

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL-MG

LUIZ DE MELO CAMPOS JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS
PREPARADOS POR MOAGEM MECÂNICA**

LUIZ DE MELO CAMPOS JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS
PREPARADOS POR MOAGEM MECÂNICA**

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

Área de Concentração: Físico da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho

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

Campos Júnior, Luiz de Melo.

Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica. / Luiz de Melo Campos Júnior . -- Alfenas/MG, 2014.

68 f.

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.

Dissertação (mestrado em física) - Universidade Federal de Alfenas, 2014.
Bibliografia.

1. Materiais magnéticos. 2. Spintrônica. 3. Oxidos de zinco. I. Carvalho, Hugo Bonette de. II. Título.

CDD-530



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL-MG
Programa de Pós-graduação – Física
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700. Alfenas - MG CEP 37130-000
Fone: (35) 3299-1260 (Coordenação) / (35) 3299-1392 (Secretaria)
<http://www.unifal-mg.edu.br/ppgfisica/>



LUIZ DE MELO CAMPOS JÚNIOR

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS DILUÍDOS
NANOESTRUTURADOS PREPARADOS POR MOAGEM MECÂNICA.”**

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

Aprovado em: 16/09/2014

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

Assinatura: _____

Prof.^a Dr.^a Neide Aparecida Mariano
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. Paulo Freitas Gomes
Instituição: UFG

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho por ter me convidado a fazer parte do desenvolvimento deste importante e promissor trabalho, do qual tive a honra de participar e também, pelo tempo dedicado, pelos valiosos ensinamentos, pela paciência e pelo estímulo ao esmero na consecução das tarefas.

Aos meus pais, Luiz e Marylda e as minhas filhas Rafaela e Raíssa, pelo apoio, amor e carinho que demonstraram em todos os momentos. Se não fossem por vocês, talvez não tivesse conseguido chegar aonde cheguei.

Aos professores, Dr. Person Pereira Neves, Dr. Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema e Dr. Artur Justiniano Roberto Junior pelos ensinamentos, apoio e estímulo durante este curso.

Aos colegas Bruno de Oliveira Campos e Anderson Stojan pelo espírito de cooperação e companheirismo que sempre tiveram para comigo nesses dois anos.

Ao também colega Rafael Tomaz da Silva pela ajuda incondicional na preparação das amostras e suas caracterizações.

Ao Dr. Alexandre Mesquita, pelo auxílio na realização das medidas de Absorção de Raios X. À Dra. Angela María Ortiz de Zavallos Márquez pela realização das medidas de Espectroscopia de Espalhamento Raman no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. À Profa. Dra. Fanny Béron pelas medidas de Magnetometria SQUID do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Ciências Exatas da UNIFAL-MG.

À Capes pela bolsa concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

RESUMO

A utilização de novas rotas de síntese de materiais nanoestruturados tem levado a obtenção de materiais apresentando formas anisotrópicas, que podem dar origem a novas propriedades e aplicações. Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo a caracterização estrutural e magnética de Óxidos Magnéticos Diluídos nanoestruturados a base de ZnO dopados com Co (ZnO:Co) preparados a partir de moagem mecânica. Recentemente, grande atenção se tem dado na utilização do ZnO como OMDs para aplicação em Spintrônica. O objetivo é obtermos nanocristais de óxidos magnéticos sem a formação de fases secundárias e que apresentem ordenamento ferromagnético com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente.

A incorporação do Co na estrutura de ZnO foi avaliada através de análises microestruturais e químicas utilizando as técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Dispersiva de Energia, Espectroscopia Raman, *X-Ray Absorption Near Edge Structure*. A caracterização magnética se fez por magnetometria SQUID.

Conjugando os resultados dessas diferentes técnicas, confirmou-se a substituição do Zn pelo Co na estrutura do ZnO, sem alteração da mesma. Observamos que o processo de moagem mecânica empregado possui um limite de eficiência que nos permitiu atingir diâmetros medianos dos grãos da ordem de 100 nm. Observamos também que o processo de moagem mecânica introduz defeitos estruturais no sistema ZnO:Co em correlação com a eficiência de moagem. A magnetometria SQUID revelou a coexistência de uma fase paramagnética e uma fase ferromagnética. As análises da fase ferromagnética demonstram claramente sua origem intrínseca e a sua associação direta à presença de defeitos estruturais introduzidos pela moagem mecânica

Palavras-Chave: Óxidos magnéticos diluídos. Spintrônica. Caracterização estrutural e magnética.

ABSTRACT

The synthesis of nanostructured material through new routes has conducted to materials with anisotropic shapes that would lead to new properties and applications. In this context, the aim of this work is to characterize structural and magnetically nanostructured Dilute Magnetic Oxides based on the ZnO matrix and doped with Co prepared by the mechanical milling process. The goal is to obtain nanocrystals of magnetic oxides without the observation of undesired secondary phases that would present a ferromagnetic order with Curie temperature above the room temperature.

In order to evaluate the incorporation of Co in the ZnO host structure, it was performed a careful microstructural and chemical characterization using the following techniques: X-Ray Diffractometry, Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, Raman Spectroscopy and X-Ray Absorption Near Edge Structure. The magnetic characterization was performed by SQUID magnetometry.

Conjugating the results of different techniques, confirmed the replacement of Zn by Co in the structure of ZnO without significant distortion. We observed that the mechanical milling has an efficiency limit, which led us to reach median diameters for the milled grains of the order of 100 nm. We also observed that the mechanical milling process introduces structural defects in the ZnO:Co system in correlation with the mechanical milling efficiency. The SQUID magnetometry revealed the coexistence of paramagnetic and ferromagnetic phases. The analyses of the ferromagnetic phase showed clearly its intrinsic origin associated directly to the presence of the structural defects introduced by the mechanical milling.

Key-words: Diluted Magnetic Oxides. Spintronics. Structural and magnetically characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diferentes tipos de semicondutores: (a) semicondutor magnético; (b) semicondutor não-magnético e (c) semicondutor magnético diluído [4].	16
Figura 2 -	Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas (grandes) correspondem aos átomos de Zn e esferas cinzas (pequenas) os átomos de O.	18
Figura 3 -	Íons Co^{+2} introduzidos de maneira substitucional ao Zn na rede cristalina do ZnO.	21
Figura 4 -	Demonstração do momento magnético que está associado a um elétron em órbita.	22
Figura 5 -	Demonstração do efeito (a) diamagnético e (b) paramagnético, com campo magnético externo igual a zero e diferente de zero.	23
Figura 6 -	(a) Alinhamento ferromagnéticos dos spins e (b) antiferromagnético, como exemplo o MnO.	24
Figura 7 -	Esquema de moagem em um moinho de esferas planetário.	26
Figura 8 -	Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.	29
Figura 9 -	Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares modificadas uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.	32
Figura 10 -	Representação esquemática dos componentes do MEV.	33
Figura 11 -	Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons primários, incidentes, sobre a superfície de uma amostra e abaixo da superfície da amostra têm o volume de interação.	34
Figura 12 -	Figura 12: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas de espectro de absorção.	36
Figura 13 -	Resposta da magnetização para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.	38
Figura 14 -	SQUID - Superconducting Quantum Interference Device.	39
Figura 15 -	Ilustração dos componentes básicos que compõem a estrutura interna dos moinhos de esferas planetários PM 100: (a) sistema rotativo entre o vaso de moagem e a engrenagem central. (b) Jarro e esferas de moagem.	40
Figura 16 -	Padrões de difração de raios X para amostra de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ (5%) moídas de 2 a 32 horas. Inset apresenta mais claramente que o Co_3O_4 não foi incorporado a matriz de ZnO.	42

Figura 17 -	Tamanho médio do cristalito em função do tempo determinado pelo método de Williamson-Hall de moagem para a amostra de ZnO:Co ₃ O ₄	43
Figura 18 -	Padrões de difração de raios X para amostras de ZnO:Co ₃ O ₄ moídas por 4 h em jarro de aço inox em diferentes velocidades de rotações (linha contínua). Após a moagem as amostras foram calcinadas em atmosfera de O ₂ a 400° C por 8 hrs (símbolos).	44
Figura 19 -	Padrões de difração de raios X para amostras de ZnO:Co ₃ O ₄ moídas por 4 h em jarro de aço inox a 500 RPM. Após a moagem as amostras foram calcinadas em atmosfera de O ₂ , Ar e Ar-Sintético a 900° C por 8 h. A inserção apresenta a região onde observamos o pico de segregação do ZnCo ₂ O ₄	45
Figura 20 -	Padrões de difração de raios X para amostras de ZnO:CoO moídas por 4 h (linha contínua). As amostras foram calcinadas em atmosfera de O ₂ a 400° C por 8 h (símbolos). Incluímos os padrões de ZnO, Co ₃ O ₄ e CoO. A inserção apresenta detalhes que evidenciam a presença de Co ₃ O ₄	47
Figura 21 -	Padrões de difração de raios X para amostras de ZnO:CoO moídas por 4 h a 500 RPM. As amostras foram calcinadas em atmosfera de O ₂ , Ar e Ar-Sintético a 900° C por 8 h. A inserção evidencia a região do pico de difração do ZnCo ₂ O ₄	48
Figura 22 -	Espectros Raman para amostras de ZnO:CoO moídas por 4 h a 500 RPM. As amostras foram calcinadas em atmosfera de O ₂ , Ar e Ar-Sintético a 900° C por 8 h.	48
Figura 23 -	Difratogramas das amostras de Zn _{0,95} Co _{0,05} O após a calcinação em atmosfera de Ar (argônio) a 900° C por 8h (sem moer) e posteriormente moídas por 6 a 30h.	50
Figura 24 -	<i>Na esquerda:</i> Micrografia representativa da amostra “sem moer” obtida através de microscopia eletrônica. <i>Na direita:</i> histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.	50
Figura 25 -	<i>Na esquerda:</i> Micrografia representativa da amostra moída por “6 h” obtida através de microscopia eletrônica. <i>Na direita:</i> histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.	51
Figura 26 -	<i>Na esquerda:</i> Micrografia representativa da amostra moída por “12 h” obtida através de microscopia eletrônica. <i>Na direita:</i> histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.	51
Figura 27 -	<i>Na esquerda:</i> Micrografia representativa da amostra moída por “18 h” obtida através de microscopia eletrônica. <i>Na direita:</i> histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.	51

Figura 28 -	<i>Na esquerda:</i> Micrografia representativa da amostra moída por “24 h” obtida através de microscopia eletrônica. <i>Na direita:</i> histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.	52
Figura 29 -	<i>Na esquerda:</i> Micrografia representativa da amostra moída por “30 h” obtida através de microscopia eletrônica. <i>Na direita:</i> histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.	52
Figura 30 -	(a) Micrografia representativa obtida através de um detector de elétrons retroespalhados e (b) espectro representativo de EDS, ambos para a amostra nanoestruturada de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	54
Figura 31 -	(a) Espectros RAMAN das amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. Os espectros estão normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$. (b) Intensidades relativas dos modos $E_2(L)$, MA e LO com relação ao modo $E_2(H)$ em função do tempo de moagem. As linhas são apenas guias visuais.	56
Figura 32 -	Correlação entre o diâmetro médio das partículas e a intensidade relativa do modo LO para as amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. As linhas são apenas guias visuais.	57
Figura 33 -	Espectro de absorção de raios X na região XANES das amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	58
Figura 34 -	Comparação entre as oscilações dos espectros XANES medidos na borda-K do Zn e na borda-K das amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	59
Figura 35 -	Curva de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) para a amostra nanoestruturada de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. Na inserção temos a curva de $M(H)$ para a mesma amostra com as fases paramagnética (PR) e ferromagnética (FM).	60
Figura 36 -	Correlação entre a curva da magnetização de saturação (M_s) e o correspondente diâmetro mediano e intensidade relativa do modo LO para as amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. As linhas são apenas guias visuais.	62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Tamanho do Cristalito medido pelo método de Williamson-Hall. Amostras de ZnO:Co₃O₄. 43
- Tabela 2 - Análise da distribuição dos tamanhos de grãos. \bar{d} corresponde ao diâmetro mediano e σ_g é o desvio padrão geométrico obtidos pelo ajuste do histograma da distribuição do tamanho dos grãos por uma função log-normal; N é o número total de partículas contadas e x_E é a concentração efetiva de Co medida por EDS. 53
- Tabela 3 - Parâmetros da caracterização magnética: Número de átomos de Co por grama (N_{Co}), magnetização de saturação (M_S), susceptibilidade magnética (χ_m) e momento magnético estimado por átomo de Co (μ) em termos do magneton de Bohr (μ_B). 61

LISTA DE SÍMBOLOS

BMP	Bound Magnetic Polarons
BSE	<i>(Backscattered Electrons)</i> Elétrons Retroespalhados
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)</i> Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
EXAFS	<i>(Extended X-ray Absorption Fine Structure)</i> Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X
FM	Ferromagnética
H	Campo Magnético Externo
ICDD	International Center for Diffraction Data
k_B	Constante de Boltzman
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MT	Metais de Transição
M	Magnetização
μ	Momento magnético por átomo de Co
μ_B	Magneton de Bohr
OMD	Óxido(s) Magnético(s) Diluído(s)
PLD	Pulsed Laser Deposition
PR	Paramagnética
RPM	Rotações Por Minuto
SE	<i>(Secondary Electrons)</i> Elétrons Secundários
SMD	Semicondutor(s) Magnético(s) Diluído(s)
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T_C	Temperatura de Curie
V_O	Vacâncias de Oxigênio
V_{Zn}	Vacâncias de Zinco
XANES	<i>(X-ray Absorption Near Edge Structure)</i> Espectroscopia de Raios X Próximo a Borda de Absorção
XAS	<i>(X-ray Absorption Spectroscopy)</i> Espectroscopia de Absorção de Raios X
χ_m	Susceptibilidade Magnética
Zn_i	Zinco intersticial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Semicondutores	14
2.2	Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	15
2.3	Óxidos Magnéticos Diluídos	16
2.4	Propriedades do Sistema ZnO	18
2.4.1	<i>O óxido de zinco – ZnO</i>	18
2.4.2	<i>ZnO dopado com Metais de Transição</i>	19
2.5	Propriedades Magnéticas	21
2.6	Técnica de preparação das amostras de ZnO – Moagem Mecânica.....	25
2.7	Técnicas de Caracterização	27
2.7.1	<i>Difração de Raios X</i>	27
2.7.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	29
2.7.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	32
2.7.4	<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)</i>	35
2.7.5	<i>Magnetometria</i>	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	Preparação das amostras de ZnO dopado com Co ($Zn_{1-x}Co_xO$)	40
3.2	Caracterizações Química, Microestrutural e Magnética	41
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	42
4.1	Estudo da Incorporação do Co à matriz de ZnO	42
4.2	Caracterização Estrutural e Magnética de Amostras de $Zn_{0,95}Co_{0,05}$	49
5	CONCLUSÕES	63
6	PERSPECTIVAS	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

O avanço na miniaturização dos semicondutores eletrônicos está levando a dispositivos de *chip* com tamanho inferior a cem nanômetros. Acreditamos que estamos diante de uma oportunidade sem precedentes de definir uma classe radicalmente nova de dispositivos, capazes de explorar as características do mundo quântico para conseguir vantagens únicas com relação às tecnologias de informações atuais. Uma dessas características é o *spin*, uma propriedade quântica estreitamente relacionada com o magnetismo. Dispositivos que tiram proveito dessa propriedade para cumprir suas funções constituem a base da *spintrônica* – a eletrônica baseada no *spin*. A *spintrônica* é uma área de pesquisa multidisciplinar cujo tema central é a manipulação dos graus de liberdade de *spin* em sistemas em estado sólido. O objetivo principal é entender as interações dos portadores de *spin* e o meio ambiente onde estão imersos e desenvolver dispositivos úteis. A tecnologia de processamento de informações depende, até hoje, de dispositivos fundamentados puramente na carga elétrica. Esses dispositivos eletrônicos convencionais põem em movimentos as cargas elétricas, mas ignoram o *spin*, o momento magnético que acompanha o elétron durante seu movimento. Não obstante, o magnetismo (e conseqüentemente o *spin* dos elétrons) sempre foi importante para o armazenamento de informações. Os primeiros discos rígidos de computadores usavam a magnetorresistência (mudança na resistência elétrica causadas por um campo magnético) para ler dados armazenados em domínios magnéticos. Os primeiros sucessos da *spintrônica* foram obtidos no setor de armazenamentos de informações.

A realização de correntes polarizadas em *spin* e seu controle através de dispositivos *spintrônicos* baseados em materiais semicondutores, que conjuguem as propriedades semicondutoras e magnéticas, ao contrário dos materiais metálicos, permitirão que muitas técnicas já existentes na microeletrônica sejam trazidas para o setor. Além disso, abrirá caminho para muitos novos tipos de dispositivos, possíveis graças às propriedades ópticas de alta qualidade dos semicondutores e à sua capacidade de amplificar simultaneamente sinais ópticos e elétricos. Essa linha de pesquisas pode levar a uma nova classe de eletrônica multifuncional, capaz de combinar lógica, armazenamento e comunicações num único *chip* [1].

Entretanto, do ponto de vista tecnológico, os únicos dois semicondutores magnéticos conhecidos, EuSe e EuS [2], possuem temperatura de Curie (T_C), temperatura de transição ferromagnética-paramagnética, muito abaixo da temperatura ambiente, o que impede suas aplicações em um dispositivo prático. Nesse sentido, grande esforço tem sido empreendido em desenvolver uma nova classe de materiais semicondutores magnéticos. De maneira geral busca-se agregar propriedades magnéticas aos tradicionais semicondutores através da adição de metais de transição (MT) a suas estruturas. Esses novos materiais são denominados de Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs). Contudo, a maior parte destes novos materiais também apresenta T_C abaixo da temperatura ambiente [3]. O semicondutor magnético ideal seria o que apresentasse T_C acima da temperatura ambiente e que pudesse ser dopado com dopantes do tipo p e do tipo n [4]. Um candidato a cumprir com estas exigências é o ZnO dopado com MT. Estes sistemas potencialmente apresentam T_C acima da temperatura ambiente [5], o que possibilitaria sua aplicação em *spintrônica*. O ZnO se destaca por ser um semicondutor de *gap* de energia largo, aproximadamente 3,4 eV à temperatura ambiente, com excelentes propriedades mecânicas, de baixo custo e ambientalmente seguro.

Embora haja vários trabalhos experimentais que descrevem o comportamento ferromagnético de amostras de ZnO dopados com MT acima da temperatura ambiente, a natureza das propriedades magnéticas ainda é uma questão de muita controvérsia. Isto é devido às diferentes condições de crescimento como, temperatura e pressão de oxigênio, temperatura e atmosfera de tratamento térmico, presença de fase secundária, etc. Além disso, existem também fortes indicações de que a natureza e concentração de defeitos podem ter um papel importante na origem do ferromagnetismo normalmente observado. Assim, compreender a origem do ferromagnetismo nos SMDs faz-se de fundamental importância para o desenvolvimento destes materiais e suas aplicações.

Nesse contexto, nosso objetivo geral é fabricar cerâmicas nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ a partir da técnica de moagem mecânica que apresentem propriedades magnéticas à temperatura ambiente e avaliar o mecanismo de incorporação do Co na matriz de ZnO. Focamos este trabalho de mestrado, em amostras processadas a partir dos óxidos de cobalto Co_3O_4 e o CoO como dopantes na matriz de ZnO. Para conseguir a incorporação do dopante na matriz óxida foi realizado tratamento térmico específico com temperatura, tempo e atmosfera controlados. E para reduzir o tamanho dos grãos até a escala nanométrica as amostras foram processadas em um moinho de esferas de alta energia. Foram feitos vários estudos variando-se os parâmetros de processo tais como, velocidade de rotação do moinho, tempo de moagem e testamos diferentes gases no tratamento térmico. Por fim, foi realizado

uma cuidadosa caracterização estrutural e química das amostras a fim de investigarmos a forma de incorporação do Co à matriz de ZnO e a correlação entre a microestrutura dos materiais e suas propriedades magnéticas.

No próximo capítulo encontra-se uma revisão bibliográfica sobre o tema. No capítulo 3 descreveremos os procedimentos experimentais relativos à preparação dos materiais e as técnicas de caracterização empregadas. No capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais associados aos testes iniciais de preparação da amostra a ser estudada. Uma vez determinado os parâmetros necessários para a preparação das amostras, discutimos os resultados da caracterização estrutural associados às propriedades magnéticas. Por fim, nos capítulos 5 e 6 estão apresentadas nossas conclusões e as perspectivas futuras respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Já há pouco mais de uma década, a procura por materiais que conjugam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas fez surgir um importante campo na ciência dos materiais. Esta procura tem sido incentivada por muitas demonstrações de notáveis funcionalidades a baixa temperatura e pela previsão teórica de que óxidos semicondutores dopados com MT poderiam apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. De fato, sinais de ferromagnetismo que persistem em alta temperatura têm sido detectados em um grande número de sistemas não metálicos, mesmo sob condições nas quais a presença de um ordenamento do *spin* não era esperado [6].

2.1 Semicondutores

Os materiais semicondutores são caracterizados por uma banda de valência totalmente ocupada e uma banda de condução vazia a $T = 0$ K, separadas por um *gap* de energia. A temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é apreciável, embora muito menor que o número de elétrons livres em metais. Isto resulta numa condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais. A condutividade elétrica dos materiais semicondutores não é tão alta quanto aquela apresentada pelos metais, mas eles possuem algumas características elétricas únicas que os tornam especialmente úteis. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em baixas concentrações [7].

Os semicondutores intrínsecos, como colocado anteriormente, são elementos da tabela periódica que possuem valores intermediários de condutividade em comparação com metais com alta condutividade e os isolantes com baixa condutividade e, basicamente, livres de impurezas. Por outro lado, semicondutores extrínsecos, são aqueles obtidos a partir de semicondutores intrínsecos preparados com alto grau de pureza química nos quais é acrescentado cuidadosamente impurezas específicas, denominadas de dopantes. Existem dois tipos distintos de semicondutores extrínsecos (semicondutores dopados): (1) os do tipo *n*, quando portadores de carga negativa dominam a condução, e (2) os do tipo *p*, no qual

portadores de carga positiva dominam o processo de condução. Os semicondutores dopados têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo valor é controlado pela concentração de impurezas, dopantes. É justamente o controle das propriedades dos semicondutores através da dopagem que possibilita utilizar esses materiais para fabricar uma enorme variedade de dispositivos eletrônicos.

Neste trabalho utilizaremos o óxido de zinco, que é um semicondutor muito usado para dopagens com íons $2+$. Existem vários estudos sobre suas propriedades magnéticas devidos às inserções de íons magnéticos em sua rede cristalina, tornando-o um semicondutor magnético diluído [8].

2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Dispositivos semicondutores tradicionais se baseiam em correntes elétricas, ou seja, o componente principal são cargas elétricas em movimento. Já em dispositivos magnéticos, é o spin o componente principal. A fim de desenvolver novos materiais eletrônicos, os denominados spintrônicos, o objetivo é combinar as duas características: a carga e o spin de portadores. Assim, o spin, que pode carregar informações, pode ser usado como um grau adicional em novos dispositivos eletrônicos. Uma variedade de materiais semicondutores, chamados de Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD), combina estas duas propriedades interessantes: são semicondutores e magnéticos [9].

Os SMDs são materiais que têm atraído um grande interesse nos últimos anos devido à possibilidade de apresentar ferromagnetismo à temperatura ambiente, ou seja, temperatura de Curie (T_C) acima da temperatura ambiente. Esses materiais são ligas constituídas de semicondutores não magnéticos e íons magnéticos. Os íons magnéticos estão diluídos na rede do material semicondutor de forma aleatória substituindo os íons não magnéticos (Figura 1).

Os grupos de semicondutores atualmente mais utilizados na produção de SMDs são os semicondutores II-VI e III-V. Na família II-VI, os primeiros semicondutores estudados foram CdTe e ZnSe dopados com Mn [4]. Já em SMDs da família III-V, como GaAs e InAs também dopado com Mn, a temperatura de Curie é geralmente maior que aquelas em SMDs a base de semicondutores II-VI, entretanto é ainda muito abaixo da temperatura ambiente, atualmente os valores máximos giram em torno de 180 K [10, 11]. Nos sistemas III-V

definitivamente se entende o ordenamento magnético através da mediação da interação entre os íons magnéticos através dos portadores livres introduzidos no sistema devido à dopagem com os MT.

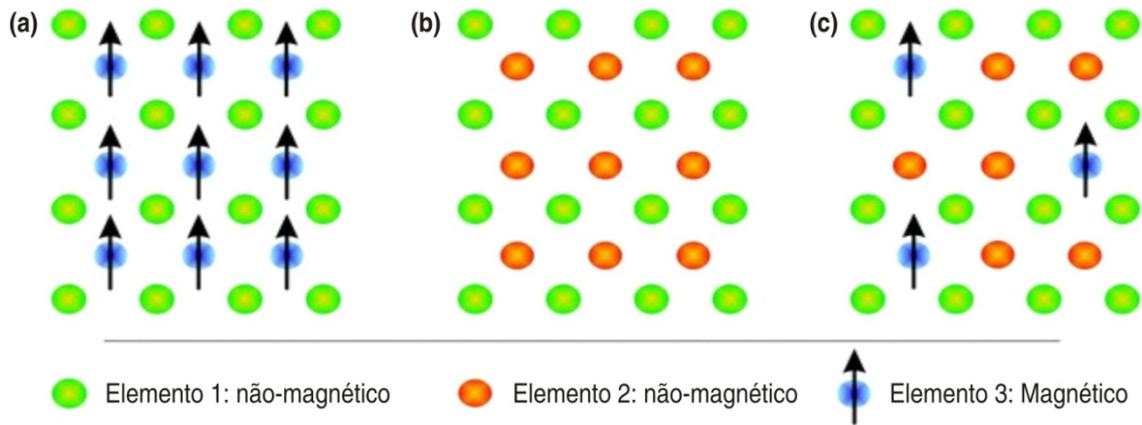


Figura 1 -Diferentes tipos de semicondutores: (a) semicondutor magnético; (b) semicondutor não-magnético e (c) semicondutor magnético diluído [4].

Fonte: Do autor.

Uma linha de pesquisa utilizando com matriz o ZnO, integrante da família II-VI, dopado com diferentes MT tem crescido, não só por causa das aplicações promissoras, mas também, devido às suas excelentes propriedades físicas. Trabalhos experimentais demonstram que o ZnO dopado com MT pode apresentar ferromagnetismo à temperatura ambiente [12]. Sato et al. [9] foram os primeiros a utilizarem princípios teóricos para demonstrarem que uma matriz de ZnO dopada com átomos de MT, tais como V, Cr, Co e Ni apresentam ordenamento ferromagnético, ao contrário da dopagem com Ti e Cu que resultou em um comportamento paramagnético. A partir destes resultados, a pesquisa científica nestes sistemas ganhou um grande impulso tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

2.3 Óxidos Magnéticos Diluídos

Foi observado que vários SMDs a base de óxidos (SMDs com ânion O^{2-} são também denominados Óxidos Magnéticos Diluídos - OMDs) apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente. Óxidos semicondutores têm

características que despertam grande interesse do ponto de vista tecnológico e econômico. Estes materiais possuem energia de *gap* relativamente grande (entre 3 e 4 eV). Portanto são transparentes e, além de poderem ser potencialmente aplicados a sistemas de alta frequência, podem também ser crescidos em substratos plásticos, conferindo-lhes vantagens tecnológicas, ambientais e econômicas, por serem ecologicamente seguros e possuírem baixo custo de fabricação [13, 14].

Muitos sistemas com matrizes óxidas têm sido estudados, dentre esses podemos citar: 1) a matriz ZnO [8] e SnO₂ [15] que possuem interessantes propriedades ópticas e elétricas; 2) a matriz Cu₂O [16] cuja principal característica é ser um óxido semicondutor de *gap* direto e dopagem intrínseca do tipo p, que implica na presença majoritária de buracos como portadores [7] devido a vacância de cobre; e 3) a matriz CeO₂, um sistema interessante devido ao robusto ferromagnetismo observado e por possuir estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede próximo ao Si, o que permitiria uma fácil integração com os sistemas eletrônicos atuais [17].

De maneira geral a literatura é ainda muito controversa com relação aos OMDs e, embora um considerável volume de resultados experimentais e correspondentes modelos teóricos terem sido apresentados nos últimos anos, a natureza das propriedades ferromagnéticas observadas nos OMDs à temperatura ambiente é ainda questão de muito debate. Excluindo-se a possibilidade da presença de fases secundárias ferromagnéticas nas amostras estudadas [18, 19] (é importante distinguir claramente os verdadeiros semicondutores magnéticos diluídos daqueles que meramente apresentam histereses magnéticas), destacamos três principais modelos para o ordenamento magnético nos OMDs: (i) a interação de troca mediada por portadores (elétrons e buracos) [20, 21]; (ii) a formação de *bound magnetic polarons* (BMP) associados a defeitos pontuais da estrutura da matriz, destacando-se aqui vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) [22] e (iii), mais recentemente, a interação entre os íons magnéticos através de defeitos aceitadores tais como vacâncias de zinco (V_{Zn}) [23, 24]. Enquanto que para sistemas da família III-V a mediação entre os íons magnéticos através de portadores livres na amostra é condição necessária para o acoplamento ferromagnético [25, 26], em se tratando dos sistemas $Zn_{1-x}MT_xO$, recentes resultados experimentais e teóricos apontam que na verdade as propriedades magnéticas são função direta apenas dos defeitos (V_O e Zn_i) presentes na amostra, não necessitando da mediação de portadores [27, 28]. A dificuldade em se determinar precisamente a natureza do ordenamento magnético se deve ao fato do ZnO na estrutura wurtzita ser naturalmente um semicondutor do tipo-n devido a presença de defeitos intrínsecos da amostra (V_O e Zn_i) que

levam a desvios da estequiometria. ZnO não dopado apresenta condutividade com altas densidades eletrônicas da ordem de 10^{21} cm^{-3} [29]. Em resumo, existe tanto experimentalmente quanto teoricamente uma grande controvérsia a respeito do mecanismo responsável pelo ferromagnetismo em sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$.

2.4 Propriedades do Sistema ZnO

Nesta seção abordaremos as características essenciais a esta dissertação relacionadas ao ZnO e ao sistema ZnO dopado com metais de transição.

2.4.1 O óxido de zinco – ZnO

Esta seção expõe o conteúdo desenvolvido na referência [30]. O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor da família II-VI. Sua estrutura cristalina é a wurtzita, estrutura hexagonal, com parâmetros de rede $a \cong 3,25 \text{ \AA}$ e $c \cong 5,12 \text{ \AA}$. A wurtzita é uma estrutura em que cada cátion (Zinco) é coordenado por quatro ânions (Oxigênio) nos vértices de um tetraedro (Figura 2) Essa coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , mas esses materiais também possuem um caráter iônico substancial. Por ser um semicondutor composto II-VI, sua ionicidade oscila entre a de semicondutores covalentes e iônicos.

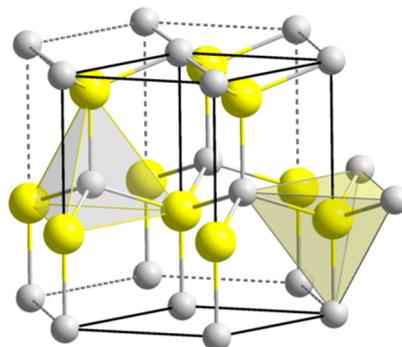


Figura 2 - Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas (grandes) correspondem aos átomos de Zn e esferas cinzas (pequenas) os átomos de O.

Fonte: Do autor.

Há um grande interesse pelo ZnO devido às suas perspectivas em aplicações optoeletrônicas e ao seu grande *gap* de energia, de aproximadamente 3,35 eV. Em comparação ao semicondutor GaN, que possui *gap* de energia próximo de 3,4 eV, o ZnO possui maior disponibilidade no mercado, possui grande energia de ligação (60 meV), a tecnologia para preparação de crescimento de cristais é relativamente simples, o que resulta em um custo mais baixo para os dispositivos a base de ZnO. O ZnO pode ainda apresentar uma ampla gama de propriedades elétricas em função de seus componentes menores e das condições de sinterização.

O ZnO com estrutura wurtzita é naturalmente um semicondutor do tipo *n* devido ao desvio estequiométrico causado pela presença de defeitos intrínsecos como o zinco intersticial (Zn_i). A dopagem do ZnO pode proporcionar ao material dois tipos de condução: a condução do tipo *n* (através de elétrons) e a condução do tipo *p* (através de buracos), sendo a do tipo *n* relativamente mais fácil em comparação à dopagem do tipo *p*. Para promover a dopagem do tipo *n* no ZnO podem ser usados dois grupos de elementos: Al, Ga e In do grupo III, que podem ser utilizados como átomos substitucionais do Zn, e os elementos Cl e I do grupo VII, que podem ser utilizados como átomos substitucionais do O. Dentre os fatores que dificultam a dopagem do tipo *p* têm-se os defeitos intrínsecos do material, como o Zn intersticial, e a eventual presença de H devido à atmosfera de crescimento. Os elementos utilizados para a dopagem do tipo *p* são os elementos do grupo V (N, P, e As) que são introduzidos como átomos substitucionais do O, e os elementos do grupo I (Li, Na, K, Cu, Ag) que são introduzidos como átomos substitucionais do Zn. Defeitos pontuais das subredes do ZnO, assim como, dopagens do tipo *n* e *p* têm sido sugeridos para induzir o comportamento ferromagnético em altas temperaturas em sistemas de ZnO dopado com Co e Mn [28, 31].

2.4.2 ZnO dopado com Metais de Transição

A dopagem de ZnO com átomos de MT é muito mais simples do que com outros metais. A valência do íon Zn^{+2} pode ser assumida por vários metais de transição com o orbital 3d incompleto, como o manganês (Mn) e o cobalto (Co). Essa igualdade de valência facilita a substituição dos íons de Mn^{+2} e Co^{+2} nos sítios de Zn^{+2} . Os átomos de Mn e Co, quando introduzidos na estrutura do Zn como átomos substitucionais, introduzem um

momento magnético localizado, mas não contribuem para a concentração de portadores livres. O ideal para semicondutores magnéticos diluídos é que os íons magnéticos ocupem a rede cristalina como íons substitucionais, evitando assim mudança ou deformações na estrutura cristalina do ZnO [4].

Diversos autores têm relatado o ferromagnetismo à temperatura ambiente em sistemas a base da matriz de ZnO, sistemas esses do tipo $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Co, Mn, Ni, etc.). Entretanto, a origem do ferromagnetismo no sistema $Zn_{1-x}MT_xO$ ainda é objeto de muita discussão. A magnetização de ZnO dopado com MT é fortemente dependente dos parâmetros de preparação [4] pois, resultados distintos são frequentemente obtidos em razões similares de filmes de ZnO dopados com MT, como o Co^{+2} substituindo o Zn^{+2} . As técnicas e as condições utilizadas na preparação das amostras devem proporcionar uma distribuição homogênea dos íons magnéticos nas amostras, evitando a formação de fases secundárias, pois estas fases são indesejadas em materiais para aplicação em spintrônica.

Os primeiros a descrever o ferromagnetismo em de ZnO dopado com Co foram Ueda *et al.* [32]. Nesse trabalho, filmes de ZnO dopado com Co foram produzidos usando a técnica de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD). Alguns dos filmes de ZnO dopado com Co (5% - 25%) tiveram comportamento ferromagnético com T_C maior que a temperatura ambiente. Esse valor foi observado para os filmes com maiores concentrações de portadores, sugerindo que o ferromagnetismo fosse mediado por portadores de cargas. No trabalho de Ueda *et al.*, foi utilizado como co-dopante o Al na concentração de 1% em peso, a fim de aumentar a densidade de portadores livres. Existem também resultados experimentais que demonstram que existe uma correlação direta entre os defeitos estruturais presentes nas amostras e as propriedades ferromagnéticas observadas [28]. O que torna difícil o entendimento da real origem das propriedades observadas é que defeitos estruturais, de maneira geral, contribuem para a variação da densidade de carga livre nos sistemas estudados.

O comportamento magnético ideal para filmes de ZnO dopado com Co deve ser de natureza intrínseca, isto é, o Co deve incorporar-se à matriz de ZnO de maneira substitucional ao Zn, ou seja, sem formação de fases secundárias. Desse modo, a formação de fases secundárias em filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ é indesejável quando o interesse é desenvolver materiais para aplicações em spintrônica.

A Figura 3 mostra a estrutura cristalina de ZnO dopado com Co, no qual os íons de Co são incorporados na estrutura wurtzita do ZnO em caráter substitucional aos íons Zn^{+2} . A

substituição é realizada sem que haja modificação na estrutura cristalina estável do material [33].

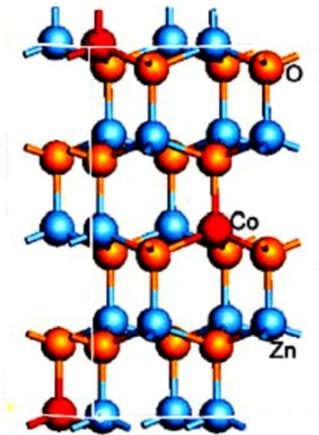


Figura 3 - Íons Co^{+2} introduzidos de maneira substitucional ao Zn na rede cristalina do ZnO.

Fonte: Referência [33]

2.5 Propriedades Magnéticas

Esta seção expõe o conteúdo desenvolvido nas referências [7, 34]. Desde os primórdios de nossa civilização, os fenômenos magnéticos foram observados devido à existência de ímãs naturais, a magnetita. Observou-se que tal material exercia uma força atrativa ou repulsiva sobre objetos de ferro. A primeira aplicação tecnológica do magnetismo foi a bússola. No início do século XIX, Oersted descobriu que uma corrente elétrica, ao circular um fio também produzia um efeito magnético observado pela mudança na orientação da agulha de uma bússola. Assim se estabeleceu a correlação entre magnetismo e eletricidade e desde então os fenômenos magnéticos passaram a ser intensamente estudados. Já No século XX, Curie e Weiss demonstraram a estreita dependência das propriedades magnéticas dos materiais com a temperatura. Atualmente o magnetismo é um dos pilares científicos do conhecimento humano. Dentre as diversas áreas de pesquisas destacamos a spintrônica, que faz a ligação de grande interesse tecnológico entre o magnetismo e a eletrônica, dada a grande demanda por novos dispositivos eletrônicos.

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são consequências dos momentos magnéticos dos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui

momentos magnéticos que têm sua origem associada a duas fontes, (i) o momento magnético orbital e o (ii) momento magnético de *spin*. A primeira está relacionada à teoria de que os elétrons giram em órbita ao redor do núcleo de um átomo e a segunda é de natureza intrínseca do elétron. Uma forma pictórica de se pensar o *spin* é considerar que o elétron esteja girando ao redor de seu próprio eixo. Os momentos magnéticos de *spin* podem se orientar em duas posições “para cima” ou “para baixo”. Assim sendo, cada elétron em um átomo é considerado como um pequeno imã que possui momento magnético orbital e de *spin*. Entretanto o momento de dipolo de *spin* é, em termos práticos, duas vezes mais efetivo que o angular, de modo que as propriedades magnéticas dos materiais são em geral atribuídas ao momento de dipolo magnético de *spin*. A Figura 4 apresenta estes dois momentos de dipolo magnético.

O momento magnético devido ao movimento orbital do elétron pode ser descrito em uma unidade fundamental chamada de magnéton de Bohr, μ_B , que possui uma magnitude de $9,27 \times 10^{-24}$ A/m². Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de *spin* é de $\pm g m_S \mu_B$, onde g é o fator giromagnético do elétron e m_S é o número quântico de *spin*. O momento magnético total de um átomo é a soma dos momentos magnéticos tanto orbitais como do *spin* de cada um de seus elétrons constituintes, levando em consideração os cancelamentos de momento devido ao princípio de exclusão de Pauli. Os materiais compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente.

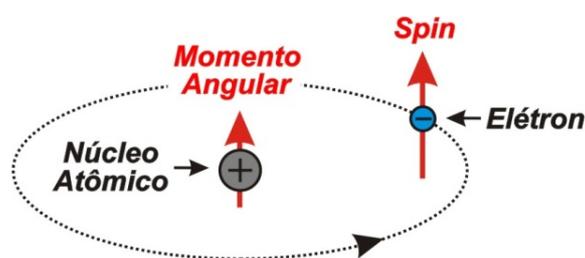


Figura 4 - Demonstração do momento magnético que está associado a um elétron em órbita.

Fonte: Do autor.

O momento magnético total, isto é, o número total de magnétons de Bohr (μ_B) líquido por unidade de volume é denominado magnetização (M). Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados como diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. O diamagnetismo tem

sua origem na alteração do movimento orbital dos elétrons quando colocados na presença de um campo magnético externo (H), Figura 5(a). Nessa condição, o campo magnético externo induz uma magnetização líquida no material diamagnético relativamente muito pequena contrária ao campo externo. O diamagnetismo persiste somente sob ação do campo magnético externo. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais, mas por ele ser fraco, só pode ser observado em materiais em que os outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes.

Já materiais paramagnéticos são aqueles que possuem um momento de dipolo magnético líquido diferente de zero. Entretanto, na ausência de um campo magnético externo, estes momentos de dipolo magnético estão aleatoriamente orientados ao longo do volume do material, de tal modo que este não possua nenhuma magnetização líquida. Quando um campo magnético externo é aplicado, estes momentos se alinham paralelamente ao campo externo, diferente dos materiais diamagnéticos, levando a uma magnetização líquida diferente de zero, Figura 5(b).

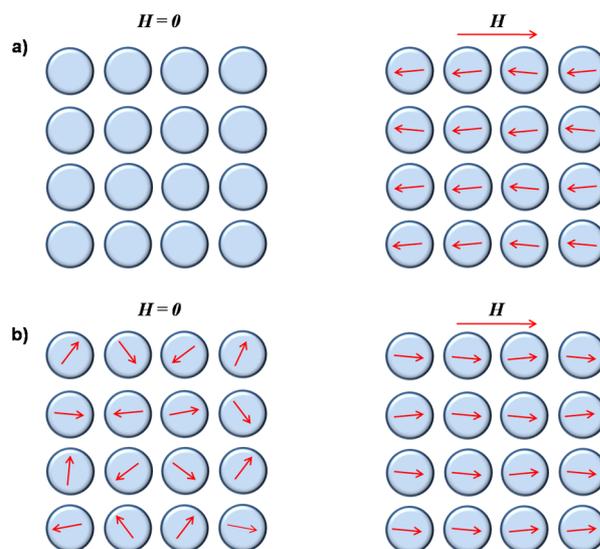


Figura 5 - Demonstração do efeito (a) diamagnético e (b) paramagnético, com campo magnético externo igual a zero e diferente de zero.

Fonte: Referência [7].

Os átomos de materiais ferromagnéticos por sua vez, possuem momento de dipolo magnético líquido diferente de zero e, diferentemente dos materiais paramagnéticos, estes dipolos magnéticos atômicos interagem uns com os outros de tal forma que todos se orientam na mesma direção. Assim, um material ferromagnético possui uma magnetização

mesmo na ausência de um campo magnético externo, Figura 6(a). Exemplos de materiais ferromagnéticos são os elementos do grupo dos metais de transição como Fe, Ni e Co, puros ou em ligas, que apresentam alta magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a pequeno campo externo.

Uma subclasse de materiais ferromagnéticos são os antiferromagnéticos. Os materiais antiferromagnéticos resultam de um alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético de átomos vizinhos na estrutura do material em direções exatamente opostas. Um exemplo desse comportamento é encontrado no óxido de manganês, MnO, onde os íons de Mn^{2+} possuem momento magnético líquido de origem predominante do *spin* ($S = 5/2$). O arranjo deste fenômeno pode ser observado na Figura 6(b). No antiferromagnetismo, os momentos magnéticos se cancelam e conseqüentemente o sólido não possui qualquer momento magnético líquido. Na presença de um campo magnético externo estes dipolos magnéticos também se alinham ao campo externo, resultando assim em uma magnetização líquida. O comportamento magnético destes materiais é, na prática, exatamente igual ao comportamento dos paramagnéticos.

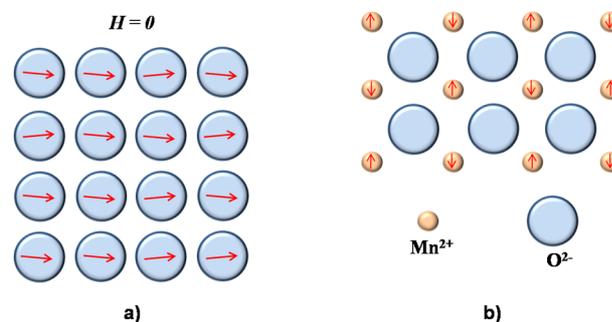


Figura 6 - (a) Alinhamento ferromagnético dos spins e (b) antiferromagnético, como exemplo o MnO.

Fonte: Referência [7].

De maneira geral a temperatura exerce grande influência sobre as propriedades magnéticas de um material. Com o aumento da temperatura em um sólido, há um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos mesmos. A energia térmica causa então flutuações dos dipolos magnéticos causando uma perda de magnetização. A medida da magnetização espontânea é, portanto, função da temperatura e alcança o valor máximo no zero absoluto (0 K). Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui, caindo abruptamente para zero a partir de uma dada temperatura. Nessa temperatura crítica o alinhamento dos dipolos magnéticos desaparece completamente, essa temperatura é

conhecida por temperatura Curie (T_C). Acima dessa temperatura o material se comporta como paramagnético, pois os dipolos magnéticos só são alinhados com a aplicação de um campo magnético externo.

2.6 Técnica de preparação das amostras de ZnO – Moagem Mecânica

Naturalmente o sistema mais amplamente estudado até a presente data, em função de sua aplicação direta em dispositivos, é o de filmes finos. O passo adiante se dá na direção da preparação de materiais em escala nanométrica. Materiais nanoestruturados também vêm sendo extensivamente estudados, não somente pelas novas propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas, mas também pela busca de uma melhor compreensão dos aspectos físicos e químicos relacionados com esse processo.

A utilização de novas rotas de síntese de materiais nanoestruturados tem levado a obtenção de materiais apresentando formas anisotrópicas, que podem dar origem a novas propriedades e aplicações. Entre essas rotas, as sínteses de nanopartículas através dos métodos químicos tem se mostrado muito eficiente na obtenção de materiais apresentando um alto grau de anisotropia em sua forma. Ao lado de rotas químicas, como o método de precursores poliméricos (Pechini) e o hidrotermal assistido por microondas, a moagem mecânica (moinhos de esferas ou moinho planetário) tem se revelado uma interessante via de síntese física [35-37].

Na moagem mecânica, jarros contendo esferas são ligados a sistemas mecânicos e colocados a rodar sobre seus próprios eixos e ao redor de um eixo externo, como o movimento de rotação e translação dos planetas no sistema solar (Figura 7). Os sentidos de rotações em cada um dos eixos alternam-se sucessivamente. As forças centrífugas produzida pela rotação dos vasos sobre seu próprio eixo (rotação do jarro) e o eixo externo (rotação da base), atuam sobre os materiais a serem moídos e nas esferas no interior dos vasos, fazendo com que as esferas deslizem sobre o material a ser moído, efeito de fricção. Com a inversão do sentido de rotação, os materiais no interior do vaso experimentam um momento de relativa liberdade de movimento, colidindo entre si e as paredes do vaso, efeito de impacto. Este padrão de moagem em conjunto com sistemas feitos de materiais de alta densidade, tal como aço inoxidável e carbeto de tungstênio, compõem um conjunto que disponibiliza altas energias para os processos de síntese sendo, portanto, capaz de por si realizar a inclusão do

dopante na matriz oxidada ao mesmo tempo em que é capaz de reduzir o tamanho médio das partículas a escala nanométrica.

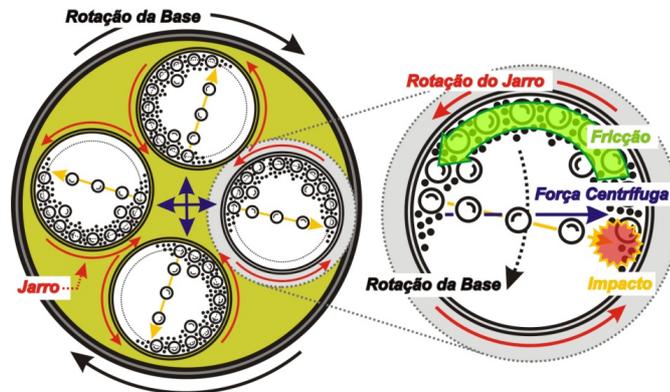


Figura 7 - Esquema de moagem em um moinho de esferas planetário.

Fonte: Do autor.

Entretanto, como colocado anteriormente, quando partículas tornam-se muito pequenas, suas propriedades podem mudar de maneira não-usual. Esta mudança nas propriedades é devido ao aumento considerável da reatividade das nanopartículas, efeitos de superfícies e efeitos de confinamento quânticos. No sentido decrescente da redução do tamanho de grãos mediante a moagem mecânica, a reatividade é um fator dificultante. O consequente aumento da reatividade pode ser entendido como a tendência dos grãos de se ligarem com eles próprios, o que dificulta sobremaneira o processo de moagem. Este problema é minimizado através da técnica de moagem coloidal, moagem em meio aquoso. A presença de um líquido permite uma melhor dispersão, com isso reduz a aglomeração de pequenos grãos. Nesta técnica, o material sólido a ser moído é solubilizado em um determinado líquido escolhido apropriadamente de modo a não alterar as propriedades físico-químicas do material sólido. Em geral empregam-se solventes alcoólicos ou hidrocarbonetos neste processo. De maneira geral, podemos concluir que para se obter materiais em escala nanométrica necessitamos de sistemas mecânicos que disponibilizem grandes quantidades de energias ao processo de moagem. Entretanto, tecnicamente a capacidade de suprir energia possui um máximo definido e não pode ser incrementada como desejado. Conseqüentemente, tamanhos de partículas em escala nanométrica somente podem ser atingidos com um tempo de moagem de várias horas. Por outro lado, longos tempos de moagem podem aumentar a abrasão o que poderia contaminar as amostras com materiais do próprio vaso e das esferas. A solução para esse problema passa pela utilização de elementos de moagem, jarros e esferas, constituídos de materiais de muito alta resistência

a abrasão, tais como YTZ (óxido de zircônio estabilizado com ítrio) e o WC (carbeto de tungstênio), e usinagem de muito boa qualidade.

Importante ressaltar que o sucesso ou falha em moagem em escala nanométrica depende seguramente dos parâmetros usados na moagem. Estes incluem o tamanho das esferas, a proporção do material para com as esferas e líquido, e o tempo e velocidade de moagem. Em síntese, podemos considerar a moagem mecânica uma rota física barata, de fácil compreensão e eficiente em se tratando de reduzir o tamanho dos grãos dos materiais precursores a escala nanométrica. Por outro lado, aparentemente, os processos de moagem favorecem a observação de propriedades ferromagnéticas nestes sistemas [38], esta característica está relacionada ao fato de que a moagem induz defeitos estruturais e vacâncias no material processado e, tais defeitos, são peça importante para obtermos os OMDs.

2.7 Técnicas de Caracterização

Nesta seção, serão discutidos os princípios das técnicas empregadas neste trabalho, isto é, a difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, a microscopia eletrônica de varredura associada a um espectrômetro de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS), a espectroscopia de absorção de raios X (XANES) e (EXAFS) e a magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

2.7.1 Difração de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (10^{-8} a 10^{-12} m). Ao incidir um feixe de raios X em um cristal o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno da difração (o espalhamento do raio X incidente). Para que tenhamos interferência construtiva em um

detector colocado ao longo da direção θ de espelhamento (Figura 8), a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes deve ser um número inteiro (n) de comprimentos de onda da radiação (λ). Assim

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e θ é o ângulo de espalhamento conforme definido na Figura 8. Esta relação é conhecida como a Lei de Bragg. Uma vez satisfazendo a equação (1), a intensidade de um máximo de difração (pico de difração) é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. Por sua vez, o tamanho dos cristalitos e a presença ou não de microdeformações afetam diretamente o perfil do pico de difração. Assim, em geral, as informações obtidas de cada pico de difração são: a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o seu perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas entre os picos difratados. Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidos e continuamente atualizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*), com sede nos Estados Unidos, através do qual é possível a identificação das substâncias cristalinas por comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos.

A magnitude da distância interplanar (d) por sua vez é uma função direta dos índices de Miller para o plano. A distância entre planos hkl adjacentes é dada por

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

Aqui a é o parâmetro de rede. Para células unitárias mais complexas temos outras relações, como por exemplo, para um sistema hexagonal, como é o caso da estrutura wurtzita do ZnO, a distância interplanar é dada por

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

onde a e c são os parâmetros de rede.

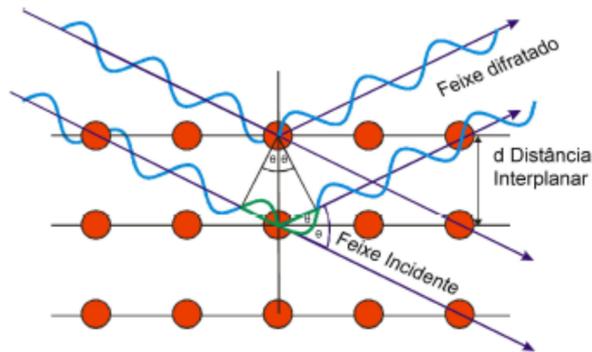


Figura 8 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.

Fonte: Do autor.

2.7.2 Espectroscopia Raman

Esta seção expõe o conteúdo desenvolvido na referência [39]. O efeito Raman foi descoberto em 1928, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, mais conhecido por Raman, que lhe valeu o prêmio Nobel; de 1930. Esse efeito consiste no espalhamento inelástico de luz quando a onda eletromagnética interage com excitações mecânicas de um dado sistema. O exemplo mais conhecido é o espalhamento por fônons, as excitações elementares associados aos modos normais de vibração do sistema, por exemplo, um sólido cristalino. O que difere o espalhamento inelástico do elástico (espalhamento Rayleigh) é o fato de que, no primeiro, a luz espalhada pelo material tem fótons com uma energia diferente da onda incidente, enquanto que no segundo caso, os fótons espalhados têm uma energia igual ou muito próxima à da onda incidente. Os fótons incidentes interagem com o cristal e, em alguns casos, trocam energia com as vibrações do cristal. Os fótons saem espalhados em todas as direções e podem ter energia menor ou maior que a do fóton incidente. Essa

diferença entre as energias dos fótons que incidem e são espalhados é igual à diferença entre os níveis de energias vibracionais do cristal.

O espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: processo Stokes, no qual a energia dos fótons espalhados é menor que a energia do fóton incidente e o processo anti-Stokes, no qual os fótons espalhados ganham energia no processo de espalhamento. De forma simplificada, o processo de ocorrência do espalhamento inelástico por fônons pode ser descrito basicamente em três etapas:

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

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

$$P = \chi E \quad (4)$$

Onde esse χ é chamado de polarizabilidade e mede a disposição do material a ter momento de dipolo elétrico. Para uma onda eletromagnética harmônica temos que

$$E = E_0 \cos[\omega_0 t] \quad (5)$$

Se a rede cristalina vibra com uma frequência $\omega(q)$, onde q é o vetor de onda associado, o deslocamento nuclear pode ser descrito como

$$X = X_0 \cos[\omega(q)t] \quad (6)$$

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

$$\chi = \chi_0 + \frac{\partial\chi}{\partial X} X + \dots \quad (7)$$

Aqui χ_0 é polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\partial\chi/\partial X$ é a taxa de variação de χ com respeito uma mudança em X , medida a partir da posição de equilíbrio. Combinando as equações de (5) a (7) a polarização pode ser reescrita como

$$P = \chi_0 E_0 \cos[\omega_0 t] + \frac{\partial\chi}{\partial X} X_0 E_0 \cos[\omega(q)t] \cos[\omega_0 t] \quad (8)$$

Desenvolvendo o produto entre os cossenos finalmente obtemos,

$$P = \chi_0 E_0 \cos[\omega_0 t] + \frac{1}{2} X_0 E_0 \frac{\partial\chi}{\partial X} \{ \cos[(\omega_0 + \omega(q))t] + \cos[(\omega_0 - \omega(q))t] \} \quad (9)$$

Reparemos que a polarização do meio é composta por três termos, um com mesma frequência da onda eletromagnética incidente (ω_0) e outras duas que possuem frequência acima ($\omega_0 + \omega(q)$) e abaixo ($\omega_0 - \omega(q)$). Assim a luz espalhada será então composta por três componentes, composta por fótons cuja energia é a mesma dos fótons incidentes (espalhamento elástico, Rayleigh) e por fótons com energia abaixo (Stokes) e acima (anti-Stokes), em homenagem a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852. Agora, as vibrações da rede cristalina ($\omega(q)$) são compostas por um conjunto discretos denominados de modos normais de vibração que dependem unicamente da natureza dos átomos e suas ligação no cristal.

A Figura 9 nos mostra, como exemplo, um espectro obtido por espectroscopia de espalhamento Raman para o CCl_4 . Alguns fótons aparecem em frequências mais baixas e outros com frequências mais altas que a da luz incidente, as diferenças em frequência, os deslocamentos de energia, correspondem às frequências vibracionais do CCl_4 . Tanto acima quanto abaixo da frequência incidente observamos os mesmos modos vibracionais, entretanto a parte do espectro vibracional no lado de maior energia da linha de excitação é menos intenso (porque, uma vez em equilíbrio térmico, há menos moléculas nos estados de energia excitados – condição necessária para observação do espalhamento associado ao modo anti-Stokes).

A espectroscopia Raman também pode ser utilizada para outros níveis de energia além do vibracional. Por exemplo, níveis de energia rotacional e eletrônica também podem

ser investigados usando o espalhamento Raman. Sabendo os modos de vibração do material podemos identificar e caracterizar tanto a estrutura quanto obter informações a respeito da natureza dos elementos que compõem o material em estudo.

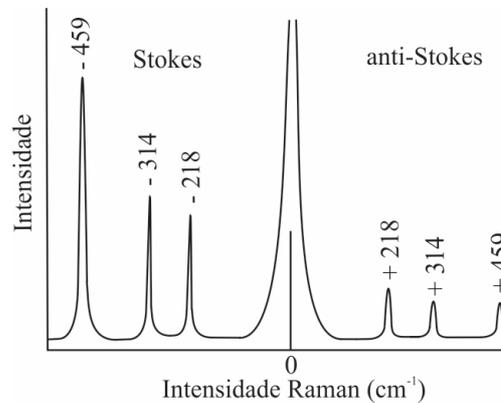


Figura 9 - Espectro Raman do CCl₄. As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares modificadas uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.

Fonte: Referência [39]

2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento usado para a análise microestrutural de materiais sólidos. Isso é devido à sua alta resolução, facilidade de operação, tamanho reduzido, confiabilidade nas medidas e fácil preparação da amostra para a análise. Os resultados obtidos através da técnica de microscopia eletrônica é uma imagem de fácil interpretação. O MEV, conforme pode ser visto na Figura 10, consiste basicamente de uma coluna optoeletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Em um MEV, elétrons, dentro da coluna de alto vácuo, são gerados a partir de um filamento de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre anodo e catodo. O canhão de elétrons gera um feixe com energia e quantidade suficiente para ser

captado pelos detectores. Esse feixe de elétrons passa por várias lentes eletromagnéticas, para que seja produzido um feixe focalizado e com diâmetro diminuto. O feixe é defletido sobre a amostra por um par de bobinas eletromagnéticas, situadas acima da lente objetiva, que são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Os elétrons, uma vez incidindo sobre a superfície da amostra, provocam a emissão de uma série de radiações (Figura 11) tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Cada um dos sinais é analisado por um detector diferente. Para a interpretação correta do significado físico dos vários sinais é necessário conhecer de qual profundidade esses sinais são oriundos.

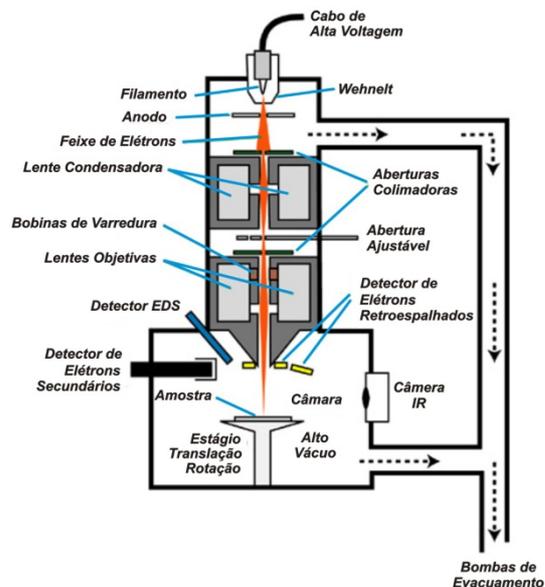


Figura 10 - Representação esquemática dos componentes do MEV.

Fonte: Do autor.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. A formação de imagens, por exemplo, é realizada através dos sinais relativos aos elétrons secundários (*Secondary Electrons - SE*) o que permite alcançar imagens nítidas da superfície, seja ela polida ou de fratura. O sinal de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons - BSE*) é obtido a maiores profundidades e em maior

intensidade quando comparado ao sinal de elétrons secundários, os elétrons retroespalhados são provenientes de colisões elásticas e inelásticas que resultam em um espalhamento de elétrons provenientes do feixe primário para fora do volume da amostra. A seção de choque de retroespalhamento é função do número atômico dos elementos presentes na amostras [40], de maneira que a imagem realizada por elétrons retroespalhados carrega informação a respeito da composição da amostra em seu contraste.

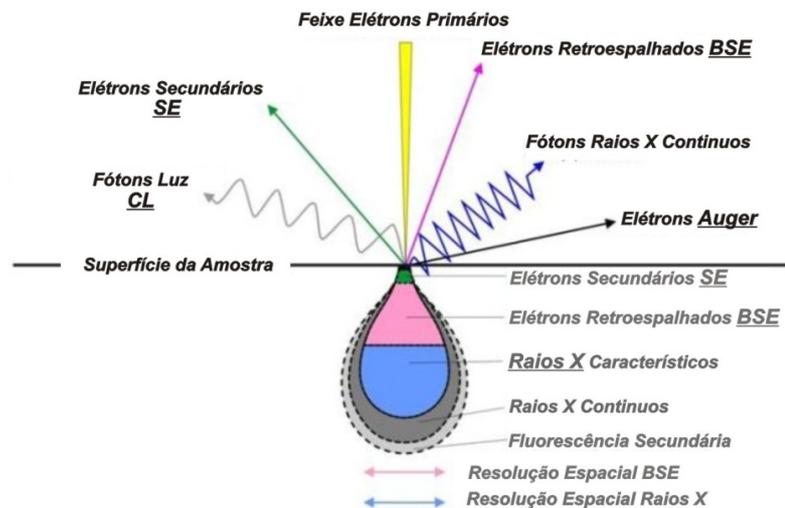


Figura 11 - Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons primários, incidentes, sobre a superfície de uma amostra e abaixo da superfície da amostra têm o volume de interação.

Fonte: Do autor.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso de detectores que permitem realizar medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* - EDS).

2.7.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Até meados dos anos 80, a utilização de Absorção de Raios X (XAS - *X-Ray Absorption*) era limitada pela baixa energia das fontes de radiação. Entretanto, com o surgimento dos laboratórios de luz síncrotron a realização de experimentos de espectroscopia de absorção de raios X tornou-se viável devido à obtenção de uma boa relação sinal/ruído. A radiação síncrotron é gerada pela aceleração de partículas carregadas, em particular elétrons e pósitrons, e suas orbitas são alteradas a partir das deflexões causadas pelos campos magnéticos. O feixe tem a forma de um cone estreito que é direcionado para fora da orbita que é aproveitada pela estação experimental, onde são realizados os experimentos.

O fenômeno XAS se dá quando um fóton de raios X com uma dada energia interage com os átomos que compõem o material, excitando um elétron de um nível ligado para um estado desocupado, criando assim um fotoelétron. Para fótons com energias maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação, surgem as oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton acima da borda de absorção. O espectro XAS, ilustrado na Figura 12, fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo e pode ser dividido nas seguintes regiões: pré-borda, borda de absorção, XANES - Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo à Borda (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS - Espectroscopia Estendida de Absorção de Raios X da Estrutura Fina (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Tanto a região XANES e a região EXAFS correspondem à absorção de energias maiores que a energia de ligação.

A região de pré-borda corresponde a transições eletrônicas causadas pela absorção de energias inferiores a energia de ligação dos elétrons. Ela só ocorre quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Estas transições produzem pequenas oscilações no espectro de absorção. Já a borda de absorção caracteriza-se por um salto no espectro de absorção, ou seja, a energia do fóton incidente é suficiente para excitar e retirar elétrons dos níveis mais internos do átomo absorvedor.

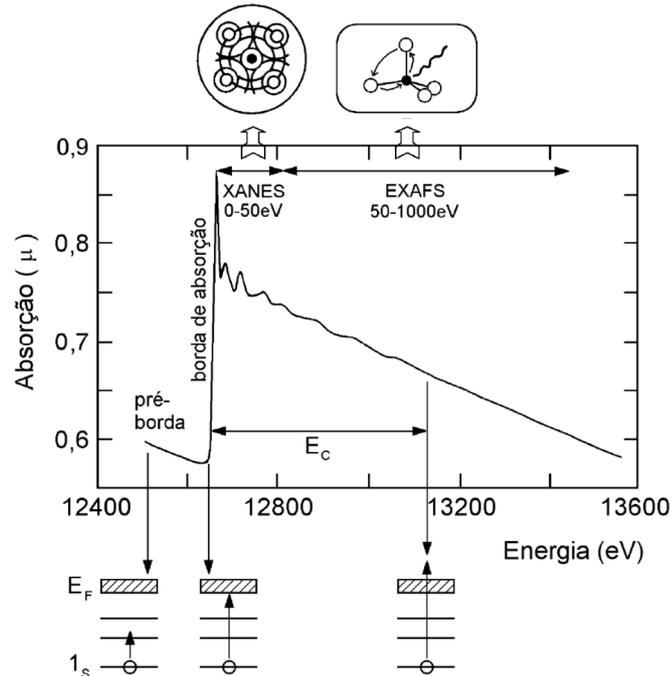


Figura 12 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas de espectro de absorção.

Fonte: Referência [41].

A região XANES está localizada entre o sinal da pré-borda até aproximadamente 50 eV além da borda de absorção. Esta região do espectro XAS é bastante rica em informações estruturais e químicas, tais como os estados eletrônicos do átomo absorvedor (estado de oxidação), a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Cabe salientar que a obtenção do espectro XANES teórico está limitada a materiais onde a estrutura cristalográfica seja conhecida. Na região XANES, a energia cinética dos fotoelétrons é pequena e o espalhamento sobre os átomos vizinhos tende a ser bastante forte, permitindo que o fotoelétron seja espalhado várias vezes, caracterizando assim um espalhamento múltiplo entre os átomos vizinhos (Figura 12). Devido ao espalhamento múltiplo, a análise XANES para tratamento de informações locais não é fácil. Informações estruturais são tomadas de forma mais qualitativa, por exemplo, por meio da comparação dos espectros de absorção de padrões já conhecidos. Isto é realizado principalmente para o caso da análise do estado de oxidação (quando ocorre um deslocamento de energia na borda de absorção) e o mesmo ocorre para quantificação de fases. Neste trabalho, utilizou-se abordagem comparativa das amostras estudadas com estruturas conhecidas.

A região EXAFS ocorre na faixa de energia de 50 eV a 1000 eV acima da borda de absorção e estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações estruturais sobre o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor, que inclui distância e o número de vizinhos ao redor do átomo absorvedor, e a desordem local. As oscilações observadas do espectro de absorção são resultados da interferência (construtiva ou destrutiva) da onda emitida pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho. Tais oscilações produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. Um dos procedimentos para obter informações qualitativas utilizando a técnica EXAFS é comparar os parâmetros estruturais desconhecidos com parâmetros atômicos conhecidos, ou mesmo com modelos teóricos.

2.7.5 Magnetometria

A caracterização magnética de um material se dá basicamente pela determinação da sua magnetização mediante a ação de um campo magnético externo e em função da temperatura. A magnetização (M) dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos são, devido à suas naturezas, função linear do campo externo (H), apresentando como constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas o que denominamos de susceptibilidade magnética (χ_m). Como na equação abaixo:

$$M = \chi_m H \quad (10)$$

Materiais diamagnéticos apresentam valor de χ_m pequeno e negativo, materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos apresentam χ_m relativamente grande e positivo. Já os materiais ferromagnéticos, em função do acoplamento de seus íons, apresentam uma curva caracterizada por uma histerese magnética. A Figura 13 ilustra os resultados básicos esperados para cada tipo de material magnético em uma medida de magnetização por campo externo (M vs H).

As medidas magnéticas dos materiais podem ser realizadas basicamente por três métodos: i) métodos indutivos; ii) através da força ou do deslocamento quando o material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e iii) através da variação de alguma propriedade intrínseca do material, tal como efeito Hall, magneto-resistência,

magnetoótica, entre outros. O magnetômetro utilizando um dispositivo supercondutor de interferência quântica (*Superconducting Quantum Interference Device* - SQUID) como elemento detector é, atualmente, o sistema mais sensível para medidas de pequenas variações de fluxo magnético.

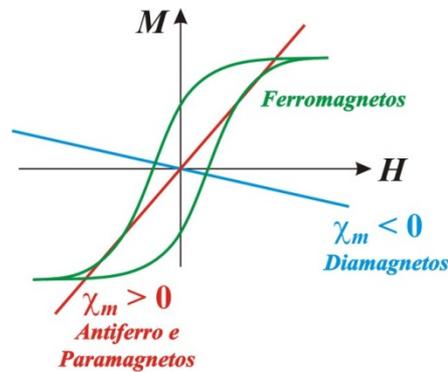


Figura 13 - Curva de magnetização em função de um campo para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

Fonte: Do autor.

O funcionamento do SQUID está relacionado com três propriedades fundamentais: Efeito Josephson, quantização do fluxo magnético através de uma espira supercondutora e interferência quântica [42]. O sistema de detecção do SQUID é composto por um conjunto de bobinas acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo. O circuito sensor consiste de um laço contendo uma Junção Josephson que está acoplada a uma fonte de voltagem alternada de alta frequência, as bobinas e um amplificador de sinal. Existem dois tipos de SQUID: o SQUID RF, que possui apenas uma junção Josephson e o SQUID DC, que possui duas junções Josephson. Na Figura 14 vemos o esquema de um SQUID DC mostrando duas junções Josephson.

O efeito Josephson é caracterizado por uma corrente crítica abaixo da qual a junção é supercondutora. O efeito Josephson é um fenômeno quântico que surge num anel de material supercondutor quando é interrompido por uma camada isolante muito estreita, com uma espessura de apenas algumas camadas de átomos. Supostamente uma corrente elétrica que flui em um supercondutor seria barrada por essa camada isolante. No entanto, para uma camada suficientemente estreita (até cerca de 1 nm), os elétrons atravessam a camada isolante por tunelamento, sendo a corrente no anel função do fluxo magnético que o atravessa.

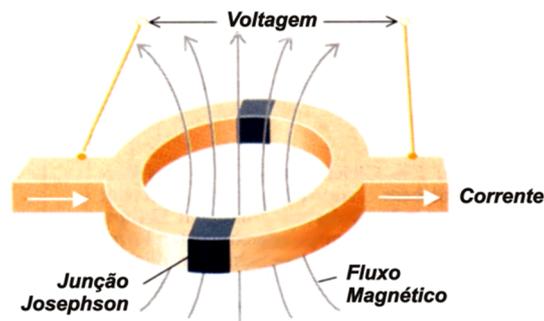


Figura 14 - SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*.

Fonte: Do autor.

O princípio de funcionamento do SQUID baseia-se na detecção de um sinal de tensão proporcional à variação de fluxo magnético (Lei da Indução de Faraday) resultante do deslocamento da amostra ao longo de um sistema de bobinas de detecção que estão acopladas ao anel SQUID via um transformador. Quando a amostra move-se em relação às bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Devido ao fato de que as bobinas de detecção e os fios que as conectam à entrada do SQUID formarem um ciclo supercondutor fechado, qualquer mudança de fluxo magnético nas bobinas de detecção produz mudança na corrente do circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético. As variações de corrente nas bobinas de detecção produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID, que são proporcionais ao momento magnético da amostra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

3.1 Preparação das amostras de ZnO dopado com Co ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$)

Naturalmente o sistema mais amplamente estudado até a presente data, em função de sua aplicação direta em dispositivos, é o de filmes finos. O passo adiante com relação a este plano de pesquisas inicial se dá na direção da preparação de materiais em escala nanométrica. A utilização de novas rotas de síntese de materiais nanoestruturados tem levado a obtenção de materiais apresentando formas anisotrópicas, que podem dar origem a novas propriedades e aplicações. Entre essas rotas, a moagem mecânica (moinhos de esferas ou moinho planetário) tem se revelado uma interessante via de síntese física. Esta foi a rota escolhida por nós, uma vez que a moagem mecânica introduz naturalmente uma série de defeitos estruturais nos grãos preparados, tendo em vista que as propriedades magnéticas destes sistemas, como mencionado anteriormente, são função direta destes defeitos.

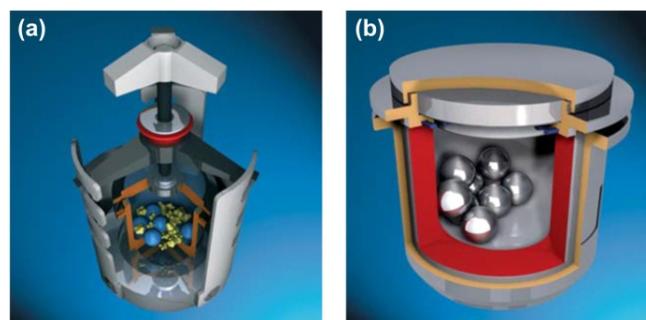


Figura 15 - Ilustração dos componentes básicos que compõem a estrutura interna dos moinhos de esferas planetários PM 100: (a) sistema rotativo entre o vaso de moagem e a engrenagem central. (b) Jarro e esferas de moagem.

Fonte: Referência [43].

Nesse contexto foi utilizado um moinho de esferas planetário, PM 100 - Retsch (Figura 15), para processar OMDs a partir da matriz de ZnO. Partimos da mistura de pós de alta pureza (99,99%) de precursores de ZnO, Co_2O_3 e CoO para dopagem com Co em caráter substitucional do Zn na matriz ZnO. Foi preparado diferentes amostras variando os

parâmetros de moagem: velocidade de rotação e tempo de moagem. Nos valem também de tratamentos térmicos em diferentes atmosferas a fim de efetivar a incorporação do Co à matriz de ZnO. Foi estudado a melhor condição de modo a se obter a incorporação do dopante e o menor tamanho de partículas.

3.2 Caracterizações Química, Microestrutural e Magnética

Para a verificação da composição química das amostras e eventuais fases presentes, bem como a determinação da morfologia dos grãos após a moagem, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (XRD), a espectroscopia de espalhamento RAMAN e a microscopia eletrônica (MEV) associada à medidas de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDS).

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria θ - 2θ , empregando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de DRX foram medidos a temperatura ambiente na faixa de $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ com uma taxa de $0,01^\circ/5 \text{ s}$. Já os dados relativos ao espalhamento RAMAN foram, por sua vez, obtidos nos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP em colaboração com os professores Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil e Dr. Fernando Iikawa. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente em um sistema Jobin-Yvon-64000 na geometria de detecção de fótons retroespalhados. Como fonte de excitação utilizamos um laser de Ar⁺ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). O instrumento utilizado na aquisição das imagens por microscopia eletrônica de varredura foi um microscópio FEI, modelo Inspect F50, equipado com o detector EDS da Oxford, modelo X-MAX 80, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos do Departamento de Engenharia de Materiais da USP em São Carlos. As técnicas de absorção de raios X, em especial a *X-Ray Absorption Near Edge Structure* (XANES), foi utilizada com o intuito de descrever os estados químicos e a estrutura eletrônica local dos íons de Co incorporados na matriz de ZnO. Essas análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Por fim, a caracterização magnética das amostras foi realizada em um magnetômetro *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) da *Quantum Design* no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP em colaboração com a Profa. Dra. Fanny Béron.

4 Resultados Experimentais

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos.

4.1 Estudo da Incorporação do Co à matriz de ZnO

Num primeiro momento, foi preparado amostras com quantidades apropriadas de pós de ZnO (99,998%) e Co_3O_4 (99,7%), fornecidos pela *Sigma Aldrich*. Os pós foram pesados manualmente na proporção atômica de 95% de Zn e 5% em de Co, a fim de obtermos amostras com a estequiometria $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$. Um total de 20 g foi preparado e moído em um jarro e esferas de carbeto de tungstênio de volume igual a 50 ml por 32 horas. A velocidade de rotação foi de 500 RPM e a razão entre as massas das esferas e do pó foi de 13:1. Álcool isopropílico foi adicionado à mistura a fim de otimizar a moagem (moagem coloidal). Frações do pó foram retiradas nos intervalos de 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24, 28 e 32 h.

A Figura 16 apresenta os resultados de DRX para frações das amostras após moagem de 2 e 32 h. Foi observado que as larguras dos picos de difração alargam-se com a moagem, um indicativo de que o tamanho do cristalito diminuiu ao longo do processo. Foi observado ainda que, mesmo após a moagem (32 h), os picos de difração do Co_3O_4 ainda estão presentes, evidenciando que a energia de moagem não foi suficiente para incorporar a Co à matriz de ZnO.

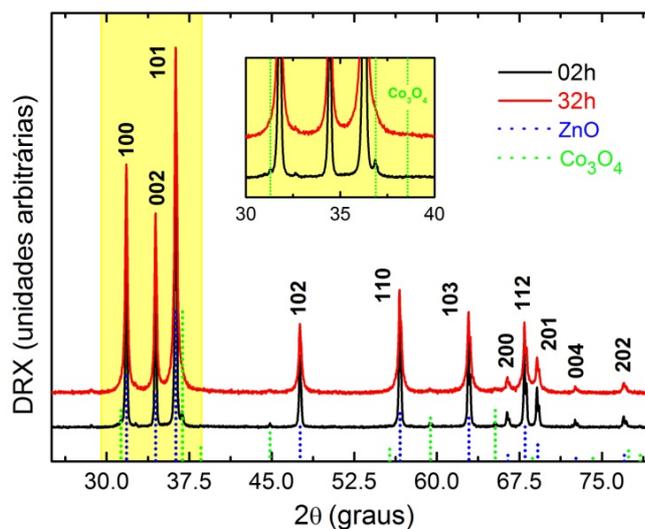


Figura 16 - Padrões de difração de raios X para amostra de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ (5%) moídas de 2 a 32 horas. *Inset* apresenta mais claramente que o Co_3O_4 não foi incorporado a matriz de ZnO.

Fonte: Do autor.

Para melhor quantificar o tamanho do cristalito e a evolução do seu tamanho com o tempo de moagem os difratogramas foram analisados através da técnica de Williamson-Hall [44]. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos.

apresenta os mesmos resultados de maneira mais explícita. Foi observado que efetivamente com o tempo de moagem o tamanho do cristalito é reduzido praticamente até sua metade.

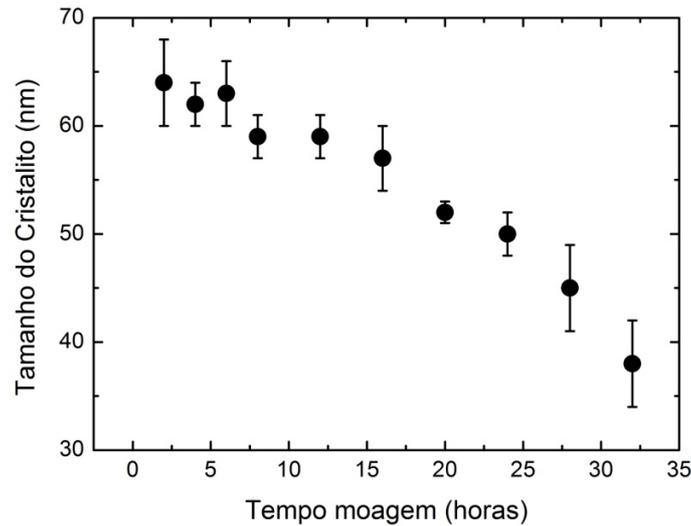


Figura 17 - Tamanho médio do cristalito em função do tempo determinado pelo método de Williamson-Hall de moagem para a amostra de ZnO:Co₃O₄.

Fonte: Do autor.

Tabela 1 - Tamanho do Cristalito medido pelo método de Williamson-Hall. Amostras de ZnO:Co₃O₄.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>
2	64 ± 4
4	62 ± 2
6	63 ± 3
8	59 ± 2
12	59 ± 2
16	57 ± 3
20	52 ± 1
24	50 ± 2
28	45 ± 4
32	38 ± 4

Fonte: Do autor.

Em face dos resultados negativos para a incorporação do Co na matriz de ZnO seguimos para uma nova abordagem antes da moagem. Esta nova abordagem consiste em após uma pré-moagem realizarmos um tratamento térmico, calcinação, da mistura em condições de temperatura e atmosfera controlada. A pré-moagem tem por objetivo homogeneizar a mistura, enquanto que a calcinação tem por objetivo ativar a difusão dos elementos pelo volume do material e otimizar o processo de incorporação do Co à matriz de ZnO. Mais uma vez foi preparado uma mistura em proporção atômica de ZnO e Co_3O_4 a fim de se obter a estequiometria $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$. Por questões de economia de material, a moagem foi feita em um jarro e esferas de aço inóx de volume de apenas 12 ml. Foram respeitadas as proporções de massas trabalhadas no jarro de carbetto de tungstênio. Foi adicionado, sempre, álcool isopropílico ao pó. Aqui foram realizados estudos em função da rotação e da calcinação da mistura. A Figura 18 apresenta os padrões de difração de raios X que foram obtidos para amostras moídas nas velocidades de 200, 400 e 600 RPM. Após a moagem, uma fração das amostras foi calcinada em atmosfera de oxigênio em fluxo contínuo de 2 l/min., a temperatura de 400° C por 8 hrs.

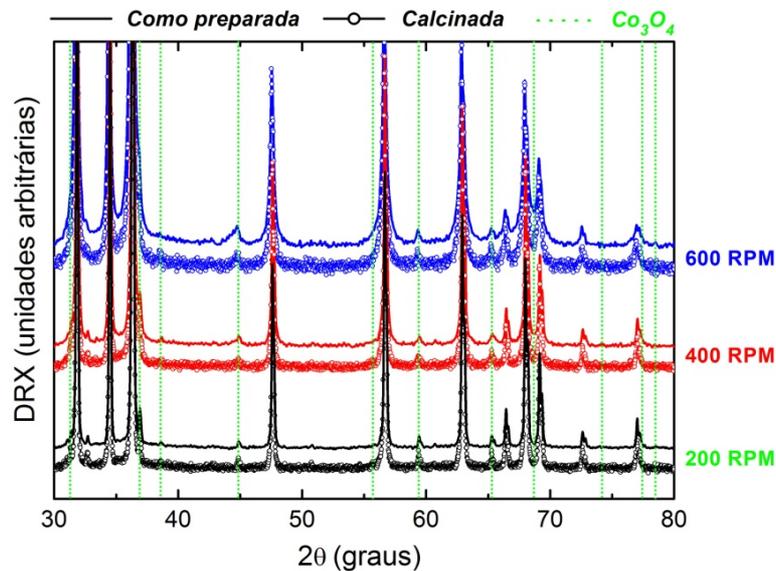


Figura 18 - Padrões de difração de raios X para amostras de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ moídas por 4 h em jarro de aço inóx em diferentes velocidades de rotações (linha contínua). Após a moagem as amostras foram calcinadas em atmosfera de O_2 a 400° C por 8 hrs (símbolos). Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico mais intenso (101).

Fonte: Do autor.

Foi observado mais uma vez o alargamento dos picos de difração com o aumento da velocidade de moagem, entretanto mesmo com a calcinação não há a incorporação do Co a matriz de ZnO, uma vez que os picos de difração do Co_3O_4 ainda estão presentes.

Então, a temperatura de calcinação foi aumentada para 900°C e foi testados 3 diferentes atmosferas: oxigênio, argônio e ar-sintético. A Figura 19 apresenta os padrões de difração de raios X que foram obtidos para amostras moídas nas velocidade de 500 RPM em 4h. Aqui, foi observado que os picos de difração do Co_3O_4 desaparecem, indicando uma possível incorporação do Co à matriz de ZnO, entretanto aparecem um pico de difração que foi indexada como a fase ZnCo_2O_4 .

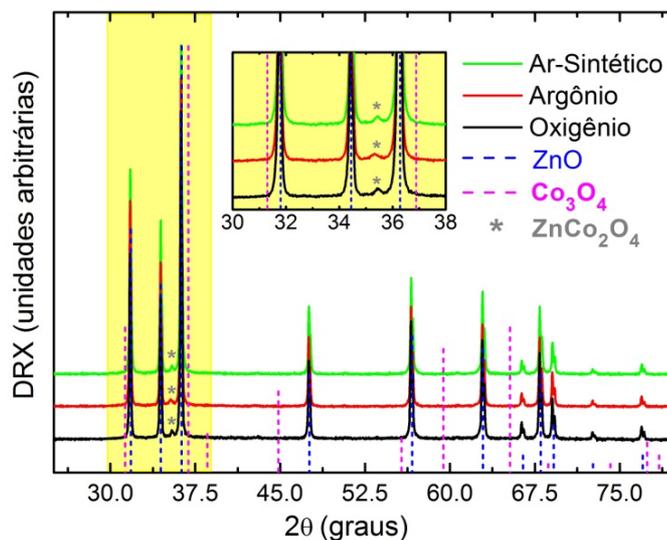


Figura 19 - Padrões de difração de raios X para amostras de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ moídas por 4 h em jarro de aço inox a 500 RPM. Após a moagem as amostras foram calcinadas em atmosfera de O_2 , Ar e Ar-Sintético a 900°C por 8 h. A inserção apresenta a região onde observamos o pico de segregação do ZnCo_2O_4 .

Fonte: Do autor.

Em face desses últimos resultados, foi decidido não mais utilizar o Co_3O_4 como fonte de Co, mas o CoO . Para se conseguir uma perfeita solução em estado sólido, uma solução substitucional (átomos de Co substituindo os átomos de Zn na matriz de ZnO), os materiais a serem misturados precisam ser muito semelhantes: (i) os elementos devem ter aproximadamente o mesmo tamanho iônico (diferença menor que 15%); (ii) eletronegatividade semelhantes; (iii) mesmo estado de oxidação e, por fim, (iv) os materiais devem possuir a mesma estrutura cristalina. Essas são as regras de Hume-Rothery [7]. Nem todos esses requisitos na prática podem ser atingidos de maneira que a solubilidade de

determinados materiais nunca atingem os 100%. Para o caso do Co e o Zn, ambos possuem eletronegatividade semelhantes, porém o Co_3O_4 possui estrutura cúbica e tem em sua estrutura tanto átomos de Co com estados de oxidação 2+ quanto 3+, ocupando sítios tetraédricos (coordenação $N = 4$) e octaédricos (coordenação $N = 6$) respectivamente. Já o Zn na estrutura do ZnO assume apenas o estado 2+ (coordenação $N = 4$). Com relação aos raios iônicos, o Zn^{2+} na estrutura do ZnO possui raio iônico de 0,74 Å, enquanto que no Co_3O_4 o Co^{2+} possui raio iônico de 0,72 Å, enquanto que o Co^{3+} possui raio iônico de 0,75 Å. As diferenças de estados de oxidação e estrutura dificultam, portanto, a incorporação do Co à matriz de ZnO a partir do Co_3O_4 . Já o Co do CoO está todo no estado de oxidação 2+, porém se encontra em um sítio octaédrico ($N = 6$) com raio iônico de 0,79 Å, maior que para o Co_3O_4 , porém é ainda uma diferença menor do que os 15% dos critérios de Hume-Rothery.

Foi preparado novas amostras de ZnO:CoO mais uma vez em proporção atômica de modo a se obter a estequiometria $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$. Foi utilizado CoO (99,99%) também fornecido pela *Sigma Aldrich*. Os pós foram, como anteriormente, misturados manualmente e moídos por 4 horas nas rotações de 400 e 500 RPM. Após a moagem parte dos pós foi calcinada a 400° C por 8 hrs em atmosfera de oxigênio em fluxo contínuo de 2 l/min. A Figura 20 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras como preparadas e para amostras calcinadas. Foi observado que após a calcinação em 400°C em O_2 o CoO desaparece, entretanto picos associados ao Co_3O_4 aparecem. Chamamos a atenção para as intensidades destes picos relativos aos apresentados nas Figura 18, aqui estes são muito menos intensos. Comparativamente os picos do Co_3O_4 são menores para a amostra moída a 500 RPM. Uma vez que trabalhamos sempre com as mesmas proporções atômicas de Co, podemos concluir que nem todo o CoO foi convertido em Co_3O_4 e que grande fração de Co deve ter sido incorporado à matriz de ZnO como desejávamos. A decomposição do CoO em Co_3O_4 quando aquecido em torno de 600 a 700° C em atmosferas ricas em oxigênio é um fato conhecido. Essa decomposição térmica pode ser evitada elevando-se a temperatura acima de 900° C em atmosferas pobres de oxigênio (N_2 , Ar, etc.). As diferenças entre as intensidades dos picos do Co_3O_4 em função da velocidade de moagem (que é diretamente proporcional à energia disponível no processo de moagem) são indícios de que este parâmetro também é importante no sentido de atingirmos os objetivos propostos nesse trabalho.

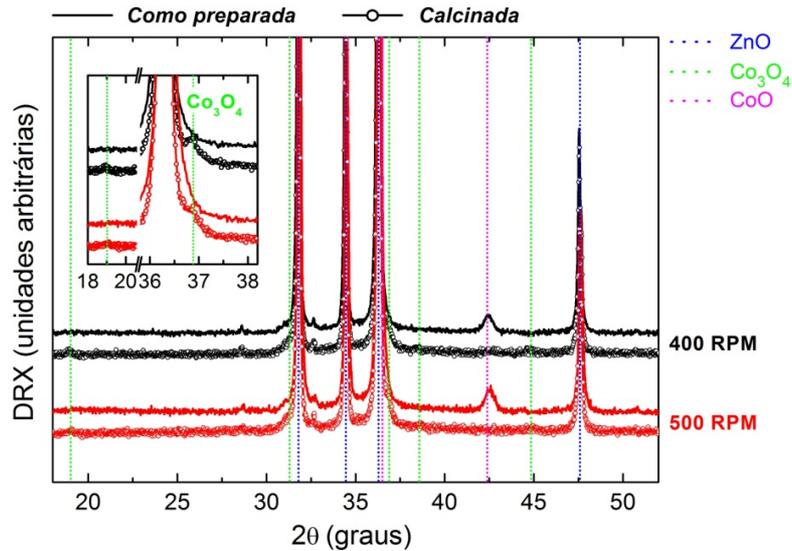


Figura 20 - Padrões de difração de raios X para amostras de ZnO:CoO moídas por 4 h (linha contínua). As amostras foram calcinadas em atmosfera de O_2 a $400^\circ C$ por 8 h (símbolos). Incluímos os padrões de ZnO, Co_3O_4 e CoO. A inserção apresenta detalhes que evidenciam a presença de Co_3O_4 . Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico mais intenso (101).

Fonte: Do autor.

Mais uma vez então, a temperatura de calcinação foi aumentada para $900^\circ C$ e testes foram realizados em 3 atmosferas diferentes: oxigênio, argônio e ar-sintético. A Figura 21 apresenta os os padrões de difração de raios X obtidos para amostras moídas nas velocidade de 500 RPM em 4h. Aqui sim, foi observado apenas os picos de difração do ZnO. Nenhum traço associado a alguma fase secundária foi observado, o que indica que o Co foi incorporado a matriz de ZnO como planejado. Para confirmar essa afirmação foram realizados também medidas de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 22. Os modos vibracionais $E_2(H) - E_2(L)$ em 330 cm^{-1} , $A_1(TO)$ em 380 cm^{-1} e $E_2(H)$ em 437 cm^{-1} estão associados à estrutura wurtzita do ZnO. Já os modos MA (Modo Adicional) em 550 cm^{-1} e LO em 574 cm^{-1} não são usualmente observados no ZnO e estão associados a defeitos estruturais introduzidos na matriz de ZnO devido a incorporação do Co. Aqui os espectros foram normalizados pelo modo principal $E_2(H)$. Observa-se que os modos MA e LO são relativamente mais intensos para a amostra calcinada em O_2 , indicando uma maior concentração de defeitos para essa amostra.

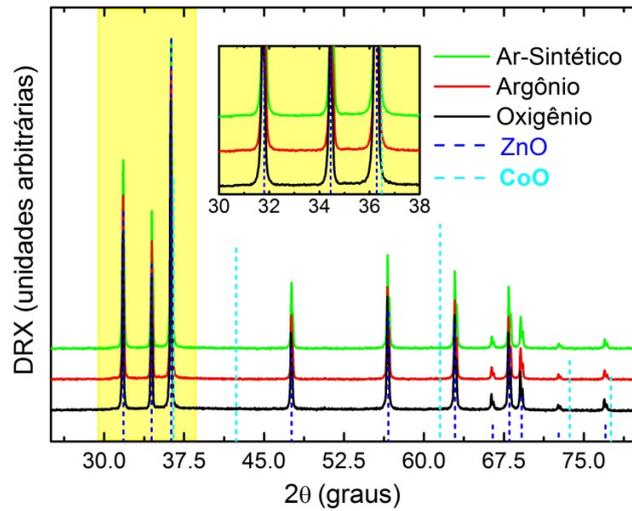


Figura 21 - Padrões de difração de raios X para amostras de ZnO:CoO moídas por 4 h a 500 RPM. As amostras foram calcinadas em atmosfera de O_2 , Ar e Ar-Sintético a $900^\circ C$ por 8 h. A inserção evidencia a região do pico de difração do $ZnCo_2O_4$.

Fonte: Do autor.

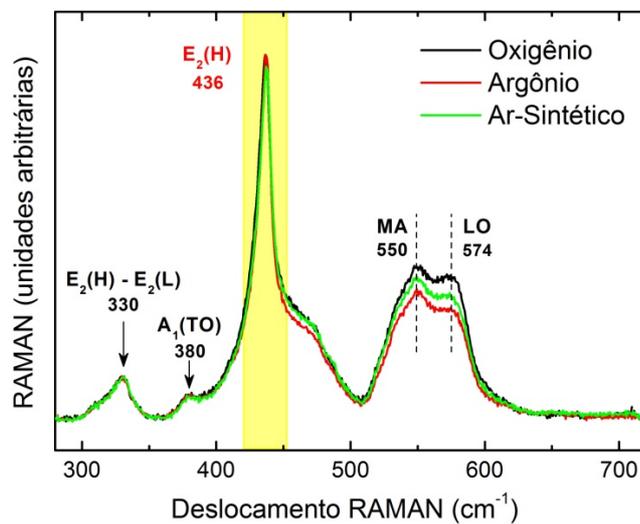


Figura 22 - Espectros Raman para amostras de ZnO:CoO moídas por 4 h a 500 RPM. As amostras foram calcinadas em atmosfera de O_2 , Ar e Ar-Sintético a $900^\circ C$ por 8 h.

Fonte: Do autor.

4.2 Caracterização Estrutural e Magnética de Amostras de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$

Conforme demonstrado na seção anterior podemos concluir que efetivamente o Co foi incorporado à matriz de ZnO. A partir destes resultados partimos agora em definitivo para a preparação de um conjunto de amostras de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ moídas mecanicamente. A rota de preparação é descrita a seguir. Quantidades apropriadas de pós de ZnO (99,998%) e CoO (99,99%) da *Sigma Aldrich* foram pesadas manualmente na proporção atômica de 95% de Zn e 5% em de Co. Um total de 20 g foi preparado e pré-moído em um moinho de esferas de carbeto de tungstênio por 4 horas. A mistura pré-moída foi seca e calcinada em atmosfera de Ar (argônio) a 900° C por 8 h. Após a calcinação a mistura foi novamente moída a uma velocidade de rotação de 500 RPM, mantendo-se a razão entre as massas das esferas e do pó de 13:1. Álcool isopropílico foi adicionado à mistura a fim de otimizar a moagem (moagem coloidal). Frações do pó foram retiradas nos intervalos de 6, 12, 18, 24 e 30 h. As amostras assim preparadas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), a composição química foi verificada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), por espectroscopia de espalhamento RAMAN e por absorção de raios X (XANES). A caracterização magnética foi feita por magnetometria SQUID.

Na Figura 23 apresentamos os difratogramas obtidos para as amostras preparadas. A amostra “sem moer” corresponde à fração do material misturado, pré-moído e calcinado. Em todas as amostras foram identificados os picos de difração correspondente a estrutura wurtzita do ZnO (ficha cristalográfica ICDD PDF No. 36-1451). Os resultados mostram que, dentro do limite de detecção da técnica, as amostras estão livres de fases secundárias, indicando que, para essas amostras, o Co incorporou-se à matriz de ZnO. Foi observado ainda, como apresentado anteriormente (Figura 16), que com o aumento do tempo de moagem os picos de difração se alargam, evidenciando efetivamente uma redução do tamanho de cristalito ao longo do processo.

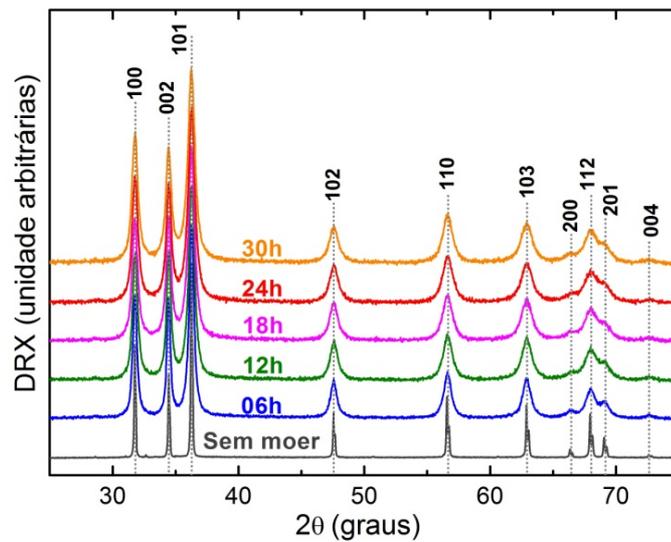


Figura 23 - Difratomogramas das amostras de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ após a calcinação em atmosfera de Ar (argônio) a $900^{\circ}C$ por 8h (sem moer) e posteriormente moídas por 6 a 30h.

Fonte: Do autor.

Nas Figuras 24, 25, 26, 27, 28 e 29 podemos observar as imagens representativas obtidas por MEV das amostras sem moer e moídas 6, 12, 18, 24 e 30 h respectivamente.

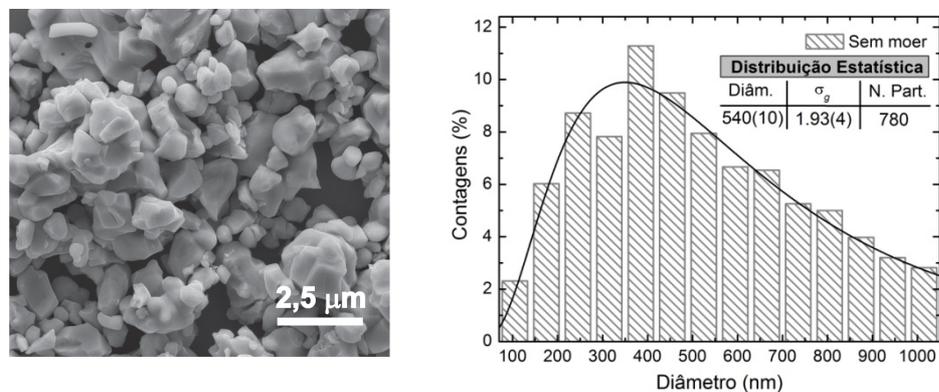


Figura 24 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra “sem moer” obtida através de microscopia eletrônica. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

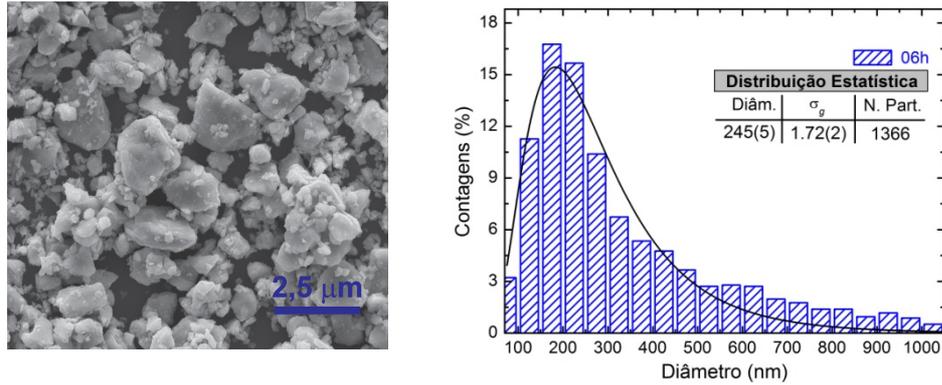


Figura 25 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra “6 h” obtida através de microscopia eletrônica. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

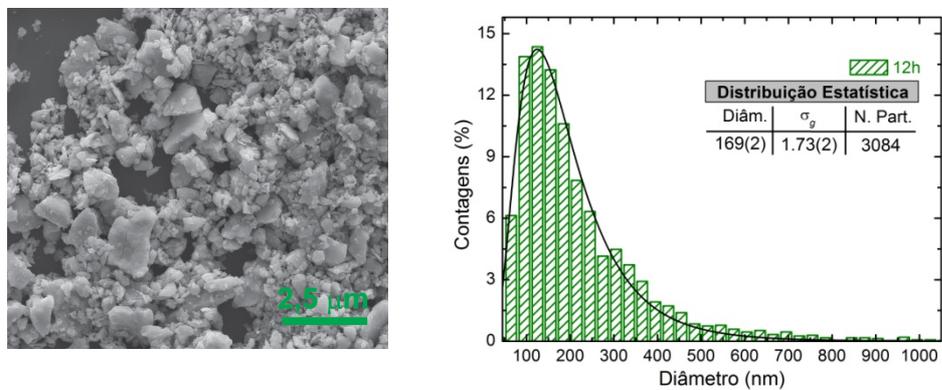


Figura 26 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra “12 h” obtida através de microscopia eletrônica. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

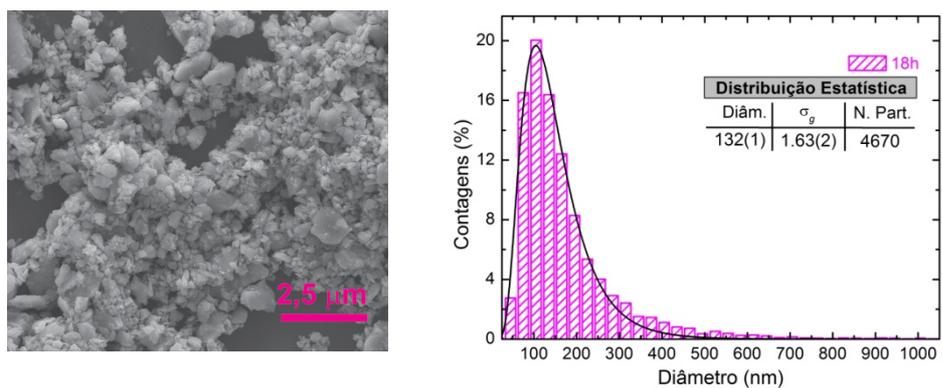


Figura 27 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra “18 h” obtida através de microscopia eletrônica. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

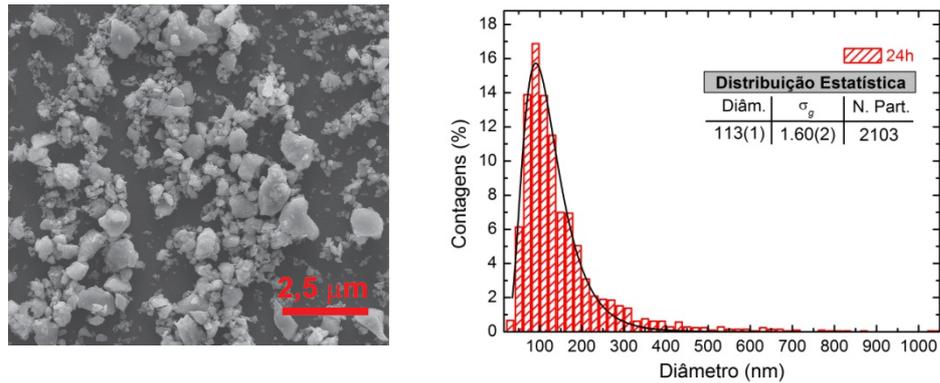


Figura 28 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra "24 h" obtida através de microscopia eletrônica. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

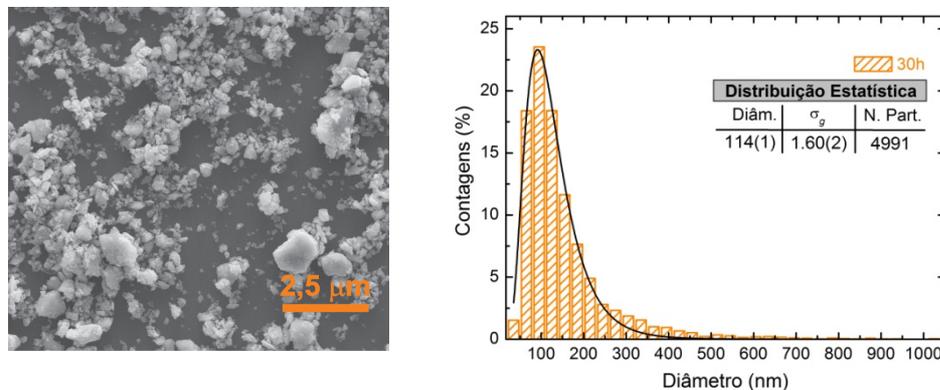


Figura 29 - Na esquerda: Micrografia representativa da amostra "30 h" obtida através de microscopia eletrônica. Na direita: histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

Observa-se nestas figuras a presença de aglomerados de grãos com tamanhos e formas irregulares. Nitidamente pode-se observar uma crescente diminuição dos tamanhos dos grãos com o aumento do tempo de moagem. O diâmetro mediano dos grãos em cada amostra foi determinado a partir de uma análise estatística. Um histograma foi montado a partir da contagem do número de grãos com determinado diâmetro. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano (\bar{d}) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições. Os histogramas correspondentes também são apresentados nas Figuras 24, 25, 26, 27, 28 e 29. Os resultados obtidos através da análise estatística das imagens de MEV são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise da distribuição dos tamanhos de grãos. \bar{d} corresponde ao diâmetro mediano e σ_g é o desvio padrão geométrico obtidos pelo ajuste do histograma da distribuição do tamanho dos grãos por uma função log-normal; N é o número total de partículas contadas e x_E é a concentração efetiva de Co medida por EDS.

<i>Tempo (h)</i>	\bar{d} (nm)	σ_g	N	x_E
<i>sem moer</i>	540(10)	1,93(4)	780	0,053(3)
6	245(5)	1,72(2)	1366	0,056(3)
12	169(2)	1,73(2)	3084	0,050(3)
18	132(1)	1,63(2)	4670	0,052(3)
24	113(1)	1,60(2)	2103	0,050(3)
30	114(1)	1,60(2)	4991	0,052(3)

Fonte: Do autor.

À partir de grãos com diâmetros medianos de 540 nm, amostra “sem moer”, chegamos a um diâmetro mediano de cerca de 113 nm para a amostra moída por 24h. Foi observado que a moagem subsequente efetivamente não reduz o tamanho de grão, indicando que o sistema possui um limite de eficiência em redução do tamanho de grão entre 18 e 24 h. Outro fator importante se relaciona às larguras das distribuições. A distribuição log-normal pode ser entendida como uma distribuição normal multiplicativa, aqui a correlação entre o desvio padrão geométrico e a largura das distribuições é entendido especificando-se que 63,8% dos grãos encontram-se no intervalo \bar{d}/σ_g e $\bar{d} \times \sigma_g$ [45]. Foi observado que inicialmente, amostra “sem moer”, apesar do valor mediano do diâmetro ser da ordem de nanômetros sua distribuição é relativamente grande ($\bar{d} = 540$ nm e $\sigma_g = 1.93$), apresentando uma fração considerável dos grãos com valores de diâmetros da ordem de micrometros. À medida que efetuamos a moagem o diâmetro mediano e as larguras das distribuições diminuem, de modo que os todos os grãos encontram-se em um intervalo não superior a poucas centenas de nanômetros.

A verificação da existência ou não de fases secundárias em escala micrométrica, bem como a verificação da composição e da distribuição dos elementos nas amostras, foi realizado através de análises por MEV e EDS. As imagens foram obtidas utilizando-se um detector de elétrons retroespalhados. Como apresentado anteriormente, as imagens obtidas através deste detector nos dá um contraste entre elementos de diferentes números atômicos, o que nos auxilia na detecção de qualquer região rica em algum determinado elemento, em específico para o nosso caso, onde procuramos regiões ricas em Co o que caracterizaria uma

fase secundária espúria indesejável. Nessas análises as amostras foram prensadas e suas superfícies foram analisadas. Foi realizado varreduras em grandes áreas localizadas em diferentes regiões a fim de aumentarmos a qualidade estatística de nossas análises. A Figura 30(a) apresenta uma imagem representativa obtida com detector de elétrons retroespalhados e na Figura 30(b) temos um espectro de EDS representativo, ambos da amostra moída por 30 h (para as demais amostras as imagens nesta escala e os espectros são praticamente idênticos).

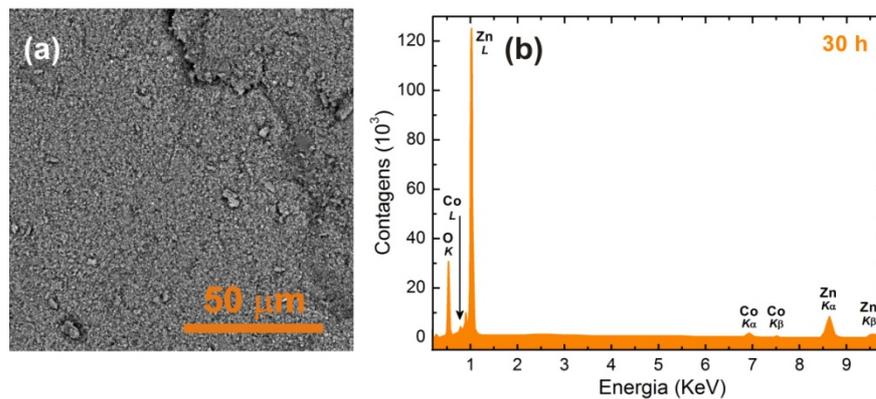


Figura 30 - (a) Micrografia representativa obtida através de um detector de elétrons retroespalhados e (b) espectro representativo de EDS, ambos para a amostra nanoestruturada de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$.

Fonte: Do autor.

Como podemos notar na imagem apresentada a amostra é, dentro da resolução da técnica, homogênea, não há evidências de fases secundárias, o que indica que os íons de Co estão incorporados na matriz de ZnO de maneira substitucional. A concentração efetiva de Co (x_F) para as amostras $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ obtidas por meio da análise de EDS é também apresentada na Tabela 2. Foi observado que para as amostras estudadas as concentrações efetivas são praticamente iguais às nominais.

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos pela espectroscopia de espalhamento Raman. No ponto Γ da zona de Brillouin para a matriz hexagonal wurtzita do ZnO, os fônons ópticos são representados por $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Os modos A_1 e E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Os modos A_1 e E_1 são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, $E_2(H)$ e $E_2(L)$ que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente. Identificamos três modos principais do ZnO em 97, 328, 380 e 437 cm^{-1} correspondentes aos modos $E_2(L)$, $E_2(H) - E_2(L)$, $A_1(TO)$ e $E_2(H)$ respectivamente. A presença

dos principais modos vibracionais do ZnO nas amostras confirma a estrutura hexagonal da wurtzita em todas as amostras. Os espectros apresentados na Figura 31(a) estão normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$.

Também foi observado uma banda larga em torno de $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda larga é composta por dois modos centrados em 550 e 574 cm^{-1} . O pico em 574 cm^{-1} pode ser atribuído a mistura dos fônons LO dos modos A_1 e E_1 , mas o pico em 550 cm^{-1} não pode ser atribuído a nenhum modo do ZnO, na Figura 31(a) esse modo é indexado como MA (modo adicional). No ZnO puro em geral os modos $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ são muito pouco intensos devido a interferência destrutiva entre os potenciais de deformação e Frölich [46]. Entretanto a desordem cristalina induzida pela incorporação de dopantes, impurezas e defeitos podem resultar na amplificação desses modos devido à quebra das regras de seleção. Resultados semelhantes são observados em diferentes sistemas e são atribuídos a complexos envolvendo defeitos intrínsecos, tais como as vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) [47]. A presença desses modos é uma indicação clara da presença do Co em nossas amostras associadas aos defeitos estruturais introduzidos por estes quando introduzidos na matriz de ZnO. Em muitos casos se observa um aumento linear destes modos com o aumento da concentração de dopantes [48].

A Figura 31(b), apresenta as intensidades dos modos $E_2(L)$, MA e LO em relação ao modo $E_2(H)$ para as amostras estudadas. Os valores das intensidades (áreas integradas) foram obtidos através do ajuste dos modos por Lorentzianas. Pode-se observar claramente que os modos MA e LO aumentam com o tempo de moagem. Uma vez que estes modos estão associados a determinados tipos de defeitos, conclui-se que a moagem em si introduz estes defeitos na estrutura do ZnO independentemente da concentração de dopantes [49]. Por outro lado, a intensidade relativa do modo $E_2(L)$ diminui com a moagem, como este modo está associado às vibrações da sub-rede do Zn na estrutura do ZnO, sua diminuição indica que, de maneira mais específica, a moagem introduz também vacâncias de Zinco (V_{Zn}) na estrutura do ZnO.

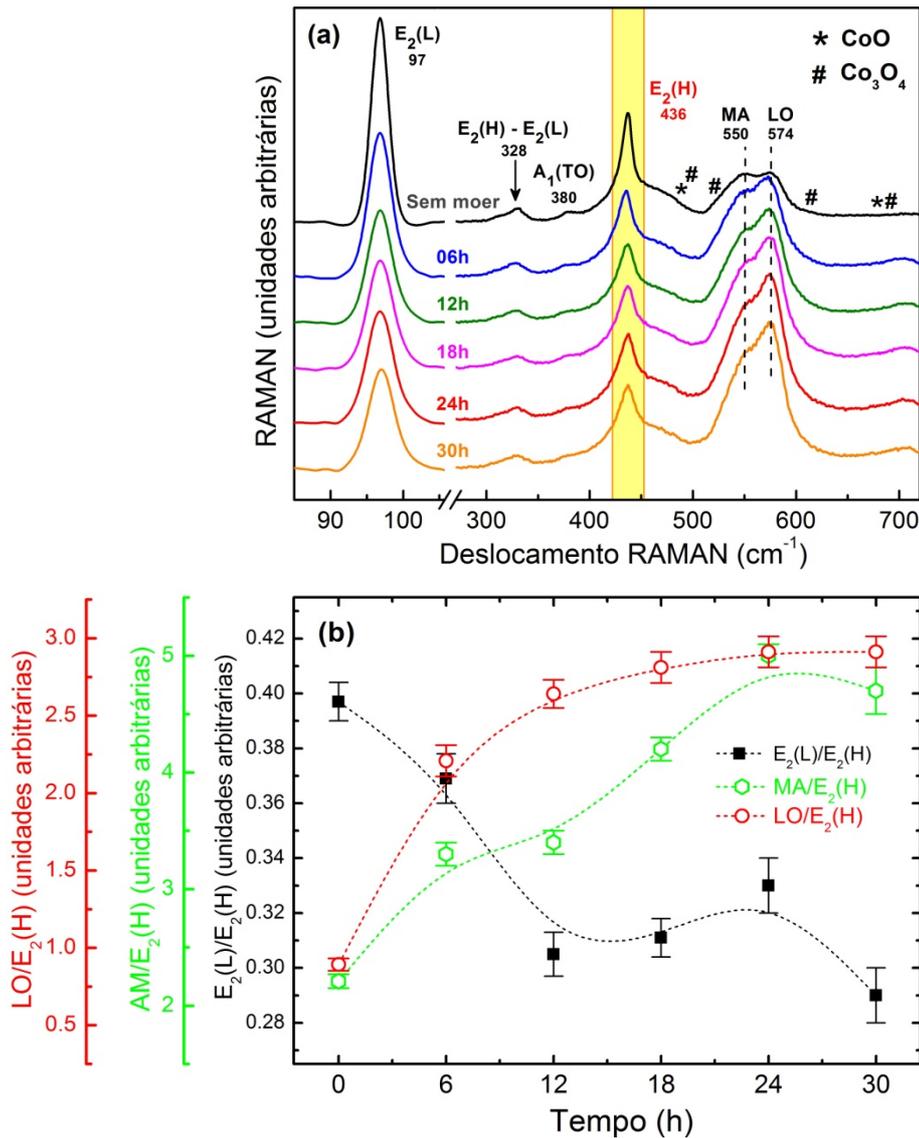


Figura 31 - (a) Espectros RAMAN das amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. Os espectros estão normalizados pela área integrada do modo $E_2(H)$. (b) Intensidades relativas dos modos $E_2(L)$, MA e LO com relação ao modo $E_2(H)$ em função do tempo de moagem. As linhas são apenas guias visuais.

Fonte: Do autor.

Foi observado ainda uma correlação muito próxima entre as densidades relativas de defeitos e o diâmetro mediano dos grãos. Em especial a intensidade relativa do modo LO ($LO/E_2(H)$) segue paralela a evolução do diâmetro mediano de grão com o tempo de moagem (Figura 32). Assim pode-se concluir que os defeitos introduzidos no sistema se devem ao processo quebra dos grãos maiores em grãos menores, donde inferimos que estes defeitos devem se localizar principalmente nas superfícies dos grãos.

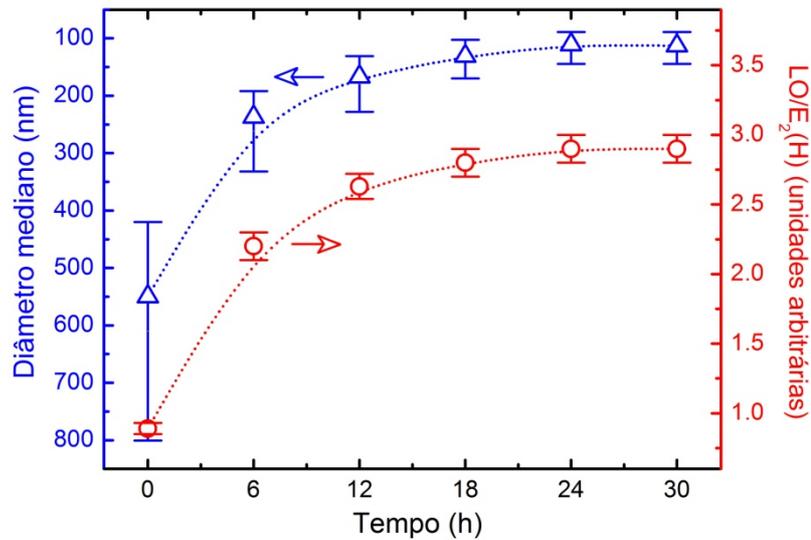


Figura 32 - Correlação entre o diâmetro médio das partículas e a intensidade relativa do modo LO para as amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. As linhas são apenas guias visuais.

Fonte: Do autor.

No espectro XANES a valência dos íons incorporados pode ser analisada através da comparação dos espectros de referência de íons de Co de vários óxidos. A Figura 33 mostra os espectros XANES obtidos para as amostras estudadas na borda-K do Co e as referências: CoO (estado de oxidação 2+), Co_2O_3 (3+) e Co metálico. Foi observado que a borda de absorção para as amostras estudadas correspondem a energia da borda do óxido de referência CoO. Por comparação, pode-se concluir que o Co assume predominantemente o estado de valência 2+. Uma vez que o Zn possui estado de oxidação 2+ na matriz wurtzita do ZnO, era esperado que o Co também ocupasse o mesmo estado caso encontrasse em caráter substitucional ao Zn. Portanto, este resultado é um indicativo de que o Co em nossas amostras ocupa o mesmo sítio do Zn na estrutura wurtzita do ZnO. Ainda, foi observado que os espectros obtidos para todas as amostras possuem características semelhantes indicando que não há modificação estrutural significativa no material com a moagem realizada. Entretanto, foi observado que o *white-line* (máximo após a borda de absorção) aumenta com o tempo de moagem, inserção da Figura 33. O aumento do *white-line* está associado diretamente a um aumento de estados vazios deixados por ligações abertas devido a vacâncias de zinco [50].

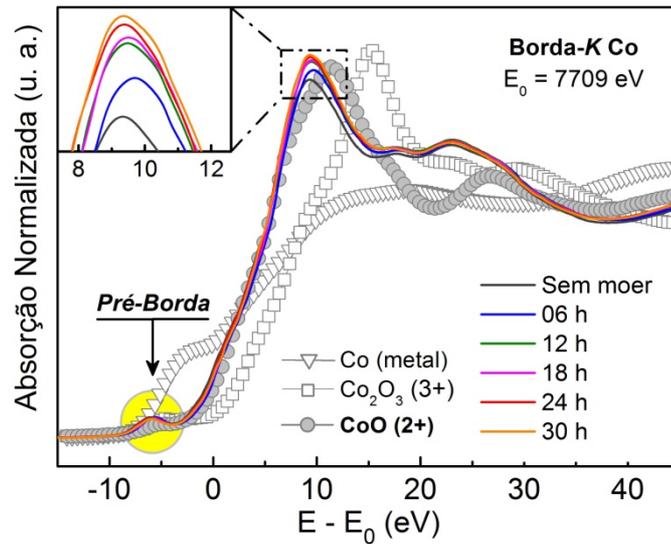


Figura 33 - Espectro de absorção de raios X na região XANES das amostras nanoestruturadas de Zn_{0,95}Co_{0,05}O.

Fonte: Do autor.

Como colocado anteriormente, XANES é muito sensível a geometria local ao redor do átomo absorvedor e, portanto, pode ser usada como assinatura para identificar a localização do Co na estrutura em análise [51, 52]. Especificamente, o pico de pré-borda origina de transições $s \rightarrow d$. Em princípio, as regras de seleção dipolares não permitem essa excitação. Porém, a observação de um pico de pré-borda está associado à existência de hibridização entre os estados p e d , o que por sua vez só é possível se o sítio em que o Co se encontrar não dispôr de um centro de inversão, como é um sítio tetraédrico. Na Figura 33 pode-se observar claramente um pico relativamente intenso na região da pré-borda, fator que nos leva a inferir que o sítio do Co em nossas amostras seja de natureza tetraédrica. Para se obter uma maior comprovação das afirmações anteriores foram realizadas medidas também na borda-K do Zn em nossas amostras. A Figura 34 apresenta os espectros XANES obtidos para as amostras nas bordas-K do Zn e do Co. Pode-se observar uma correlação muito grande entre as oscilações, diferente de outros semicondutores magnéticos onde os átomos do metal de transição encontram-se em sítios intersticiais na matriz hospedeira [53, 54], nossos resultados para os espectros XANES fortemente indicam uma incorporação substitucional do Co na matriz do ZnO.

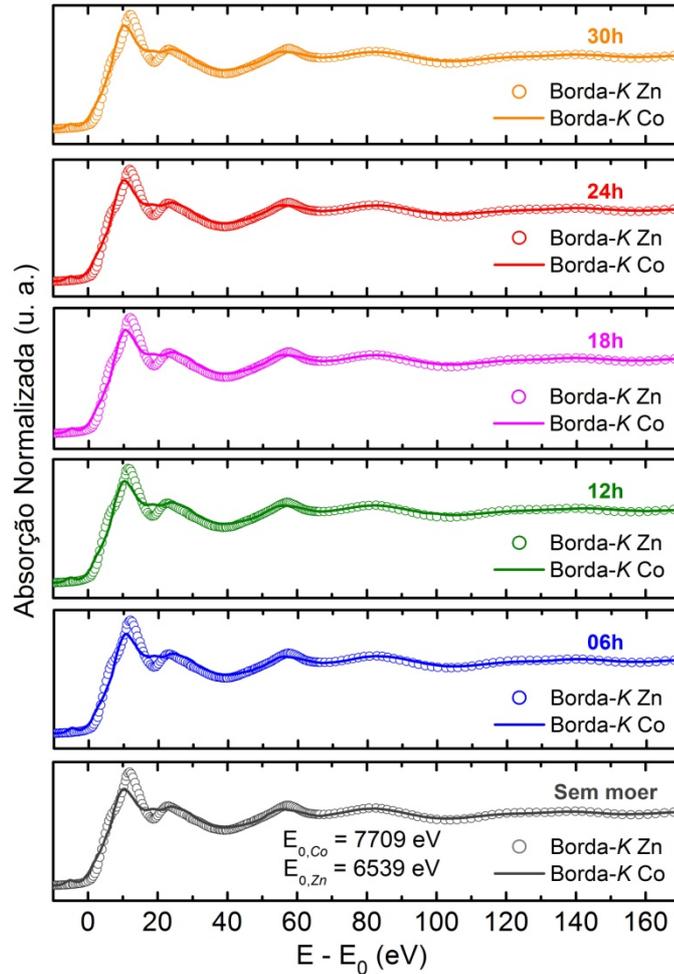


Figura 34 - Comparação entre as oscilações dos espectros XANES medidos na borda-K do Zn e na borda-K do Co das amostras nanoestruturadas de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$.

Fonte: Do autor.

Nesse ponto, como síntese da caracterização, pode-se concluir que para as amostras nanoestruturadas de ZnO dopadas com 5% de Co ($\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$) preparadas através da moagem mecânica, o Co está incorporado à estrutura wurtzita da matriz de ZnO em caráter substitucional ao Zn. Nenhuma fase secundária rica em Co ou agregados metálicos de Co foi detectado. Considerando as semelhanças atômicas (raio iônico, eletronegatividade, estado de oxidação, etc.) entre o Co^{2+} e o Zn^{2+} a incorporação do Co dentro do limite de solubilidade não altera de maneira significativa a estrutura cristalina do ZnO. Com o processo de moagem o diâmetro mediano dos grãos é reduzido para valores da ordem de 115 nm, ao mesmo tempo em que defeitos estruturais são introduzidos no sistema em ordem crescente com o tempo de moagem. Com essas conclusões prosseguimos com a caracterização magnética.

A magnetização (M) das amostras foram medidas em função do campo magnético externo (H) a temperatura ambiente (300 K). A Figura 35 apresenta representativamente os dados obtidos para a amostra $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ após a calcinação em atmosfera de Ar (argônio) a 900°C por 8h e posteriormente moídas por 30h.

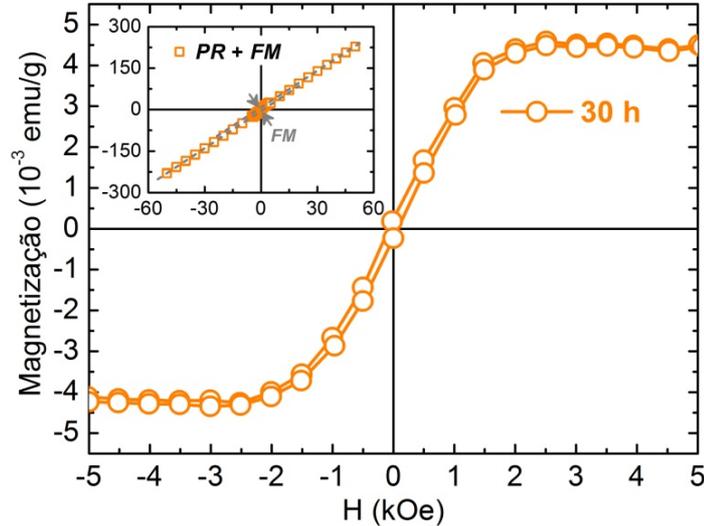


Figura 35 - Curva de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) para a amostra nanoestruturada de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. Na inserção temos a curva de $M(H)$ para a mesma amostra com as fases paramagnética (PR) e ferromagnética (FM).

Fonte: Do autor.

Foi observado que além de uma fase paramagnética (inserção da Figura 35), normalmente observada para sistemas dopados com Co [48], a existência de uma fase ferromagnética (FM). A contribuição da fase FM é relativamente pequena em comparação com a contribuição paramagnética. Os valores da susceptibilidade magnética (χ_m) e a magnetização de saturação (M_S) medidos à temperatura de 300 K para todas as amostras estão listados na Tabela 3. Aqui, o momento por átomo de Co em nossas amostras pode ser calculado a partir do raciocínio descrito a seguir [55]. Uma vez que temos a coexistência de uma fase paramagnética e uma fase ferromagnética, a magnetização total (M_T) do sistema é expressa por, $M_T = M_P + M_{FM}$, onde, $M_P = \chi_m H$. Em altas temperaturas a susceptibilidade paramagnética pode ser escrita como, $\chi_m = N_P \mu^2 / 3k_B T$, onde N_P é o número de átomos de Co na fase paramagnética (*spins* não acoplados), e k_B é a constante de Boltzman. Por outro lado, a magnetização de saturação M_S da componente ferromagnética é dada por $M_S = \mu N_{FM}$, onde N_{FM} é o número de átomos de Co na fase ferromagnética (*spins* acoplados). Já o número

total de átomos de Co (N_{Co}) pode ser assumido como a soma entre N_P e N_{FM} . Assim, após uma álgebra simples, o valor de μ pode ser estimado resolvendo-se a equação de segundo grau:

$$\mu^2 - \frac{M_S}{N_{Co}}\mu - \frac{3k_B T \chi_m}{N_{Co}} = 0 \quad (11)$$

Os valores obtidos estão listados na Tabela 3. O valor médio de μ é de $3,98 \mu_B/Co$, este momento é muito maior que o valor de $1,72 \mu_B/Co$ encontrado para o Co metálico, ou para agregados nanométricos de Co ($2,1 \mu_B/Co$) [56, 57]. Momentos tão altos por Co são inexplicáveis em termos das possíveis fases ferromagnéticas [58]. Portanto, este nosso resultado é uma evidência que o ferromagnetismo que aqui foi observado não é devido a alguma fase ferromagnética secundária, ou seja, é uma propriedade intrínseca do sistema $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$.

Tabela 3 - Parâmetros da caracterização magnética: Número de átomos de Co por grama (N_{Co}), magnetização de saturação (M_S), susceptibilidade magnética (χ_m) e momento magnético estimado por átomo de Co (μ) em termos do magneton de Bohr (μ_B).

<i>Tempo</i> (h)	N_{Co}/g ($\times 10^{20}$)	M_S (emu/gOe)	χ_m ($\times 10^{-6}$ emu/gOe)	μ (μ_B)
0	3,9249	-	4,586	-
6	4,1620	0,0035	4,259	3,84
12	3,7322	0,0048	4,620	4,23
18	3,8656	0,0045	3,760	3,75
24	3,7470	0,0044	4,120	3,99
30	3,8359	0,0042	4,490	4,11

Fonte: Do autor.

Para finalizar, na Figura 36 está representada a curva da magnetização M_S em função do tempo de moagem em conjunto com o diâmetro mediano do tamanho do grão e a intensidade relativa do modo vibracional LO. Foi observado que a magnetização de saturação aumenta com o tempo de moagem e, por volta de 12 h de moagem, chegamos no limite de eficiência do sistema para redução do diâmetro mediano dos grãos para nossas amostras. É sabido que existe uma correlação direta entre a observação do ferromagnetismo em sistemas óxidos dopados com metais de transição e defeitos estruturais [22-24], como foi apresentado na introdução deste trabalho, e que o processo de moagem leva a um aumento das densidades de defeitos presentes nas amostras, o que foi demonstrado pelos resultados

das medidas de espalhamento RAMAN. Neste cenário, pode-se inferir a partir de nossos resultados tanto estruturais quanto magnéticos que, de fato, o ferromagnetismo nestes sistemas é função da presença de defeitos estruturais e que a dopagem com os metais de transição seja, talvez, uma condição necessária, porém insuficiente para obtermos os desejados óxidos magnéticos diluídos.

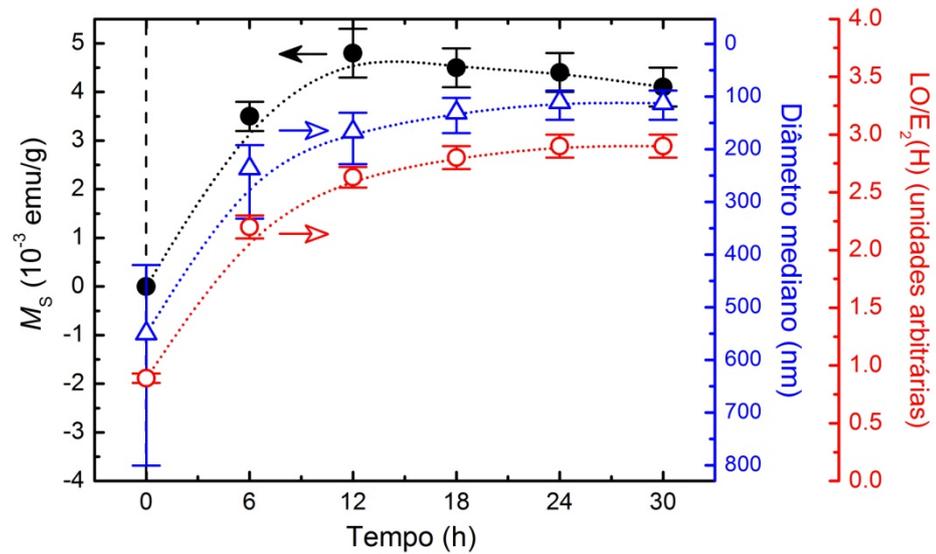


Figura 36 - Correlação entre a curva da magnetização de saturação (M_s) e o correspondente diâmetro mediano e intensidade relativa do modo LO para as amostras nanoestruturadas de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$. As linhas são apenas guias visuais.

Fonte: Do autor.

5 CONCLUSÕES

Obteve-se pleno êxito na síntese de OMD's nanoestruturados a partir da matriz de ZnO dopada com Co através do processo de moagem mecânica. A preparação das amostras envolveu diferentes etapas. Primeiramente realizamos um estudo da dinâmica de incorporação do Co à matriz de ZnO. Os resultados demonstraram que o processo de moagem mecânica utilizado, por si só, não era capaz de incorporar o Co à matriz de ZnO devido a energia relativamente baixa disponibilizada pelo sistema de moagem. Para atingir os objetivos finais foi preciso então, realizar, após uma pré-moagem, um tratamento térmico a 900° C por 8 h em atmosfera de Ar (argônio). Definidos os parâmetros de incorporação, partimos para a moagem mecânica a fim de reduzirmos o tamanho dos grãos até a escala nanométrica. Foram preparadas amostras na estequiometria $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ nos tempos de moagem de 6, 12, 18, 24 e 30 h.

As amostras nanoestruturados de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ foram estruturalmente caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia dispersiva em energia, espalhamento Raman e absorção de raios X, mais especificamente XANES. Os resultados obtidos comprovaram a preparação do ZnO dopado com Co no estado de oxidação 2+ sem a formação de fases secundárias do óxido de Co ou o Co metálico. Observamos que o diâmetro mediano dos grãos do material processado diminui com o tempo de moagem atingindo um valor mínimo de aproximadamente 100 nm em um tempo de moagem entre 18 e 24 h. Os resultados das medidas de espalhamento Raman demonstraram que, como esperado, o processo de moagem introduz defeitos estruturais majoritariamente sobre as superfícies dos grãos do material moído.

A caracterização magnética revelou para todas as amostras a presença de uma grande fase paramagnética associada a uma pequena fase ferromagnética. A magnetização de saturação da fase ferromagnética por sua vez apresentou uma correlação direta com o diâmetro mediano dos grãos das amostras processadas em função do tempo de moagem mecânica, de modo que podemos inferir que a fase ferromagnética é função das densidades de defeitos presentes nas amostras. Assim a dopagem com o Co na matriz de ZnO revela-se talvez condição necessária, porém insuficiente para obtermos o ordenamento ferromagnético.

6 Perspectivas

Duas frentes devem ser estabelecidas adiante. Primeiramente precisaremos definir qual o defeito presente nas amostras que se correlaciona com a fase ferromagnética. Para tanto deveremos realizar o refinamentos dos dados obtidos por DRX, medidas de fotoluminescência (PL), medidas de magneto-transporte (efeito Hall) e as análises de EXAFS. O refinamento dos dados de DRX nos dá informação das taxas de ocupação dos sítios cristalinos, bem como as deformações estruturais provocadas pelo processo de moagem. Por sua vez, as medidas de PL nos dão informações diretas das densidades relativas de defeitos que, com o auxílio teórico, através da indexação das energias das bandas de emissão, nos permitirá identificar os tipos de defeitos presentes nas amostras. Já as medidas de efeito Hall terão por objetivo determinar a densidade de portadores nas amostras, estes valores em conjunto com os dados de PL nos auxiliarão a indexar os defeitos introduzidos no sistema. Por fim, as análises de EXAFS nos darão as distâncias atômicas a partir do átomo absorvedor e o seu número de coordenação. Variações destes parâmetros nos permitirão determinar os graus de distorção introduzidos na estrutura wurtzita do ZnO pela incorporação do Co e pela moagem mecânica. Em um segundo momento, de modo a determinarmos se a dopagem da matriz de ZnO com Co é condição necessária para a observação da fase ferromagnética, deveremos preparar um conjunto de amostras de ZnO puras processadas nas mesmas condições que as amostras dopadas. Nestas amostras todas as etapas de caracterização descritas anteriormente deverão ser realizadas.

REFERÊNCIAS

1. AWSCHALOM, D. D.; FLATTE, M. E. *Challenges for semiconductor spintronics*. **Nature Physics**, v. 3, p. 153-159, 2007.
2. ESAKI, L.; STILES, P. J.; VONMOLNA, S. *Magnetointernal Field Emission in Junctions of Magnetic Insulators*. **Physical Review Letters**, v. 19, p. 852-856, 1967.
3. MACDONALD, A. H.; SCHIFFER, P.; SAMARTH, N. *Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga, Mn)As*. **Nature Materials**, v. 4, p. 195-202, 2005.
4. OHNO, H. *Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic*. **Science**, v. 281, p. 951-956, 1998.
5. DIETL, T. et al. *Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors*. **Science**, v. 287, p. 1019-1022, 2000.
6. DIETL, T. *A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides*. **Nature Materials**, v. 9, p. 965-974, 2010.
7. CALLISTER, W. D. *Propriedades Magnéticas; em Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 2002: LTC.
8. LIU, C.; Yun, F.; Morkoc, H. *Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review*. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 16, p. 555-597, 2005.
9. SATO, K. et al. *First-principles theory of dilute magnetic semiconductors*. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, p. 1633-1690, 2010.
10. OLEJNIK, K. et al. *Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study*. **Physical Review B**, v. 78, p. 054403-1-054403-4, 2008.
11. WANG, M. et al. *Achieving high Curie temperature in (Ga, Mn)As*. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 132103-1- 132103-3, 2008.
12. MATSUMOTO, Y. *Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide*. **Science**, v. 294, p. 1003-1003, 2001.
13. PEARTON, S. J. et al. *Recent advances in processing of ZnO*. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 22, p. 932-948, 2004.
14. FUKUMURA, T., TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. *Magnetic oxide semiconductors*. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S103-S111, 2005.
15. PARK, Y. R.; KIM, K. J. *Sputtering growth and optical properties of [100]-oriented tetragonal SnO₂ and its Mn alloy films*. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 6401-6404, 2003.
16. KALE, S. N. et al., *Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants*. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 2100-2102, 2003.

17. TIWARI, A. et al. *Ferromagnetism in Co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature.* **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 142511-1-142511-3, 2006.
18. HUANG, J. C. A.; HSU, H. S. *Inspection of magnetic semiconductor and clustering structure in CoFe-doped ZnO films by bias-dependent impedance spectroscopy.* **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 132503-1- 132503-3, 2005.
19. BHATTI, K. P. et al. *Observation of room temperature ferromagnetism in nanocrystalline ZnO:Co system.* **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 39, p. 4909-4914, 2006.
20. PEARTON, S. J. et al. *Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides.* **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 1-13, 2003.
21. PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. *Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status.* **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, p. R1583-R1601, 2003.
22. COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides.* **Nature Materials**, v. 4, p. 173-179, 2005.
23. KITTILSTVED, K. R.; LIU, W. K.; Gamelin, D. R. *Electronic structure origins of polarity-dependent high-T-C ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors.* **Nature Materials**, v. 5, p. 291-297, 2006.
24. YAN, W. S. et al. *Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO.* **Applied Physics Letters**, v. 91, 062113-1- 062113-3, 2007.
25. OHNO, H. et al. *Electric-field control of ferromagnetism.* **Nature**, v. 408, p. 944-946, 2000.
26. CHIBA, D. et al. *Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor.* **Science**, v. 301, p. 943-945, 2003.
27. SONG, C. et al. *Evidence of structural defect enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO.* **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, p. 176229-1- 176229-8, 2007.
28. LIU, E. Z.; HE, Y.; JIANG, J. Z. *Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO.* **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 132506-1-132506-3, 2008.
29. MINAMI, T. et al. *Group-III Impurity Doped Zinc-Oxide Thin-Films Prepared by RF Magnetron Sputtering.* **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 24, p. L781-L784, 1985.
30. OZGUR, U. et al. *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-1-041301-103, 2005.
31. SHARMA, V. K.; VARMA, G. D. *Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO.* **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 056105-1-056105-3, 2007.

32. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. *Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films*. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 988-990, 2001.
33. PAN, F. et al. *Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films*. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 62, p. 1-35, 2008.
34. FARIA, R. N.; Lima, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
35. CABRERA, A. F. et al. *Study of Fe-doped rutile TiO₂ alloys obtained by mechanical alloying*. **Physica B-Condensed Matter**, v. 384, p. 345-347, 2006.
36. XIAOYAN, P. Y. et al. *Structural characterization and ferromagnetic behavior of Fe-doped TiO₂ powder by high-energy ball milling*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 305, p. 388-391, 2006.
37. BEGIN-COLIN, S. et al. *Kinetics and mechanisms of phase transformations induced by ball-milling in anatase TiO₂*. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, p. 41-48, 2000.
38. BLYTHE, H. J. et al. *Mechanical alloying: a route to room-temperature ferromagnetism in bulk Zn_{1-x}Mn_xO*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 283, p. 117-127, 2004.
39. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2003.
40. HEINRICH, K. F. J.; MACKINLEY, T. D. **The Electron microprobe (Electrochemical Society series)**. New York: John Wiley & Sons, 1966.
41. Mazali, I. O. **EXAFS como Técnica de Caracterização Microestrutural de materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações**. 1998. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_italo_exafs.pdf>. Acessado em 21 ago. 2014.
42. GALLOP, J. C., **SQUIDS, The Josephson Effects and Superconducting Electronics (Series in Measurement Science and Technology)**. London: CRC Press, 1990.
43. RETSCH. **Fragmentação com moinhos de bolas planetários**. 2011. Disponível em: <http://www.retsch.com/dltmp/www/53e4b562-9854-4d12-a4f5-636500000000-feb10ca2ed24/brochure_ball_mills_pt.pdf>. Acessado em: 21 ago. 2014.
44. WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. *X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.
45. LIMPET, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. *Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues*. **Bioscience**, v. 51, p. 341-352, 2001.
46. CALLENDE, R. et al. *Dispersion of Raman Cross-Section in Cds and Zno over a Wide Energy Range*. **Physical Review B**, 1973. 7(8): p. 3788-3798.

47. WANG, X. F. et al. *Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 < x < 0.6$)*. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 031908-1-031908-3, 2007.
48. de CARVALHO, H. B. et al. *Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples*. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 033914-1-033914-5, 2010.
49. SCEPANOVIC, M. et al. *Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders*. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 914-921, 2010.
50. GARCIA, M. A. et al. *Magnetic properties of ZnO nanoparticles*. **Nano Letters**, v. 7, p. 1489-1494, 2007.
51. PELLICER-PORRES, J. et al. *Tetrahedral versus octahedral Mn site coordination in wurtzite and rocksalt $Zn_{1-x}Mn_xO$ investigated by means of XAS experiments under high pressure*. **Superlattices and Microstructures**, v. 42, p. 251-254, 2007.
52. MARTINEZ-CRIADO, G. et al. *X-ray absorption of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films: A local structure study*. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 061906-1-061906-3, 2006.
53. GENG, W. T.; KIM, K. S. *Structural, electronic, and magnetic properties of a ferromagnetic semiconductor: Co-doped TiO_2 rutile*. **Physical Review B**, v. 68, p. 125203-1-125203-4, 2003.
54. CONTINENZA, A.; PROFETA, G.; PICOZZI, S. *Transition metal impurities in Ge: Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations*. **Physical Review B**, v. 73, p. 035212-1-035212-10, 2006.
55. de GODOY, M. P. F. et al. *Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 315-319, 2013.
56. BUCHER, J. P.; DOUGLASS, D. C.; BLOOMFIELD, L. A. *Magnetic-Properties of Free Cobalt Clusters*. **Physical Review Letters**, v. 66, p. 3052-3055, 1991.
57. FAN, H. J.; LIU, C. W.; LIAO, M. S. *Geometry, electronic structure and magnetism of small Co-n ($n=2-8$) clusters*. **Chemical Physics Letters**, v. 273, p. 353-359, 1997.
58. Goodenough, J. B., **Magnetism and the chemical bond**. London: Interscience, 1963.