do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Dopagem (mol)	S_{BET} (m^2/g)	* D_{DRX} (nm)	** D_{BET} (nm)	D_{BET} / D_{DRX}
0,07	6,6	56,5	160	2,8
0,1	8,8	52	120	2,3
0,2	11	49	96	1,9

* Tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968). ** Tamanho de partícula foi calculado mediante a equação (4).

Comparando os resultados do tamanho de partícula do ZnO dopado com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} , pode-se observar que o sistema dopado com Ni^{+2} possui valores de tamanho de partículas maiores do que as amostras de ZnO dopada com Mn^{+2} e Co^{+2} , e que as amostras de ZnO dopada com Co^{+2} possui valores de tamanho de partícula maiores do que as amostras de ZnO dopada com Mn^{+2} . A explicação para esse fato está na característica intrínseca de cada sistema, isto é, o tamanho de partícula não apresenta uma relação direta com a temperatura quando comparados os diferentes sistemas estudados. Esta característica é dependente intrinsecamente dos elementos constituintes de cada sistema.

O tamanho de partícula para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$ não apresentou uma relação direta com a temperatura, quando se comparam as diferentes concentrações estudadas. Esta característica é dependente intrinsecamente dos elementos constituintes de cada sistema.

Observa-se que o resultado dos tamanhos de partícula obtido pelo MET com os tamanhos das partículas obtidos pelo o BET tem uma diferença considerável para os sistemas estudados. Esta diferença está no fato de que o tamanho das partículas calculado pelo MET foi feito de forma manual e os resultados das micrografias de transmissão demonstram partículas sobrepostas dificultando a medida do tamanho e conseqüentemente gerando erros de medida.

4.7 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram feitas por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). Os Ciclos de histereses foram obtidos à temperatura ambiente (300K) com o máximo de campo magnético de 7 kOe e taxa de aplicação da varredura magnética de campo de 5 Oe/s. Por meio das curvas de histerese determinou-se os valores de campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_r).

A Figura 21 ilustra o comportamento da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) mediante o laço de histerese para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$. Por meio das histereses, observa-se que para todas as concentrações de Mn^{2+} avaliadas, o ZnO resultou em material com característica de magnético mole. Isto é comprovado pelo valor de campo coercitivo (H_c) e de magnetização remanente (M_r) não nulos e por meio também, da área do laço de histerese estreito, ou seja, a área interna da curva é pequena. Verifica-se também, que o aumento da concentração de Mn^{2+} na rede do ZnO proporcionou um aumento de todos os parâmetros magnéticos, indicando a melhor característica ferrimagnética deste material para uso como SMDs.

A Tabela 18 apresenta os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercitivo (H_c), temperatura de Curie (T_C) e o valor da área do laço de histerese (A_h), a qual fornece uma estimativa da perda magnética do material. Os parâmetros magnéticos foram determinados a partir do laço de histerese da Figura 21, e a temperatura de Curie pela técnica de Laoria.

Figura 21: Histerese magnética para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$; (a) $x= 0,1$; (b) $x= 0,15$; (c) $x= 0,2$; (d) $x= 0,25$; (e) $x= 0,3$; (f) $x= 0,4$ mol.

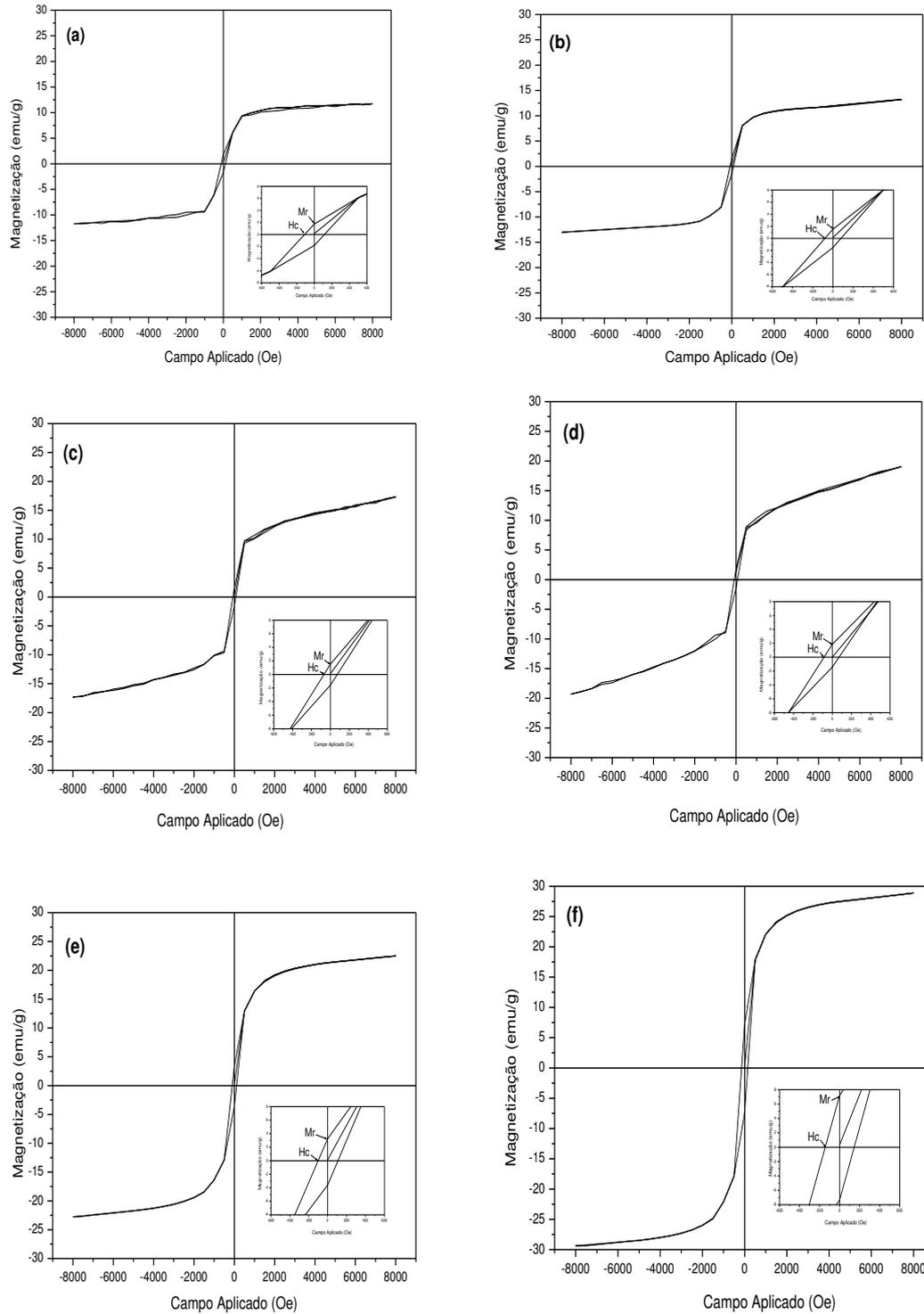


Tabela 18 - Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Dopagem (mol)	Ms (emu.g ⁻¹)	Mr (emu.g ⁻¹)	Hc (Oe)	TC (K)	TC (°C)	Ah (emu.g ⁻¹ .Oe)
0,1	12	1,71	94	305	32	81659
0,15	13	1,53	62	317	44	88444
0,2	17	1,53	54	328	55	106144
0,25	19	1,84	52	343	70	110551
0,3	23	3,2	90	352	79	152102
0,4	29	7,0	140	364	91	195588

De acordo com os dados apresentados na Tabela 18, pode-se observar que o aumento da concentração de dopante Mn^{2+} na rede do ZnO causou aumento nos valores de magnetização (Ms), no campo coercivo e na temperatura de Curie em Kelvin (TC) de 142, 49 e 19%, respectivamente.

A temperatura de Curie determinada para todas as amostras foi acima da temperatura ambiente (300K), apresentando uma diferença entre 5 a 64 K com o aumento da concentração de Mn^{2+} na rede do ZnO. Isto demonstra um bom resultado, pois para aplicação em spintrônica dos SMDs um dos requisitos necessários é a temperatura de Curie acima da ambiente, visto que acima desta temperatura o ordenamento ferromagnético é cessado passando o material a se comportar como material paramagnético.

Quanto a área do ciclo de histerese que representa de forma simples a perda de energia magnética, pode-se observar que também houve um aumento com a elevação da concentração de Mn^{2+} na rede do ZnO. Porém, este aumento de perda é compatível com o aumento da Ms, Mr e do Hc.

De modo geral, pode-se dizer que concentrações maiores ($x = 0,3$ e $0,4$) foram mais promissoras para a fabricação de SMD, cuja diferença de Ms e Hc foi de 21 e 36%, respectivamente, comparando a concentração de $0,4$ com $0,3$ mol de Mn^{2+} . Isto pode ser atribuído principalmente a característica intrínseca do Mn^{2+} em termos de momento magnético de Bohr como também das interações magnéticas existente entre os íons do metal de transição Mn. O valor do momento magnético de Bohr é igual a $5\mu_B$, enquanto o Zn^{2+} possui momento magnético líquido igual a $0\mu_B$. Então a medida que se eleva a concentração de Mn^{2+} na rede do ZnO ocorre um maior

ordenamento magnético nos sítios coordenados tetraédricamente (sítios A), o que aumenta o momento magnético líquido da rede.

Também fica evidenciado que o fato de todo o Mn^{2+} ter sido diluído na rede do ZnO, como foi comprovado pelos difratogramas de raios-X em todas as concentrações estudadas e a formação de aglomerados mais densos sem porosidade interpartícula podem efetivamente ter contribuído também para os resultados promissores. Este comportamento ferromagnético é promissor para fabricação do SMD para aplicação em spintrônica.

A Figura 22 ilustra o comportamento da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) mediante o laço de histerese para o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$. Verificando as histereses, observa-se que para todas as concentrações de Co^{2+} avaliadas, o ZnO resultou também em material com característica de magnético mole. Isto é comprovado pelo valor de campo coercitivo (H_c) e de magnetização remanente (M_r) não nulos e por meio também, da área do laço de histerese estreito, ou seja, a área interna da curva é pequena.

Verifica-se também, que o aumento da concentração de Co^{2+} na rede do ZnO proporcionou um aumento de todos os parâmetros magnéticos, indicando a melhor característica ferromagnética deste material para uso como SMDs. Há um considerável aumento na área de histerese com o aumento do Co^{+2} , valores de H_c aumentam também bastante, porém o M_r e M_s são ainda muito baixos comparado aos valores do sistema dopado com Mn^{+2} . Portanto o material mesmo em concentrações alta de Co^{+2} precisa de elevado H_c para desmagnetizar.

A Tabela 19 apresenta os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercitivo (H_c), temperatura de Curie (T_C) e o valor da área do laço de histerese (A_h), a qual fornece uma estimativa da perda magnética do material. Os parâmetros magnéticos foram determinados a partir do laço de histerese da Figura 22, e a temperatura de Curie pela técnica de Laoria.

Figura 22: VSM do sistema dopado com Co, $Zn_{1-x}Co_xO$: (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,03$; (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,06$; (e) $x = 0,07$; (f) $x = 0,1$; (g) $x = 0,2$.

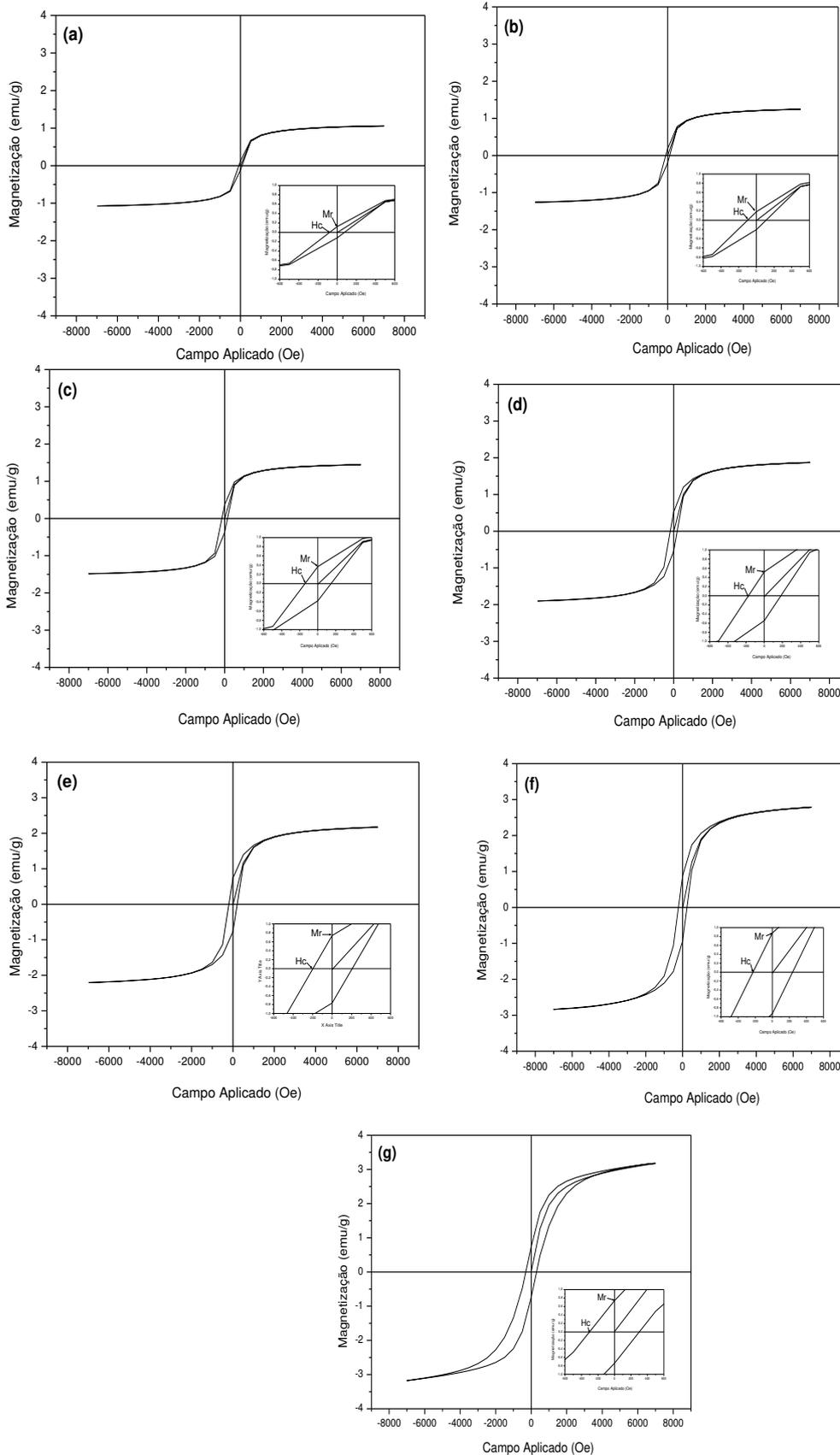


Tabela 19 - Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema dopado com Co^{+2} .

Dopagem (mol)	Ms (emu.g ⁻¹)	Mr (emu.g ⁻¹)	Hc (Oe)	TC (K)	TC (°C)	Ah (emu.g ⁻¹ .Oe)
0,02	1,0	0,12	75	304	31	6304
0,03	1.2	0,18	106	308	35	7294
0,05	1,4	0,36	149	311	38	8425
0,06	1.9	0,52	183	315	42	10471
0,07	2.2	0,73	205	328	55	12012
0,1	2.8	0,87	237	341	68	14536
0,2	3.2	0,73	301	353	80	13519

De acordo com os dados apresentados na Tabela 19, pode-se observar que o aumento da concentração de dopante Co^{+2} na rede do ZnO causou aumento nos valores de magnetização (Ms), no campo coercivo e na temperatura de Curie em Kelvin (TC) de 220, 300 e 16%, respectivamente.

A temperatura de Curie determinada para todas as amostra foi acima da temperatura ambiente (300K), apresentando uma diferença entre 4 a 53 K com o aumento da concentração de Co^{2+} na rede do ZnO. Isto demonstra um bom resultado, pois para aplicação em spintrônica dos SMDs um dos requisitos necessários é a temperatura de Curie acima da ambiente, visto que acima desta temperatura o ordenamento ferromagnético é cessado passando o material a se comportar como material paramagnético.

Quanto a área do ciclo de histerese que representa de forma simples a perda de energia magnética, pode-se observar que também houve um aumento com a elevação da concentração de Co^{2+} na rede do ZnO. Porém, este aumento de perda não é tão compatível com o aumento da Ms e Mr, mas compatível com os valores do Hc que foram bastante elevados tendo como referência os valores do sistema dopado com Mn^{+2} .

De modo geral, pode-se dizer, semelhantemente ao sistema com Mn^{+2} , que concentrações maiores ($x = 0,1$ e $0,2$) foram mais promissoras para a fabricação de SMD, cuja diferença de Ms e Hc foi de 14 e 27%, respectivamente, comparando a concentração de $0,1$ com $0,2$ mol de Co^{2+} . Isto pode ser atribuído principalmente a característica intrínseca do Co^{2+} em termos de momento magnético de Bohr como também das interações magnética ocorrida dentro da rede de ZnO pelos íons do metal de transição Co. O momento magnético de Bohr do íon Co^{2+} é igual a $3\mu_B$,

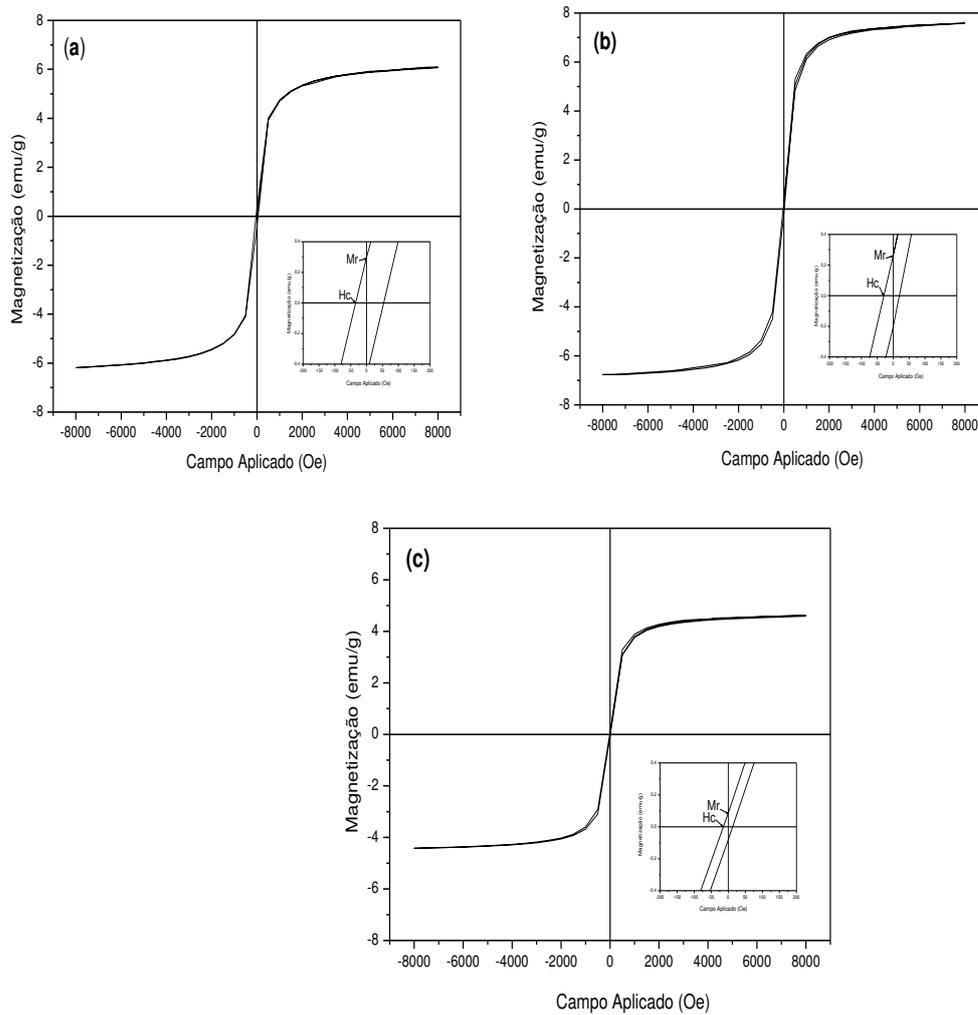
enquanto o Zn^{2+} possui momento magnético líquido igual a $0\mu B$. Então a medida que se eleva a concentração de Co^{2+} na rede do ZnO ocorre um maior ordenamento magnético nos sítios coordenados tetraédricos (sítios A), o que aumenta o momento magnético líquido da rede.

Também fica evidenciado que o fato de todo o Co^{2+} ter sido diluído na rede do ZnO, como foi comprovado pelos difratogramas de raios-X e em todas as concentrações estudadas no sistema dopado com Co^{+2} tem-se a formação de aglomerado mas não tão densos como o sistema dopado com Mn^{+2} , então podemos concluir que a morfologia influenciou de forma extrínseca, mas a influência maior foi devido a diluição dos íons de Co^{+2} na matriz de ZnO com a contribuição do momento magnético de Bohr de $3\mu B$. Este comportamento ferromagnético é promissor para fabricação do SMD para aplicação em spintrônica.

A Figura 23 ilustra o comportamento da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) mediante o laço de histerese para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$. Por meio das histereses, observa-se que para todas as concentrações de Ni^{2+} avaliadas, o ZnO resultou em material com característica de magnético mole. Isto é comprovado pelo valor de campo coercitivo (H_c) e de magnetização remanente (M_r) não nulos e por meio também, da área do laço de histerese estreito, ou seja, a área interna da curva é pequena. Verifica-se também, que o aumento da concentração de Ni^{2+} na rede do ZnO proporcionou uma diminuição de todos os parâmetros magnéticos. Há uma diminuição na área de histerese com o aumento do Ni^{+2} .

Observa-se na Figura 23 que o sistema dopado com Ni^{+2} possui uma característica um pouco diferente, pois comparando as amostra $x = 0,07$ mol e $0,1$ mol de Ni^{+2} responderam semelhante aos outros sistemas, isto é, com o aumento da concentração de dopante houve um aumento nos parâmetros magnéticos, mas quando $x = 0,2$ mol de Ni^{+2} houve um decréscimo dos valores de M_s e H_c atingindo os menores valores para o sistema dopado com Ni^{+2} de $4,6$ emu/g e 13 Oe respectivamente.

Figura 23: VSM do sistema dopado com Ni, $Zn_{1-x}Ni_xO$: (a) $x= 0,07$; (b) $x= 0,1$; (c) $x= 0,2$.



Elilarassi e Chandrasekaran (2010), também observou uma diminuição dos valores de M_s para amostra dopadas com 0,08 e 0,1 mol de Ni^{2+} em uma matriz de ZnO através do método de sol-gel. Os autores justificaram o decréscimo da M_s pela distribuição dos íons heterogeneamente na matriz de ZnO, ou seja, devido o limite de solubilidade do Ni que é pequeno na matriz de ZnO, conduz a formação de uma segunda fase de NiO. A fase NiO é antiferromagnética de forma que compete com o ferromagnetismo existente no material (SCHWARTZ, 2004).

Tabela 20 - Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema dopado com Ni²⁺.

Dopagem (mol)	Ms (emu.g ⁻¹)	Mr (emu.g ⁻¹)	Hc (Oe)	TC (K)	TC (°C)	Ah (emu.g ⁻¹ .Oe)
0,07	6.0	0,3	62.4	311	38	42687
0,1	7.6	0,26	28.5	325	52	53903
0,2	4.6	0,08	13	308	35	32640

Observa-se na Tabela 20, que o aumento da concentração de dopante Ni²⁺ na rede do ZnO causou diminuição nos valores de magnetização (Ms), no campo coercivo e na temperatura de Curie em Kelvin (TC) de 23, 79 e 1%, respectivamente. A temperatura de Curie determinada para todas as amostras foi acima da temperatura ambiente (300K), apresentando uma diferença entre 8 a 11 K.

Quanto a área do ciclo de histerese que representa de forma simples a perda de energia magnética, pode-se observar que houve uma diminuição com o aumento da concentração de Ni²⁺ na rede do ZnO.

Pode-se perceber que o sistema dopado com Ni²⁺ mesmo com a formação da fase de NiO, que é antiferromagnética, em todas as amostras teve bons resultados nos parâmetros magnéticos e temperaturas de Curie acima da ambiente. Também fica evidenciado que o fato de o Ni²⁺ não ter sido totalmente diluído na rede do ZnO, como foi comprovado pelos difratogramas de raios-X em todas as concentrações estudadas no sistema dopado com Ni²⁺, foi responsável por não ter melhores resultados magnéticos.

Na Tabela 21 os resultados de Ms e Hc, e dos valores da temperatura de Curie para uma análise de forma comparativa. Verifica-se, que quanto maior for a concentração de dopante maior é a temperatura de Curie com exceção a x = 0,2 mol de Ni²⁺, onde observou-se uma diminuição de 325K (x = 0,1 mol) para 308K (x = 0,2 mol) a explicação deste fato se deve a heterogeneidade da distribuição dos íons de Ni²⁺ na matriz de ZnO.

De forma geral percebe-se que com o aumento da concentração dos dopantes seja Mn²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ ocorreu um aumento dos parâmetros magnéticos, Ms, Hc e temperatura de Curie, fazendo uma comparação entre os sistemas com valores iguais de “x” tem-se os valores descrito na Tabela 21.

Tabela 21 - Comparação dos parâmetros magnéticos dos sistemas dopados com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} .

Dopagem (mol)	Ms (emu/g)			Hc (Oe)			TC (K)		
	Mn^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Mn^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Mn^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}
0,1	12	2,8	7,6	94	237	28	305	341	325
0,2	17	3,2	4,6	54	301	13	328	353	308

Observa-se na Tabela 21 que o sistema dopado com Mn^{+2} foi o que obteve os melhores resultados magnéticos. Isto pode ser explicado pelo fato do valor do momento magnético do íon Mn^{+2} ser igual a $5\mu B$ como pelas interações magnéticas ocorridas na matriz de ZnO, enquanto o do Co^{+2} e Ni^{+2} são de 3 e $2\mu B$, respectivamente. Como também, o fato da total diluição dos íons de Mn^{+2} na Matriz de ZnO, contribuindo para a formação do semicondutor magnético diluído.

Por outro lado, analisando os sistemas dopados com Co^{+2} e Ni^{+2} tem-se que o momento magnético do Co^{+2} é maior do que o momento magnético do Ni^{+2} . Então, era de se esperar que a Ms do sistema dopado com Co^{+2} fosse maior do que o dopado com Ni^{+2} , lembrando que o sistema dopado com Ni^{+2} também teve a formação de uma segunda fase NiO que é antiferromagnética. Porém, isto não ocorreu, então se pode concluir que a morfologia do sistema teve influência nos resultados dos parâmetros magnéticos.

O tamanho da partícula do sistema dopado com Ni^{+2} foram maiores que o tamanho das partículas do sistema dopado com Co^{+2} . Além disso, pela análise da morfologia obtidas nos MEVs dos dois sistemas tem-se que as micrografias do sistema dopado com Ni^{+2} mostraram aglomerados mais densos, do que as micrografias do sistema com Co^{+2} . Isto pode explicar o fato da Ms do Ni^{+2} terem sido maiores do que os valores de Ms do Co^{+2} , mesmo tendo o momento magnético menor. Neste caso a característica extrínseca foi preponderante na influencia do magnetismo da rede. Pois quanto maior for a partícula ou maior o aglomerado e densos forem, maior é a área de domínio magnético, exigindo menor valor de campo para magnetizar e desmagnetizar o material.

O sistema dopado com Ni^{+2} mesmo com a formação de uma segunda fase antiferromagnética de NiO, teve resultados magnéticos melhores do que o sistema dopado com Co^{+2} . Porém para a formação do SMD além de ter bons resultados

magnéticos os íons do metal de transição têm que estar bem diluído na matriz semicondutora e com o sistema dopado com Ni^{+2} isto não ocorreu.

5 CONCLUSÕES

1. O método de síntese por reação de combustão foi eficiente para preparação de ZnO dopado com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} , pois permitiu a obtenção da fase desejada com tamanho de cristalito inferior ou próximo de 50 nm.
2. O aumento da concentração dos dopantes de forma geral levou a redução na temperatura máxima de reação e de ignição e contribuiu para redução no tamanho de cristalito. O sistema dopado com Mn^{+2} apresentou temperatura máxima de reação e de combustão levemente superior aos sistemas dopados com Co^{+2} e Ni^{+2} .
3. Os difratogramas de raios X identificaram em todas as concentrações de Mn^{+2} utilizadas a formação da fase única ZnO. Para o dopante Co^{+2} nas amostras com $x = 0,05; 0,06; 0,07$ e $0,1$ mol, além da fase desejada houve a formação de segunda fase atribuída a resíduos de decomposição. Para o dopante Ni^{+2} em todas as amostras do sistema houve a formação da segunda fase atribuída a resíduos de decomposição, como também a fase do NiO.
4. As micrografias possuem características singulares para cada sistemas, para o sistema dopado com Mn^{+2} temos que para todas as concentrações os materiais apresentam aglomerados formados por aglomerados menores e que a porosidade entre estes aglomerados menores aumentam com a concentração de dopante adicionado no sistema. De forma geral, todos os sistemas apresentaram morfologia constituída de aglomerados irregulares de nanopartículas de formato aproximadamente esféricos.
5. Para o sistema dopado com Co^{+2} observa-se de forma geral que todas as concentrações avaliadas, as amostras são formada por aglomerados grandes constituídos por aglomerados menores, onde os aglomerados menores são de dois tipos: denso no formato de placas e/ou agulhas e de não densos com formato de novelos aproximadamente esféricos.
6. Para o sistema dopado com Ni^{+2} temos aglomerados densos ou rígidos constituídos por partículas com formato hexagonais que fortemente ligadas.
7. Os resultados das caracterizações magnéticas identificaram que para todos os sistemas avaliados obteve-se materiais magneticamente moles. O sistema dopado com Mn^{+2} foi o que apresentou os melhores comportamentos

magnéticos tanto em valores de magnetização de saturação (M_s), campo coercitivo (H_c) e também temperatura de Curie (T_c). Para os sistemas dopados com Co^{+2} e Ni^{+2} a microestrutura teve influência direta, pois mesmo sendo o momento magnético do Co^{+2} maior do que o momento magnético do Ni^{+2} , as propriedades magnéticas do sistema dopado com Ni^{+2} tiveram comportamentos melhores, mesmo com a formação de uma segunda fase antiferromagnética de NiO .

8. O ZnO dopado com Mn^{+2} possui as melhores características para o desenvolvimentos de dispositivos para utilização na spintrônica, pois em todas as amostras só houve a formação da fase semicondutora de ZnO , demonstrando que houve uma boa diluição dos íons do metal de transição Mn^{+2} com ferromagnetismo em temperatura de Curie acima da ambiente.
9. A reação de combustão demonstrou-se eficiente para formação de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) para aplicação em spintrônica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Diminuir a concentração do íon Ni^{+2} para melhorar a sua diluição na matriz semicondutora de ZnO e avaliar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente.
- Utilizar a glicina como combustível na reação de combustão e comparar os resultados dos sistemas que utiliza a uréia;
- Selecionar as amostras com melhores resultados magnéticos e depois sinterizar a uma temperatura de $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, com o intuito de diminuir a porosidade e otimizar os parâmetros magnéticos dos SMDs;
- Dopar a matriz semicondutora de ZnO com outros metais de transição, por exemplo: Cu, Cr e Fe; para o desenvolvimento de SMDs
- Entender melhor as interações magnéticas dos spins ocorrida na matriz de ZnO, para futuramente desenvolver aprimoramento em dispositivos spintrônico já existente.

REFERÊNCIAS

ALJAWFI, R. N.; MOLLAH, S., Properties of Co/Ni codoped ZnO based nanocrystalline DMS. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 3126–3132, 2011.

ALSAAD, A.; YASSEIN, M. B.; QATTAN, I. A.; AHMAD, A.; MALKAWI, S. R., Structural and magnetic properties of MnN and ScN binaries and their ScN:Mn diluted magnetic semiconductors and $Mn_xSc_{1-x}N$ alloys. **Physica B**, v. 405, p. 1408–1414, 2010.

AWSCHALOM, D. D.; FLATTÉ, M. E. Challenges for semiconductor spintronics. **Nature Physical**, v. 3, p. 153, 2007.

AZÁROFF, L. V, **Elements of X-ray crystallography**, McGraw-Hill Book Company, 1968.

BARBALHO, D. S. T. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de Brasília, UnB, Brasília – DF. 2007.

BHAT, S. V.; DEEPAK, F. L. Tuning the bandgap of ZnO by substitution with Mn^{+2} , Co^{+2} and Ni^{+2} . **Solid State Communications**, v. 135, p. 345, 2005.

BOYLESTAD, R.; NASHESLSKY, L. **Dispositivos eletrônico e teoria de circuitos**. São Paulo: LTC, p. 2, 1999.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução**. Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHATTOPADHYAY, S.; NEOGI, S.K.; SARKAR, A.; MUKADAM, M.D.; YUSUF, S.M.; BANERJEE, A.; BANDYOPADHYAY, S., Defects induced ferromagnetism in Mn doped ZnO. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 363–368, 2011.

CHE, P.; LIU, W.; GUO, L.; HE, L.; CHEN, C. High-temperature ferromagnetism in cobalt-doped ZnO single-crystalline nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 2563–2566, 2008.

COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B.; DORNELES, L. S.; STAMENOV, P.; LUNNEY, J. G. Anisotropy of the magnetization of dilute magnetic oxide. **Journal of Magnetism and magnetic Materials**, v.3, p. 290-291, p. 1405-1407, 2005.

COSTA, A. C. F. M., KIMINAM, R. H. G. A., MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: **Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices** ed. : Americam Scientific Publishers, 2007.

COSTA, A. C. F. M., **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos – SP, 2002.

DEAN, J. A., **Lange's Handbook of Chemistry**. McGRAW-HILL Book Company, 1999.

DEKA, S.; JOY, P.A. Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$). **Solid State Communications**, v. 134, p. 665–669, 2005.

DEUTSCH, D. **Qubit field theory**. Centre for Quantum Computation, Clarendon Laboratory - University of Oxford, Janeiro 2004.

DIACONU, M.; SCHMIDT, H.; HOCHMUTH, H.; LORENZ, M.; BENNDORF, G.; SPEMANN, D.; SETZER, A.; ESQUINAZI, P.; A. PÖPPL, VON WENCKSTERN, H.; NIELSEN, K.; GROSS, R.; SCHMID, H.; MADER, W.; WAGNER, G.; GRUNDMANN, M. Room-temperature ferromagnetic Mn-alloyed ZnO films obtained by pulsed laser deposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 307, p. 212–221, 2006.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 63, n. 19, p. 195 - 205, 2000.

DHOLAM, R.; PATEL, N., ADAMI, M.; MIOTELLO, A. Physically and chemically synthesized TiO_2 composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6896-6903, 2008.

EGUES, C. Spintrônica: na fronteira do conhecimento. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/podcasts/Spintronica> - na fronteira do conhecimento.mp3/view. Acesso em: 12 ago. 2009.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol–gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 450–455, 2010.

FITZGERALD, C. B.; VENKATESAN, M.; LUNNEY, J.D.; DORNELES, L.S.; COEY, J. M. D. Cobalt-doped ZnO – a room temperature dilute magnetic semiconductor. **Applied Surface Science**, v. 247, p. 493–496, 2005.

FUKUMURA, T.; JIN, Z.; OHTOMO, A.; KOINUMA, H.; KAWASAKI, M. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. **Appl. Phys.** v. 75, p. 3366, 1999.

GAMA, L. **Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ com Níquel Pelo Método Pechini**, Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, São Carlos - SP, 2000.

HONG, N. H.; PRELLIER, W.; SAKAI, J.; RUYTER, A. Substrate effects on the roomtemperature ferromagnetism in Co-doped TiO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. **Journal Appl. Phys.** v. 95, p. 7378, 2004.

JAIN, S. R.; ABIGA, K. C.; VERNEKER, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

JING, C.; JIANG, Y.; BAI, W.; CHU, J.; LIU, A. Synthesis of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors in the presence of ethyl acetoacetate under solvothermal conditions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 2395 – 2400, 2010.

JOSEPH, D. P.; AYYAPPAN, S.; VENKATESWARAN, C. Comparative studies on Zn_{0.95}Ni_{0.05}O DMS synthesized by co-precipitation and ceramic methods. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 415 p. 225–228, 2006.

JOSEPH, D. P.; KUMAR, G. S.; VENKATESWARAN, C. Structural, magnetic and optical studies of Zn_{0.95} Mn_{0.05}O DMS. **Materials Letters**, v. 59, p. 2720 – 2724, 2005.

KIMINAMI, R. H. G. A.; M. R.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Journal of the American Ceramic Society Bulletin**. v. 70, n. 3, p. 63 - 67, 2000.

KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders. **Kona Powder and Particle**, v. 19, p. 156-165, 2001.

KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F.M.; MORELLI, M. R. **Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics**, 2007.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Traduzido por Adir M. Luiz. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 85-88, 1978.

LEITE, D. M. G., **Efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes nanocristalinos de Ga_{1-x}Mn_x As preparados por sputtering reativo**. Bauru, 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista – 2006.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F., **Phase Diagrams for Ceramists**, the American Ceramic Society, Inc, vol. II, pg. 48, fig. 2189, 1969.

LEVIN, E. M.; McMURDIE, H. F., **Phase Diagrams for Ceramists**, the American Ceramic Society, Inc, vol. III, pg. 247, fig. 4583, 1975.

LIN, Y.; JIANG, D.; LIN, F.; SHI, W.; MA, X. Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying, **Journal of Alloys And Compounds**. v. 436, p. 30-33, 2006.

LIU, X. F.; IQBAL, J.; YANG, S. L.; A, HE, B.; YU, R. H., Nitrogen doping-mediated room-temperature ferromagnetism in insulating Co-doped SnO₂ films. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4488–4492, 2010.

LIU, Y.; YANG, Y.; YANG, J.; GUAN, Q.; LIU, H.; YANG, L.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; WEI, M.; LIU, X.; FEI, L.; CHENG, X., Intrinsic ferromagnetic properties in Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p.1273–1278, 2011.

LONGEN, F. R., **Semicondutores Magnéticos Diluídos do tipo (Zn, Co, Fe)O Sintetizados por Liofilização**. Dissertação (Mestre em Física). Departamento de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 2010.

MACHADO, F.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Cinética de sinterização de ZnO preparado pelo método de freeze-dried**. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

MALVINO, A. P., Eletrônica. Traduzido por Aracy Mendes da Costa. 2.ed. São Paulo: Makron books, p. 30-33, 1986.

MOHANTY, S.; RAVI, S., Magnetic properties of Sn_{1-x}Ni_xO₂-based diluted magnetic semiconductors. **Solid State Communications**, v.150, p. 1570-1574, 2010.

MOLNÁR, S. V.; MUNEKATA, H.; OHNO, H.; CHANG, L. L., New diluted magnetic semiconductors based on III-V compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 93, p. 356, 1991.

MOORE, G.E. **Progress in digital integrated electronics**. IEDM Technical Digest, p.11-13, 1975.

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.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, v. 73, p 281- 95,1998.

PAN, F.; SONG, C.; LIU, X. J.; YANG, Y. C.; ZENG, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science and Engineering**, v. 62 (2008), p. 1–35, 2008.

PANG, X.; ZHANG, J.; GAO, K.; VOLINSKY, A. A., Room temperature ferromagnetism in sputtered Zn_{1-x}Cr_xO thin films. **Materials Letters**, v. 65, p. 2728–2730, 2011.

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. 509S, p. S427–S430, 2011.

PEARTON, S. S. J. ABERNATHY, C. R. OVERBERG, M. E. THALER, G. T. NORTON, D. P. THEODOROPOULOU, N. HEBARD, A. F. PARK, Y. D. REN, F. KIM, J. BOATNER, L. A. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **Journal Appl. Phys.** V. 93, p. 2, 2003.

PATIL, K. C.; ARUNA, S.T.; MIMAN, T. Combustion synthesis and Nanomaterials, Combustion synthesis: an update. **Elsevier**, v.3, p.507-512, 2003.

PRINZ, G. A. Magneto-electronics. **Science**, v. 282, n. 5394, p. 1660 – 1663, 1998.

REISDOERFER, E, C. **Síntese e caracterização do sistemas ZnO – FeO submetido à moagem de alta energia**. Maringá, 2008. 104 p. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 2008.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, p. 392-396, 1996.

ROBERT, C. O. **Modern Magnetic Materials-Principles and Applications**, Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley e Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942.

SAMANTA, K.; BHATTACHARYA, P.; DUQUE, J G S; IWAMOTO, W.; RETTORI, C.; PAGLIUSO, P. G.; KATIYAR, R. S. Optical and magnetic properties of Zn_{0.9}Co_{0.1}O: Alx thin films. **Solid State Communications**, v. 147, p. 305-308, 2008.

SATO, H.; KATAYAMA-YOSHIDA, Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, p. L334– L336, 2000.

SCHWARTZ D. A.; KITTILSTVED, K. R.; GAMELIN, D. R. Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. **Appl Phys Letters**, v. 85, p.1395, 2004.

SEBASTIAN, K.C.; MUKESH, C.; DHANANJAY, B. Structural, magnetic and optical studies of (Zn_{0.90}Co_{0.05}Ni_{0.05}O) DMS. **Materials Letters**, v. 64, p. 2269 – 2272, 2010.

SHARMA, P. K; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C. Effect of nickel doping concentration on structural and magnetic properties of ultrafine diluted magnetic semiconductor ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 3457–346, 2009.

SOUSA, V.C. MORELLI, M.R. KIMINAMI, R. H. G. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v.1, p. 235-241, 1999.

SOUZA, T. M. **Simulação de propriedades magnéticas de filmes de ZnO:Mn e ZnO:Co**, dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto – MG, 2008.

TORQUATO, R. A.; RIBEIRO, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. GAMA, A., L., COSTA, A. C. F. M; “Influencia do Mn e Co nas características estrutural e morfológica do ZnO sintetizado por reação de combustão” In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECimat, 2010, Campos do Jordão, SP. CDRom, 2010; p. 1-8.

TOUAT, S. A.; LITIMEIN, F.; TADJER, A.; BOUHAFS, B., The spineffectinzinc-blendeCd0:5Mn0:5Te andZn0:5Mn0:5Te diluted magnetic semiconductors:FP-LAPW study. **Physica B**, v. 405, p. 625–631, 2010.

VON SCHILFGAARDE, M.; MYRASOV, O. N., Anomalous exchange interactions in III-V dilute magnetic semiconductors. **Physica B**, v. 63, 205-233, 2001.

WAKANO, T.; FUJIMURA, N.; MORINAGA, Y.; ABE, N.; ASHIDA, A.; ITO, T. Magnetic and magneto-transport properties of ZnO :Ni films. **Physica**, v. 10, p. 260–264, 2010.

WANG, J.; GAO, L. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires. **Solid State Communications**, v. 132, p. 269-271, 2004.

XIAO, W. Z.; WANG, L. L.; LIANG XU, L.; WAN, Q.; AN-LIAN PAN, A. L., *Ab initio* studies of half-metallic ferromagnetism in carbon-doped CeO₂. **Solid State Communications**, v. 150, p. 923_927, 2010.

ZHOU, S.; POTZGER, K.; XU, Q.; TALUT, G.; LORENZ, M.; SKORUPA, W.; HELM, M.; FASSBENDER, J.; GRUNDMANN, M.; SCHMIDT, H. Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor? **Vacuum**, v. 83, p. S13–S19, 2009.

APÊNDICE A

Dados dos DRX das amostras dos sistemas.

As Tabelas B1 a B16 correspondem aos valores de intensidade, planos cristalográficos obtidos da ficha padrão JCPDF 89-1397 do ZnO, e os correspondente valores de 2θ e tamanho de cristalito determinado a partir dos dados de difração de raios X para os sistemas de ZnO dopados com os metais de transição Mn^{+2} , Co^{2+} e Ni^{2+} nas diferentes concentrações.

Tabela A1 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,1 mol de Mn^{2+}

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7583	22,38
415	002	34,4315	25,32
999	101	36,2414	20,67
212	102	47,5290	20,01
308	110	56,5857	19,49

Tabela A2 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,15 mol de Mn^{2+} .

Intensidade Tabela	Hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7038	18,26
415	002	34,3907	19,04
999	101	36,1785	15,78
212	102	47,4606	15,77
308	110	56,4854	13,96
265	103	62,7630	14,59
220	112	67,8083	13,10
109	201	68,9800	16,07

Tabela A3 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,2mol de Mn^{2+}

Intensidade Tabela	Hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7291	20,98
415	002	34,4233	22,09
999	101	36,2033	17,94
212	102	47,5100	20,60
308	110	56,5183	17,55
265	103	62,5200	22,06
220	112	67,8883	17,97
109	201	69,0600	17,99

Tabela A4 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,25mol de Mn^{2+}

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7283	20,70
415	002	34,4200	19,74
999	101	36,2127	16,91
212	102	47,5253	18,78
308	110	56,5433	16,62

Tabela A5 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,3mol de Mn^{2+}

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7680	21,94
415	002	34,4500	20,36
999	101	36,2522	17,69
212	102	47,5450	20,15
308	110	56,5775	19,43

Tabela A6 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,4mol de Mn^{2+}

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7695	17,76
415	002	34,4450	18,84
999	101	36,2711	15,43

Tabela A7 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,02mol de Co^{2+}

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7444	37,54
415	002	34,4109	39,21
999	101	36,2304	35,39
212	102	47,5184	34,62
308	110	56,5595	34,66

Tabela A8 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,03mol de Co^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7811	35,46
415	002	34,4455	38,59
999	101	36,2670	33,76
212	102	47,5513	33,62
308	110	56,5944	32,25

Tabela A9 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,05mol de Co^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,9151	32,41
415	002	34,5885	35,69
999	101	36,3971	29,65
212	102	47,6922	30,46
308	110	56,7070	30,23
109	201	69,1934	28,13

Tabela A10 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,06mol de Co^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,9106	29,68
415	002	34,5861	31,26
999	101	36,3993	27,46
212	102	47,6856	28,36
308	110	56,7131	27,5
109	201	69,1939	23,88

Tabela A11 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,07mol de Co^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,8013	25,55
415	002	34,4760	24,78
999	101	36,2878	24,01
212	102	47,5869	22,45
308	110	56,6107	22,06
265	103	62,9243	21,68
41	200	66,3708	34,39
220	112	67,9678	22,76
109	201	69,0800	22,44

Tabela A12 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,1mol de Co^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,7466	24,35
415	002	34,4213	24,79
999	101	36,2341	23,11
212	102	47,5316	20,76
308	110	56,5619	21,81
265	103	62,8612	22,23
41	200	66,3390	26,22
220	112	67,9274	20,55
109	201	69,0362	20,76

Tabela A13 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,2mol de Co^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,8751	19,04
415	002	34,5748	21,26
999	101	36,3866	17,04
212	102	47,6716	19,72
308	110	56,6712	18,38
265	103	62,9992	20,22
109	201	69,1110	17,08

Tabela A14 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,07mol de Ni^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31.8444	56,87
415	002	34.5661	56,38
999	101	36.3418	56,50
212	102	47.6540	52,89
308	110	56.6394	60,47
41	200	66.4091	56,08
220	112	68.0193	56,77
109	201	69.1246	62,21

Tabela A15 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ , com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades para o sistema ZnO dopado com 0,1 mol de Ni^{2+} .

Intensidade Tabela	hkl	2θ	Tamanho de cristalito (nm)
569	100	31,9753	52,63
415	002	34,7132	52,97
999	101	36,4747	51,70
212	102	47,7878	51,95
308	110	56,7586	52,35
41	200	66,5308	41,34
220	112	68,1335	55,28
109	201	69,2340	50,30

APÊNDICE B

Cálculos teóricos e experimentais (EDX) referentes aos percentuais de óxidos existentes nos sistemas.

Os dados do apêndice C são referentes ao cálculo teórico dos percentuais de óxidos nos sistemas de ZnO dopado com Mn, Co e Ni em diferentes concentrações dos dopantes. Peso atômico dos elementos químicos utilizados neste trabalho.

O = 15,999 u.m.a;

Zn = 65,37 u.m.a;

Mn = 54,9381 u.m.a;

Co = 58,9332 u.m.a;

Ni = 58,71 u.m.a

Cálculo teórico dos óxidos presentes no ZnO para o sistema dopado com Mn^{+2} .

- Para $X = 0,1$ mol de Mn^{+2} , **$Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$** .

Massa atômica total para o sistema $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O = 0,9.(65,37+15,999) + 0,1.(54,9381+15,99) = 80,32581$ u.m.a. A Tabela C1 mostra a quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$.

Tabela B1 - Quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$.

ZnO	MnO
80,32581 ----- 98%	80,32581 ----- 98%
73,2321 ----- X_1	7,09371 ----- X_2
$X_1 = 89,3454\%$	$X_2 = 8,6545\%$

- Para $X = 0,15$ mol de Mn^{+2} , **$Zn_{0,85}Mn_{0,15}O$** .

Massa atômica total para o sistema $Zn_{0,85}Mn_{0,15}O = 0,85.(65,37+15,999) + 0,15.(54,9381+15,999) = 79,804215$ u.m.a. A Tabela C2 mostra a quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,85}Mn_{0,15}O$.

Tabela B2 - Quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,85}Mn_{0,15}O$.

ZnO	MnO
79,80421 ----- 98%	79,80421 ----- 98%
69,16365 ----- X_3	10,64056 ----- X_4
$X_1 = 84,9333\%$	$X_2 = 13,0666\%$

- Para $X = 0,2$ mol de Mn^{+2} , **$Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$** .

Massa atômica total para o sistema $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O = 0,8.(65,37+15,999) + 0,2.(54,9381+15,999) = 79,28262$ u.m.a. A Tabela C3 mostra a quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$.

Tabela B3 - Quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$.

ZnO	MnO
79,28262 ----- 98%	79,28262 ----- 98%
65,0952 ----- X_5	14,187424 ----- X_6
$X_1 = 80,4631\%$	$X_2 = 17,5368\%$

- Para $X = 0,25$ mol de Mn^{+2} , **$Zn_{0,75}Mn_{0,25}O$** .

Massa atômica total para o sistema $Zn_{0,75}Mn_{0,25}O = 0,75.(65,37+15,999) + 0,25.(54,9381+15,999) = 78,74602$ u.m.a. A Tabela C4 mostra a quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,75}Mn_{0,25}O$.

Tabela B4 - Quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,75}Mn_{0,25}O$.

ZnO	MnO
78,74602 ----- 98%	78,74602 ----- 98%
61,01175 ----- X_7	17,734275 ----- X_8
$X_5 = 75,9295\%$	$X_6 = 22,0704\%$

- Para $X = 0,3$ mol de Mn^{+2} , **$Zn_{0,7}Mn_{0,3}O$** .

Massa atômica total para o sistema $Zn_{0,7}Mn_{0,3}O = 0,7.(65,37+15,999) + 0,3.(54,9381+15,999) = 78,23943$ u.m.a. A Tabela C4 mostra a quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,7}Mn_{0,3}O$.

Tabela B5 - Quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,7}Mn_{0,3}O$.

ZnO	MnO
78,23943 ----- 98%	78,23943 ----- 98%
56,9583 ----- X_9	21,28113 ----- X_{10}
$X_7 = 71,3439\%$	$X_8 = 26,6560\%$

- Para $X = 0,4$ mol de Mn^{+2} , **$Zn_{0,6}Mn_{0,4}O$** .

Massa atômica total para o sistema $Zn_{0,6}Mn_{0,4}O = 0,6.(65,37+15,999) + 0,4.(54,9381+15,999) = 77,19624$ u.m.a. A Tabela C6 mostra a quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,6}Mn_{0,4}O$.

Tabela B6 - Quantidades teóricas de ZnO e MnO presente no sistema $Zn_{0,6}Mn_{0,4}O$.

ZnO	MnO
77,19624 ----- 98%	77,19624 ----- 98%
48,8214 ----- X_{11}	28,37484 ----- X_{12}
$X_7 = 61,9783\%$	$X_8 = 36,0216\%$

Cálculo teórico dos óxidos presentes no ZnO para o sistema dopado com Co^{+2} .

- Para $X = 0,02$ mol de Co^{+2} , **$\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$** .

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O} = 0,98.(65,37+15,999) + 0,02.(58,9332+15,999) = 81,240264$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$.

Tabela B7 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}$.

ZnO	CoO
81,240264 ----- 98%	81,240264 ----- 98%
79,74162 ----- X_9	1,49864 ----- X_{10}
$X_7 = \mathbf{96,1921\%}$	$X_8 = \mathbf{1,8078\%}$

- Para $X = 0,03$ mol de Co^{+2} , **$\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$** .

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O} = 0,97.(65,37+15,999) + 0,03.(58,9332+15,999) = 81,17589$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$.

Tabela B8 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$.

ZnO	MnO
81,17589 ----- 98%	81,17589 ----- 98%
78,92793 ----- X_9	2,247966 ----- X_{10}
$X_7 = \mathbf{95,2861\%}$	$X_8 = \mathbf{2,7138\%}$

- Para $X = 0,05$ mol de Co^{+2} , **$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$** .

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O} = 0,95.(65,37+15,999) + 0,05.(58,9332+15,999) = 81,04716$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$.

Tabela B9 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$.

ZnO	CoO
81,04716 ----- 98%	81,04716 ----- 98%
77,30055 ----- X_9	3,74661 ----- X_{10}
$X_7 = \mathbf{93,4697\%}$	$X_8 = \mathbf{4,5303\%}$

- Para $X = 0,06$ mol de Co^{+2} , **$\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}$** .

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O} = 0,94.(65,37+15,999) + 0,06.(58,9332+15,999) = 80,98279$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$.

Tabela B10 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$.

ZnO	CoO
80,98279 ----- 98%	80,98279 ----- 98%
76,48686 ----- X_9	4,495932 ----- X_{10}
$X_7 = \mathbf{92,5593\%}$	$X_8 = \mathbf{5,4406\%}$

- Para $X = 0,07$ mol de Co^{+2} , $\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}$.

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O} = 0,93.(65,37+15,999) + 0,07.(58,9332+15,999) = 80,91842$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}$.

Tabela B11 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}$.

ZnO	CoO
80,91842 ----- 98%	80,91842 ----- 98%
75,67317 ----- X_9	5,245254 ----- X_{10}
$X_7 = 91,6475\%$	$X_8 = 6,3525\%$

- Para $X = 0,1$ mol de Co^{+2} , $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$.

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O} = 0,9.(65,37+15,999) + 0,1.(58,9332+15,999) = 80,72532$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$.

Tabela B12 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$.

ZnO	CoO
80,72532 ----- 98%	80,72532 ----- 98%
73,2321 ----- X_9	7,49322 ----- X_{10}
$X_7 = 88,9032\%$	$X_8 = 9,0967\%$

- Para $X = 0,2$ mol de Co^{+2} , **$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$** .

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O} = 0,8.(65,37+15,999) + 0,2.(58,9332+15,999) = 80,08164$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$.

Tabela B13 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$.

ZnO	CoO
80,08164 ----- 98%	80,08164 ----- 98%
65,0952 ----- X_9	14,98644 ----- X_{10}
$X_7 = 79,6603\%$	$X_8 = 18,3396\%$

Cálculo teórico dos óxidos presentes no ZnO para o sistema dopado com Ni^{+2} .

- Para $X = 0,07$ mol de Ni^{+2} , **$\text{Zn}_{0,93}\text{Ni}_{0,07}\text{O}$** .

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,93}\text{Ni}_{0,07}\text{O} = 0,93.(65,37+15,999) + 0,07.(58,71+15,999) = 80,9028$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e NiO presente no sistema $\text{Zn}_{0,93}\text{Ni}_{0,07}\text{O}$.

Tabela B14 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$.

ZnO	NiO
80,9028 ----- 98%	80,9028 ----- 98%
75,67317 ----- X_9	5,22963 ----- X_{10}
$X_7 = 91,6652\%$	$X_8 = 6,3348\%$

- Para $X = 0,1$ mol de Ni^{+2} , $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$.

Massa atômica total para o sistema $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O} = 0,9.(65,37+15,999) + 0,1.(58,71+15,999) = 80,703$ u.m.a. A Tabela C5 mostra a quantidades teóricas de ZnO e NiO presente no sistema $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$.

Tabela B15 - Quantidades teóricas de ZnO e CoO presente no sistema $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$.

ZnO	NiO
80,703 ----- 98%	80,703 ----- 98%
73,2321 ----- X_9	7,4709 ----- X_{10}
$X_7 = 71,7674\%$	$X_8 = 9,0721\%$

APÊNDICE C

A Figura C1 a C12 exibem os espectro por fluorescência de raios-X (EDX) para todas as concentrações de Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} estudadas com relação a dopagem do ZnO.

Figura C1: Espectro da amostra dopado com $x = 0,1$ mol de Mn^{+2} .

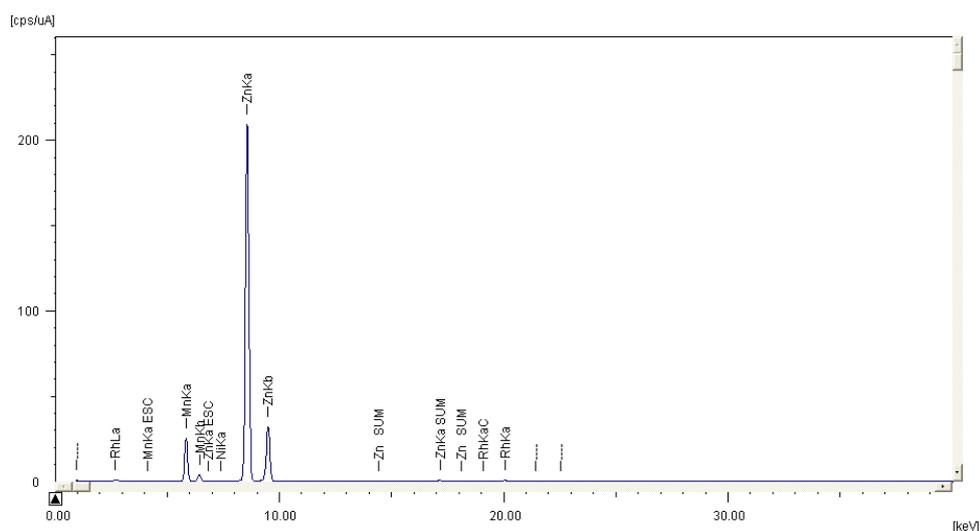


Figura C2: Espectro da amostra dopado com $x = 0,15$ mol de Mn^{+2} .

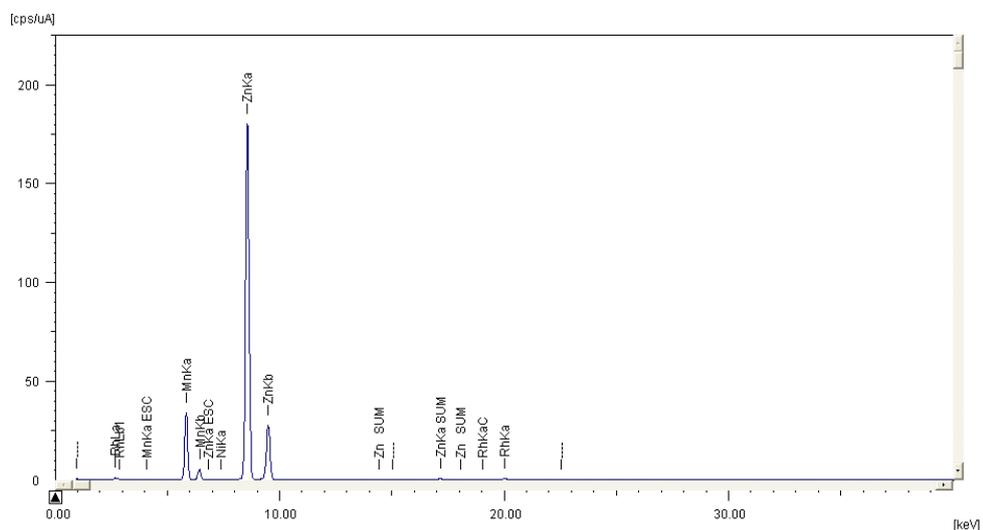


Figura C3: Espectro da amostra dopado com $x = 0,25$ mol de Mn^{+2} .

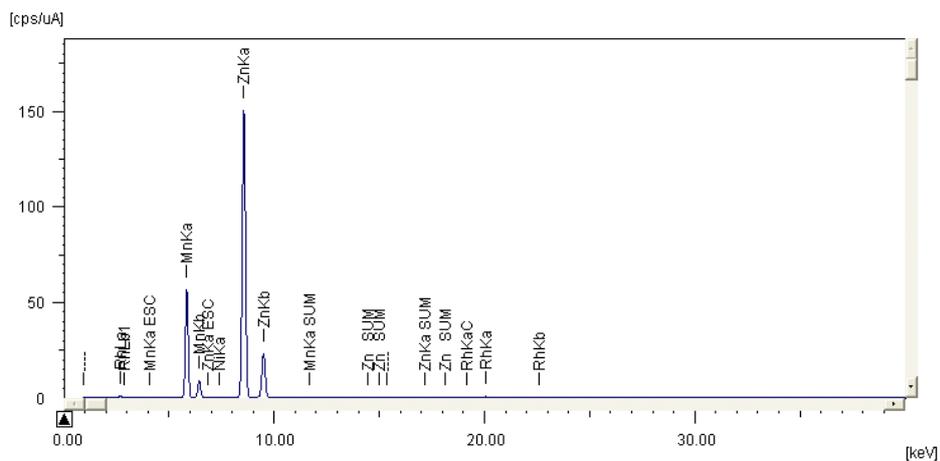


Figura C4: Espectro da amostra dopado com $x = 0,3$ mol de Mn^{+2} .

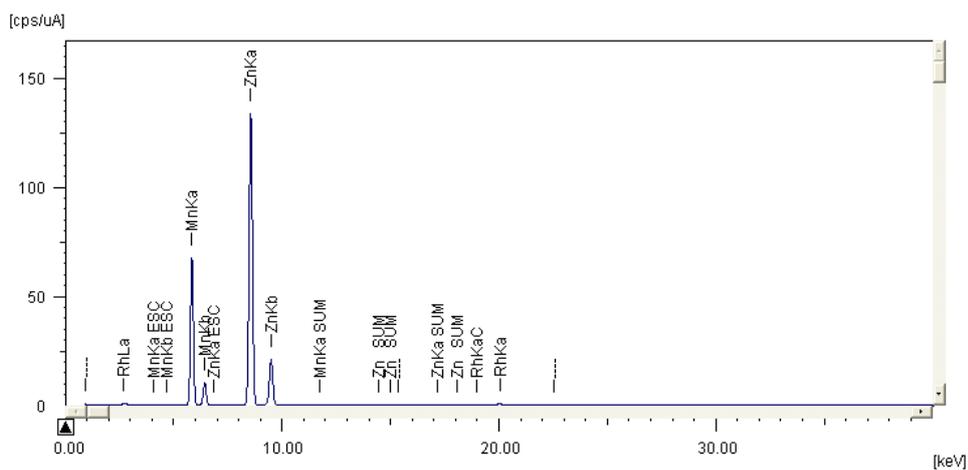


Figura C5: Espectro da amostra dopado com $x = 0,4$ mol de Mn^{+2} .

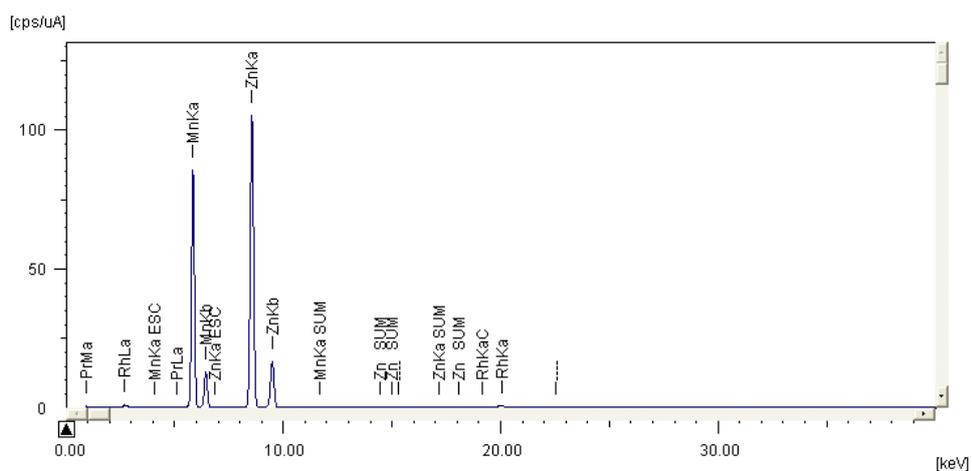


Figura C6: Espectro da amostra dopado com $x = 0,02$ mol de Co^{+2} .

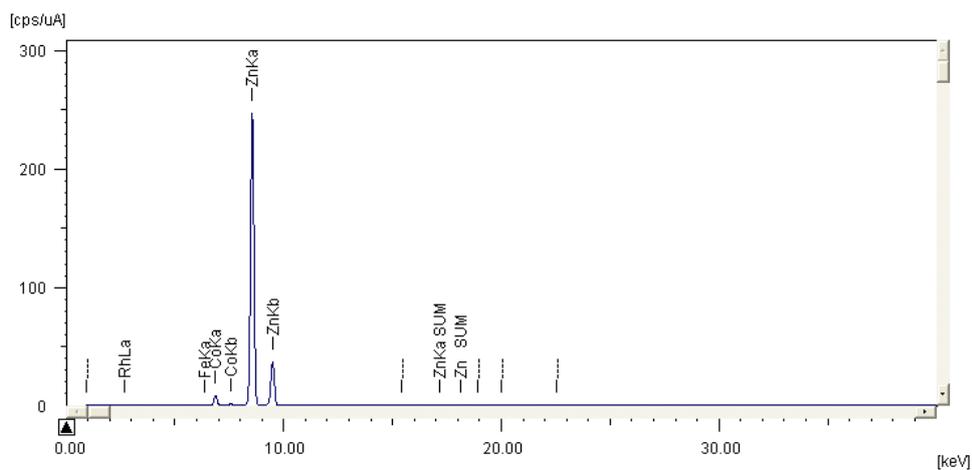


Figura C7: Espectro da amostra dopado com $x = 0,03$ mol de Co^{+2} .

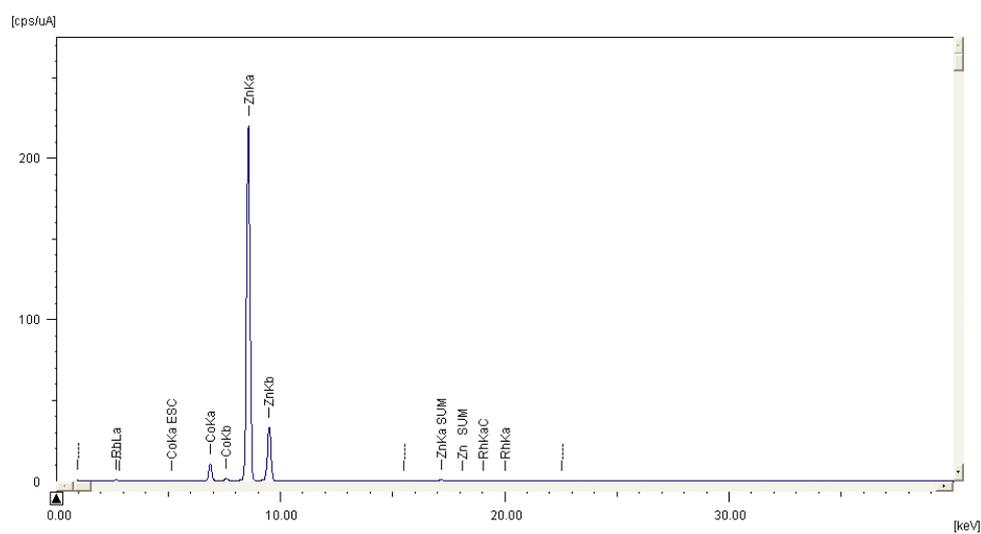


Figura C8: Espectro da amostra dopado com $x = 0,05$ mol de Co^{+2} .

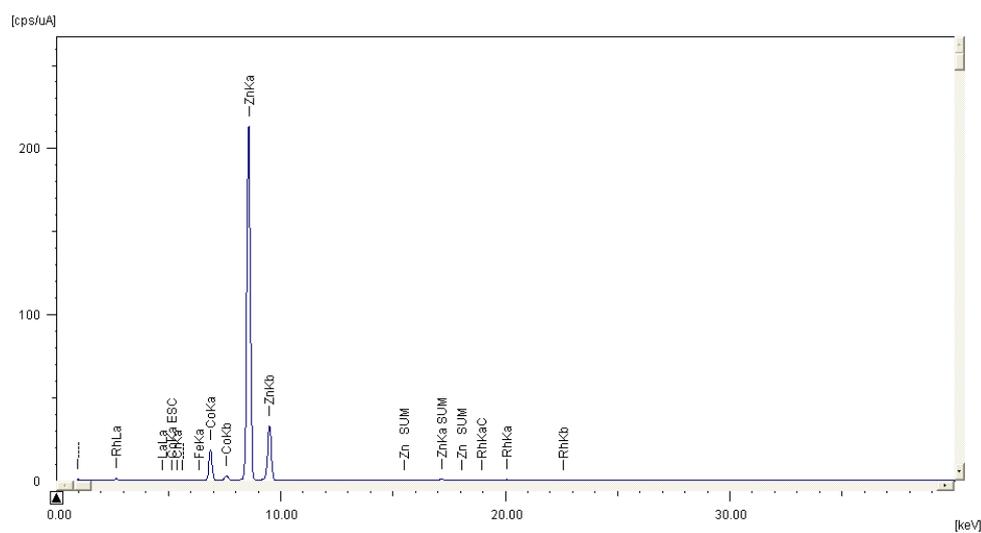


Figura C9: Espectro da amostra dopado com $x = 0,06$ mol de Co^{+2} .

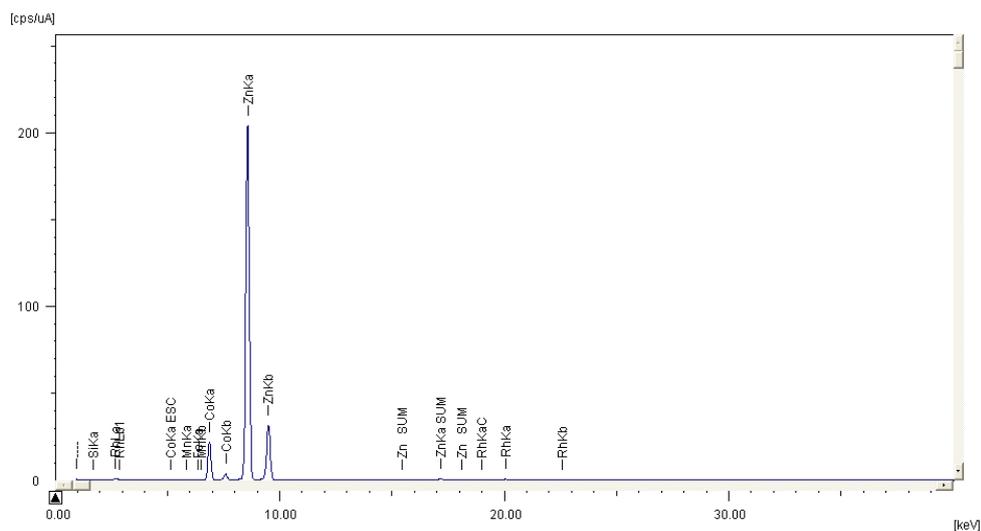


Figura C10: Espectro da amostra dopado com $x = 0,07$ mol de Co^{+2} .

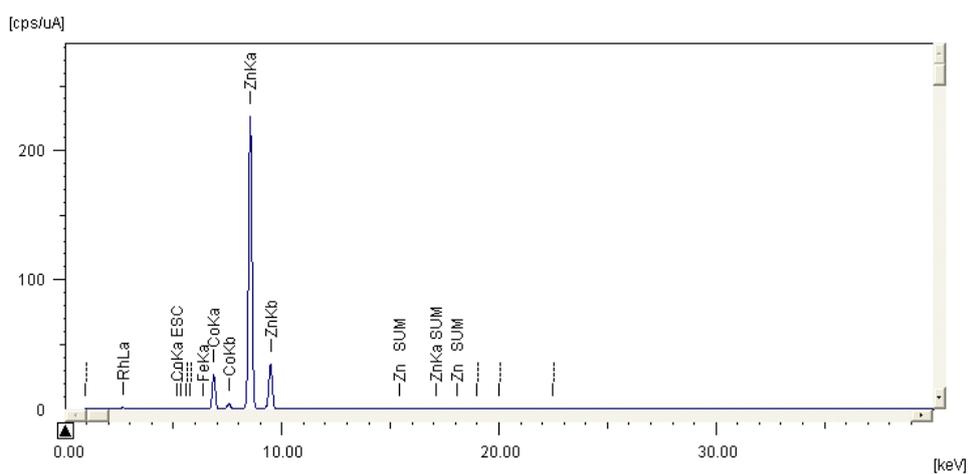


Figura C11: Espectro da amostra dopado com $x = 0,1$ mol de Co^{+2} .

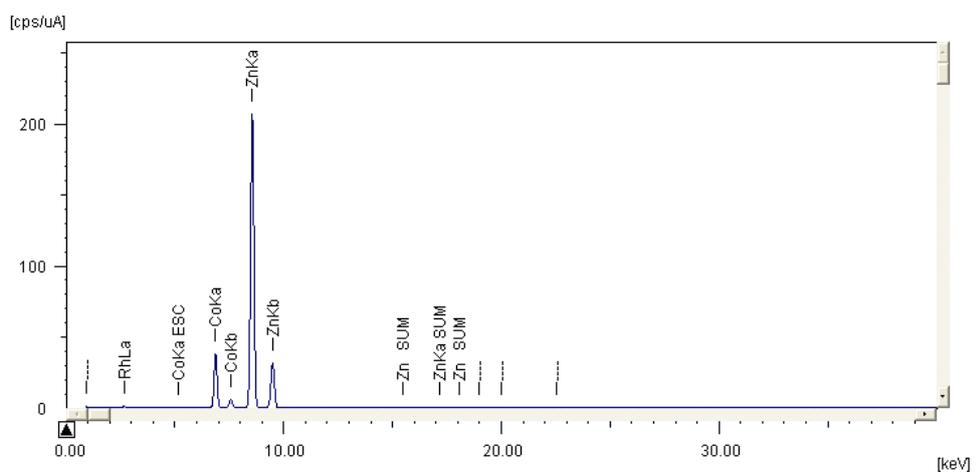


Figura C12: Espectro da amostra dopado com $x = 0,07$ mol de Ni^{+2} .

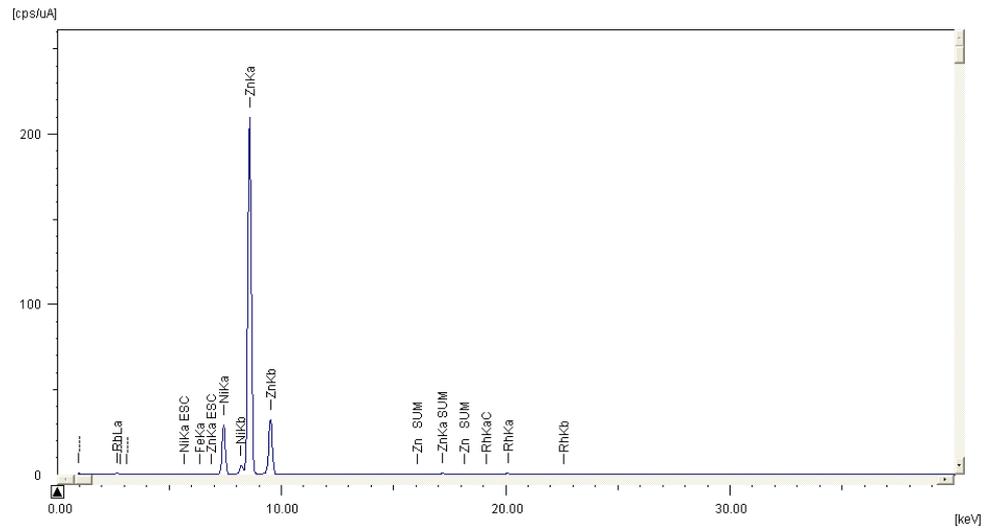
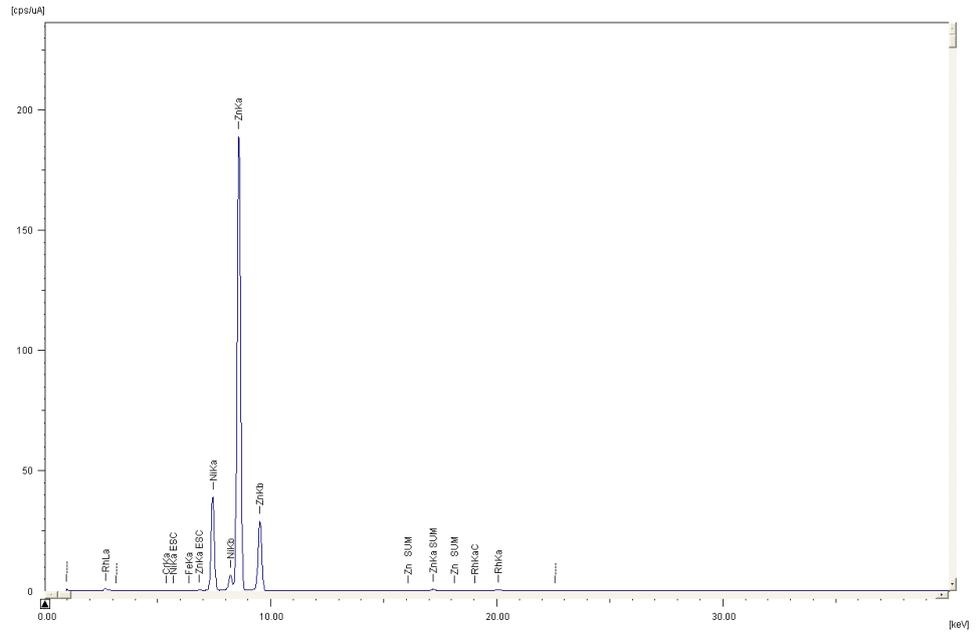


Figura C13: Espectro da amostra dopado com $x = 0,1$ mol de Ni^{+2} .



ANEXO I

Relação das impurezas presentes nos reagentes químicos utilizados para síntese dos ZnO dopado com Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

Tabela D1 – relação dos reagentes químicos.

Reagentes					
Impurezas (%)	Nitrato de zinco	Nitrato de Manganês	Nitrato de Cobalto	Nitrato de Níquel	Uréia
Cl	0,005	0,001	0,002	0,003	0,005
SO ₄	-	0,005	0,005	0,01	0,001
NH ₄	-	0,1	0,2	-	-
Ca	-	0,001	0,005	-	-
Cd	-	0,001	-	-	-
Cu	-	0,0005	0,002	0,002	-
Fe	0,001	0,0005	0,001	0,005	0,0002
Pb	0,02	0,001	0,002	0,001	0,0004
Mg	-	0,005	0,005	-	-
Ni	-	-	0,15	-	-
K	-	0,005	0,01	-	-
Na	-	0,005	0,05	-	-
Zn	-	0,001	0,01	0,05	-
Co				0,01	

ANEXO II

Diagramas de fase do sistema ZnO – MnO e do sistema ZnO – NiO – TiO₂.

Figura E1: Diagrama de fase do sistema ZnO – MnO.

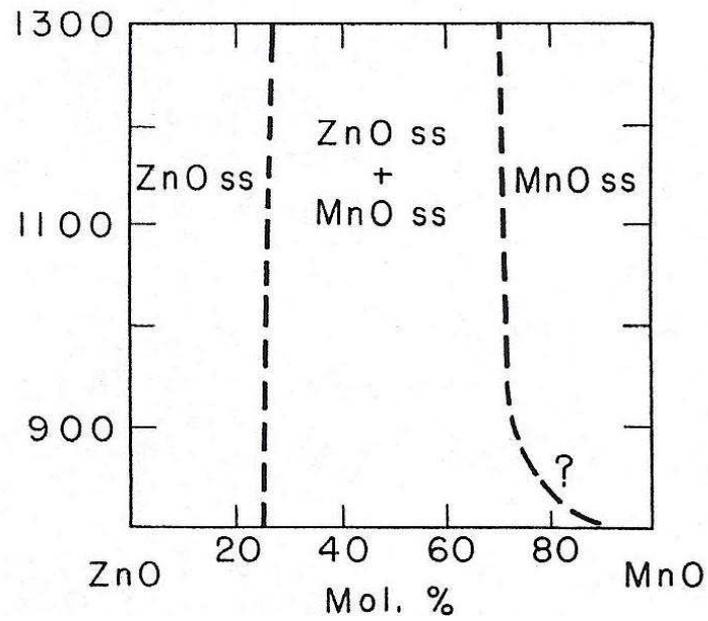


Figura E2: Diagrama de fase do sistema ZnO – NiO – TiO₂.

