Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Larisa Baldo de Arruda

MATERIAIS ÓXIDOS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS

Bauru
2011

LARISA BALDO DE ARRUDA

MATERIAIS ÓXIDOS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", sob orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru
2011

Arruda, Larisa Baldo de.
Materiais óxidos magnéticos nanoestruturados / Larisa Baldo de Arruda, 2011.
103 f. Il.

Orientador: Paulo Noronha Lisboa-Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

1. Magnetismo. 2. Semicondutores. 3. Sonoquímica. 4. Síntese Química. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LARISA BALDO DE ARRUDA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 05 dias do mês de maio do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. PAULO SERGIO PIZANI do(a) Departamento de Física - Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LARISA BALDO DE ARRUDA, intitulada "MATERIAIS ÓXIDOS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Prof. Dr. PAULO SERGIO PIZANI

Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA

Dedico este trabalho aos meus pais, Lair e Regina

e ao meu irmão Yury!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Paulo, pela oportunidade, confiança, amizade, orientação e principalmente paciência durante esses anos.

A minha família, meu pai Lair e ao meu irmão Yury, pelo incondicional apoio e incentivo. A minha mãe (*in memorian*), que mesmo longe é presença em mim, um exemplo de mulher, que sempre soube valorizar a educação e fez questão de passar isso a nós durante os anos em que esteve ao nosso lado.

Agradeço também as minhas primas-amigas-irmãs, Cássia e Juliana, as quais sempre torceram e me reconfortaram nos momentos difíceis.

Ao Diego pelo carinho especial.

Aos amigos do laboratório: Cássio, Rafa, Ade, Mel, Elenice, Carô e Delton, pelo apoio, pelos momentos de descontração, pelas riquíssimas discussões e principalmente por me agüentarem em minhas crises de mau humor rs rs, muitas vezes rindo delas, o que era suficiente para mandá-las para bem longe.

Ao meu amigo Emanuel, que sempre me incentivou e vibrou com cada conquista alcançada. Ao Douglas pela realização dos *fitting* magnéticos e ao Pedro por me auxiliar durante as medidas de UV-Vis, e também pela amizade.

Ao Cesar, Dri e Maycon, por me receberam sempre tão bem no laboratório GSM, durante minha estadia em São Carlos para a realização das medidas magnéticas.

Ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz, pela utilização do SQUID.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, pela realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

A Profa. Dra. Lígia de Oliveira Ruggiero pelas medidas de absorbância e também pelas discussões sempre agradáveis entre uma medida e outra.

A Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos pela utilização do difratômetro de raio X.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff pela utilização do espectrofotômetro.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (Processo 2009/03197-4).

Enfim, agradeço a todos aqueles que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho...

...muito Obrigada!

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação Mas
se você não fizer nada, não existirão resultados.”
(Mahatma Gandhi)

Arruda, L. B. **“Materiais óxidos magnéticos nanoestruturados”**. 2011. 103f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru 2011.

RESUMO

Há cerca de 20 anos foi descoberto o efeito magnetoresistivo em multicamadas magnéticas. Desde então, a spintrônica evoluiu de um fenômeno científico complexo para tornar-se uma tecnologia multibilionária. Dentre os parâmetros necessários para o desenvolvimento da spintrônica - a nova eletrônica que se baseia na manipulação não somente da carga, mas também do spin dos portadores -, está o controle eficiente da injeção e a detecção de portadores polarizados em spin, através de uma interface ferromagneto/semicondutor (isolante) - FM/SC(I) .

A utilização de semicondutores magnéticos diluídos (SMD), como ferromagnetos polarizadores de corrente, é uma solução possível para melhorar a eficiência na injeção de correntes de spins. A despeito do bom desempenho obtido com os SMDs funcionais desenvolvidos até hoje, sua baixa temperatura crítica impossibilita a utilização em temperatura ambiente. Atualmente, o progresso no campo da spintrônica depende fortemente do desenvolvimento de novos SMDs, nos quais as informações de carga e spin possam ser manipuladas externamente em altas temperaturas. Em especial, é possível o desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos que sejam transparentes, aumentando em muito seu potencial de aplicação em dispositivos magneto-ópticos, o que os torna naturalmente muito mais interessantes do que eletrodos ferromagnéticos metálicos.

A presente proposta se enquadra no plano de ampliação das linhas de atuação do grupo que inclui a implementação de técnicas sonoquímicas de síntese de materiais nanoestruturados, com potenciais aplicações em spintrônica. A mesma está baseada na preparação de amostras nanoscópicas de ZnO e TiO_2 dopadas com Co^{2+}, preparadas por irradiação ultrassônica e que terão sua estrutura investigada pelas técnicas de difração de Raios X (DRX) e microscopias eletrônicas (MEV e MET). A caracterização óptica será realizada por medidas de espectros na região do UV-Vis entre 200 e 800 nm e avaliações do *gap* óptico dos diferentes espécimes preparados. Por fim, a caracterização magnética das amostras será

realizada por técnicas de Magnetização por Temperatura (M vs. T) e Magnetização por Campo magnético Aplicado (M. vs. H).

Palavras Chave: Magnetismo, Semicondutores, Sonoquímica, Síntese Química.

Arruda, L. B. **“Nanostructured Magnetic Oxide Materials”**. 2011. 103f. Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru 2011.

ABSTRACT

The phenomenon of magnetoresistive effect was discovered about twenty years ago in magnetic multilayers and opened a new field in physics, the so called spintronics, which is based on the manipulation of not only charge but also the spin of the carriers. Also, the efficient control of injection and detection of spin polarized carriers through an interface ferromagnetic/semiconductor insulator plays a role. Since then, the field of spintronics-based devices changed from an only complex scientific problem to become a multibillionaire technological issue.

The use of diluted magnetic semiconductors (DMS) as current polarizers ferromagnets is one possible solution to the improvement of efficiency in the injection of spin currents. Despite the good performance obtained with the functional DMS, their low critical temperature makes impossible the use of such devices at room temperature. Currently, progress in the field of spintronics depends heavily on the development of new DMSs, in which the charge and spin information can be manipulated at higher temperatures. In particular, it is possible the development of diluted magnetic semiconductors that are transparent; highly increasing potential application of these materials in magneto-optical devices, making them more interesting than ferromagnetic metalic electrodes.

This work fits into the expansion plan of action lines of our group that includes the implementation of sonochemical technics of nanostructured materials with potential applications in spintronics, based on the preparation of nanometric size samples of Co^{2+} - doped ZnO and TiO_2.prepared by ultrasonic irradiation. Structural characterization was performed by X-ray diffraction analyses (XRD) associated to Rietveld Refinement and electronic microscopy techniques (SEM and TEM). The optical characterization was done by UV-Vis measurements between 200 and 800 nm and evaluating the optical gap of the different prepared samples. Finally, the magnetic characterization of the samples

was performed by magnetization vs. temperature (M vs. T) and magnetization as a function of the applied magnetic field (M vs. H).

Keywords: Magnetism, Semiconductors, Sonochemical, Chemical Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fenômeno da cavitação (Suslick, 1989) 23

Figura 2 - Bolha em colapso (Suslick, 1989) 24

Figura 3 - Sinterização de partículas de Zn^{2+} durante colapso das bolhas (Suslick e Price, 1999) 24

Figura 4 - Estrutura Wurtzita do Óxido de Zinco (ZnO) 26

Figura 5 - MEV de partículas de ZnO nanoestruturadas mostrando morfologia couve-flor (Mazloumi et al., 2009) 27

Figura 6 - Espectro de absorção UV-Vis de nanopartículas de ZnO após diferentes tempos de sonicação. (Yadav et al., 2008). 28

Figura 7 – Partículas de ZnO com diferentes formas, a partir do controle de crescimento de um núcleo de ZnO (Jung, et al., 2007) 29

Figura 8 - Estruturas cristalinas para as fases anatase e rutilo do TiO_2 31

Figura 9 - Influência dos ácidos bem como seus sais na formação das fases de TiO_2 pelo método sonoquímico, (Tian, et al., 2006) 33

Figura 10 - Espectro de UV-Vis para amostra de TiO_2 (a) com ultrassom e (b) sem ultrassom, apenas em agitação magnética (Tian, et. al., 2006) 33

Figura 11 - MET de nanopartículas de TiO_2 após passar por uma agitação térmica e em seguida um tratamento ultrassônico (Arami, et al., 2007) 34

Figura 12 - Previsão de temperaturas de Curie para semicondutores tipo-p contendo 5%Mn e $3{,}5x10^{20}$ buracos por cm^3 (Dietl, et al., 2000) 37

Figura 13 - Montagem do equipamento de ultrassom 41

Figura 14 - Plotagem $(\rho h\nu)^2$ versus $h\nu$ para ZnO puro, (Azmi, et al., 2002). 49

Figura 15 - Dependência da temperatura da susceptibilidade magnética χ e inverso da susceptibilidade magnética χ^{-1} no caso de (a) diamagnetismo, (b) paramagnetismo, (c) ferromagnetismo e antiferromagnetismo, com T* sendo a temperatura critica e θ a temperatura de Curie paramagnética (Getzlaff, 2008 modificado). 52

Figura 16 -Difratogramas das amostras sonicadas a amplitude de 90%, em detalhe a mudança na largura a meia altura do pico principal, evidenciando uma diminuição de cristalito e amorfização. 53

Figura 17 - Refinamento de Rietveld para a amostra padrão, ZnO_P 54

Figura 18 - Refinamento de Rietveld para a amostra sonicada por 2 horas a amplitude de 90%, ZnO_290. 55

Figura 19 - Refinamento de Rietveld para a amostra sonicada por 10 horas a amplitude de 90%, ZnO_1090. 55

Figura 20 - Refinamento de Rietveld para a amostra sonicada por 17 horas a amplitude de 90%, ZnO_1790. 56

Figura 21 – Microscopias eletrônicas de varredura para amostras (a), (b) e (c) ZnO_P (d), (e) e (f) ZnO_1090 e (g) e (h) para amostra ZnO_270 59

Figura 22 – Microscopias eletrônicas de transmissão para amostra ZnO_P 60

Figura 23 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra ZnO_1090 61

Figura 24 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra ZnO_1790 62

Figura 25 - Espectros de absorção para amostras ZnO_P,ZnO_0290, ZnO_1090 e ZnO_1790 63

Figura 26 - Determinação dos valores de *bangap* para as amostras ZnO_P, ZnO_0290, ZnO_1090 e ZnO_1790. 64

Figura 27 – Difratogramas para amostras de ZnO dopadas com diferentes concentrações de Co^{2+} 66

Figura 28 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 1% de Co^{2+}, ZnO_Co1 67

Figura 29 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 2% de Co^{2+}, ZnO_Co2 68

Figura 30 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 4% de Co^{2+}, ZnO_Co4 68

Figura 31 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 6% de Co^{2+}, ZnO_Co6 69

Figura 32 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 10% de Co^{2+}, ZnO_Co10 69

Figura 33 – Parâmetros de rede a e c e volume de cela unitária em função da concentração de dopagem de Co^{2+}. 71

Figura 34 - Espectros de absorção para amostras $Zn_{1-x}Co_xO$ com x= 1, 2, 4, 6 e 1072

Figura 35 - Valores de energia de *gap* para as amostras de ZnO dopadas com Co^{2+} 73

Figura 36 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra dopada com 2% de cobalto, ZnO_2Co. 74

Figura 37 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra dopada com 10% de cobalto, ZnO_10Co 75

Figura 38 - Curvas de magnetização *vs.* campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 5K 76

Figura 39 - Curvas de magnetização *vs.* campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 300K..... 77

Figura 40 -Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 5K e com um *fitting* paramagnético subtraído das curvas 78

Figura 41 - Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 300K e com um *fitting* paramagnético subtraído das curvas 78

Figura 42 - Curvas ZFC para as amostras CoO, ZnO_4Co e ZnO_10Co com campo aplicado de 1kOe. 80

Figura 43 - Difratogramas das amostras padrãoTiO_2_P, sonicada por 2 horas TiO_2_2h e sonicada por 10 horas e TiO_2_10h 81

Figura 44 – Refinamento de Rietveld para a amostra padrão TiO_2_p 82

Figura 45 - Refinamento de Rietveld para a amostra TiO_2_2h 83

Figura 46 – Refinamento de Rietveld para a amostra TiO_2_10h 83

Figura 47 - Espectros de absorção para amostras de TiO_2_P, TiO_2_2h e TiO_2_10h. 85

Figura 48 - Determinação dos valores de energia de *gap* para as amostras TiO_2_P e sonicadas por 2 e 10h, TiO_2_2h e TiO_2_10h, respectivamente. 85

Figura 49 – Mudança na coloração das amostras após tratamento ultrassônico, (a) amostra sem sonicação, (b) sonicada por 2 horas e (c) sonicada por 10 horas 86

Figura 50 - Difratogramas das amostras de TiO_2 dopadas com Co^{2+} 87

Figura 51 - Refinamento estrutural para a amostra de TiO_2 dopada com 2%Co, TiO_2_2Co..... 88

Figura 52 - Refinamento estrutural para a amostra de TiO_2 dopada com 4%Co, TiO_2_4Co..... 88

Figura 53 - Refinamento estrutural para a amostra de TiO_2 dopada com 6%Co, TiO_2_6Co..... 89

Figura 54 - Espectros e absorção para amostras de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de cobalto. ……..……90

Figura 55 - Determinação dos valores de energia de *gap* para amostras de TiO_2 pura e dopadas com concentrações de 2, 4 e 6% de Co2+ 91

Figura 56 - Curvas de magnetização *vs.* campo aplicado para a amostra de TiO_2_4Co, medida à temperatura de 5 e 300K. 92

Figura 57 - Curvas ZFC e FC para a amostra TiO_2_4Co com campo aplicado de 10Oe.....92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Amostras de ZnO sonicadas com variações de tempo e amplitude.....42

Tabela 2 - Amostras sonicadas de ZnO dopadas com cobalto 43

Tabela 3 - Amostras de TiO_2 puras sonicados com variação de tempo 44

Tabela 4 - Amostras sonicadas de TiO_2 dopadas com cobalto 44

Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir dos refinamentos estruturais 57

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito para amostras ZnO.....57

Tabela 7 - Parâmetros obtidos pós-refinamento para amostras de $Zn_{x-1}Co_xO$.....70

Tabela 8 – Resultados dos refinamentos estruturais das amostras sem dopagem de TiO_2 84

Tabela 9 - Resultados dos refinamentos estruturais das amostras de TiO_2 dopadas.90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

A absorbância

a_{hi} função de assimetria

C constante de Curie

c concentração de analítico

CIF *Crystallographic Information File*

Co elemento químico Cobalto

d distância entre os planos interatômicos de uma estrutura cristalina

DRX difração de raio X

Eg energia de *gap*

FC *field cooling*

F_h fator de estrutura

FWHM Largura do pico a meia altura

G_{hi} função de perfil

GSAS G*eneral Structure Analysis System*

H elemento químico Hidrogênio

H campo magnético externo

h constante de Planck

h primeiro índice de Miller

I Intensidade de radiação final

I_o Intensidade de radiação inicial

JCPDF *The International Center of Diffraction Data*

k segundo índice de Miller

l caminho óptico

l terceiro índice de Miller

J_h multiplicidade de reflexão

Lp_h fator de Lorentz e de polarização

M função minimização

M magnetização

MR Método de Rietveld

MT Metais de transição

N número de pontos utilizados no refinamento Rietveld

O elemento químico Oxigênio

Oe unidade de medida de campo magnético

P número de parâmetros refinados

P_h fator de correção para orientação preferencial

R_{bragg} Parâmetro de convergência do Método de Rietveld

R_{exp} Valor estaticamente esperado para R_{wp}

R_{wp} Parâmetro de convergência do Método de Rietveld

s fator de escala

SMD Semicondutores Magnéticos Diluídos

SONAR *Sound Navigation And Ranging*

SQUID *Superconducting Quantum Interference Device*

T temperatura

T transmitância

T_c temperatura de Curie

Ti elemento químico Titânio

T_N temperatura de Nèel

V volume

ZFC *zero field cooling*

Zn elemento químico Zinco

y_{bi} intensidade da radiação de fundo

y_{ci} intensidade calculada

y_{oi} intensidade observada

α coeficiente de absorção óptica

χ susceptibilidade magnética

χ^2 parâmetro de convergência do método de Rietveld

Φ_{rsi} correção de rugosidade superficial

λ comprimento de onda

μ_0 permeabilidade magnética no vácuo

ν_o freqüência do fóton

ν_f freqüência do fônon

θ ângulo de Bragg

θ temperatura de Curie-Weiss

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO 19

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22

2.1 - SONOQUÍMICA 22
2.2 - ÓXIDO DE ZINCO (ZNO) 26
2.3 - DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) 31
2.4 - SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMD) 36

3 - MATERIAIS E MÉTODOS 41

3.1 - SONICADOR 41
3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 42
3.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 45
3.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIO X ASSOCIADA AO MÉTODO DE RIETVELD (MR) 45
3.3.2 - ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO UV-VIS 48
3.3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) 49
3.3.4 - CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA 50

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 53

4.1 - SISTEMA ZNO 53
4.2 - SISTEMA ZNO:CO 66
4.3 - SISTEMA TiO_2 81
4.4 - SISTEMA TiO_2:CO 87

5 - CONCLUSÕES 94

REFERÊNCIAS 96

1 - INTRODUÇÃO

A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais têm recebido grande atenção nas últimas décadas, com perspectivas crescentes na área da nanotecnologia. O nascimento das nanoestruturas e nanodispositivos semicondutores, é relativamente recente, tendo se desenvolvido com maior aceleração a partir do final dos anos 80 com a continua corrida da revolução da miniaturização, iniciada na década de 60, onde dispositivos semicondutores com dimensões milimétricas já eram fabricados.

Os avanços tecnológicos na nanotecnologia vêm permitindo criar nanoestruturas com propriedades especiais em relação àquelas com tamanho macroscópico. Nanopartículas de óxidos podem apresentar propriedades físicas, químicas, elétricas e ópticas originais, devido a sua reduzida dimensão e alta área superficial, o que requer equipamentos avançados para a manipulação da matéria em nível atômico e molecular.

Os processadores de computador são provavelmente os componentes eletrônicos que mais se utilizam da nanotecnologia. Desde a invenção do transistor, este componente básico de toda eletrônica, funciona com a manipulação de correntes elétricas e detecção de carga dentro de materiais semicondutores; porém estamos chegando cada vez mais próximos de seus limites físicos, onde a física quântica passa a ter influência sobre o desempenho dos dispositivos. É aí que entra em ação uma nova área conhecida como spintrônica.

Ao invés de utilizarem o fluxo de cargas, corrente elétrica, os transistores utilizariam o momento angular intrínseco do elétron: o *spin*, onde esse pode apresentar duas orientações denominadas de "*spin-up*" e "*spin-down*". Essa característica abre a possibilidade de desenvolver dispositivos muito menores, com consumo de energia menor e muito mais poderosos do que aqueles empregados na eletrônica atual.

A descoberta em 1988 do efeito da magnetorresistividade gigante é considerada o começo desta nova eletrônica baseada em *spins.* Desde então, a procura por materiais que combinassem as propriedades de um material ferromagnético com as de um semicondutor tornou-se o principal objetivo dos estudos nesta área.

A seleção dos materiais que possam ter aplicações na área de spintrônica segue basicamente dois outros critérios. Primeiro, o ferromagnetismo deve permanecer a temperaturas ambientes (T > 300K); segundo, seria uma grande vantagem se já existisse uma tecnologia voltada para o material com outras aplicações. Uma aproximação compatível com os semicondutores utilizados nos dias de hoje, na eletrônica, é transformar os semicondutores, os quais não apresentam propriedades magnéticas, em magnéticos, introduzindo certa concentração de íons magnéticos. Esta classe de materiais constitui o que chamamos de semicondutores magnéticos diluídos (SMD), (Martini, et al., 2008).

Entre os semicondutores que podem ser utilizados como matriz, podemos citar o ZnO, TiO_2, SnO_2, CuO_2 e o GaN. O ZnO se destaca por ser um semicondutor com uma energia de *gap* direto de 3,37eV a temperatura ambiente, apresentando também propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas. A incorporação de várias porcentagens atômicas sem a criação de segunda fase é possível sob condições de síntese otimizada, levando assim ao ferromagnetismo.

Neste trabalho será apresentado um estudo dos semicondutores ZnO e TiO_2 puros e dopados com Co^{+2} após serem submetidos a um processador ultrassônico. Essa técnica utilizada, a sonoquímica, tem como principal fenômeno a cavitação acústica, que consiste no surgimento, crescimento e colapso de bolhas no líquido, levando assim a condições extremas de temperatura e pressão, as quais são responsáveis pelas mudanças observadas como, por exemplo: a diminuição de partículas.

No capítulo 2 será feita uma introdução e revisão bibliográfica sobre os principais conceitos envolvidos na técnica escolhida para este trabalho, desde o surgimento da cavitação acústica até as aplicações do ultrassom na área da química. Falaremos sobre as principais características dos materiais utilizados para análise, o ZnO e o TiO_2, e também aplicações diretas desta técnica nos óxidos escolhidos, onde vários autores relatam os efeitos causados pela sonicação desses materiais.

A preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas serão abordadas no capítulo 3. Descreveremos quais foram as condições de tratamento ultrassônico para as amostras dos óxidos comerciais (ZnO e TiO_2) sem dopagem bem como para as amostras dopadas com diferentes concentrações de cobalto.

Alguns conceitos sobre as técnicas serão brevemente descritos, como a difração de raio X associada ao Método de Rietveld e as análises de microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. Na análise óptica, mostraremos como a partir de medidas de UV-Vis chegamos aos valores de energia de *gap*, e finalmente citaremos os procedimentos para as medidas magnéticas.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4, tendo sido dispostos em tópicos de acordo com cada sistema de amostra e técnica de caracterização.

As conclusões deste trabalho serão listadas no capitulo 5.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - SONOQUÍMICA

O ultrassom são ondas mecânicas e possuem freqüências mais elevadas do que aquelas que o ouvido humano pode detectar, acima de 20 KHz, sendo essas possíveis de serem transmitidas através de qualquer substancia sólida, líquida ou gasosa; onde a fonte de som transmite seu movimento de vibração às moléculas do meio e essas, sucessivamente, transmitem seu movimento às partículas adjacentes antes de voltar à posição média original, gerando assim ciclos de compressão (aproximação das moléculas) e expansão (afastamento das moléculas), (Lorimer e Manson, 1987).

A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Curie, ao estudar o efeito piezelétrico (Lorimer e Manson, 1987). Mais tarde, em 1894, Thornycroft e Barnaby observaram que na propulsão de mísseis lançados pelo destróier, uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas ou cavidades na água, essa vibração ficou conhecida como cavitação. Apenas em 1917 foi que surgiu a primeira aplicação comercial do ultrassom devido à criação do equipamento que hoje conhecemos por SONAR (*Sound Navigation And Ranging*), (Martines, et al.,2000). No ano de 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido. Este efeito foi denominado de efeito sonoquímico.

O uso do ultrassom pode ser dividido em dois campos. O primeiro, de alta frequência é utilizado para estudar o efeito do meio na onda sonora, como por exemplo, para medir a velocidade e coeficiente de absorção da onda no meio; já o segundo campo de baixa freqüência utiliza o efeito da onda no meio, como em limpeza ultrassônica, perfuração, sondas, processos químicos, emulsificação entre outras.

A partir de 1980, devido à ampla disponibilidade de equipamentos de ultrassom para laboratório, tanto na forma de banhos de limpeza como de sondas ultrassônicas, a sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos foram publicados em diferentes áreas.

A sonoquímica é um método de síntese que permite preparar uma grande variedade de materiais nanoestruturados a partir da radiação de ultrassom. Nessa técnica, as reações químicas não são resultantes de uma interação direta entre as ondas sonoras e o produto em *bulk*, pois as mesmas possuem comprimento de onda muito maior (0,01 a 10 cm) (Suslick, 1990) do que as distâncias interplanares que se encontram na faixa de angstroms (Å).

Esses processos são resultados de uma agitação mecânica causada pela onda no líquido ou uma conseqüência da cavitação acústica, que consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas em pontos localizados; aumentando a temperatura no líquido em torno de 5000°C e levando a pressões de cerca de 1000 atm, tendo as bolhas formadas um tempo de vida de alguns microsegundos, (Suslick et. al., 1999).

A Figura 1 mostra um diagrama do tamanho do raio em função do tempo de formação até a implosão das bolhas. As condições extremas produzidas podem conduzir a reações químicas como oxidação, redução, dissolução e decomposição, além de provocarem mudanças nas características físicas dos materiais como, por exemplo, mudanças morfológicas e fragmentação desses devido às ondas de choque geradas (Suslick e Price,1999), cujas reações são responsáveis pela grande variedade de nanomateriais possíveis de se obter (Barzegar et al., 2009).

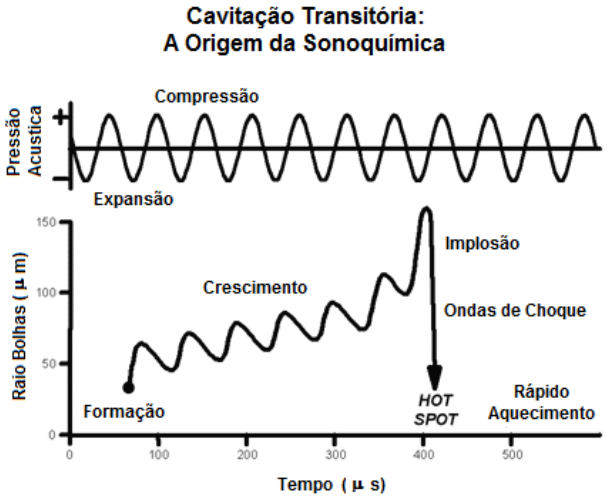

Figura 1 - Fenômeno da cavitação (Suslick, 1989)

O estagio que conduz o crescimento das bolhas de cavitação ocorre devido à difusão de vapor do soluto no volume dessas bolhas que foram geradas pelo

movimento vibratório das ondas. Após o crescimento, que vai depender do líquido e da freqüência das ondas, elas atingem o estágio final, onde então colapsam provocando a quebra das ligações químicas (Gedanken 2004).

Esse fenômeno é explicado pela teoria *hot spot* que ocorre quando a bolha alcança um tamanho de valor critico, a 20 kHz de freqüência, por exemplo, o tamanho da bolha é cerca de 170 micrômetros, (Suslick, 1990). Em líquidos puros a cavidade da bolha permanece esférica durante o colapso, pois ao seu redor o meio é uniforme, já em misturas líquido – sólido, devido à inomogeneidade do meio, formam-se jatos assimétricos para dentro das bolhas (Suslick, 1989), como mostrado na Figura 2, os quais por possuírem alta velocidade provocam mudanças significativas na superfície das partículas atingida.

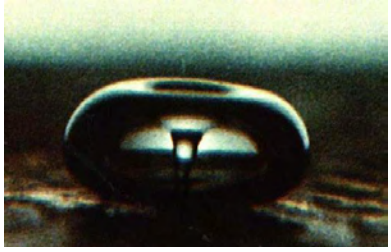

Figura 2 - Bolha em colapso (Suslick, 1989)

Durante o colapso também podem ocorrer choques entre as partículas que são transportadas pelos jatos, resultando na sinterização dessas. A Figura 3 mostra o fenômeno de sinterização entre duas partículas de zinco metálico e a conseqüente formação do pescoço. Uma vez que o colapso das bolhas ocorre em um curto espaço de tempo, alto arrefecimento de aproximadamente 10^{11}K/s pode ser obtido, (Gendanken, 2004)

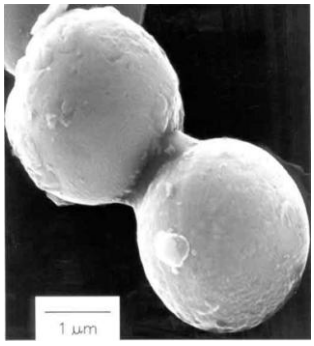

Figura 3 - Sinterização de partículas de Zn^{2+} durante colapso das bolhas (Suslick e Price, 1999)

Esta alta taxa de resfriamento dificulta a organização e cristalização dos produtos, o que pode em muitos casos resultar em partículas amorfas. Já uma explicação para a obtenção de partículas cristalinas é que a cinética rápida não permite o crescimento dos núcleos, e em cada colapso de bolha alguns centros de nucleação são formados, cujo crescimento é limitado pelo breve colapso.

Se o precursor é um composto não-volátil, a reação ocorre 200 nm em um anel em torno do colapso da bolha. Neste caso, a reação sonoquímica ocorre na fase líquida, assim os produtos são por vezes partículas nanoamorfas, e em outros casos, nanocristalinas, estes irão depender da temperatura na região do anel onde a reação ocorre. A temperatura neste anel é menor do que dentro da bolha em colapso, mas superior à temperatura do produto em *bulk,* Suslick estimou a temperatura na região do anel em torno de 1900ºC, (Gedanken, 2004).

Numerosos trabalhos vêm sendo publicados mostrando as vantagens da técnica sonoquímica em relação a outros métodos de síntese, como: maior uniformização na distribuição de tamanho de partículas; alta área superficial; possibilidade de obtenção de diversas morfologias como nanoesferas, nanobastões, nanodiscos, nonofios entre outras; e principalmente em relação ao tempo de sintetização das amostras. Essas vantagens são resultado das condições únicas alcançadas durante o fenômeno da cavitação acústica.

2.2 - ÓXIDO DE ZINCO (ZNO)

O ZnO é um semicondutor do tipo II-VI, que possui energia de *gap* de ~3,37eV e tem atraído grande interesse tecnológico devido a suas propriedades ópticas e elétricas e ao grande número de aplicações como fotodiodos, dispositivos emissores de luz (Kalinko et al., 2007), células solares, sensores, varistores (Mazloumi, et al., 2009), filmes finos transparentes condutores (Vieira, et al., 2008) entre outros.

Quase todos os compostos do tipo A^{II}-B^{VI} cristalizam-se na estrutura *zincblend* ou estrutura *wurtzita*. O ZnO se cristaliza, preferencialmente, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita com parâmetros de rede “a” e “c” de 3,240Å e 5,210Å respectivamente (McCluskey e Jokela, 2009). A estrutura do óxido de zinco é formada por tetraedros de ZnO_4 orientados em uma só direção, com camadas de zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio, (Vieira, et al., 2008). Na Figura 4 é possível observar a cela unitária do ZnO. Por possuir uma estrutura relativamente aberta, torna-se relativamente fácil incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu reticulado, o que acaba gerando defeitos na rede (Vieira, et al., 2008), como por exemplo, vacâncias de oxigênio.

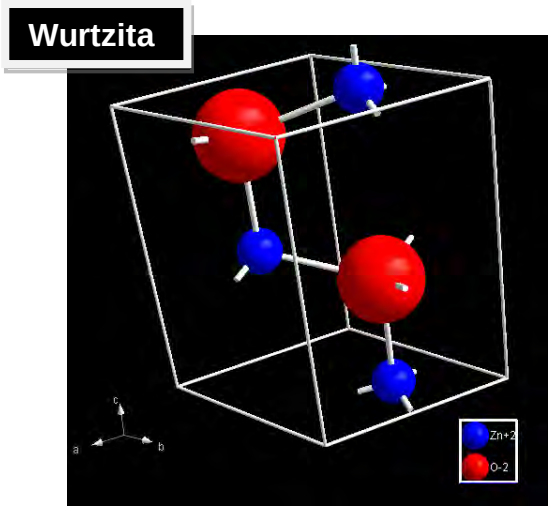

Figura 4 - Estrutura Wurtzita do Óxido de Zinco (ZnO)

Além das vacâncias de oxigênio, outros tipos de defeitos pontuais em ZnO são relatados, como átomos de Zn intersticiais e átomos de Zn ou O substitucionais no sitio um do outro. Esses defeitos podem influenciar fortemente as propriedades

elétricas e ópticas de um semicondutor como a eficiência da luminescência, além de afetar a dopagem e o mecanismo de difusão ligado ao crescimento, transformação e degradação de dispositivos. Portanto, compreender a constituição e o comportamento dos defeitos pontuais em ZnO é essencial para a sua aplicação bem sucedida em dispositivos semicondutores (Janotti e Van de Walle, 2009).

Mazloumi e colaboradores (Mazloumi et al., 2009) prepararam nanoestruturas de ZnO através do método sonoquímico a fim de investigar o efeito do pós-tratamento ultrassônico nas propriedades fotoluminescentes. Além de mostrar o impacto que o tratamento ultrassônico causa sobre o espectro de fotoluminescência, variando a intensidade de emissões devido a possíveis formações de defeitos superficiais, como por exemplo, vacâncias de oxigênio, o autor apresenta uma microscopia eletrônica de varredura, onde é possível ver a formação de nanopartículas com morfologia rugosa do tipo couve-flor, mostrada na Figura 5.

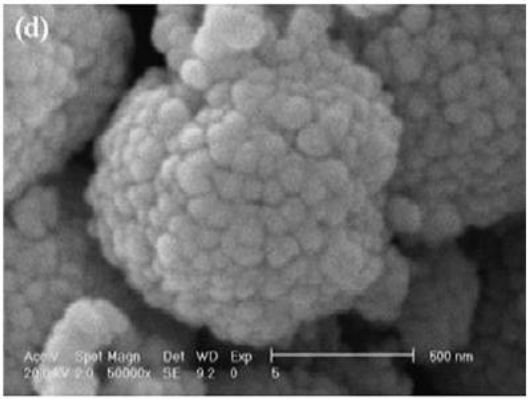

Figura 5 - MEV de partículas de ZnO nanoestruturadas mostrando morfologia couve-flor (Mazloumi et al., 2009)

Mudanças no espectro de absorção na região do ultravioleta e visível, representado na Figura 6, também foram relatadas por Yadav (Yadav et al., 2008). Neste trabalho foram sintetizas amostras com diferentes tempos de sonicação, cujos resultados mostraram variações nas bandas de absorção o que esta diretamente relacionada com os valores de energia de *gap*, para amostras com tempos maiores de tratamento ultrassônico, enquanto o tamanho de partícula aumentou, o valor de energia de *gap* diminuiu. Apesar de ficar claro que o ultrassom afeta fortemente o

tamanho das partículas e, portanto as propriedades ópticas, outros fatores também tem que serem levados em consideração como, por exemplo, o meio de sonicação.

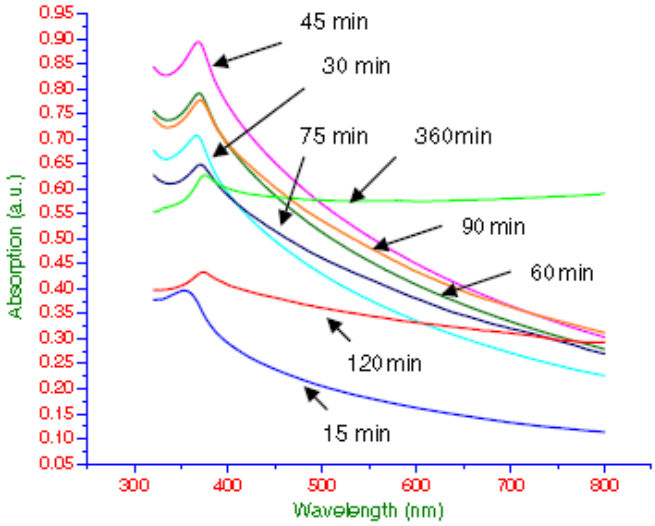

Figura 6 - Espectro de absorção UV-Vis de nanopartículas de ZnO após diferentes tempos de sonicação. (Yadav et al., 2008).

No trabalho de Bhattacharyya e Gedanken (Bhattacharyya e Gedanken, 2008) eles verificaram que a sonicação de acetato de zinco juntamente com N,N-dimetilformamida, utilizado como solvente, forma discos hexagonais muito finos quando o tempo de ultrassom é de três horas; já para tempos maiores os discos são quebrados por possuírem formas frágeis. Quando sonicado acetado de zinco em água, não foi formada quantidade apreciável de produto, enquanto que a sonicação realizada em atmosfera de argônio favoreceu uma maior porosidade nas partículas do que quando sonicado em atmosfera ambiente. A porosidade encontrada pelos autores foi atribuída a duas principais causas: a primeira é a desordem devido à maior taxa de calor específico médio do argônio e a segunda pela decomposição incompleta do precursor acetato de zinco quando sonicado em argônio.

Jung e colaboradores (Jung, et al., 2007) sintetizaram nanoestruturas de ZnO de diversas formas, como mostrado na Figura 7.

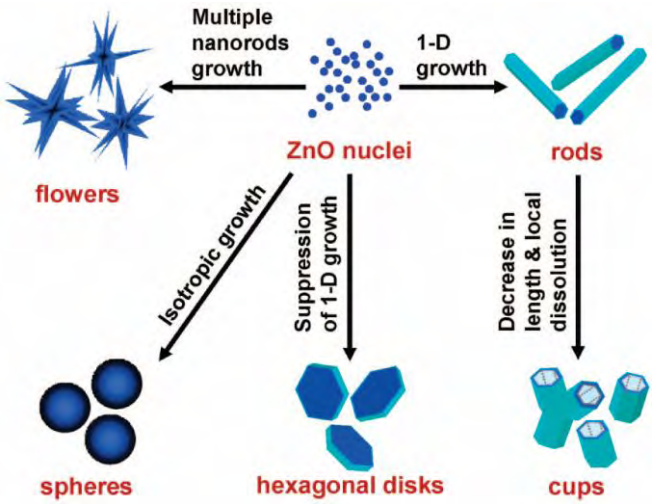

Figura 7 – Partículas de ZnO com diferentes formas, a partir do controle de crescimento de um núcleo de ZnO (Jung, et al., 2007)

A idéia central no trabalho de Jung foi mostrar que é possível obter com o ultrassom essas diferentes formas a partir do controle da direção de crescimento no cristal. Para os autores, a chave para o controle dessas formas está relacionada com a concentração dos precursores químicos, o tipo de agente gerador da hidroxila e o tempo de ultrassom.

Diferentemente de Jung, Jia (Jia, et al., 2010) também sintetizou microesferas ocas de ZnO, porém partindo de estruturas esféricas de carbono também sintetizadas por eles, onde essas serviram de base para a formação da estrutura do óxido de zinco. Nesse processo, tendo já ocorrido a formação das esferas de carbono pelo método hidrotermal, foi misturado acetato de zinco dissolvido em água. Após os átomos de Zn^{2+} se aproximarem das esferas de carbono, a mistura foi levada ao ultrassom para que ocorresse o crescimento das partículas de ZnO, formando uma espécie de casca em torno das partículas de carbono. Com o processo de calcinação, a parte orgânica foi eliminada ficando apenas a estrutura esférica oca composta por partículas de ZnO.

O tempo de operação do ultrassom também tem influência nos produtos obtidos. Shao e colaboradores (Shao, et al., 2007) utilizaram dois modos de funcionamento para sonicar suas amostras. No primeiro o ultrassom funcionava 2 segundos e parava 3; já no segundo modo, o sonicador operava em 15 segundos e parava 15 segundos, porém para ambos o tempo total foi mantido igual. Eles perceberam que a diferença no diâmetro dos nanobastões estava relacionada com

esse tempo ligado/desligado do ultrassom. Os núcleos são formados durante o tempo em que o ultrassom é mantido ligado, e o crescimento desses núcleos é realizado durante o tempo em que o ultrassom fica desligado, por isso é importante investigar e criar uma relação também desta variável.

2.3 - DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

O dióxido de titânio TiO_2 em sua forma nanoestruturada assim como o ZnO também vem gerando interesse da comunidade cientifica, por permitir uma ampla gama de aplicações, tais como: dispositivos eletrônicos, fotocatálise, células solares (Diebold, 2003), sensores de gás (Du, et al., 2002), entre outros. O TiO_2 é encontrado em três estruturas cristalinas, sendo elas a rutilo, a anatase e a bruquita.

A fase rutilo é termodinamicamente mais estável a temperaturas elevadas, enquanto que a fase anatase é obtida a temperaturas baixas, sendo amplamente utilizada como fotocatalisador, devido a sua alta eficiência e baixo custo. Já a fase bruquita também pode ser obtida a baixas temperaturas, mas só é estável a condições específicas de pressão. Entre as três estruturas, as mais estudas são as fases anatase com *gap* de 3,20eV e a rutila com *gap* de 3,00eV. A temperatura de transição da anatase para rutila é em torno de 800°C, porém essa temperatura pode variar dependendo da concentração de defeitos, tamanho de partícula e pressão.

A Figura 8 mostra as estruturas cristalinas para as fases anatase e rutilo de TiO_2. Suas celas unitárias são ambas tetragonais e têm as dimensões de a = b = 3,782Å e c = 9,502Å para a anatase e a = b = 4,587Å e c = 2,953Å para a rutilo (Diebold, 2003). Consistem basicamente em um átomo de titânio cercado por seis átomos de oxigênio formando octaedros distorcidos.

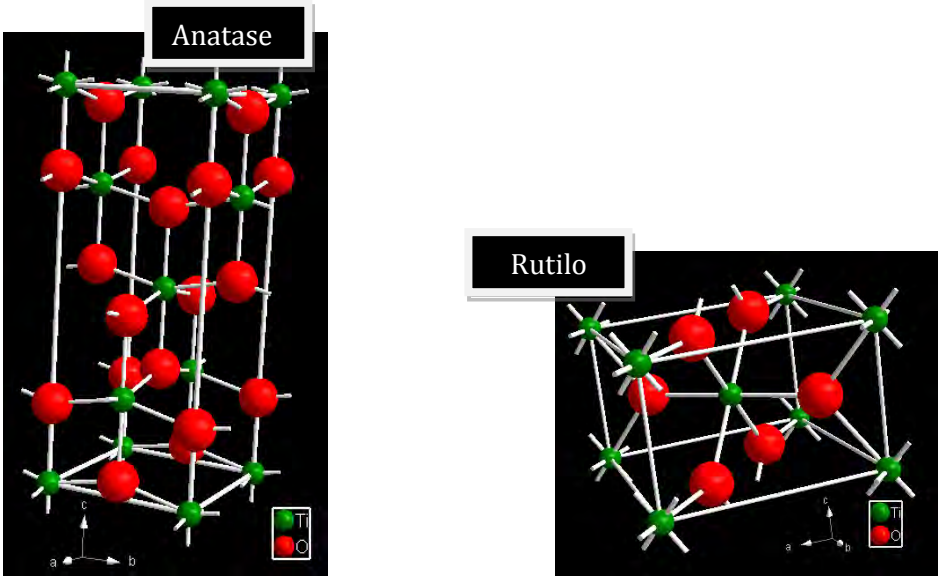

Figura 8 - Estruturas cristalinas para as fases anatase e rutilo do TiO_2

As aplicações do TiO_2 irão depender fortemente das características estruturais, ópticas e eletrônicas desse material. Esses fatores estão relacionados com o método de síntese utilizado bem como um possível tratamento térmico. Para aplicações do TiO_2 em fotoatividade, por exemplo, alguns parâmetros estruturais como fase, qualidade cristalina, morfologia, tamanho de partícula, distribuição de tamanho e porosidade tem grande influência; e o mais essencial é a existência de uma elevada área superficial para tornar a atividade fotocatalítica mais eficaz (Christy et al., 2009).

Várias são as técnicas utilizadas para a obtenção de nanopartículas de TiO_2, entre elas se destacam a sol-gel e a hidrotermal. Apesar do método sol-gel ser mais amplamente utilizado e ter numerosas vantagens como tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização, o processo de calcinação gera um crescimento de grão, induzindo a transformação de fase e resultando em menor área superficial (Wang, et al., 2002)

Alguns trabalhos na área da sonoquímica foram publicados tentando mostrar a influência do meio, da amplitude e do tempo de sonicação nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas das partículas de TiO_2 obtidas. Tian e colaboradores (Tian, et al., 2006) utilizando o isopropóxido de titânio ($Ti(OC_4H_9)_4$ como precursor e sonicando este em várias meios ácidos com diferentes concentrações, sintetizaram pós de TiO_2 com uma variedade de fase. A Figura 9 mostra uma tabela dos resultados obtidos pelo grupo. Em concentrações altas de HCl a fase predominante é a rutilo, enquanto que na presença de SO_4^{2-} a fase favorecida é a anatase, porém em todos os casos as partículas mantiveram-se abaixo de 11nm.

Synthetic conditions and physicochemical properties of TiO_2 nanoparticles

Sample	Reaction medium	Reaction medium concentration (M)	Phase, crystallite size[a] (nm), and content[b]		
			Anatase	Rutile	Brookite
A	H_2O		8.5 (86.4%)	No	9.6 (13.6%)
B	HCl	0.5	7.2 (85.7%)	No	8.3 (14.3%)
C	HCl	0.8	7.4 (64.5%)	10.9 (14.8%)	8.1 (20.7%)
D	HCl	1.0	7.7 (45.8%)	10.6 (42.0%)	9.2 (12.2%)
E	HCl	1.1	7.4 (42.8%)	8.7 (57.2%)	No
F	HCl	1.3	No	8.3 (100%)	No
G	HCl	2.0	No	7.7 (100%)	No
H	HCl	4.0	No	6.5 (100%)	No
I	NaCl	1.0	8.4 (84.9%)	No	10.1 (15.1%)
J	NaCl	2.0	8.0 (83.8%)	No	10.4 (16.2%)
K	NaCl	4.0	8.3 (85.3%)	No	9.6 (14.7%)
L	HNO_3	1.0	7.4 (53.2%)	10.2 (27.9%)	8.0 (19.0%)
M	HNO_3	2.0	No	8.6 (100%)	No
N	KNO_3	1.0	8.5 (84.3%)	No	10.3 (15.7%)
O	KNO_3	2.0	8.2 (82.7%)	No	9.6 (17.3%)
P	H_2SO_4	0.5	9.2 (100%)	No	No
Q	H_2SO_4	1.0	9.6 (100%)	No	No
R	Na_2SO_4	0.5	8.5 (100%)	No	No
S	Na_2SO_4	1.0	8.3 (100%)	No	No

Figura 9 - Influência dos ácidos bem como seus sais na formação das fases de TiO_2 pelo método sonoquímico, (Tian, et al., 2006)

Para avaliar também os efeitos do ultrassom no comportamento óptico, Tian preparou duas amostras de isopropóxido de titânio em solução de HCl (3M), uma com ultrassom e outra na presença apenas de uma agitação magnética. A Figura 10 mostra a mudança observada no espectro de absorção.

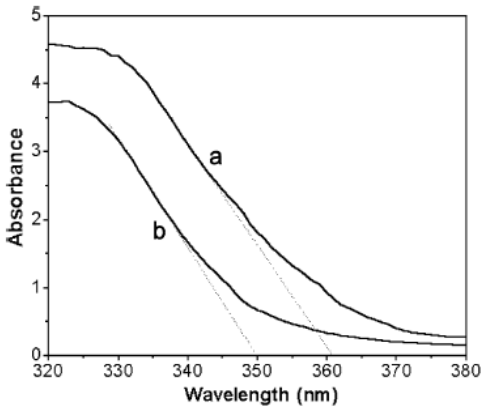

Figura 10 - Espectro de UV-Vis para amostra de TiO_2 (a) com ultrassom e (b) sem ultrassom, apenas em agitação magnética (Tian, et. al., 2006)

Já um estudo da interferência da amplitude no produto obtido foi feito por Prasad e colaboradores (Prasad et al., 2010). Utilizando amplitudes de 30% a 80% eles verificaram que em 40% de amplitude, que corresponde a uma potência inicial calculada por eles de 30W, a fase rutila é predominante; porém abaixo e acima desse valor essa fase vai diminuindo. A explicação é que em amplitudes de 30% a intensidade e as condições do meio não são suficientes para ocorrer a transição de fase de anatase para rutilo, e acima de 40%, a energia de calor gerada acaba não sendo utilizada para os fins desejados. A alta temperatura alcançada acaba por provocar a vaporização parcial dos voláteis, que fazem parte do sistema de reação, provocando uma redução do rendimento.

Arami e colaboradores (Arami et al., 2007) sintetizaram partículas com formas arredondadas, mostrada na Figura 11, a partir de pó de TiO_2 dissolvidos em solução de NaOH e submetidos ao ultrassom. Eles concluíram que durante a agitação inicial, antes de levar ao ultrassom, as ligações de Ti-O-Ti são quebradas e ligações de Ti-O-Na e Ti-OH são formadas. Ao serem submetidas ao ultrassom essas novas moléculas reagem com as hidroxilas $OH^{\cdot}$ geradas por causa da irradiação ultrassônica, formando assim novamente as ligações de Ti-O-Ti. Essas novas partículas são de alta cristalinidade e alta pureza, não mostrando mistura de fases, além de um tamanho médio de partícula de 20nm. Assim, segundo Arami, um tratamento inicial ao ultrassom pode ser de fundamental importância.

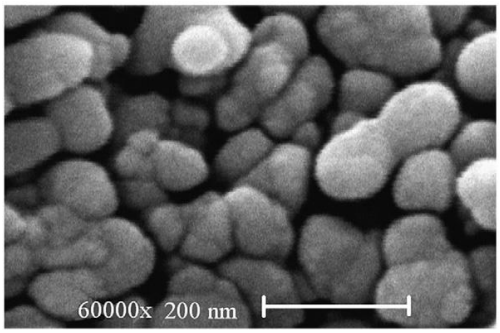

Figura 11 - MET de nanopartículas de TiO_2 após passar por uma agitação térmica e em seguida um tratamento ultrassônico (Arami, et al., 2007)

A técnica sonoquímica, como pode observar, vem sendo intensivamente utilizada, apesar disso ainda existem várias controvérsias a respeito dos efeitos do ultrassom. Ainda não foi possível estabelecer uma relação direta entre os

parâmetros envolvidos na sonicação como, por exemplo, amplitude, meio e tempo, com os produtos obtidos. Desta forma, nesse trabalho, além dos objetivos principais que são obter os semicondutores magnéticos diluídos, ZnO:Co e TiO_2:Co, e fazer as caracterizações estruturais, ópticas e magnéticas; também temos como objetivo estudar algumas condições de tratamento sonoquímico, analisando a relação de tempo e amplitude de sonicação, afim de otimizar o processo e chegar a um procedimento mais adequado para a obtenção de nossos espécimes.

2.4 - SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMD)

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) têm atraindo grande interesse devido a suas propriedades tanto magnéticas, como semicondutoras e também a grande aplicabilidade em dispositivos opto-eletrônicos, magnetoeletrônicos (Bouloudenine et al., 2005) e particularmente para aplicações na área da spintrônica.

Os primeiros dispositivos spintrônicos foram baseados em sensores magnetoresistivos e elementos de memória, utilizando eletrodos feitos de ligas de metais ferromagnéticos, os quais mais tarde foram reforçados pela descoberta da magnetoresistência gigante.

Atualmente o que se busca são dispositivos ativos baseados em *spin,* que permitam a manipulação desses elétrons com *spin* polarizados e que sejam ferromagnéticos a temperatura ambiente. É necessário também que exista um eficiente transporte e injeção de corrente de spin. A maneira mais simples para a injeção de *spin* é utilizar heteroestruturas de materiais ferromagnéticos/semicondutores, porém é difícil preservar o *spin* eletrônico através da interface, principalmente devido à grande incompatibilidade da condutividade elétrica entre esses dois materiais, é aí que entra os semicondutores magnéticos diluídos.

Os SMD são semicondutores formados pela substituição de parte dos cátions de um grupo de semicondutores compostos por íons metálicos de transição. A formação também pode ser descrita como a mistura de um semicondutor do tipo AB, com um semicondutor magnético do tipo MB na proporção desejada. O resultado será um material ternário, $A_{1-x}M_xB$, onde a estrutura de rede, *gap* de energia e outras propriedades podem ser ajustadas entre os valores dos semicondutores de partida binários AB e MB apenas pela variação do valor de x (Jain, 1991).

Os metais de transição que possuem o estado 3d parcialmente preenchido (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e o Cu) e elementos terras raras que tem o estado f parcialmente preenchido (Eu, Gd e Er) têm sido utilizados como átomos magnéticos para SMD. Esses estados, d e f, parcialmente preenchidos possuem elétrons desemparelhados, em termos de seu *spin*, que são responsáveis pelo comportamento magnético exibido (Liu, et al., 2005).

Os primeiros trabalhos sobre SMD foram feitos com semicondutores do tipo II-VI, onde átomos do grupo II foram substituídos por átomos de Mn. Nesses materiais a presença de íons magnéticos influenciam o comportamento dos portadores livres, através de interações de troca sp-d entre os momentos localizados e os *spins* dos portadores itinerantes. (Pearton, et al., 2004).

A previsão teórica de Dietl e colaboradores para a ocorrência de ferromagnetismo intrínseco em semicondutores (Dietl, et al., 2000) deu início a grandes discussões na literatura especializada. No processo, utilizando o modelo do campo médio de Zener, Dietl revela o importante efeito do acoplamento *spin*-orbita na banda de valência para determinar a T_C em semicondutores ferromagnéticos do tipo-p (Liu, et al., 2005). Baseado neste modelo as previsões são de que GaN e ZnO são os candidatos mais promissores para serem SMD com alta temperatura de Curie, como mostrado na Figura 12.

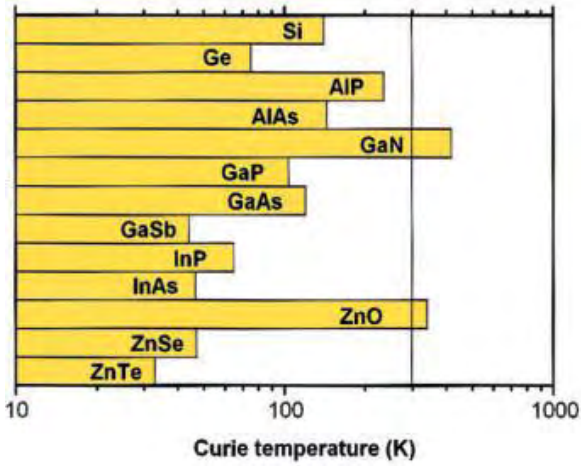

Figura 12 - Previsão de temperaturas de Curie para semicondutores tipo-p contendo 5%Mn e $3{,}5 \times 10^{20}$ buracos por cm^3 (Dietl, et al., 2000)

Para o ZnO a solubilidade de MT, especialmente o Mn e Co podem chegar até 35% na matriz, (Liu, et al., 2005), dependendo da técnica e tratamento térmico utilizados. Lee e colaboradores, (Lee, et al., 2002) prepararam filmes a partir do método sol-gel, os quais conseguiram uma dopagem de até 25% de Co na rede do ZnO, sem a formação de fase secundária, porém tratando os filmes depositados a uma temperatura de 700°C. Através da reação do estado sólido amostras monofásicas de ZnO contendo até 21% de cobalto foram obtidas por Hugo e colaboradores (Hugo, et al., 2010), porém sendo essas tratadas a temperatura de 1400°C por 4 horas. A temperatura de 600°C também foi importante para a

incorporação de 36%Mn em filmes de ZnO depositados por laser pulsado, no trabalho de Fukumura, (Fukumura, et al., 2001).

Apesar das altas concentrações de dopagens relatadas, sem a formação de fases secundárias, os resultados da existência de ferromagnetismo ainda são bastante controversos. Enquanto alguns grupos relatam ferromagnetismo em ZnO:MT, com Tc variando de 30 a 550K, (Jung, et al., 2002; Sharma, et al., 2003; Han, et al., 2002; Ueda, et al., 2001), outros, relatam comportamento antiferromagnético (Bouloudenine, et al., 2005; Kane, et al., 2005)

A distribuição dos MT na rede do ZnO também é uma questão importante a ser abordada. O termo SMD refere-se a uma fração dos átomos anfitriões de um semicondutor não magnético, substituídos por íons magnéticos. Uma questão chave não respondida, é se o material resultante, de fato, contém elementos metálicos distribuídos uniformemente ou se contém clusters ou precipitados de segunda fase, sendo então esses responsáveis pelas propriedades magnéticas observadas (Liu, et al., 2005).

Além do ferromagnetismo, esses materiais resultantes, também podem apresentar características interessantes para aplicações na eletrônica de materiais transparentes, emissões na região do UV-Vis, detecção de gás e dispositivos de ondas acústicas por alguns possuírem propriedades piezelétricas.

O TiO_2 assim como o ZnO, também vem sendo cogitado para ser um SMD, pois além das propriedades magnéticas relatadas por vários autores, ele ainda apresenta propriedades químicas e físicas únicas, tais como: alto índice de refração, excelente transmitância óptica na região do visível e na região do infravermelho próximo, alta constante dielétrica e fotocátalise, (Matsumoto, et al., 2001)

Apesar de numerosos trabalhos relatando respostas ferromagnéticas encontradas em filmes de TiO_2 anatase dopados com cobalto, outros grupos também vem questionando esses resultados, sugerindo que o comportamento ferromagnético encontrado é resultado de precipitados metálicos, (Matsumoto, et al., 2001; Chambers, et. al., 2003; Punnoose, et al., 2003).

Ueda e colaboradores (Ueda et al., 2001), relataram o comportamento ferromagnético de filmes de ZnO dopados com cobalto, onde a temperatura de Curie esteve acima da temperatura ambiente e mostrou existir uma correlação desse comportamento com o limite máximo de solubilidade de cobalto.

Lee (Lee et al., 2002) também relatou em seu trabalho o comportamento ferromagnético em filmes de ZnO dopado com Co^{2+} e uma temperatura de Curie de 350K. Esse mesmo comportamento ferromagnético foi encontrado para *nanorods* (hastes) de ZnO dopado com cobalto, onde o comportamento ferromagnético em temperatura ambiente é atribuído a interações de troca sp-d e d-d, relacionados ao mecanismo de troca entre os portadores livres sp e os estados d dos elementos dopantes e ao mecanismo de dupla troca entre os estados d dos metais de transição dopantes (MT) respectivamente, além de ser resultado de possíveis contribuições de defeitos,como vacâncias de oxigênio. Já para as amostras sem dopagem um comportamento paramagnético foi encontrado por Wang (Wang et al, 2009).

Pereira e colaboradores (Pereira, et al., 2008) sintetizaram amostras de TiO_2 puras e dopadas com Co^{2+}. Nesse trabalho eles promoveram vacâncias de oxigênio através de um tratamento térmico em atmosfera redutora, a fim de verificar o relato de comportamento ferromagnético em temperatura ambiente devido a essas vacâncias. Para as amostras de TiO_2 e $TiO_{2-\delta}$ um comportamento paramagnético foi obtido, enquanto que para as amostras dopadas e tratadas em atmosfera redutora o ferromagnetismo foi observado. Isso mostra que as vacâncias de oxigênio são importantes para o comportamento ferromagnético das amostras dopadas, mas que elas sozinhas não promovem o ferromagnetismo.

A importância das vacâncias de oxigênio também foram relatadas por Choudhury e colaboradores (Choudhury, et al., 2011) Apesar desses relatos, também é importante investigar a formação de *clusters* de Co metálico como uma possível fonte do comportamento ferromagnético, a fim de verificar se esse comportamento é intrínseco do material dopado substitucionalmente (Yin, et al., 2006)

Nanopartículas de TiO_2 dopadas com cobalto na fase rutila foram estudas por Jiang e colaboradores (Jiang, et al., 2010). Amostras dopadas com 1%Co apresentaram segunda fase de $CoTiO_3$, o que gerou uma contribuição antiferromagnética com temperatura de Néel próxima a 40K. Para melhor visualizar a contribuição ferromagnética nas amostras, eles subtraíram tanto a contribuição antiferromagnética, como paramagnética e chegaram a uma resposta ferromagnética, inclusive acima de 300K; resposta essa que sugere átomos de Co^{2+} interagindo com vacâncias de oxigênio na rede da matriz de TiO_2.

Para a fase anatase Karthik et al. (Karthik, et al., 2010) mostrou que até 3%Co existe a predominância do comportamento diamagnético intrínseco do TiO_2, mas que com 6% de dopagem surge uma ordenação ferromagnética de longo alcance, aumentando a dopagem para 9% a ordem ferromagnética vai sendo suprimida.

Zhou e colaboradores (Zhou, et al., 2009) analisaram amostras de ZnO comercial dopadas com Fe, Co e Ni. Mostraram que as respostas ferromagnéticas eram todas resultado de fases secundárias e que para as amostras dopadas com até 10% de Co respostas paramagnéticas eram encontradas. Esses resultados foram relacionados com medidas de DRX convencional e radiação síncrotron, onde as fases secundárias de Fe, Co e Ni metálicos bem como de ferritas de Zn, só foram possíveis de serem detectadas com radiação síncrotron.

Outra possível causa da origem magnética, como já citado, é a existência de vacâncias de oxigênio. Alguns estudos teóricos sugerem que essas vacâncias podem provocar uma mudança na estrutura de bandas do óxido dopado, criando assim uma contribuição ferromagnética, (Hsu et al., 2006). Estes resultados controversos mostram que o magnetismo é muito sensível à forma das amostras bem como ao método de preparação (Bouloudenine, et al., 2005), e que uma caracterização mais acurada é importante para melhor compreender os fenômenos ocorridos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são citados os reagentes utilizados, bem como as condições de tratamento ultrassônico para todas as amostras em estudo. Também estão discutidos alguns conceitos sobre as técnicas de caracterização utilizadas.

A idéia inicial foi verificar os efeitos que o ultrassom causa em amostras comerciais de ZnO e TiO_2 puras, quando essas são expostas a várias combinações de tempo e amplitude ultrassônicas. Em seguida estão discutidos os resultados das caracterizações feitas quando adicionamos CoO também comercial em ZnO/TiO_2 e a verificação da formação dos SMD, sem que seja necessário algum tipo de tratamento térmico, o qual acaba por favorecer o crescimento das partículas.

3.1 - SONICADOR

A ponta ultrasônica utilizada na preparação das amostras é da marca Sonics modelo VCX-750, potência de 750 Watts e freqüência de 20 kHz. Todas as amostras foram obtidas sem nenhum controle de temperatura e foi feita uma montagem de acordo com a Figura 13.

Figura 13 - Montagem do equipamento de ultrassom

O controle da amplitude de onda permite que as vibrações do ultrassom na ponta da sonda sejam definidas para qualquer nível desejado. Assim determinar a amplitude em 90% é igual determinar 90% da potência nominal do equipamento,

igual a 750 Watts. Desta forma uma rede de sensores monitora continuamente as condições de saída e ajusta automaticamente a energia para manter a amplitude no nível pré-selecionado.

3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Óxido de Zinco (ZnO)

Foram preparadas, em um primeiro momento, amostras de ZnO com diferentes tempos de tratamento ultrassônico a diferentes amplitudes, a fim de analisar as mudanças que cada combinação de tempo e amplitude provocariam nos pós de ZnO puro comercial. Assim, seis amostras foram obtidas no total. Três sonicadas por 2 horas e três por 10 horas de sonicação com variações de amplitude de 40, 70 e 90%. Além dessas variações, uma amostra com tempo de 17 horas e amplitude de 90% foi preparada a fim de verificar os efeitos ultrassônicos quando o tempo de exposição é elevado.

A escolha da amplitude mínima de 40% foi baseada pela indicação do próprio fabricante da ponta ultrassônica e a amplitude máxima de 90% foi escolhida afim de conservarmos o equipamento, não utilizando assim sua potencia máxima de 100%.

Cada amostra partiu de uma mistura contendo 0,5g de óxido de zinco (ZnO) da marca Aldrich com pureza de 99.9% misturado em 80ml de álcool isopropílico. O tempo e a amplitude utilizada para cada amostra estão descritos na Tabela 1:

Tabela 1 - Amostras de ZnO sonicadas com variações de tempo e amplitude

Amostra	Tempo (h)	Amplitude (%)
ZnO_P	-	-
ZnO_240	2	40
ZnO_1040	10	40
ZnO_270	2	70
ZnO_1070	10	70
ZnO_290	2	90
ZnO_1090	10	90
ZnO_1790	17	90

Para procurar manter a temperatura global próximo de 40°C, foi utilizado um banho de gelo durante a sonicação. Isto foi importante para não haver interferência da temperatura externa sobre a reação. A profundidade da ponta ultrassônica na solução foi de aproximadamente 1 cm. Apesar de todos os cuidados, para tempos longos de exposição, como por exemplo, 10 horas, o álcool isopropílico teve que ir sendo reposto devido a alta temperatura atingida no processo, e desta forma mantermos aproximadamente os 80ml da mistura inicial.

Após o término do tratamento ultrassônico, cada mistura resultante foi seca em mufla a temperatura de 85ºC para a eliminação do álcool.

Óxido de Zinco dopado com Cobalto (ZnO:Co)

As amostras de ZnO dopadas com cobalto seguiram uma metodologia diferente daquela utilizada com as amostras puras de óxido de zinco.

Cada amostra foi sonicada por 5 horas a uma amplitude de 70%, onde só foi variada a porcentagem de dopante, como descrito na Tabela 2. Todas as amostras partiram de uma mistura de ZnO (Aldrich 99.9%) e CoO (Aldrich) com o cálculo estequiométrico feito afim de no final obtermos 0,5g de $Zn_{1-x}Co_xO$, cujo qual foi misturado com 80ml de álcool isopropílico e sonicado nas condições descritas acima.

Tabela 2 - Amostras sonicadas de ZnO dopadas com cobalto

Amostra	Tempo (h)	Amplitude (%)	Porcentagem de Co (%)
ZnO_Co1	5	70	1
ZnO_Co2	5	70	2
ZnO_Co4	5	70	4
ZnO_Co6	5	70	6
ZnO_Co10	5	70	10

Ao final do processo essas amostras também foram secas em mufla à temperatura de 85ºC.

Os pós obtidos para ambas as amostras, puras de ZnO e dopadas com cobalto foram então caracterizados.

Dióxido de Titânio (TiO_2)

Para as amostras de TiO_2 utilizamos pó comercial da marca Aldrich, 99% de pureza, sonicados em 100ml de meio ácido de HNO_3 com concentração de 0,5M e amplitude de onda de 90%. Duas amostras foram obtidas com esse procedimento uma de 2 horas e outra de 10 horas de exposição ultrassônica, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras de TiO_2 puras sonicados com variação de tempo

Amostra	Tempo (h)	Amplitude (%)
TiO_2_290	2	90
TiO_2_1090	10	90

Após o tratamento ultrassônico, as amostras de TiO_2 foram levadas a mufla a temperatura de 120°C por 6 horas para eliminação da parte líquida e obtenção dos pós.

Dióxido de Titânio dopado com cobalto (TiO_2:Co)

Amostras de TiO_2 dopadas com Co foram sintetizadas utilizando o mesmo meio ácido de HNO_3 (0,5M), com tempo fixo de 5 horas e amplitude de 70%. Cada amostra teve a estequiometria calculada a fim de obter no final 0,5g de pó para análises. As estequiometrias de cada amostra encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Amostras sonicadas de TiO_2 dopadas com cobalto

Amostra	Tempo (h)	Amplitude (%)	Porcentagem de Co (%)
TiO_2_Co2	5	70	2
TiO_2_Co4	5	70	4
TiO_2_Co6	5	70	6

Essas amostras também foram secas em mufla nas mesmas condições que as demais.

3.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIO X ASSOCIADA AO MÉTODO DE RIETVELD (MR)

O Método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, a partir dos dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado, que seria aquele obtido experimentalmente. Através dos resultados do refinamento é possível obter indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação, além de permitir fazer uma análise quantitativa de fases (Paiva-Santos, 2009).

Esse método é baseado no refinamento de estruturas cristalinas obtidos por modelos teóricos usando o método dos mínimos quadrados. A intensidade do primeiro ponto (i^o) observado em um padrão de difração é definida como y_{oi}, enquanto que para a intensidade calculada, durante o refinamento, nesse mesmo ponto é $y_{ci,}$ que é obtida através da equação 1.

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h Lp_h \left|F_h\right|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \qquad (1)$$

Onde, ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i, S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h, Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, Gh_i e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimétrica no i^o ponto, P_h é a função para corrigir orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i^o ponto.

Como a intensidade em um determinado ponto pode ser resultado da contribuição de vários picos de Bragg, e a presença de mais uma fase é comum, podendo essa contribuir para o mesmo pico de intensidade, temos que a equação 1 pode ser dada por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} \left| F_{h\phi} \right|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \tag{2}$$

A somatória em ϕ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em $h\phi$ leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

O MR irá variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma ao quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo, assim o parâmetro a ser minimizado é dado pela função minimização M:

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ci})^2 = \sum_j w_j (\varepsilon_i)^2 \tag{3}$$

onde, y_{oi} e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas respectivamente no i-ésimo passo e $w_i = 1/y_o$.

A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e os pontos sejam linearmente independentes, como as intensidades variam de forma não linear com os parâmetros é necessário desenvolver uma serie de Taylor a fim de eliminar termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é feito em torno de um conjunto de parâmetros, os quais devem ser próximos ao real. Com a função minimização linearizada, obtém-se o mínimo de M derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero, assim:

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \tag{4}$$

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então será montado um sistema de *m* equações e *m* parâmetros. Resolve-se o sistema novos valores para os parâmetros do conjunto P será gerado. Esse novo conjunto de parâmetros será usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida.

Os parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_{oj} e $y_{cj,}$em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp}, definidos como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \tag{5}$$

$$R_{\exp} = 100 \cdot \left[\frac{(N-P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \tag{6}$$

onde, *N* é o número de pontos utilizados no refinamento e *P* é o número de parâmetros refinados.

O índice R_{wp} é utilizado para verificar se o refinamento esta convergindo, ou seja, após cada refinamento esse índice vai variando para valores menores do que o do primeiro ciclo de refinamento, quando ele não variar mais significa que o mínimo foi atingido, para isso ele utiliza a razão entre o desvio padrão de cada parâmetro e a variação desse parâmetro que tem que ser menor ou igual a um valor ε definido pelo usuário (por exemplo, ε = 0.2), se o valor de R_{wp} estiver aumentando significa que algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real, ou seja, estão se afastando do valor que fornece o mínimo de M. O índice R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o índice R_{wp}, Dois outros índices também utilizados para as análises é o R_B (*R-Bragg*) e o χ^2, o primeiro é utilizado para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, e é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, enquanto que o segundo é utilizado para verificar que o refinamento chegou no limite, ele é definido como o quociente entre as equações 5 e 6 e quanto mais próximo do valor de 1 melhor o refinamento, ou seja, os resultados obtidos se aproximaram do esperado representado pelo R_{exp}, consequentemente valores abaixo de 1 não fazem sentido, pois para esses valores o índice R_{wp} estaria abaixo do esperado levando a divergência dos resultados refinados.

Os padrões de difração de Raio X foram obtidos usando um difratômetro da marca Rigaku modelo D/MAX-2100PC, com radiação CuKα (λ= 1,5405Å) e filtro de Ni para eliminação da radiação Kβ. Foi utilizada fenda com abertura de 10mm, com corrente de 20mA e um potencial de 40kV. A varredura do detector foi feita de 10 a 100° a um passo de 0,02°/1,6s. Os refinamentos estruturais foram realizados através do Método de Rietveld com o programa GSAS.

3.3.2 - Absorção Óptica na Região do UV-Vis

Através do espectro de absorção é possível avaliar o *gap* óptico do material ajustando o espectro de absorção pela expressão 7, (Dutta, et al., 2007)

$$(\alpha h\upsilon)^{y} = C(h\upsilon - E_g) \qquad (7)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia do *gap*, y tem valores específicos para transições diretas (y=2) e indiretas (y=0,5), ν é a freqüência do fóton, h é a constante de Planck e α é o coeficiente linear de absorção que pode ser escrito como:

$$\alpha = \frac{2.3026 \times A}{l} \qquad (8)$$

com A sendo a absorbância e l a espessura da cubeta pelo qual o feixe de luz atravessa.

Para os semicondutores que possuem energia de *gap* direto, a transição através do *gap*, região entre a banda de valência e a banda de condução, ocorre com emissão de um fóton de freqüência ν_g=$E_g/\hbar$, já nos semicondutores de *gap indireto*, a transição através do *gap* envolve a emissão de um fóton de freqüência $\nu \approx \nu_g$ e um fônon de freqüência ν_f muito menor que ν_g de tal forma a conservar o momento, assim este torna a emissão de luz menos eficiente do que nos semicondutores de *gap direto* (Rezende, 2004). Desta maneira, através de um

gráfico de $(\alpha h\nu)^y$ versus $h\nu$ é possível obter por extrapolação da tangente da parte linear até o eixo das abscissas, o valor da energia de *gap,* (Skoog, 2002). A Figura 13 mostra um exemplo desse procedimento para uma amostra de ZnO puro (Azmi, et al., 2002).

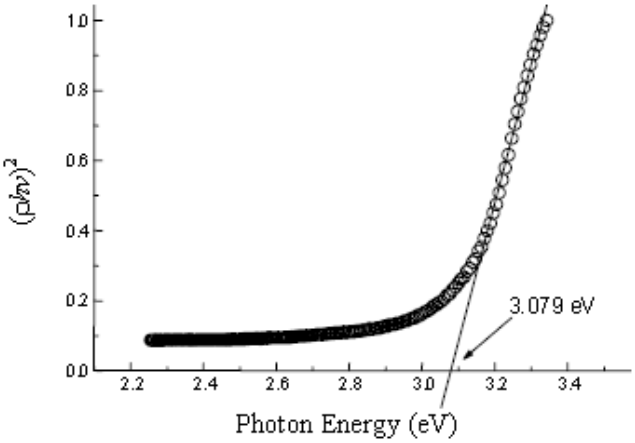

Figura 14 - Plotagem $(\rho h\nu)^2$ versus $h\nu$ para ZnO puro, (Azmi, et al., 2002).

A obtenção dos espectros de absorção da região do UV ao visível para todas as amostras de ZnO e TiO_2 puros e dopados com Co^{2+} sonicadas foram coletadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV mini – 1240, na região espectral de 200 a 800nm. Foi utilizada para as medidas cubeta de quartzo, com percurso óptico de 5mm. Essas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Calos Frederico de Oliveira Graeff.

3.3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento da marca Philips, modelo XL30FEG com canhão do tipo Schottky de tungstênio, no DEMA em São Carlos. E as microscopias de transmissão foram obtidas utilizando um equipamento também da marca Philips, modelo CM200, com

aceleração dos elétrons em 200 kV, em colaboração com o Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi do IQ – Unesp de Araraquara.

3.3.4 - CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Quando colocadas em um campo magnético externo as substâncias podem responder de algumas formas diferentes, como diamagnéticas, paramagnéticas, ferromagnéticas e antiferromagnéticas, além de outras. Esses comportamentos vão ser determinados pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular orbital e no *spin* dos elétrons dos íons ou átomos que compõem a matéria, portanto dependem da distribuição eletrônica destes átomos. A grandeza macroscópica que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização representado por M e definido por:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \tag{9}$$

onde $d\vec{m}$ é o vetor momento de dipolo magnético e dV é o volume de matéria.

A resposta do material a um campo magnético aplicado $\vec{H}$, caracteriza-se pelo comportamento de $\vec{M}$ e é representado pela susceptibilidade magnética χ.

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \tag{10}$$

Nos materiais diamagnéticos, na ausência de um campo externo, as órbitas eletronicas são orientadas aleatoriamente e os momentos dipolares se cancelam. Ao aplicar um campo, pode ocorrer uma pequena variação antiparalela dos momentos dipolares. Esse efeito é caracterizado por uma pequena susceptibilidade negativa e uma magnetização contraria e proporcional ao campo. O diamagnetismo é uma propriedade de todos os materiais. Este é apenas relevante na ausência de paramagnetismo e magnetismo coletivo.

Um pré-requisito o aparecimento de paramagnetismo é a existência de dipolos magnéticos permanentes. Estes são orientados pelo campo magnético aplicado H, a orientação pode ser dificultada por flutuações térmicas. A susceptibilidade depende da temperatura e a lei de Curie é valida:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{11}$$

onde C é a constante de Curie e T é a temperatura

Nos materiais ferromagnéticos a temperatura critica Tc, temperatura de Curie, determina a temperatura a qual acima desse valor o material passa a ter resposta paramagnética. Os domínios magnéticos onde os momentos magnéticos encontram-se alinhados apresentam uma orientação preferencial e todos estão alinhados paralelamente no mesmo sentido.

Já nos materiais antiferromagnéticos os domínios magnéticos de um material estão alinhados na mesma direção, porém em sentidos opostos. Abaixo da temperatura de transição TN (temperatura de Nèel) a susceptibilidade magnética pode ser expressa como:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{12}$$

com θ sendo a temperatura ou a temperatura de Curie Weiss paramagnética,

- $\theta = 0$ paramagnético
- $\theta > 0$ ferromagnético com $\theta = T_C$
- $\theta < 0$ antiferromagnético com $\theta = -T_N$

A Figura 15 ilustra as curvas para as principais respostas magnéticas encontradas nos materiais.

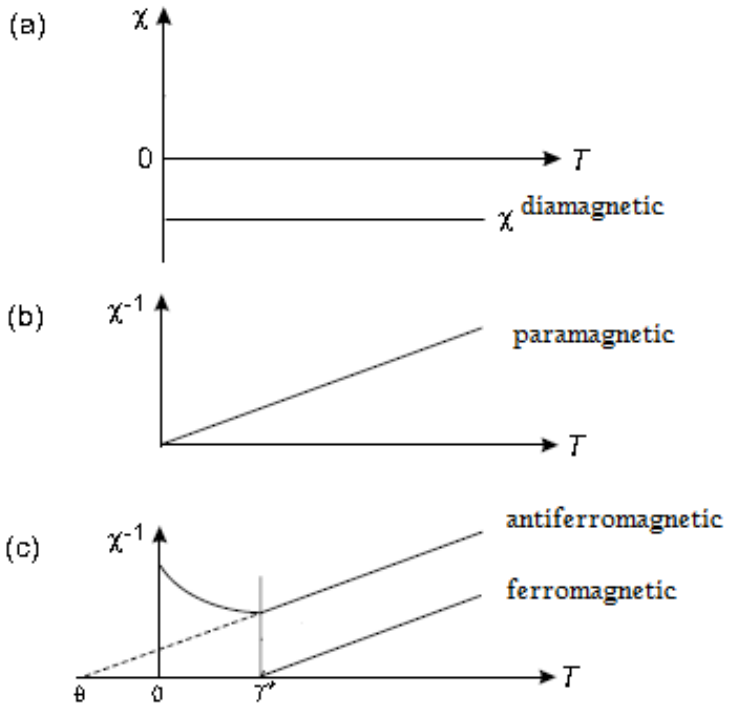

Figura 15 - Dependência da temperatura da susceptibilidade magnética χ e inverso da susceptibilidade magnética χ^{-1} no caso de (a) diamagnetismo, (b) paramagnetismo, (c) ferromagnetismo e antiferromagnetismo, com T* sendo a temperatura critica e θ a temperatura de Curie paramagnética (Getzlaff, 2008, modificado).

As medidas magnéticas de magnetização *versus* campo aplicado e magnetização *versus* temperatura em procedimentos ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*), foram realizadas em um Magnetômetro SQUID MPMS-5S da Quantum Design do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - SISTEMA ZNO

Como um dos objetivos desse trabalho era investigar os efeitos do ultrassom em pós comerciais de ZnO além de TiO_2, separamos sete amostras de ZnO as quais foram submetidas a diferentes tempos de exposiçãoo ultrassônica e amplitude de onda. Para o tempo, determinamos de 2, 10 e 17 horas, e para a amplitude escolhemos de 40, 70 e 90%, de acordo com a Tabela 1. Todas as amostras apresentaram picos bem definidos característicos do ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita (JCPDF 891397).

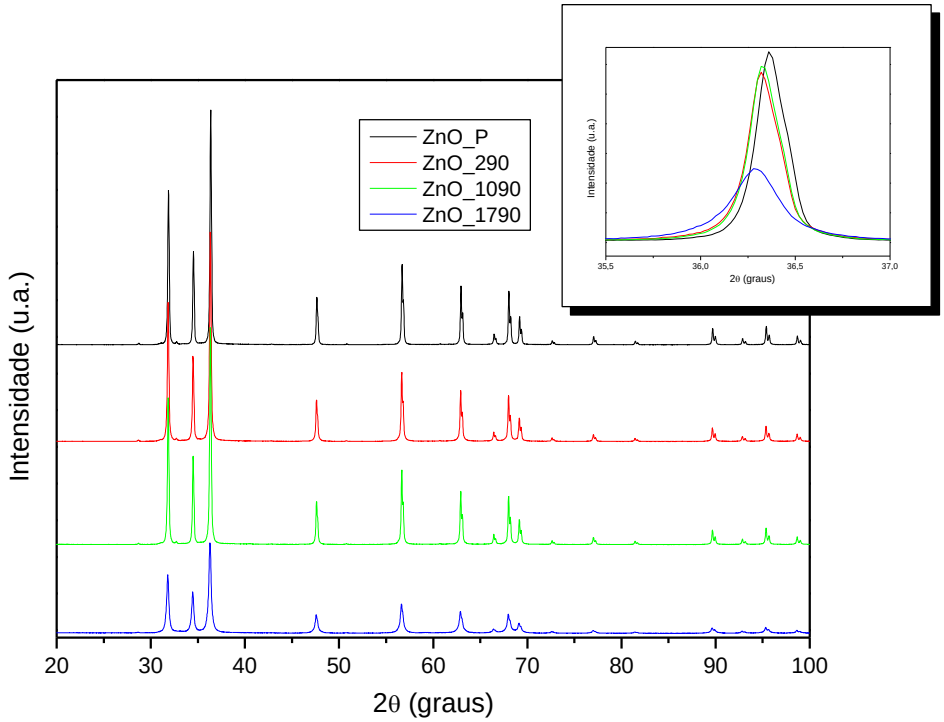

Figura 16 -Difratogramas das amostras sonicadas a amplitude de 90%, em detalhe a mudança na largura a meia altura do pico principal, evidenciando uma diminuição de cristalito e amorfização.

Quando comparamos as amostras com mesmo tempo e amplitude distintas observamos que não houve mudanças significativas em relação a amostra comercial

padrão ZnO_P, a qual foi utilizada diretamente sem nenhuma purificação ou tratamento inicial. Porém, quando comparamos as amostras com mesma amplitude e tempos distintos, as mudanças são bem mais significativas, como podemos observar na Figura 16, onde está mostrado além do difratograma padrão, três amostras que foram submetidas a 2, 10 e 17 horas de tratamento ultrassônico.

No detalhe da Figura 16, é possível observar que além da intensidade dos picos diminuírem, a largura do pico a meia altura também variou. O aumento da largura a meia altura pode estar relacionada a uma diminuição do tamanho de cristalito e/ou uma possível degradação da natureza cristalina do material. Assim, observando esses resultados podemos dizer que o que determina possíveis mudanças, isso apenas levando em conta as medidas de DRX e que tambémm estamos utilizando ZnO comercial, é o tempo utilizado e não exatamente a amplitude de trabalho do ultrassom.

Para melhor analisar essas mudanças, utilizamos o refinamento estrutural pelo Método de Rietveld. Os refinamentos estruturais para essas três amostras principais, 2, 10 e 17 horas de ultrassom, além da amostra padrão estão mostrados abaixo e os valores dos parâmetros de rede, volume de cela unitária bem como o índice χ^2 para a avaliação dos refinamentos estão na Tabela 5.

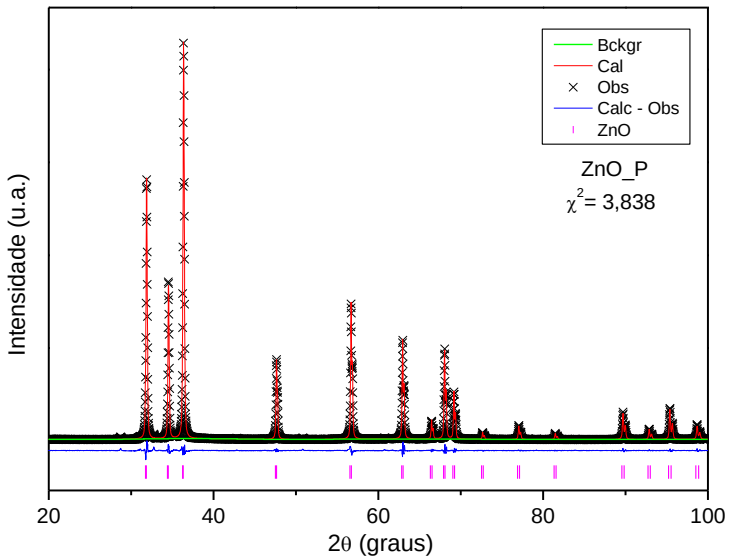

Figura 17 - Refinamento de Rietveld para a amostra padrão, ZnO_P.

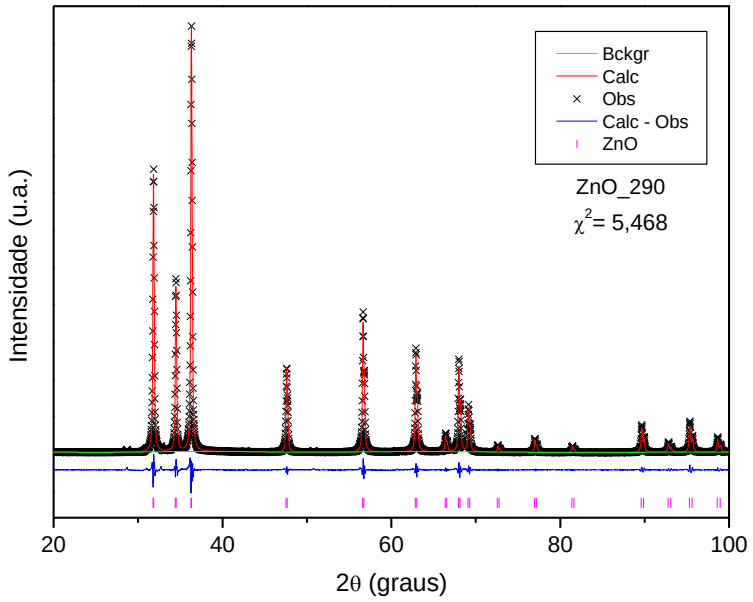

Figura 18 - Refinamento de Rietveld para a amostra sonicada por 2 horas a amplitude de 90%, ZnO_290.

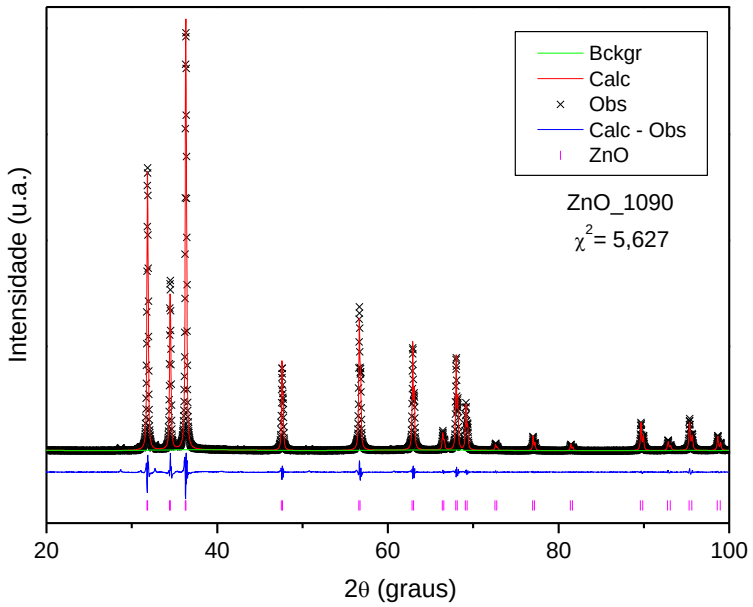

Figura 19 - Refinamento de Rietveld para a amostra sonicada por 10 horas a amplitude de 90%, ZnO_1090.

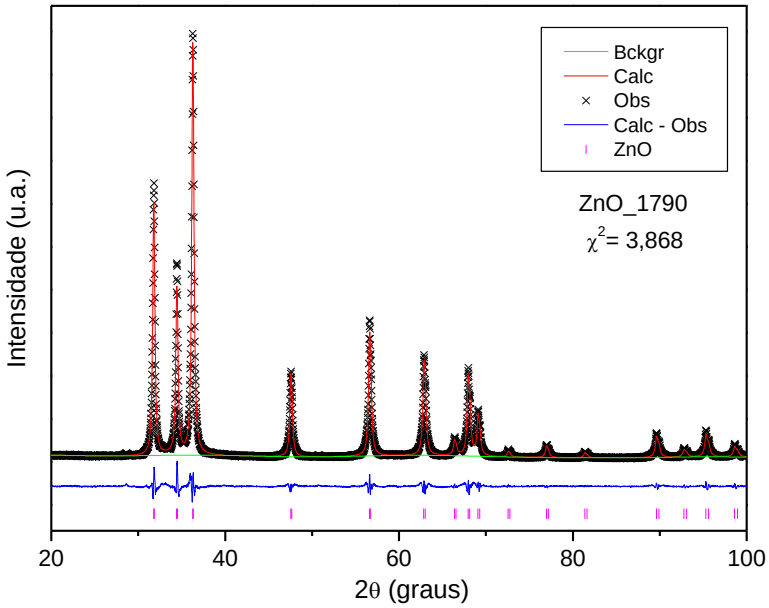

Figura 20 - Refinamento de Rietveld para a amostra sonicada por 17 horas a amplitude de 90%, ZnO_1790.

Observando as figuras acima é possível ver que o ajuste gráfico entre o difratograma teórico (linha em vermelho) e o experimental (representado por x) perde a qualidade com o processo de sonicação, como mostrado pelas curvas azuis que representam a diferença entre o difratograma experimental e o difratograma teórico. Como utilizamos um arquivo teórico baseado na estrutura cristalina do material onde esse representa um monocristal é natural que os ajustes dos refinamentos vão ficando prejudicados para amostras com tempo maior de exposição ultrassônica, já que existem indícios de que as partículas dessas amostras estão sendo amorfizadas.

Já para os parâmetros de rede notamos que não houve grandes variações, porém todos ficaram abaixo dos valores obtidos com o refinamento da amostra padrão, inclusive os volumes das celas unitárias. Desta forma, concluímos que quanto maior o tempo em que as amostras ficam expostas ao ultrassom, maior é a diminuição dos parâmetros de rede.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir dos refinamentos estruturais

Amostra	a (Å)	c(Å)	V(Å^3)	χ^2
Zn_P	3,252	5,210	47,710	3,838
ZnO_290	3,250	5,207	47,635	5,468
ZnO_1090	3,250	5,207	47,634	5,627
ZnO_1790	3,250	5,207	47,628	3,868

Os valores de χ^2 estão relacionado com o melhor ajuste do difratograma teórico com o difratograma experimental, um ajuste ideal seria aquele em que o valor de χ^2 fosse igual a 1, poderíamos dizer então que o difratograma teórico ajustou de forma perfeita ao difratograma experimental. Para o refinamento das amostras ZnO_P e ZnO_1790 obtivemos parâmetros de refinamento melhores do que para as demais amostras, porém como estamos trabalhando com amostras policristalinas e algumas amorfizadas é natural que esses valores acabem não se aproximando do ideal igual a 1.

Os valores para o tamanho médio de cristalitos através do Método de Rietveld estão apresentados na Tabela 4, onde P// e P⊥ estão relacionados com a anisotropia da amostra.

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito para amostras ZnO

Amostra	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	
	P//	**P⊥**
Zn_P	136,78	122,03
ZnO_290	72,91	69,57
ZnO_1090	74,25	75,60
ZnO_1790	31,25	32,37

Todas as amostras sofreram diminuição no tamanho médio de cristalito, a mudança maior ocorreu na amostra ZnO_1790, com uma redução de mais de 70% do valor do pó inicial, representado aqui pela amostra denominada de ZnO_P.

As microscopias eletrônicas de varredura, mostradas na Figura 21, revelaram que após o ultrassom as partículas se tornam fragmentadas. As Figuras 21 (a), (b) e

(c) são referentes à amostra padrão, a qual possui uma distribuição de tamanho de partículas não homogênea, porém apresentam formas regulares e algumas até com formatos hexagonais. Já para a amostra ZnO_1090, Figuras 21 (d), (e) e (f), partículas quebradiças e com distribuição de tamanho melhor foram obtidas, como é possível observar nas imagens com aumento de 2μm.

Diferente das demais amostras, a ZnO_270, apresentou nanobastões, essa teve um tempo de 2 horas apenas de exposição ultrassônica e amplitude de 70%, condições essas intermediárias entre todas as sete combinações de condições que testamos. Na Figura 1(g) e (h) podemos ver bastonetes com variedades de comprimento e largura, porém juntamente com esses, outras partículas com formas irregulares coexistem. Apesar de não ter sido feito um estudo sistemático com essa condição de tratamento ultrassônico, o qual gerou os nanobastões, acreditamos que esses são formados devido ao tempo e amplitude utilizadas, os quais favorecem o crescimento em determinada direção. Quando aumentado o tempo ou a amplitude esses bastões acabam se quebrando devido as condições da cavitação acústica, assim como os discos hexagonais obtidos por Bhattacharyya e Gedanken (Bhattacharyya e Gedanken, 2008).

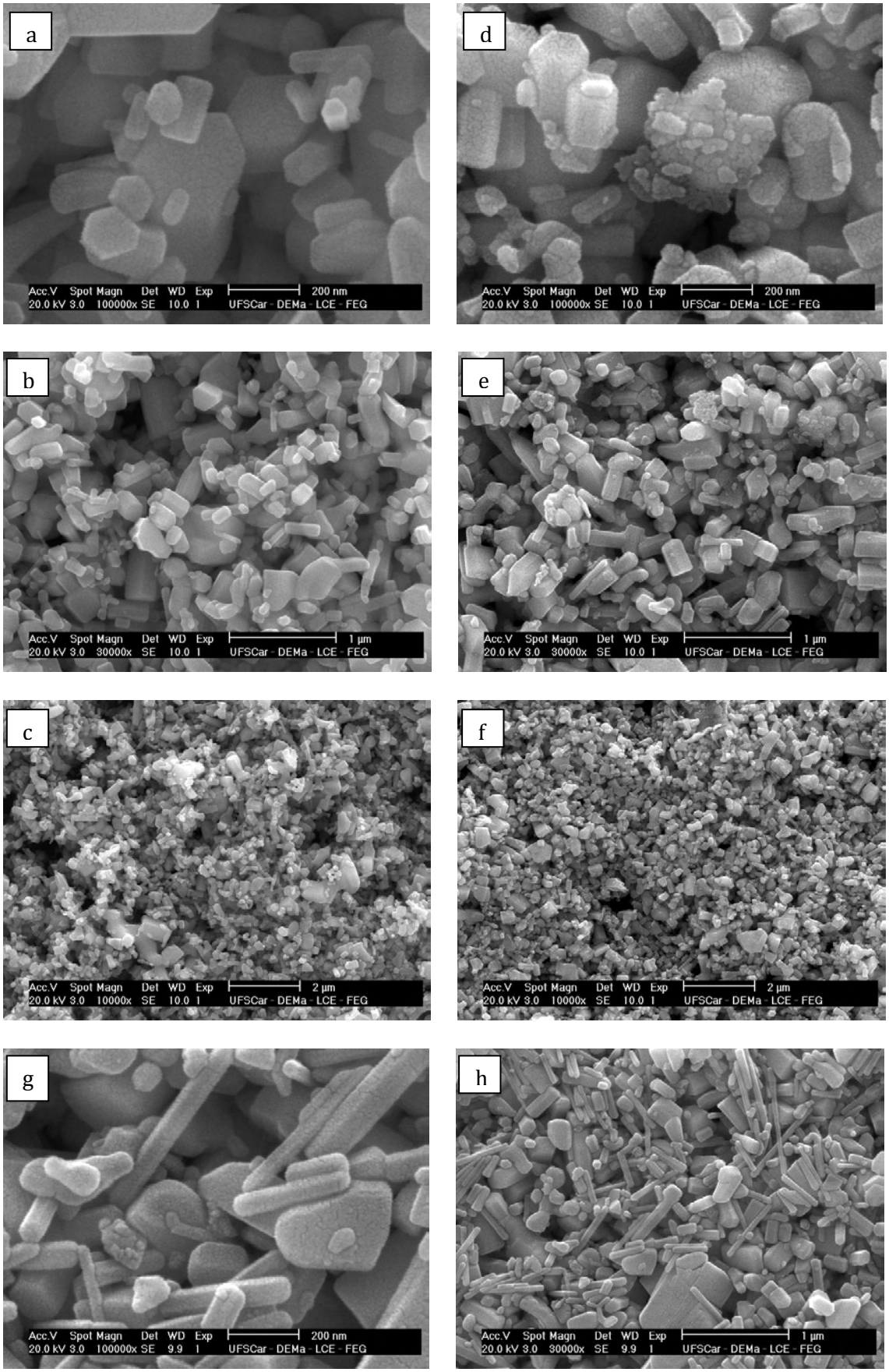

Figura 21 – Microscopias eletrônicas de varredura para amostras (a), (b) e (c) ZnO_P (d), (e) e (f) ZnO_1090 e (g) e (h) para amostra ZnO_270

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão também foram realizadas. Na Figura 22 (a), é possível observar os planos cristalográficos para a amostra padrão ZnO_P, nessa amostra foi encontrado monocristais como visto pela microscopia da imagem (b), em detalhe a difração de elétrons para essa partícula. Uma visão mais geral também é mostrada na Figura 22 (c), bem como a difração de elétrons a qual mostrou que esta é uma amostra policristalina, imagem (d).

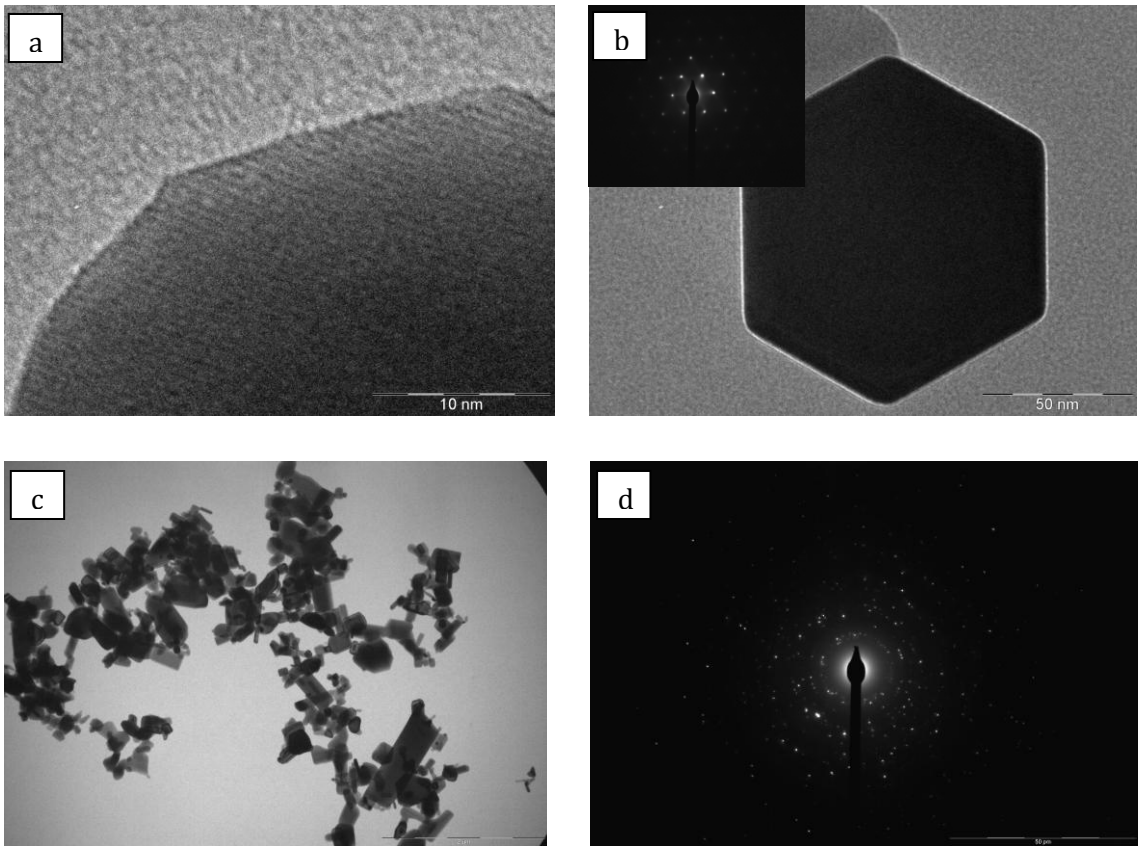

Figura 22 – Microscopias eletrônicas de transmissão para amostra ZnO_P

A Figura 23 mostra as medidas de MET para a amostra ZnO_1090, na imagem (a) e (b) vemos uma fina camada amorfa nas partículas, formando uma espécie de casca, já em (c) temos uma visão geral de um aglomerado de partículas, na qual a difração de elétrons mostra ser policristalina, Figura 23 (d).

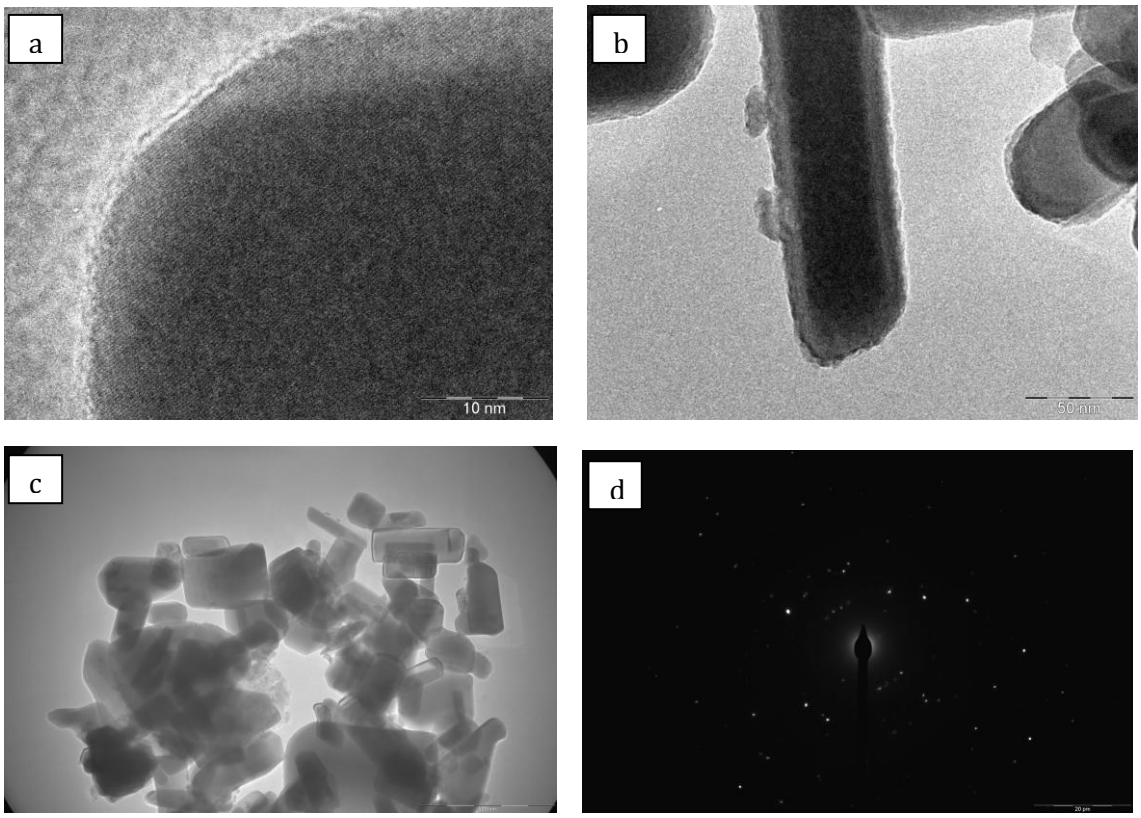

Figura 23 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra ZnO_1090

Aumentando o tempo ultrassônico, para 17 horas, a camada amorfa se torna mais definida e espessa, como é possível observar na Figura 22 (a), em (b) é mostrado o aumento da quantidade de partículas fragmentadas coexistindo com partículas ainda inteiras. Dando um zoom em (b) percebemos que as partículas menores acabam se acomodando em torno das partículas maiores mais próximas, imagem (c). Os círculos em branco da difração de elétrons realizada, mostrada na imagem (d) é característica de materiais amorfos, e os pontos espalhados são característicos de amostras policristalinas. Assim podemos dizer que de fato o ultrassom promoveu a amorfização de algumas partículas, e essa quantidade de partículas amorfas aumenta com o tempo de ultrassom. Em nenhuma das amostras foi constatada a sinterização entre as partículas.

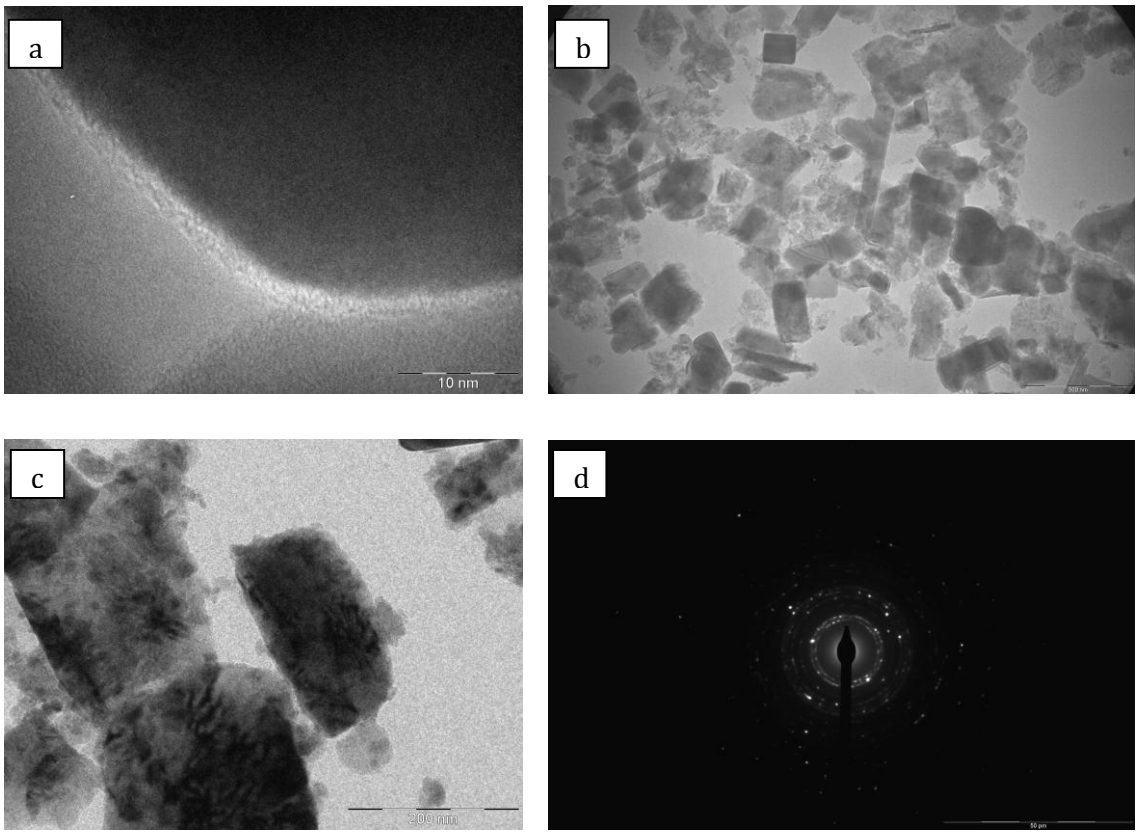

Figura 24 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra ZnO_1790

Como observado nas medidas de microscopia eletrônica de varredura, após o tratamento ultrassônico as amostras fragmentam-se, resultado este da cavitação acústica, e pelas medidas de microscopia de transmissão foi possível confirmar a suspeita até então baseada nas medidas de difração de raio X, de que ocorre a amorfização superficial das amostras.

Medidas de absorção na região do UV-Vis foram realizadas entre o intervalo de 200 a 800nm. Para a realização dessas medidas, uma quantidade mínima de cada amostra foi diluída em água e submetida a um banho de ultrassom por 15 minutos, para desaglomeração das partículas, em seguida foram realizadas as analisadas.

A Figura 25 mostra o gráfico de absorção em função do comprimento de onda para as amostras padrão ZnO_P e sonicadas com 2, de 10 e 17 horas. Podemos observar que as curvas apresentam pequenas bandas de absorção. A banda de absorção na região UV característica do ZnO é em torno e 376nm (Pal and Giri, 2010), a qual não aparece muito evidenciada nas curvas. Já em 270nm para a

amostra padrão é possível observar uma outra banda a qual é suprimida após tempos longos de ultrasom. Duas outras bandas, em torno de 442 e 465nm, podem ser observadas para todas as amostras, além de uma em 634nm. Essas bandas na região do visível são associadas a transições de elétrons presos superficialmente e a buracos presos profundamente, (van-Dijken, et al., 2000). Os elétrons fotogerados superficialmente são presos por defeitos na superfície do ZnO, (provavelmente Zn^{2+}), enquanto que os buracos fotogerados são primeiramente presos por defeitos superficiais, (provavelmente O^{2-}) e em seguida voltam para o interior da partícula (os buracos são profundamente presos por vacâncias de oxigênio) formando centros de emissão, (Xiong, et al., 2009)

Na literatura, resultados sugerem que as emissões do ZnO na região do visível são dependentes de defeitos superficiais, enquanto que a fase interna cristalina são responsáveis pela emissão na região do UV, (Andelman, et al., 2005; Chen et al., 2005; Liu et al., 2006).

Para nossas amostras, as mudanças maiores ocorreram na região do UV, apesar do ultrassom provocar mudanças significativas na superficie. Já na região do visivel, onde esperaríamos maiores variações de aborção, as bandas encontradas mantiveram-se bem proximas.

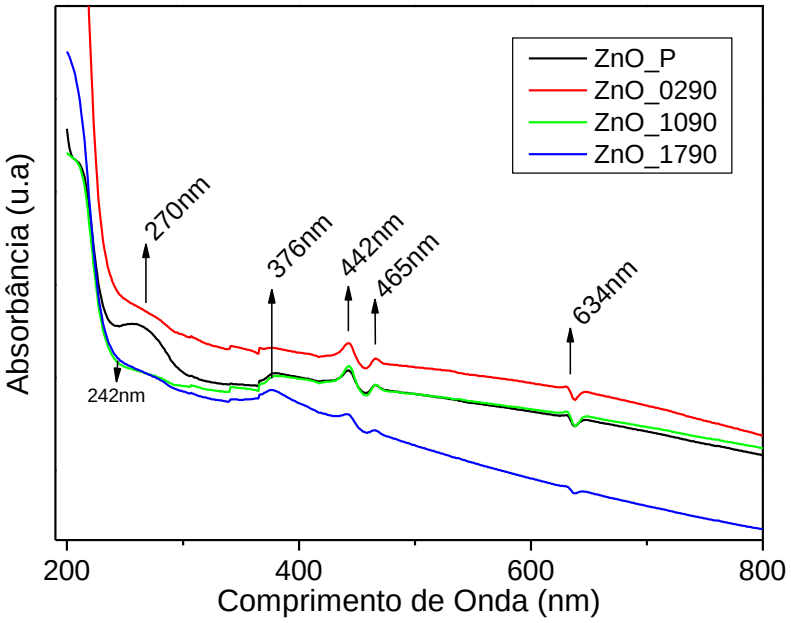

Figura 25 - Espectros de absorção para amostras ZnO_P,ZnO_0290, ZnO_1090 e ZnO_1790

Os valores de energia de *gap* foram calculados a partir da equação 8. A Figura 26 mostra a plotagem do gráfico de $\alpha h\nu$ em função de $h\nu$ para as amostras de ZnO_P e sonciadas por 2, 10 e 17 horas.

Podemos observar que o processo de ultrassom provoca uma diminuição nos valores de energia de *gap*. Para a amostra padão o valor foi de 3,5eV, próximo dos valores encontrados na literatura (Fukumura, et al., 2005). Com o aumento do tempo de ultrassom esse valor vai diminuindo, chegando a 3,0eV, porém com um tempo de 17 horas de exposição ultrassonica, o valor do *gap* sofre um aumento, ficando em torno de 3,2eV. Resultados similares foram encontrados por Yadava e colaboradores (Yadava, et al., 2010), onde o aumento do tempo de irradiação ultrasônica favoreceu a diminuição nos valores de energia de *gap*, que esta relacionado com a diminuição do tamanho de partícula.

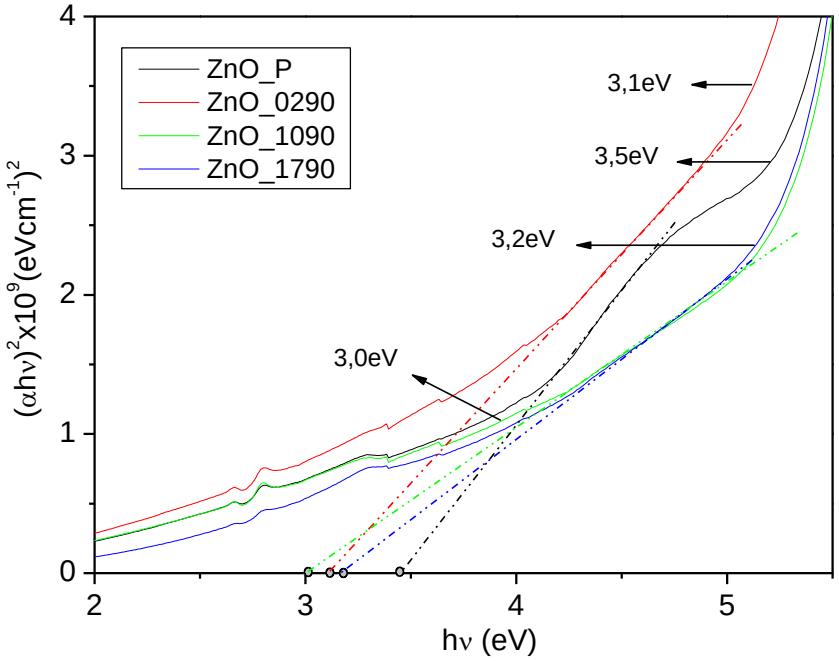

Figura 26 - Determinação dos valores de energia de *gap* para as amostras ZnO_P, ZnO_0290, ZnO_1090 e ZnO_1790.

A redução do tamanho das partículas acaba tendo dois efeitos: o aumento da concentração relativa de defeitos de superfície em comparação com o restante da partícula que aumenta a probabilidade de captura de elétrons ou buracos na

superfície, e outra que é a redução da distância entre armadilhas rasas e armadilhas profundas, facilitando assim a transferência de elétron ou buraco.

Como o ultrassom por si só já provoca uma casca não cristalina como observada nas medidas de microscopias eletrônicas, é natural que exista uma mudança nos valores de energia de *gap*.

4.2 - SISTEMA ZNO:CO

Para as amostras de ZnO contendo diferentes percentagens de Co, além da fase principal de ZnO, foi encontrada uma segunda fase atribuída ao CoO (JCPDF 742392). Na Figura 27 estão apresentadas todas as medidas de difração de raio X para amostras de 1% até 10%Co. Os picos referentes à segunda fase podem ser vistos para amostras com porcentagens maiores que 4, como durante o refinamento estrutural notamos que a quantidade de segunda fase ainda era significativa, amostras com adição de 1 e 2% de Co^{2+} foram preparadas.

Para essa amostra de 2% apesar do refinamento estrutural ter indicado uma quantidade de segunda fase desprezível, em torno de 0,45% de CoO, através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão, como veremos a seguir, foi comprovada ainda a existência de cluster de CoO. Para a amostra com 1%Co o refinamento também mostra concentração de segunda fase desprezível.

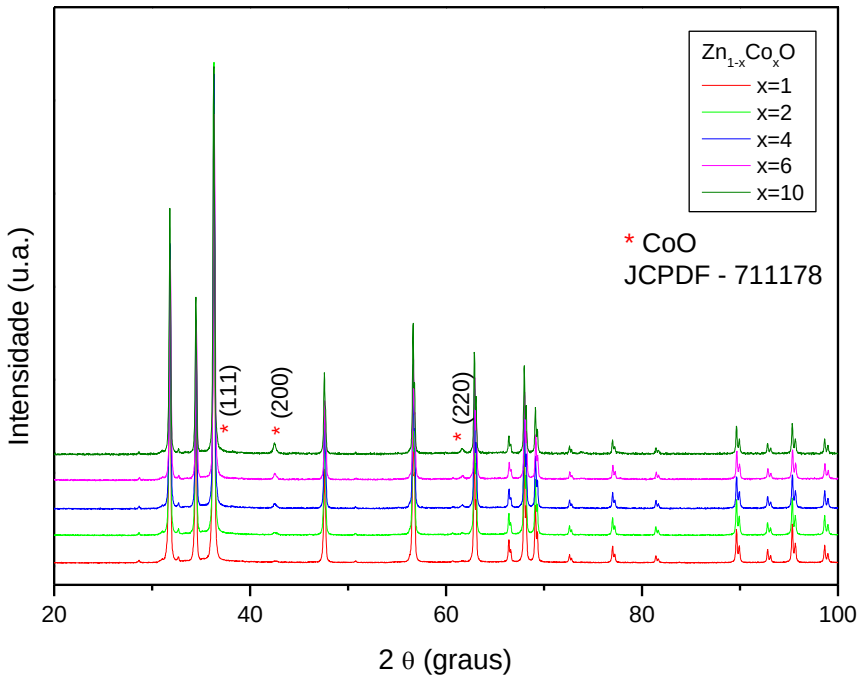

Figura 27 – Difratogramas para amostras de ZnO dopadas com diferentes concentrações de Co^{2+}

Os refinamentos estruturais para todas as amostras de óxido de zinco contendo cobalto encontram-se abaixo. Foram feitas duas alternativas de refinamento, a primeira levando em consideração que todo o óxido de cobalto adicionado a mistura de ZnO com álcool isopropílico estava contribuindo para a formação da segunda fase, assim teríamos as fases de ZnO e CoO. Já a segunda maneira adotada de refinamento estrutural, foi considerando que parte do Co^{2+} proveniente do CoO estava de fato entrando substitucionalmente no lugar do zinco, formando então as fases de $Zn_{1-x}Co_xO$ e CoO. Porém quando utilizada a primeira maneira descrita acima, os refinamentos divergiam. Para analisar se os refinamentos estavam convergindo ou não, fomos acompanhando os valores de χ^2 após cada refinamento.

Desta forma, a segunda maneira de refinamento é que foi adotada, ou seja, mesmo que a inserção de íons de Co^{2+} substitucional ao Zn^{2+} na matriz do ZnO seja pouca, concluímos que de fato a substituição ocorre, formando então a fase $Zn_{1-x}Co_xO$, enquanto que o restante do cobalto permanece formando a fase CoO.

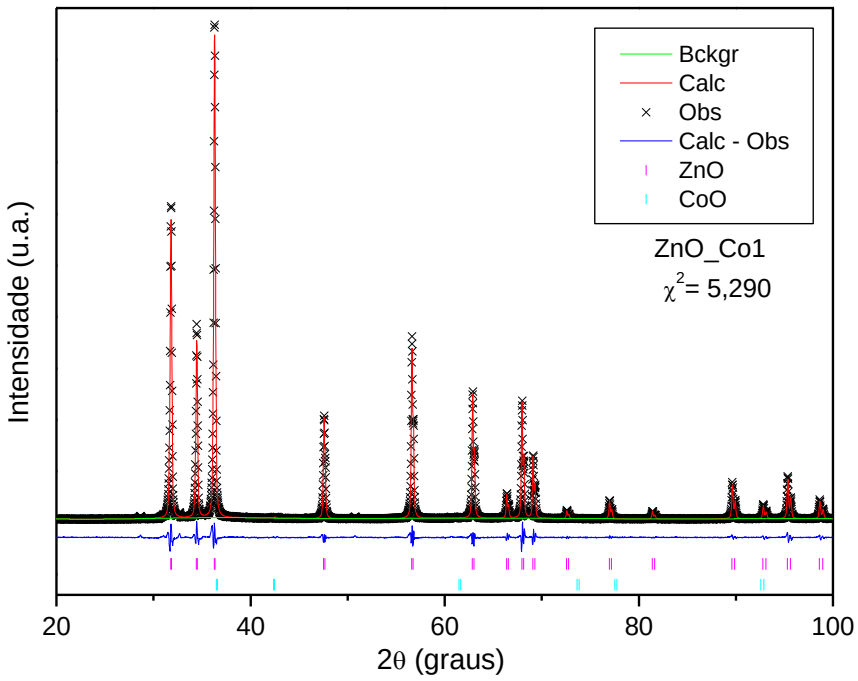

Figura 28 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 1% de Co^{2+}, ZnO_Co1.

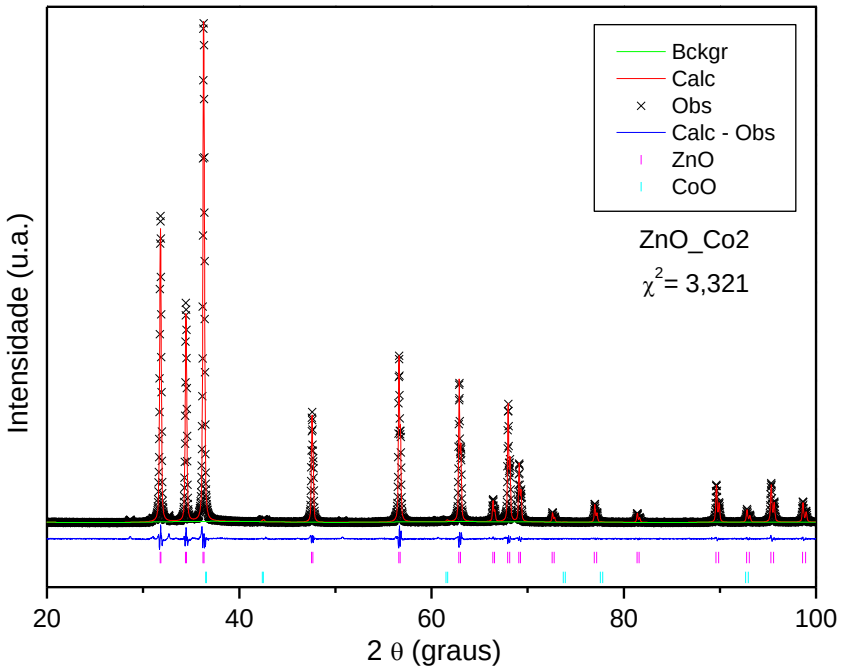

Figura 29 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 2% de Co^{2+}, ZnO_Co2.

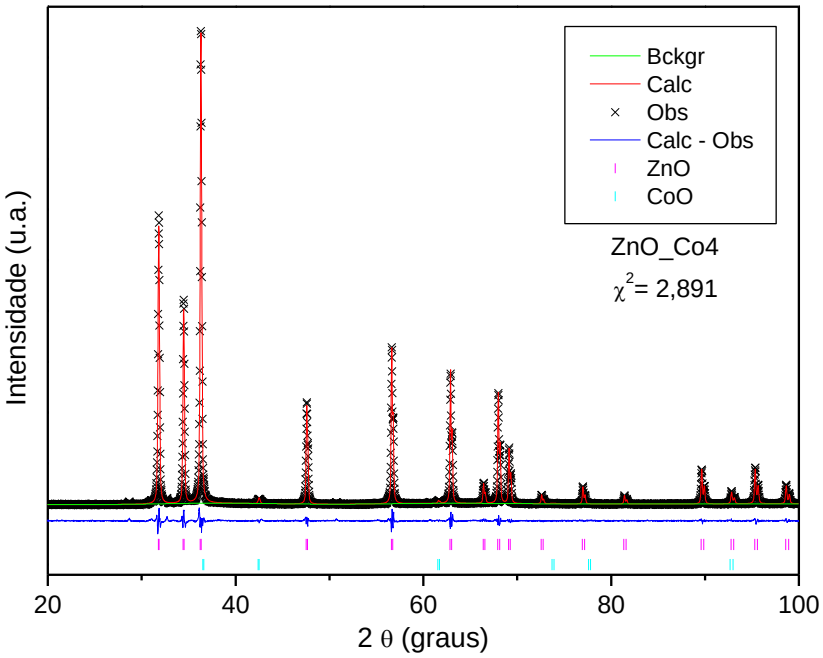

Figura 30 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 4% de Co^{2+}, ZnO_Co4.

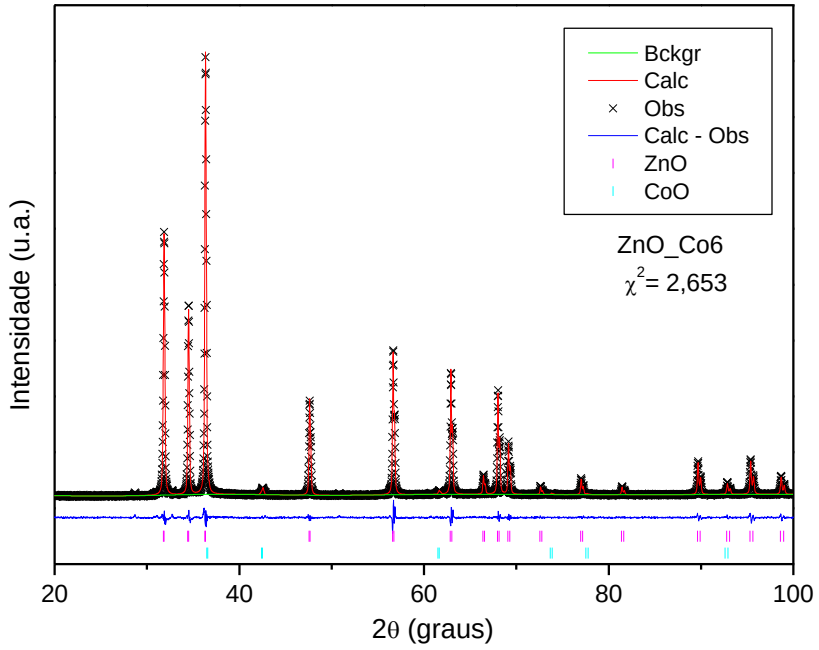

Figura 31 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 6% de Co^{2+}, ZnO_Co6.

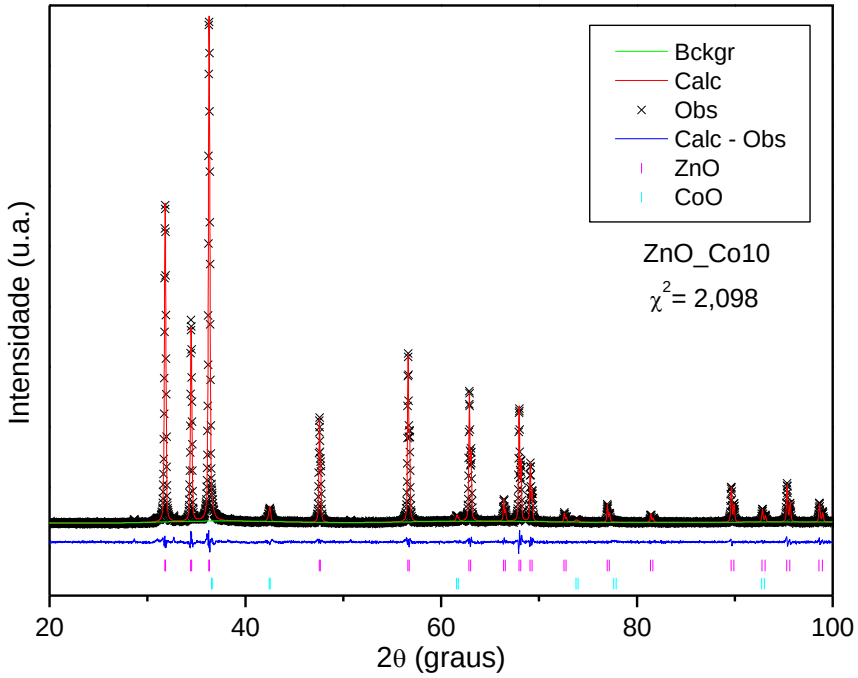

Figura 32 - Refinamento de Rietveld para a amostra de ZnO dopada com 10% de Co^{2+}, ZnO_Co10.

Para amostras com maiores concentrações de cobalto os refinamentos

estruturais mostraram-se melhores, já que a segunda fase nessas amostras é mais definida, como mostrado na Figura 27. O refinamento com pior ajuste foi o da amostra de 1%, possivelmente porque neste caso foi considerado que há uma segunda fase de CoO, fase essa que tem que ser melhor investigada pois possivelmente 1% Co esta abaixo do limite de solubilidade de cobalto na matriz do ZnO pela técnica sonoquímica.

Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros de rede pós-refinamento para a fase principal, bem como a porcentagem de cada fase.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos pós-refinamento para amostras de $Zn_{x-1}Co_xO$

Amostra		**% fase**	**a (Å)**	**c(Å)**	**V(Å^3)**	**Tamanho médio de cristalito (nm) (fase principal)**	
						P//	**P⊥**
ZnO_Co1	$Zn_{x-1}Co_xO$	99,75	3,250	5,208	47,637	114,92	110,95
	CoO	0,25	-	-	-	-	-
ZnO_Co2	$Zn_{x-1}Co_xO$	99,55	3,250	5,208	47,647	123,17	111,13
	CoO	0,45	-	-	-	-	-
ZnO_Co4	$Zn_{x-1}Co_xO$	97,57	3,250	5,208	47,647	124,98	109,37
	CoO	2,43	-	-	-	-	-
ZnO_Co6	$Zn_{x-1}Co_xO$	97,75	3,250	5,207	47,627	119,21	106,40
	CoO	2,25	-	-	-	-	-
ZnO_Co10	$Zn_{x-1}Co_xO$	91,49	3,250	5,206	47,618	140,71	128,21
	CoO	8,51	-	-	-	-	-

Algumas mudanças ocorreram no parâmetro de rede “c” bem como no volume da cela unitária da fase principal, porém essas mudanças não mostraram-se significativas nem sistemáticas. Até 4% de dopante o volume da cela unitária aumentou, enquanto “a” e “c” mantiveram-se iguais. Acima de 4%Co ocorreram diminuições no parâmetro “c” bem como no volume de cela unitária. Para melhor visualização dessas mudanças os dados da Tabela 7 e da amostra ZnO_P foram dispostos em gráficos com valores dos parâmetros de rede em função da porcentagem de dopante.

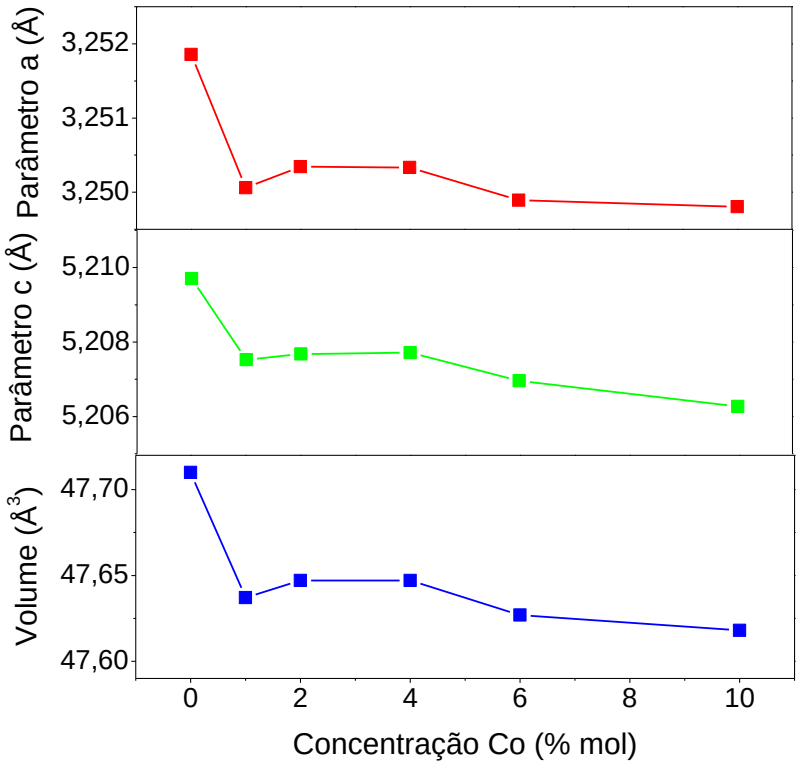

Figura 33 – Parâmetros de rede a e c e volume de cela unitária em função da concentração de dopagem de Co^{2+}.

As curvas da Figura 33 mostram que os parâmetros de rede das amostras dopadas ficam abaixo daqueles da amostra sem dopagem, resultado esse causado pelo ultrassom como visto para as amostras de ZnO apenas sonicadas. A concentração de 2% mostra-se como um limite de crescimento desses parâmetros para o grupo de amostras dopadas, a partir desse valor eles voltam a diminuir. O aumento até 2% ainda não é bem compreendido, porém é natural que as amostra dopadas sofram uma diminuição já que o raio iônico do Co^{2+} em coordenação tetraédrica é de 0,58Å, enquanto que o Zn^{2+} nessa mesma configuração possui um raio iônico de 0,60Å (Peiteado, et al., 2008). Uma maior anisotropia também ocorreu com o aumento da concentração de cobalto, como podemos observar pelos valores de P// e P⊥.

Assim analisando os dados obtidos com os refinamentos e gráficos de DRX observamos que a inserção de cobalto na matriz da rede de ZnO fica em torno de 2%, alguns estudos na área sugerem incorporação de até 10% sem o surgimento de

segunda fase como no trabalho de Lakshmi pela rota gel-citrato e no de Bouloudenine utilizando a técnica de co-precipitação (Bouloudenine, et al, 2005), este porém mantendo as amostras a uma temperatura de 313K para eliminação da água e em seguida submetendo a amostra a uma temperatura de 1173K por 15 minutos. Pelo método hidrotermal Wang, (Wang, et al., 2009) chegou a incorporação de até 3% Co na matriz ZnO sem tratamento posterior, porém a maioria dos trabalhos envolvendo altas dopagens tem suas amostras também tratadas a altas temperaturas.

A absorção na região do UV-Vis para as amostras de ZnO contendo cobalto são mostradas na Figura 34. A maior mudança observada para as amostras dopadas em relação a amostra padrão é a diminuição da banda de absorção em 270nm, a qual também foi suprimida para as amostras sem dopagem como mostrada na Figura 25. As bandas características do Co^{2+} substitucional ao Zn^{2+} na rede do ZnO, em torno de 567, 610 e 656nm (Gaudon, et al., 2007), não foram observadas para nossas amostras.

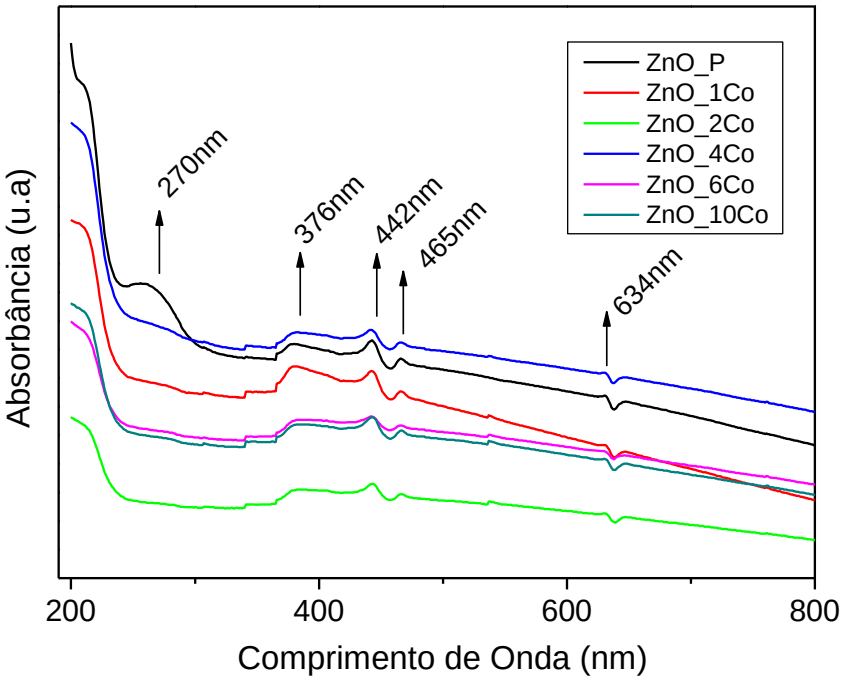

Figura 34 - Espectros de absorção para amostras $Zn_{1-x}Co_xO$ com x= 1, 2, 4, 6 e 10

Os valores de energia de *gap* para as amostras de ZnO contendo cobalto também foram determinados através da equação 8 e estão mostrados na Figura 35. É possível observar que a dopagem favorece a diminuição dos valores de *gap* chegando a 2,8eV para porcentagens de 2%Co. Acima dessa porcentagem o valor de *gap* passa novamente a aumentar, porém mantendo-se abaixo do valor padrão. Essa diminuição pode originar-se das transições ativas envolvendo interações sp-d de troca entre os portadores livres sp e os elétrons do nível d do elemento dopante. Com o aumento da dopagem e conseqüente formação de segunda fase de CoO, esta passa a interferir nos valores obtidos, onde então, a porcentagem de 2% Co mostrou-se como um limite de solubilidade na matriz do ZnO.

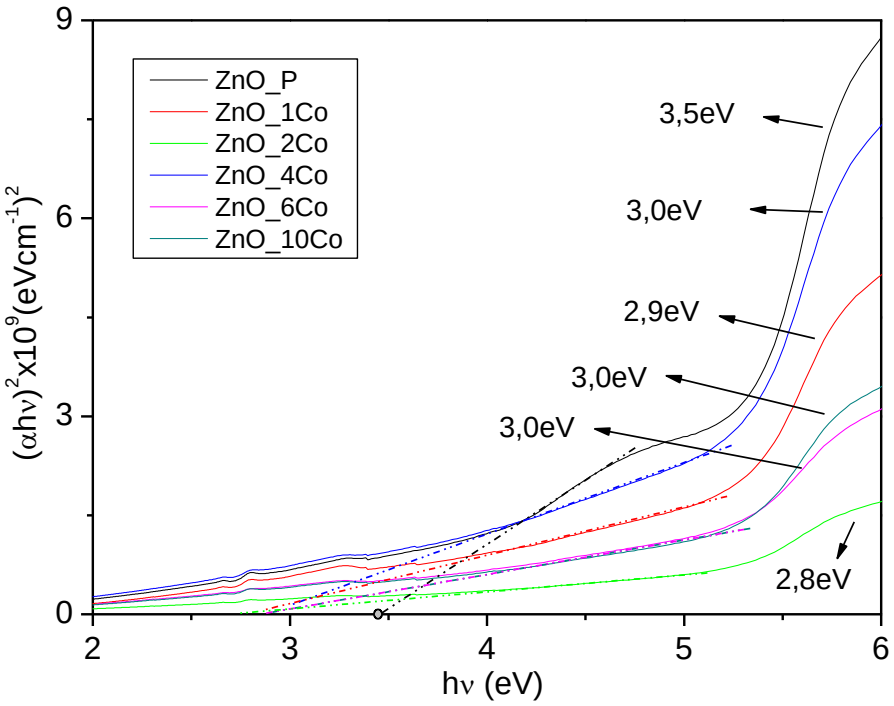

Figura 35 - Valores de energia de *gap* para as amostras de ZnO dopadas com Co^{2+}

A Figura 36 mostra as imagens MET para a amostra de 2%Co, na imagem (a) temos uma visão mais geral com um grande aglomerado de partículas, em (b) uma partícula com camada amorfa espessa, chegando a 6 nm de espessura em determinadas regiões é mostrada. Em (c), que é uma ampliação da imagem (a),

vemos um monocristal hexagonal em contraste com outras partículas irregulares, no canto superior direito, mostrado pela seta branca, através de análises de EDS pela microscopia eletrônica de transmissão foi constatado que se trata de um *cluster* de óxido de cobalto. Uma ampliação desta região é mostrada na imagem (d). É possível notar que as partículas de óxido de cobalto diferem bastante das de óxido de zinco, principalmente em suas formas.

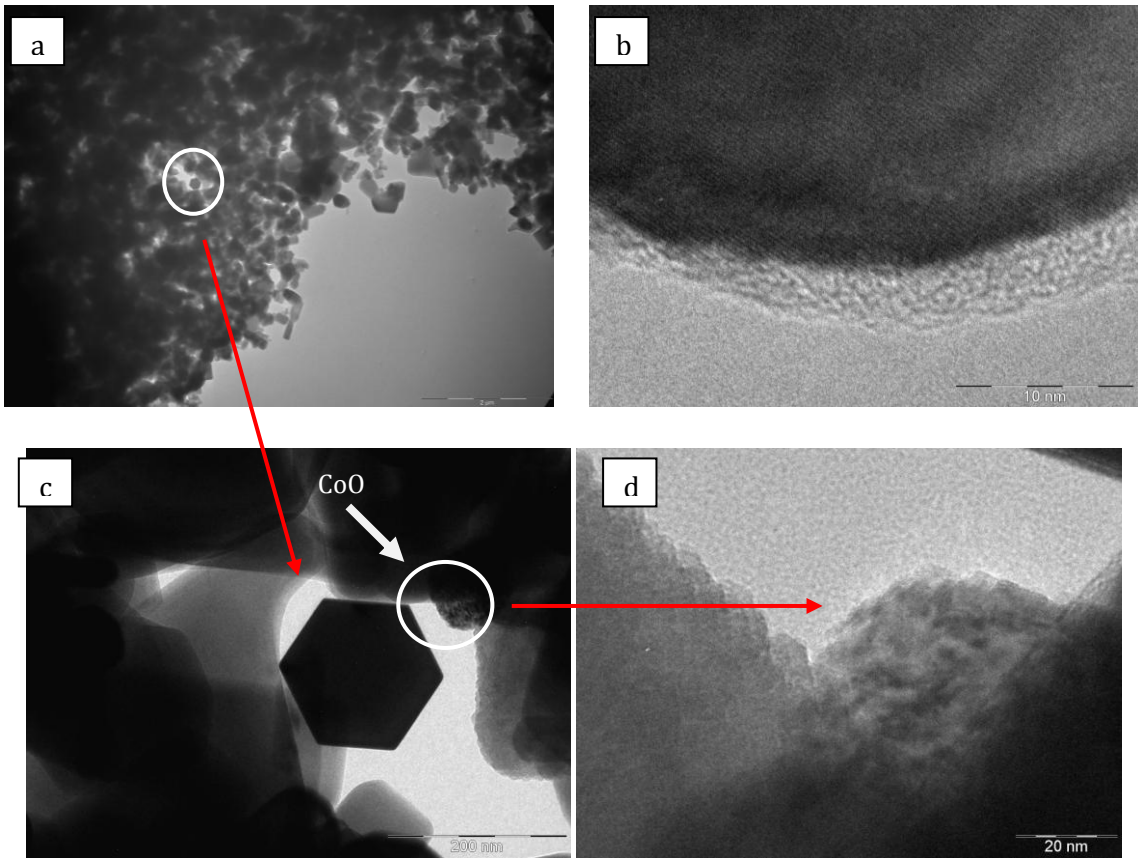

Figura 36 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra dopada com 2% de cobalto, ZnO_2Co.

Na Figura 37, estão expostas as imagens de MET realizadas na amostra ZnO_10Co. Uma imagem ampla do aglomerado de partículas e a superfície irregular amorfizada de uma partícula de ZnO, com distancia interplanar de 0,26nm, são mostradas nas imagens (a) e (b) respectivamente. Os clusters encontrados nesta amostra de 10%Co são bem mais visíveis do que para a amostra discutida anteriormente, como observado no centro da imagem da microscopia (c), já em (d)

uma dessas partículas de CoO é mostrada, com uma distancia interplanar de 0,29nm.

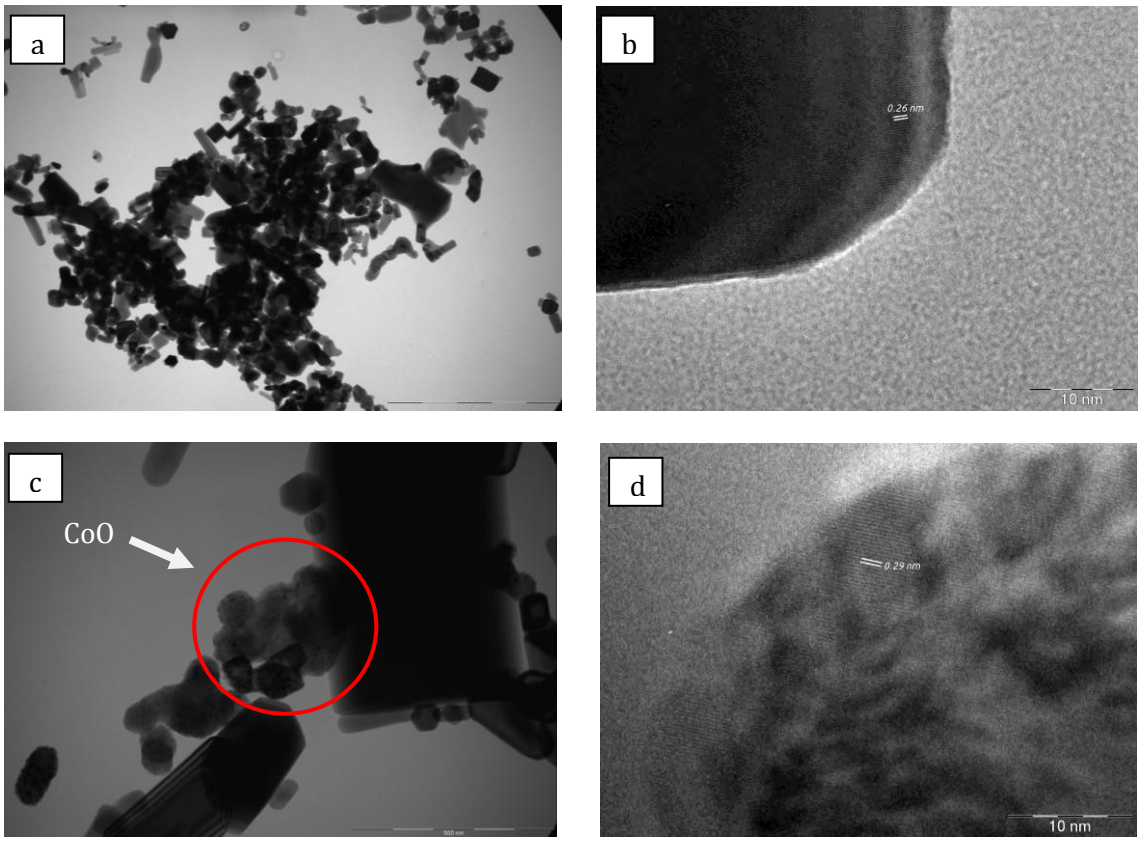

Figura 37 – Microscopias eletrônicas de transmissão para a amostra dopada com 10% de cobalto, ZnO_10Co

Medidas de magnetização *versus* campo magnético aplicado, Figuras 38 e 39, também foram realizadas nas amostras $Zn_{1-x}Co_xO$ (x= 0,02, 0,04, 0,06 e 0,10) com o objetivo de detectar uma possível resposta ferromagnética intrínseca oriunda do acoplamento dos momentos magnéticos diluídos do cobalto na matriz de óxido de zinco. Consideramos que esta resposta intrínseca é devida à existência de interação dos íons Co^{2+} substitucionais ao íon Zn^{2+}. Há evidentemente um limite de solução sólida para esta substituição, a partir da qual o cobalto começa a segregar na forma de *clusters* de CoO.

O óxido de zinco em *bulk* apresenta resposta fracamente diamagnética, enquanto que o CoO apresenta transição antiferromagnética, com temperatura de Nèel de 291K (Brumage, et al.; 2001). Em temperaturas de 4K, Xu, e colaboradores, (Xu, et al., 2009b), encontraram um comportamento paramagnético para ZnO.

Medidas preliminares indicaram que as amostras de ZnO pura/sonicadas apresentaram um resposta diamagnética, quando tomadas em temperaturas de 5 e 300K, com uma resposta da ordem de grandeza de 10^{-6} emu.

Para as amostras dopadas os resultados encontrados, a uma temperatura de 5K, sugerem que a magnetização sofre as contribuições tanto dos momentos dos *spins* livres como dos *spins* associados aos clusters antiferromagnéticos provenientes do CoO. Com o aumento da segunda fase de CoO, a magnetização também aumenta, como mostrado na Figura 38, predominando a resposta antiferromagnética/paramagnética sobre uma ferromagnética do $Zn_{1-x}Co_xO$, o qual é demonstrado pela histerese bem definida, com uma coercividade magnética de aproximadamente 110Oe para a amostra com 2%Co e 335Oe para a amostra com 10%Co.

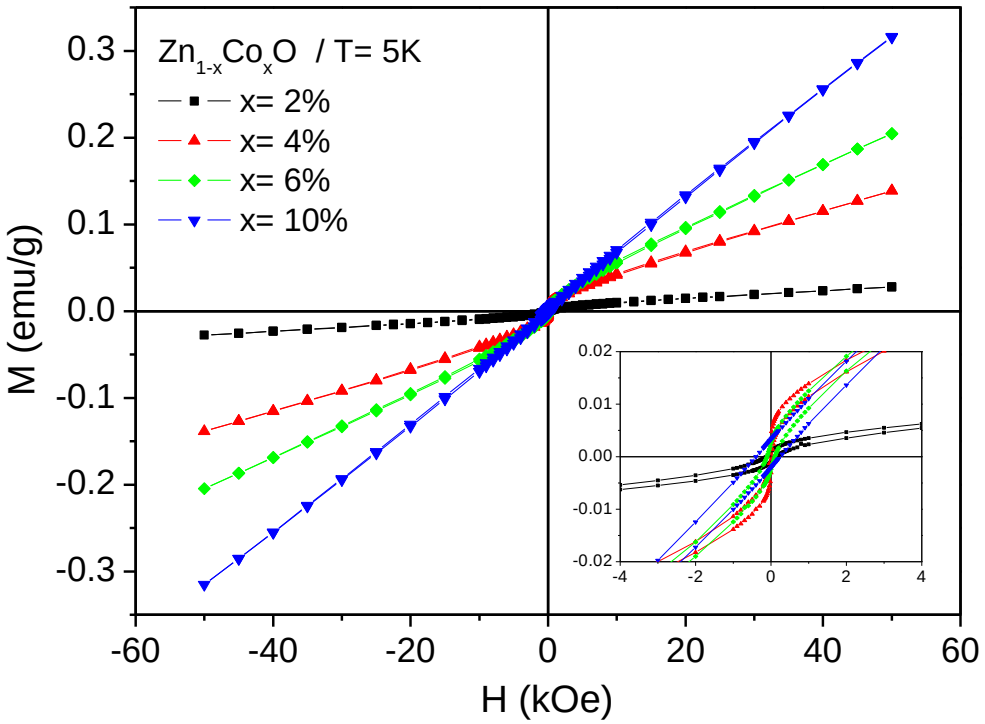

Figura 38 - Curvas de magnetização *vs.* campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 5K

A Figura 39 mostra as medidas de M x T, realizadas a uma temperatura de 300K. A essa temperatura uma magnetização menor é observada e um

comportamento similar ocorre quando se aumenta a concentração de cobalto, com a predominância do comportamento antiferromagnético do CoO sobre o ferromagnetismo do $Zn_{1-x}Co_xO$, isso para dopagens acima de 6%Co. A esta temperatura de 300K, a histerese encontrada foi bem menor. Para as amostras de 2% e 10% de Co campos coercivos de 30 e 95Oe respectivamente foram observados.

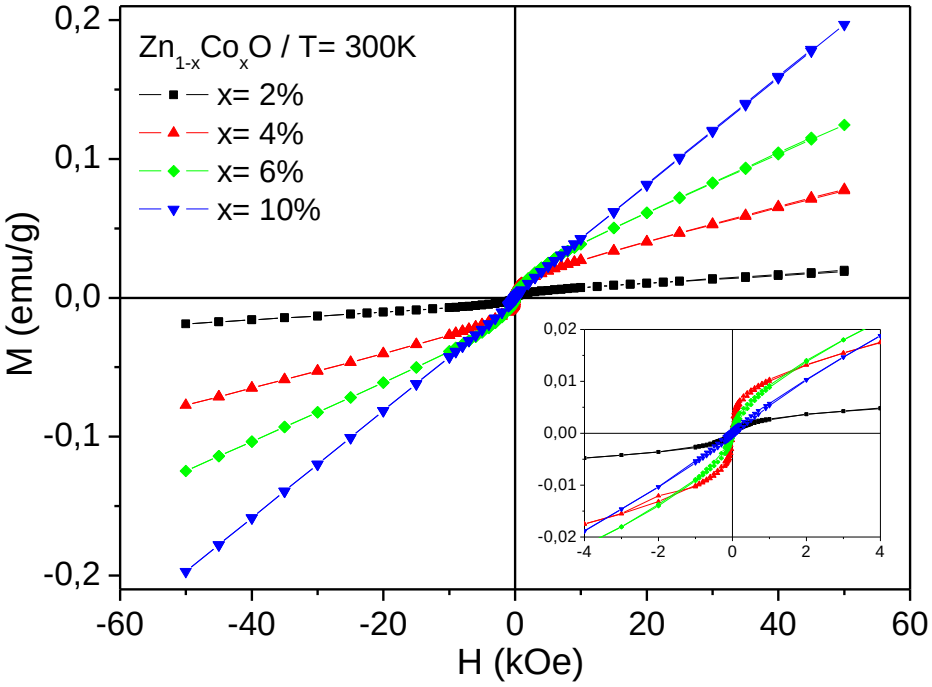

Figura 39 - Curvas de magnetização *vs.* campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 300K

Para melhor visualizar o comportamento ferromagnético encontrado para as amostras de ZnO dopadas, foi subtraída das curvas M *versus* H as contribuições paramagnética e antiferromagnética, a partir de um *fitting* usando a função de Brillouin.

O resultado da subtração desses *fitting,* mostrados das Figuras 40 e 41, confirmam a existência da contribuição ferromagnética, provavelmente proveniente da inserção de íons de cobalto na matriz do óxido de zinco, a qual é mais acentuada a temperaturas baixas.

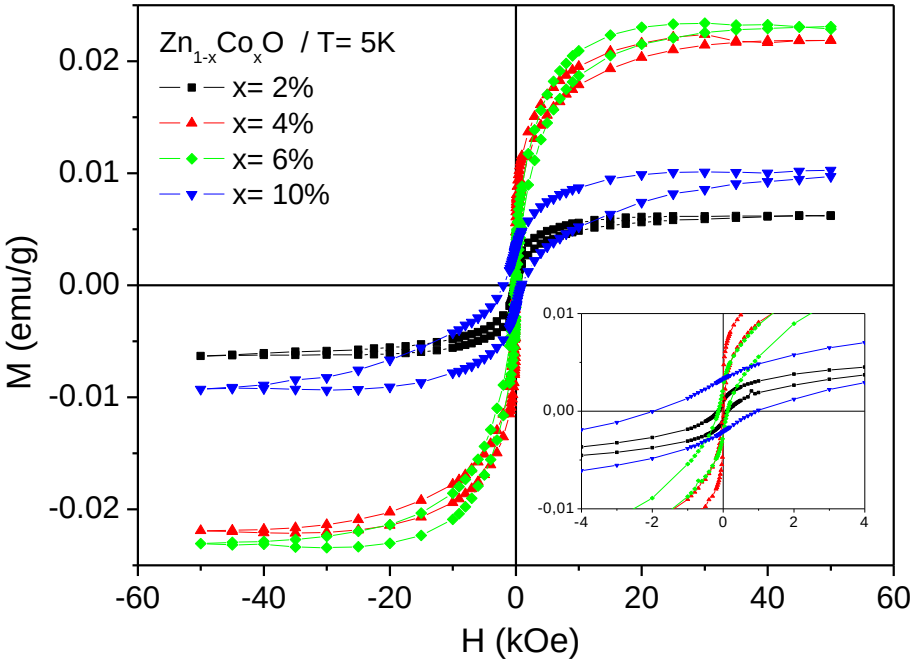

Figura 40 -Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 5K e com um *fitting* paramagnético subtraído das curvas

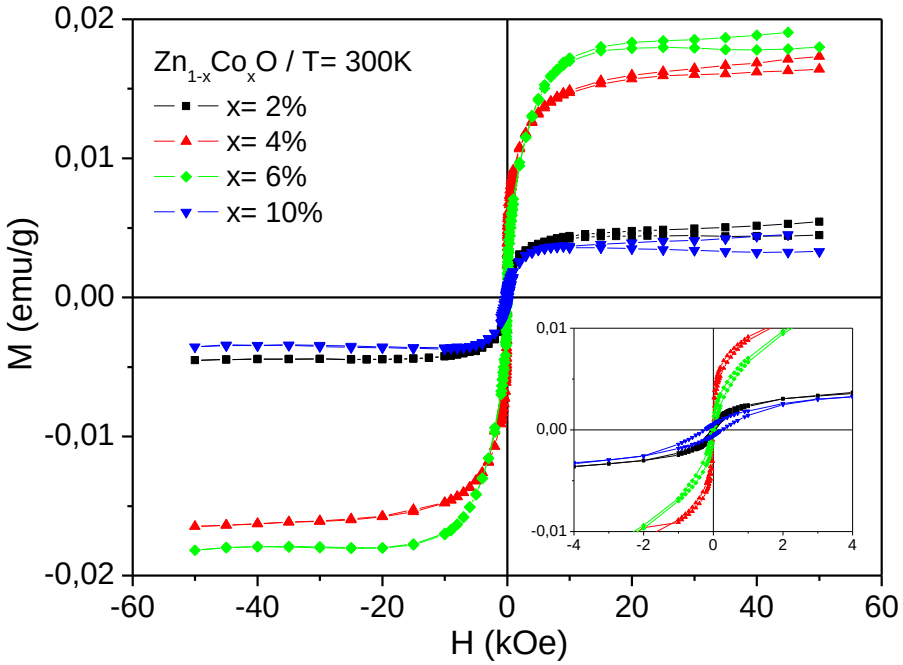

Figura 41 - Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, medidas à temperatura de 300K e com um *fitting* paramagnético subtraído das curvas

Para a temperatura de 5K, após os *fitting*, obtivemos um campo coercivo de 130Oe para a amostras contendo 2% de cobalto enquanto que para a mostra de 10%Co um campo coercivo de 2000Oe foi oservado. Já a temperatura ambiente, campos coercivos de 40 e 250Oe foram obtidos para as amostras de 2 e 10%Co, respectivamente.

Analisando as Figuras 40 e 41, observamos que as curvas para a amostra de 10%Co possui uma magnetização menos do que as amostras de 4 e 6%. Através das análises de refinamento estrutural e microscopia eletrônica de transmissão, verificamos que a amostra de 10%Co possui uma grande contribuição de segunda fase de CoO, assim o seu *fitting* magnético pode ter sido prejudicado, nos dando um resultado pouco confiável, por esta razão a magnetização para esta amostra mostrou-se menor do que os ajustes realizados para as amostras de 4 e 6%.

A Figura 42 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura realizadas para três amostras representativas, uma de óxido de cobalto, o qual foi sonicada da mesma maneira que as demais amostras para podermos reproduzir nela os mesmos efeitos que o CoO sofreria nas amostras dopadas, uma amostra dopada com 4% e outra com 10% de Co.

A magnetização para as amostras ZnO:Co diminuem com o aumento da concentração de dopante. Uma transição antiferromagnética em torno de 17,8K é observada para o óxido de cobalto, essa transição manteve-se para as amostras de ZnO dopadas já que essas apresentaram, como mostrado pela técnica de DRX associada ao método de Rietveld e MET, concentrações de segunda fase de CoO, mesmo que mínimas.

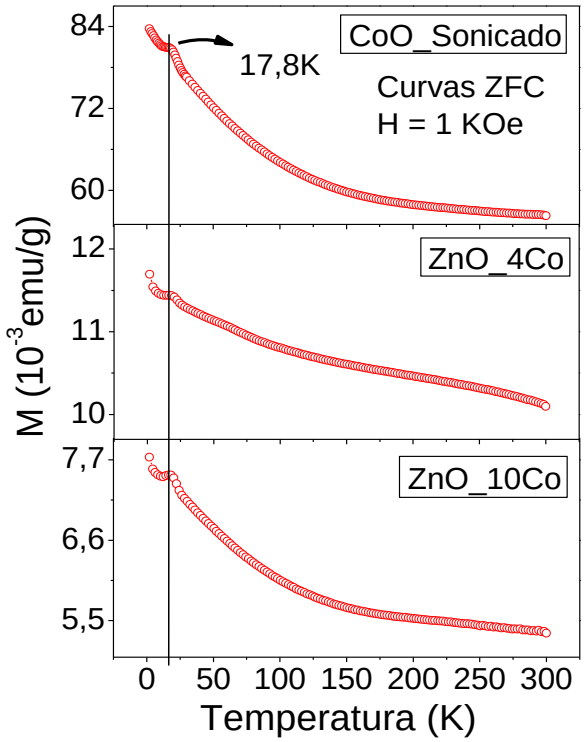

Figura 42 - Curvas ZFC para as amostras CoO, ZnO_4Co e ZnO_10Co com campo aplicado de 1kOe.

Os dados obtidos indicam a possibilidade de existir ferromagnetismo associado à substituição de íons cobalto no sítio do zinco. Contudo, a existência de fases secundárias de óxido de cobalto induz forte resposta magnética nas amostras, impossibilitando conclusões definitivas sobre a origem do ferromagnetismo observado.

4.3 - SISTEMA TiO_2

A sonicação das amostras de TiO_2 ocorreram, como descrito no tópico 3.2, de maneira diferente das de ZnO e ZnO:Co, sendo essas sonicadas em meio ácido. No trabalho de Tian (Tian, et al., 2006), ele mostrou que dependendo do meio ácido, é possível obter as diferentes fases de TiO_2, quando utilizado o isopropóxido de titânio como precursor. Em nosso trabalho, seguindo a linha de utilização de pós comerciais, procuramos também fazer uma análise da influência do ácido nítrico com concentração fixa de 0,5M, variando o tempo de ultrassom onde a amplitude também foi mantida fixa em 90%. O pó inicial, denominado de TiO_2_P, tem fase 100% anatase (JCPDF – 894921), seu difratograma bem como das amostras com tratamento ultrassônico de 2 e 10 horas são mostrados na Figura 43.

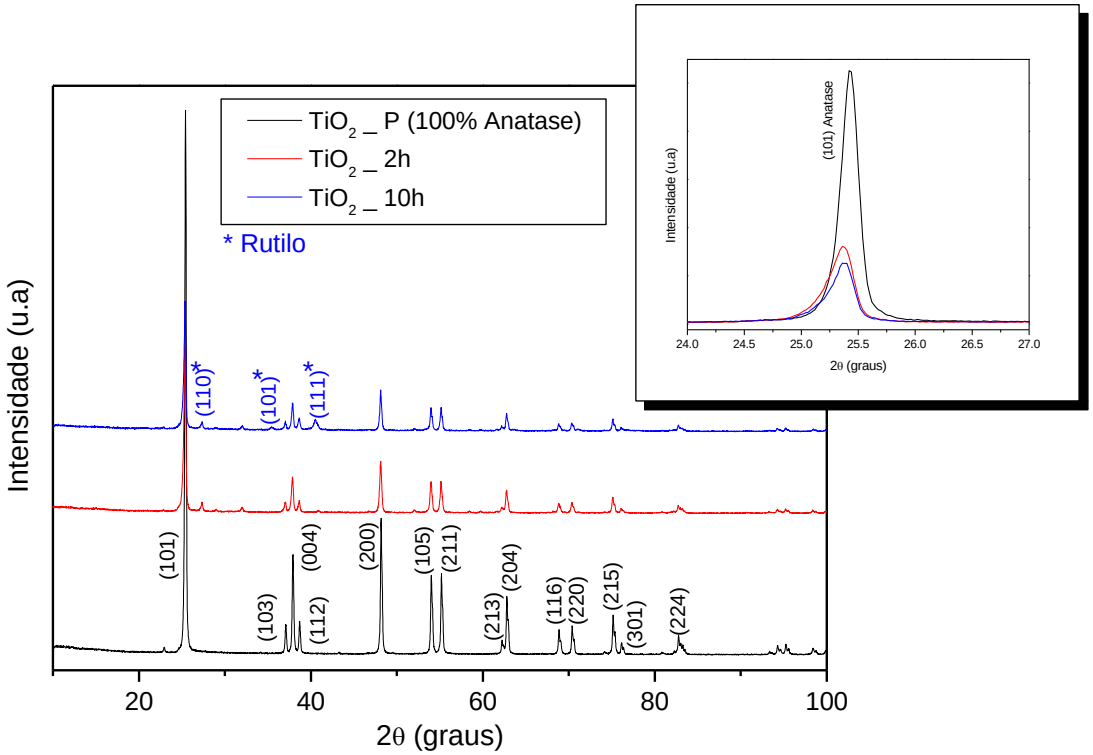

Figura 43 - Difratogramas das amostras padrãoTiO$_2$_P, sonicada por 2 horas TiO$_2$_2h e sonicada por 10 horas e TiO$_2$_10h

Podemos observar que após o tratamento com o ultrassom surge outra fase além da fase anatase já presente, como a rutilo (JCPDF – 894920) (onde os principais picos estão indexados em azul). No detalhe da Figura 43, é possível notar a diminuição da intensidade dos picos e um maior alargamento desse a largura a meia altura, características essas associadas a diminuição dos cristalitos.

Verificamos através do Método de Rietveld as mudanças nos parâmetros de rede bem como as variações de fases. Os refinamentos para as amostras TiO_2_P, TiO_2_2h e TiO_2_10h estão nas Figuras 44, 45 e 46 respectivamente.

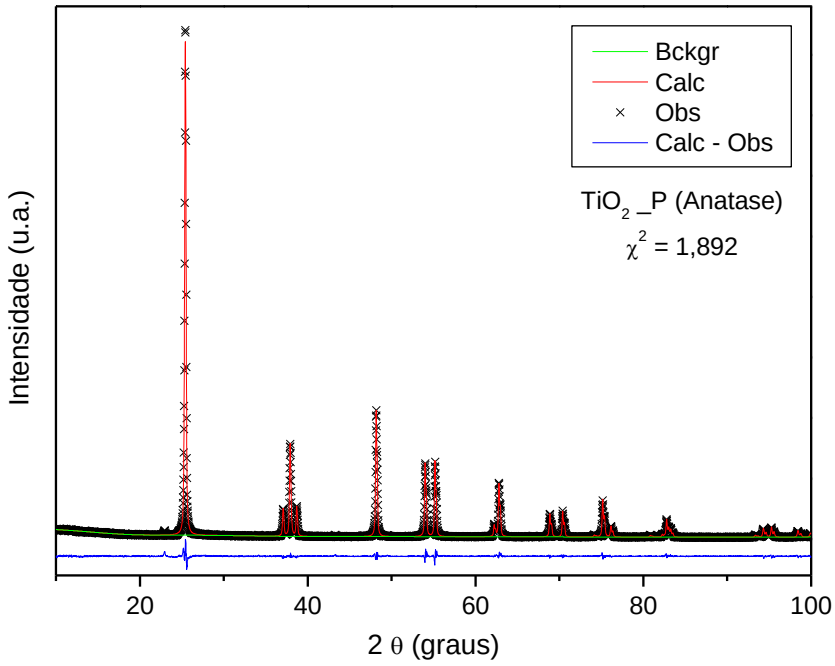

Figura 44 – Refinamento de Rietveld para a amostra padrão TiO_2_p

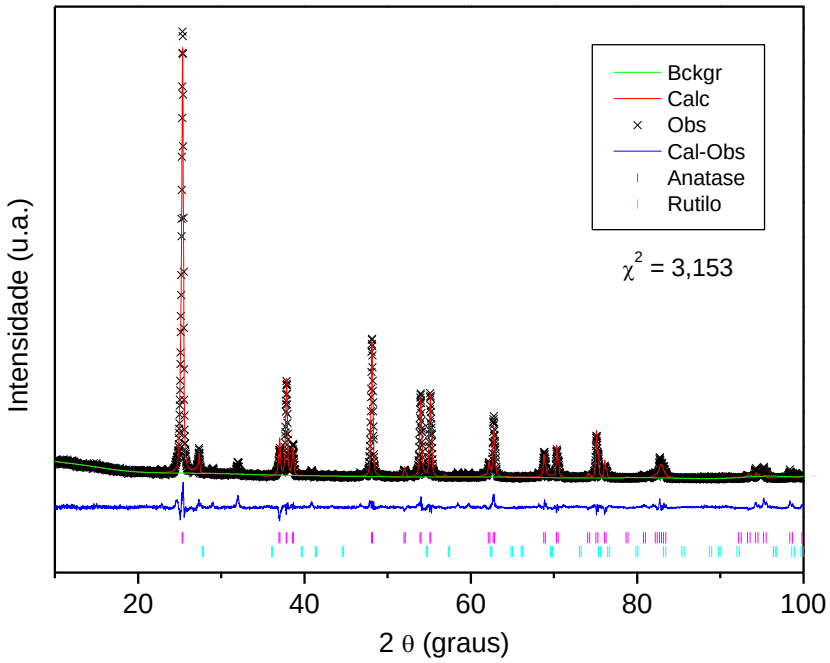

Figura 45 - Refinamento de Rietveld para a amostra TiO_2_2h

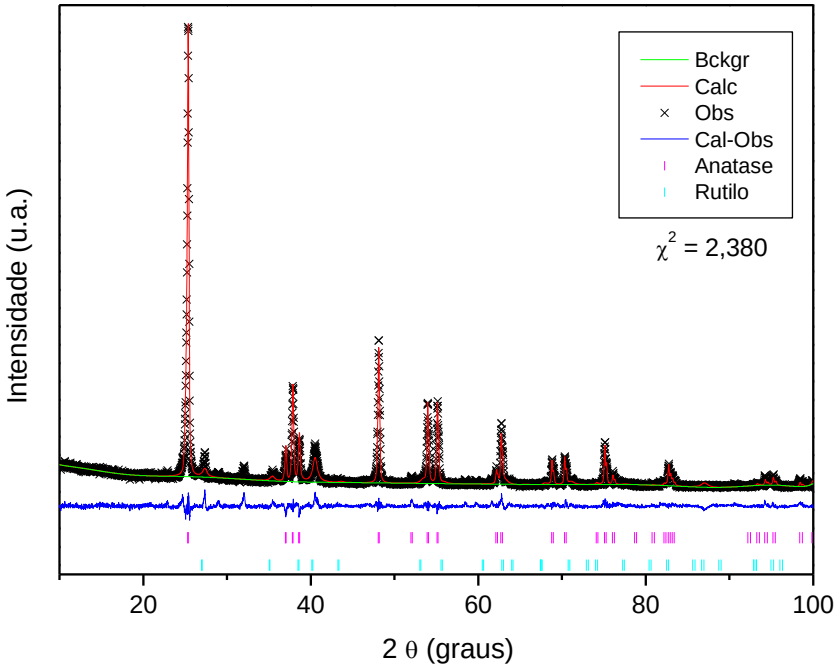

Figura 46 – Refinamento de Rietveld para a amostra TiO_2_10h

Os resultados dos refinamentos estruturais das amostras de TiO_2 estão expostos na Tabela 8, podemos ver que após o tratamento ultrassônico ocorre uma mudança de fase de anatase para rutilo em porcentagens pequenas. Para a amostra de 2 horas a quantidade de fase rutila formada foi de apenas 0,23% valor esse desprezível já que esta dentro do limite de confiabilidade do equipamento. Para a amostra de 10 horas a porcentagem de fase rutila foi de 12,67%. Além disso é possível observar pelas medidas de DRX e refinamentos estruturais que a fase rutila apresenta uma direção preferencial em (111)

As mudanças de fase observadas podem estar associadas a altas temperaturas alcançadas durante o processo, devido aos efeitos da cavitação acústica. Esses resultados estão coerentes com os resultados encontrados por Tian (Tian, et al., 2006), onde com o aumento da concentração de acido nítrico a fase anatase diminui aumentando a fase rutila, como usamos uma concentração menor do que utilizada pelo grupo de Tian, a quantidade de fase anatase foi maior e a rutila menor. Também podemos observar pelos gráficos que os picos da fase rutila sofrem um deslocamento para ângulos menores, o que sugere variações não sistemáticas nos parâmetros de rede, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados dos refinamentos estruturais das amostras sem dopagem de TiO_2

Amostra	Fase (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	χ^2
TiO_2_P	A - 100	3,784	9,513	136,240	1,892
	R - 0	-	-	-	
TiO_2_290	A - 99,77	3,785	9,514	136,264	3,153
	R - 00,23	4,544	2,975	61,438	
TiO_2_1090	A - 87,33	3,785	9,511	136,239	2,380
	R - 12,67	4,685	3,067	67,304	

Os gráficos de absorbância em função do comprimento de onda para as amostras de óxido de titânio apenas sonicados sem dopagem estão expostos na Figura 47. Podemos observar que a absorção optica se manteve igual para as três amostras e consequentemente os valores de energia de *gap* também não variaram,

o quais se mantiveram igual a 3,3eV como na amostra padrão de TiO_2, a qual é 100% anatase. Esses resultados estão mostrados na Figura 48.

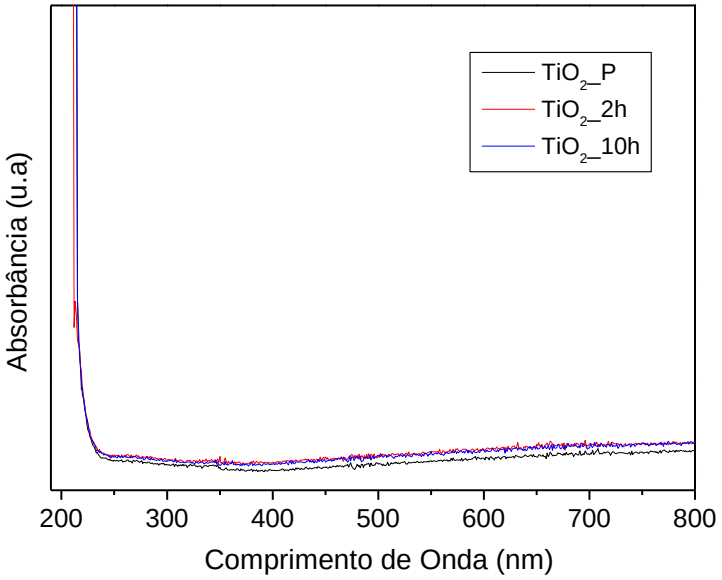

Figura 47 - Espectros de absorção para amostras de TiO_2_P, TiO_2_2h e TiO_2_10h.

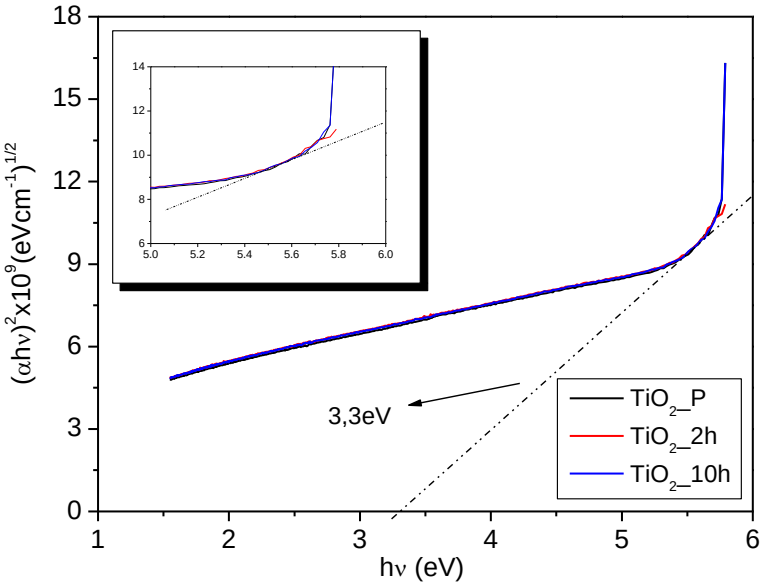

Figura 48 - Determinação dos valores de energia de *gap* para as amostras TiO_2_P e sonicadas por 2 e 10h, TiO_2_2h e TiO_2_10h, respectivamente.

Apesar de não observarmos mudanças nas medidas ópticas, ocorreram variações visíveis na coloração dos pós. O TiO_2 apresenta naturalmente coloração

branca, a qual tem fundamental importância para uma de suas maiores aplicações, a pigmentação branca, usada amplamente na industria de tintas.

Como mostrado na Figura 49(a), o TiO_2_P, 100% anatase possui uma cor branca, a qual se torna amarelada, Figura 49(b), com um tempo de sonicação de 2 horas. Ao aumentarmos esse tempo, passamos a ter uma coloração esverdeada, como mostrado em (c).

Figura 49 – Mudança na coloração das amostras após tratamento ultrassônico, (a) amostra sem sonicação, (b) sonicada por 2 horas e (c) sonicada por 10 horas

A cor está diretamente relacionada aos fenômenos de absorção óptica e reflexão da luz. Centros de cor são normalmente observados quando níveis doadores ou aceitadores, responsáveis pelas transições eletrônicas, estão presentes. Materiais óxidos, geralmente são centros de cor quando deficientes em oxigênio, como por exemplo, o TiO_2 e o ZrO_2, os quais escurecem a cor quando mudam sua estequiometria devido a ocorrência de vacâncias de oxigênio. Outro fator que promove mudanças nas colorações é a presença de elementos de transição, como Co, Fe, Ni, Mn, Cr entre outros, os quais são caracterizados pelo subnível d incompleto. Além do próprio íon e do seu estado de oxidação, os fenômenos da absorção são notadamente afetados pelo ambiente iônico.

Para nossas amostras de TiO_2 apenas sonicadas, pode ser que as condições únicas alcançadas durante o processo ultrassônico, tenha provocado variações na estequiometria do oxigênio, as quais não foram possíveis de serem notadas pelas curvas de absorção; porém, acreditamos que a principal causa da mudança de coloração está relacionada a efeitos de superfícies e mudanças morfológicas causadas pelo ultrassom, como observado nas imagens de MET para as amostras de ZnO e ZnO:Co.

4.4 - SISTEMA TiO_2:CO

A Figura 50 mostra o padrão de difração de raio X referente as amostras de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de cobalto. Assim como para as amostras de TiO_2 sem dopagem, as dopadas também apresentaram segunda fase de rutilo, porém nenhuma fase de CoO pôde ser detectada, diferentemente das amostras de ZnO:Co as quais mostram quantidades de segunda fase mesmo que em concentrações mínimas.

Em detalhe na Figura 50, observamos que o pico principal da fase anatase diminuiu notadamente com o processo do ultrassom além de deslocamentos, características essas resultantes do processo de sonicação.

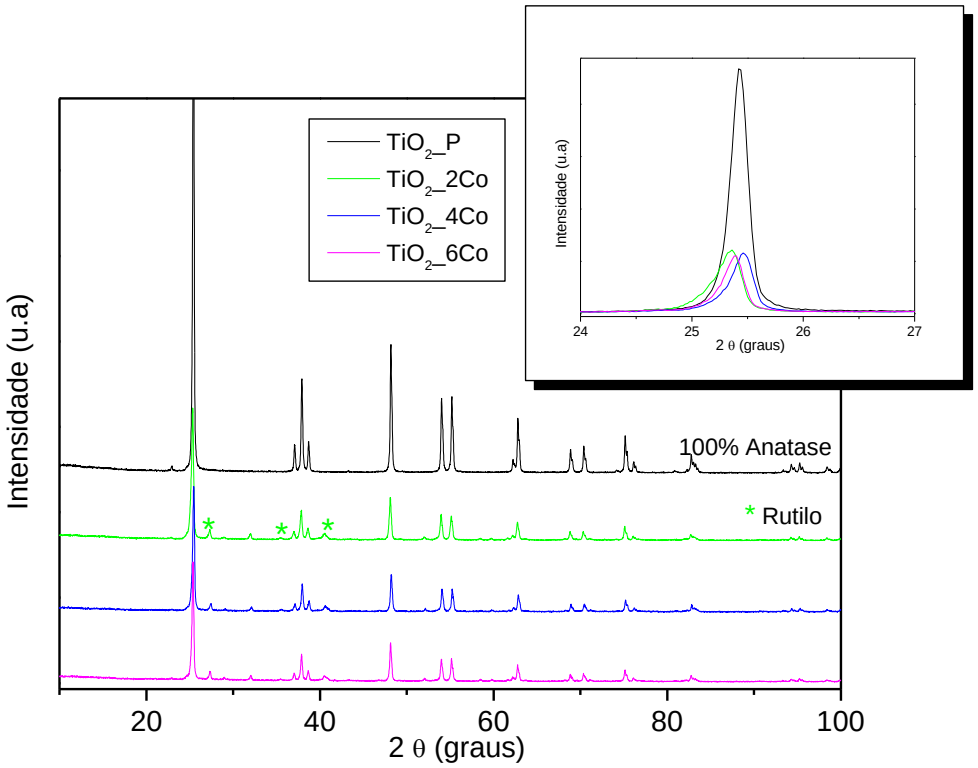

Figura 50 - Difratogramas das amostras de TiO_2 dopadas com Co^{2+}

As Figuras 51, 52 e 53 mostram os refinamentos para as amostras de TiO_2 dopadas. A verificação dos parâmetros de rede bem como a quantificação das fases encontradas estão apresentadas na Tabela 9.

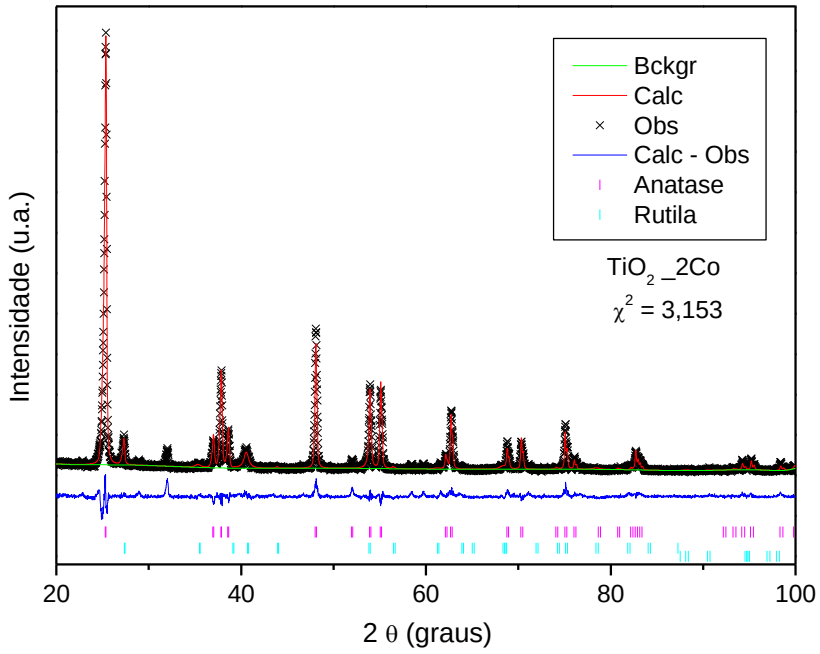

Figura 51 - Refinamento estrutural para a amostra de TiO_2 dopada com 2%Co, TiO_2_2Co

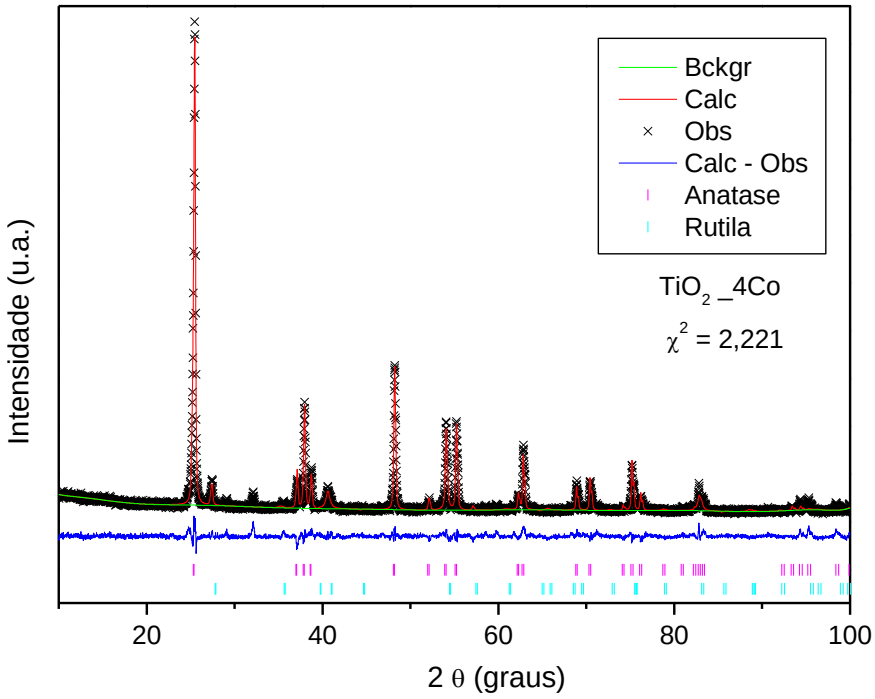

Figura 52 - Refinamento estrutural para a amostra de TiO_2 dopada com 4%Co, TiO_2_4Co

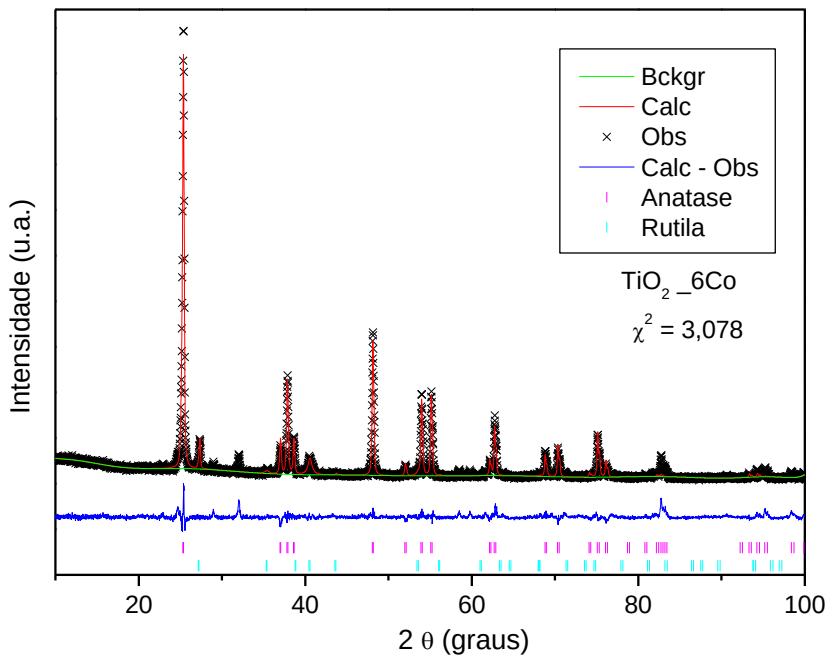

Figura 53 - Refinamento estrutural para a amostra de TiO_2 dopada com 6%Co, TiO_2_6Co

Podemos observar, a partir dos refinamentos, que com o aumento da concentração de cobalto, os parâmetros de rede a e c aumentaram, exceto para a amostra TiO_2_2Co, o qual diminuiu. A inserção de cobalto na matriz de óxido de titânio tanto pode aumentar como diminuir os parâmetros de rede e volume de cela unitária, o que vai depender da valência do cobalto, pois para cada valência temos valores diferentes de raio iônico (Jiang, et al., 2010).

Os íons de Co^{3+} e Co^{4+} possuem raios iônicos de 0,55 e 0,53Å respectivamente, os quais estariam de acordo com nossos resultados já que o íon Ti^{4+} possui um raio de 0,63Å. Já o íon Co^{2+}, possui um raio de 0,75Å, o qual é ligeiramente maior do que o raio do Ti^{4+}, com isso podemos entender as mudanças nos parâmetros de rede observadas para a fase rutila. Porém acreditamos que como a fase rutila foi mínima, quase todo o cobalto ou sua maioria de íons foram incorporados na fase principal, ou mesmo mantendo-se intersticialmente na rede de TiO_2.

Tabela 9 - Resultados dos refinamentos estruturais das amostras de TiO_2 dopadas.

Amostra	Fase (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	χ^2
TiO_2_P	A - 100 R - 0	3,785 -	9,513 -	136,240 -	1,892
TiO_2_2Co	A - 99,76 R - 00,24	3,785 4,544	9,514 2,975	136,264 61,438	3,153
TiO_2_4Co	A - 99,58 R - 00,42	3,784 4,534	9,510 3,026	136,150 62,195	2,221
TiO_2_6Co	A - 98,67 R - 01,33	3,784 4,640	9,510 3,036	136,157 65,366	3,078

Os espectros de absorção para o conjunto de amostras dopadas estão dispostos na Figura 54. Podemos observar que as mudanças são bem discretas, e ocorrem apenas com deslocamentos verticais das curvas, o que pouco representa para nós.

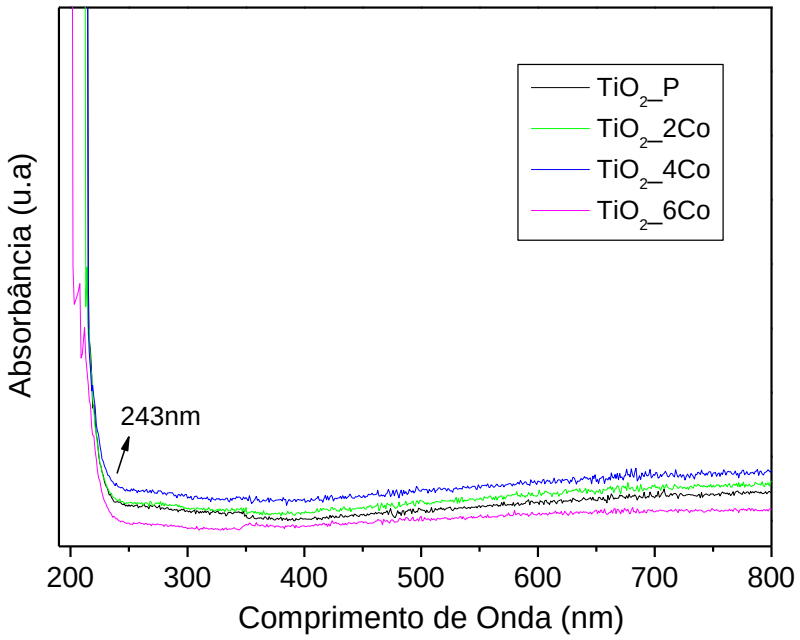

Figura 54 - Espectros e absorção para amostras de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de cobalto.

A determinação dos valores de energia de *gap* esta apresentada na Figura 55. Para a realização das regressões lineares tangenciais as curvas, foi tomado o

máximo de cuidado para pegar exatamente a mesma distância no eixo x para todas as curvas e assim evitar maiores erros

Os valores obtidos, ficaram em torno de 3,3eV para esse conjunto de amostras de TiO_2 dopadas com cobalto.. Não houve uma diminuição sistemática nos valores de energia de *gap*, como foi possível observar para as curvas dos sistemas de ZnO puro dopados.

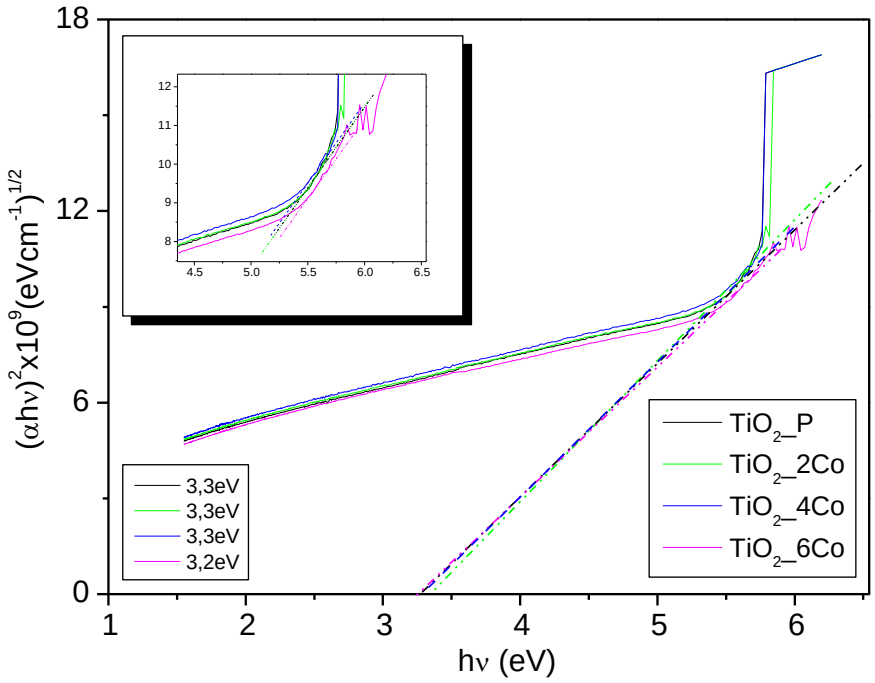

Figura 55 - Determinação dos valores de energia de *gap* para amostras de TiO_2 pura e dopadas com concentrações de 2, 4 e 6% de Co2+

A realização de medidas magnéticas foram realizadas apenas para a amostra de 4% Co. Na Figura 56 estão mostradas as duas curvas de magnetização em função do campo aplicado, para temperaturas de 5 e 300K. Em temperatura ambiente um comportamento paramagnético foi observado. A temperatura de 5K já é possível observar uma possível contribuição magnética que tende a saturação, com magnetização maior do que a temperatura ambiente, mas não sendo possível afirmar com certeza tratar-se de uma resposta ferro ou antiferromagnética.

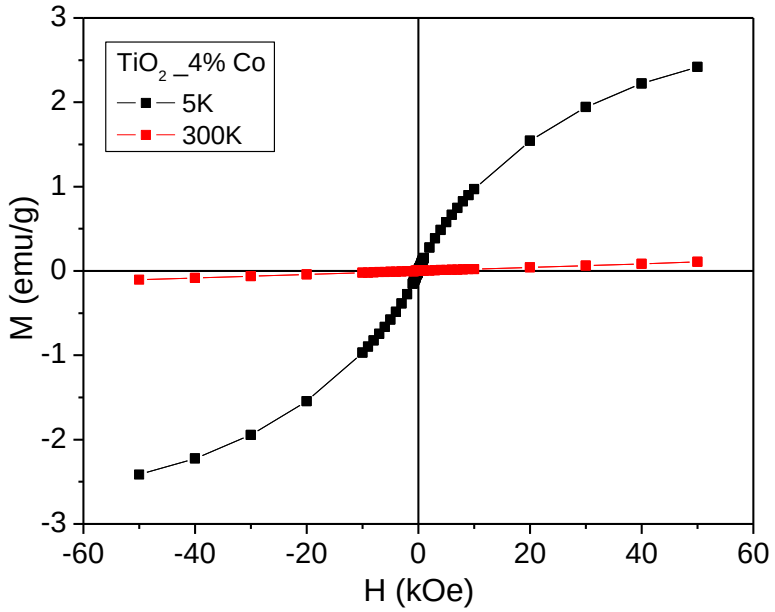

Figura 56 - Curvas de magnetização *vs.* campo aplicado para a amostra de TiO_2_4Co, medida à temperatura de 5 e 300K.

A magnetização em função da temperatura esta mostrada na Figura 57 onde essa apresentou uma reversibilidade magnética com as curvas ZFC e FC se sobrepondo.

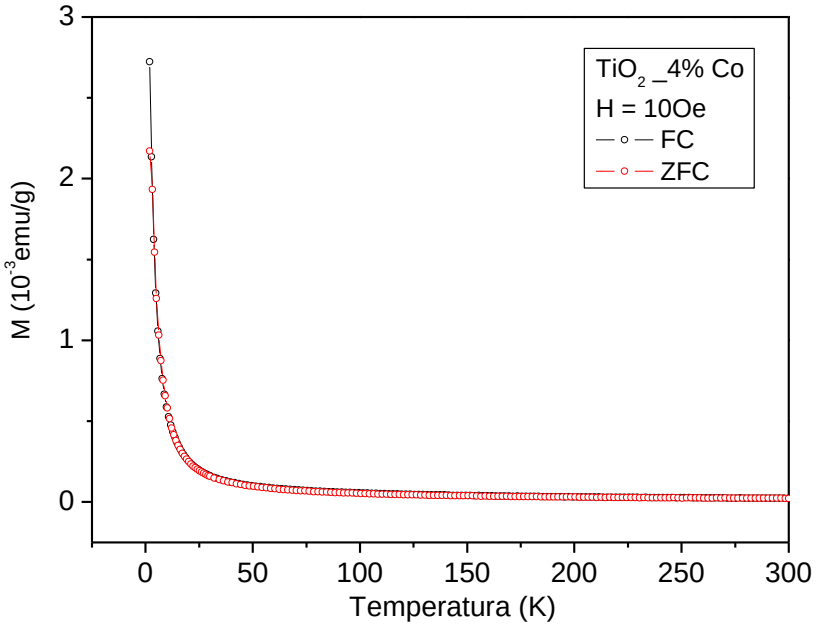

Figura 57 - Curvas ZFC e FC para a amostra TiO_2_4Co com campo aplicado de 10Oe.

As medidas magnéticas para o sistema TiO_2:Co indicaram também ser possível associar a resposta magnética á existência de cluster de CoO. Como a substituição do cobalto no sítio do titânio não é favorecida devido a diferencia de número de oxidação, aqui é mais provável que toda o cobalto forme a fase secundária na forma de CoO ou algum outro óxido associado ao cobalto, porém apenas utilizando o raio X convencional não foi possível observar qualquer outra fase além das fases de TiO_2, anatase e rutilo. Uma análise mais acurada seria necessária para melhor analisar esses resultados.

5 - CONCLUSÕES

As medidas de DRX associadas ao refinamento de Rietveld mostraram que o tratamento ultrassônico provoca mudanças nos parâmetros de rede bem como mudança no tamanho médio de cristalito, fazendo com que esses diminuam com a sonicação. Além disso, concluímos que o tempo de exposição ultrassônica é mais importante para a diminuição do tamanho de cristalito do que a amplitude utilizada.

O ultrassom também faz com que a absorção na região do UV-Vis sofra deslocamentos nos comprimentos de onda, refletindo assim nos valores de energia de *gap,* cujos quais diminuem com o aumento do tempo de exposição ultrassônica, esses resultados podem estar relacionados a defeitos promovidos pelo ultrassom, além da diminuição das partículas que naturalmente por si só já criam defeitos superficiais.

Resultados obtidos pelas microscopias eletrônicas indicaram que as partículas de ZnO:Co obtidas são de tamanho médio menor em comparação com a amostra padrão comercial. Para tempos longos de exposição ultrassônica há uma evidente amorfização superficial das partículas. Outra observação na conformação microestrutural é a ocorrência de aglomeração das partículas de diferentes tamanhos quando de um tempo excessivo de exposição ultrassônica.

Os refinamentos estruturais nas amostras de ZnO dopadas indicaram um aumento nos parâmetros de rede até dopagens de 2%, a partir deste valor a cela unitária passa a diminuir, porém todos os casos mantendo-se abaixo dos valores da amostra padrão, o que está associado ao menor raio iônico do Co^{2+} quando comparado ao Zn^{2+} na configuração hexagonal. Os valores de energia de *gap* também estão relacionados a inserção de cobalto na cela unitária, pois esses criam níveis de energia fazendo com que a energia de *gap* diminua. Através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão conseguimos identificar *clusters* de óxido de cobalto. Os resultados indicam que a solubilidade de cobalto na rede do ZnO pela técnica sonoquímica é em torno de 2%

O óxido de zinco puro apresentou comportamento diamagnético tanto em temperatura ambiente como a 5K, já as amostras dopadas possuem comportamento paramagnético quando a concentração de cobalto é baixa, e em concentrações altas a resposta antiferromagnética do CoO passa a competir com a paramagnética.

Indícios ferromagnéticos também foram encontrados, os quais foram confirmados pela subtração das contribuições antiferro-paramagnetica através da função de Brillouin.

As amostras de TiO_2 sonicadas, assim como as de ZnO apresentaram diminuição no tamanho médio de cristalito após o ultrassom, além de uma pequena mudança de fase de anatase para fase rutilo. Os valores de energia de *gap* mantiveram-se iguais ao da amostra padrão, com valor de 3,3eV. Apesar da ausência de mudança no valor de energia de *gap*, é possível observar que ocorre mudanças visíveis na coloração dos pós, a qual ainda esta sendo investigada a causa, mas que provavelmente esta associada a mudanças morfológicas devido as condições únicas alcançadas durante o tratamento ultrassônico, como altas temperaturas, pressões e taxas de aquecimento e arrefecimento.

Amostras de TiO_2 dopadas com cobalto sem tratamento térmico, apresentaram fases anatase e rutilo, porém nenhuma outra fase associada ao cobalto. O não surgimento de fases relacionadas ao cobalto podem ser devido ao meio acido utilizado, já que as amostras de ZnO, as quais foram sonicadas em álcool isopropílico, apresentaram fases secundarias de CoO inclusive para concentrações baixas de dopante. Medidas magnéticas mostram indícios de ferromagnetismo a 5K mas não a 300K.

REFERÊNCIAS

ANDELMAN, T.; GONG, Y.; POLKING, M.; YIN, M.; KUSKOVSKY, I.; NEUMARK, G.. O_BRIEN, S. Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals, **J. Phys. Chem. B**, Vol. 109, 14314, 2005.

ARAMI, H.; MAZLOUMI, M.; KHALIFEHZADEH, R.; SADRNEZHAAD, S. K. Sonochemical preparation of TiO_2 nanoparticles, **Materials Letters**, Vol. 61, p. 4559-4561, 2007.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4ª ed. Pacific Grove: Thomson, 2003.

AZMI, B.Z.; LIAW, H.S.; HASHIM, M.; MOKSIN, M. M.; YUNUS, W.M.M.; YUSOFF, W.M.D.W. Effects of CoO impurities in ZnO semiconductor on photopyroelectric spectra and band-gap energy determination, **Jurnal Fizik Malaysia**, Vol. 23, p. 1-4, 2002.

BARZEGAR, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; BEHBOUDNIA M. Template-free preparation and characterization of nanocrystalline ZnO in aqueous solution of [EMIM][EtSO4] as a low-cost ionic liquid using ultrasonic irradiation and photocatalytic activity, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Vol. 70, p. 1353-1358, 2009.

BHATTACHARYYA, S. E GEDANKEN, A. A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks, **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 110, p. 553–559, 2008.

BOULOUDENINE, M.; VIART, N.; COLIS S; KORTUS J.; DINIA A. Antiferromagnetism in bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique, **Applied Physics Letters,** Vol. 87, p. 1-3, 2005.

BRUMAGE, W.H.; DORMAN, C. F.; QUADE, C. R. Temperature-dependent paramagnetic susceptibilities of Cu2+ and Co2+ as dilute impurities in ZnO, **Physical Review B**, Vol. 63, p. 104411, 2001.

CARVALHO, H. B.; GODOY, M. P. F.; PAES, R. W. D.; MIR, M.; ORTIZ DE ZEVALLOA, A.; LIKAWA, F.; BRASIL, M. J. S. P.; CHITTA, V. A.; FERRAZ, W. B.; BOSELLI, M. A.; SABIONIS, A. C. S. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO Samples, **Journal of Applied Physics**, Vol. 108, 033914, 2010.

CHAMBERS, S A; DROUBAY, T; WANG, C. M.; LEAA, A. S.; FARROW, R. F. C.; FOLKS, L.; DELINE, V.; ANDERS, S. Clusters and magnetism in epitaxial Co-doped TiO_2 anatase, **Applied Physics Letters**, Vol; 82, 2003.

CHEN, Y. F.; KIM, M.; LIAN, G.; JOHNSIN, M. B.; PENG, X. B. Side reactions in controlling the quality, yield, and stability of high quality colloidal nanocrystals, **J. Am. Chem. Soc**. Vol. 127, 13331, 2005.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A.; MAIDUL ISLAM, A.K.M; ALAGARSAMY, P.; MUKHERJEE, M. Effect of oxygen vacancy and dopant concentration on the magnetic properties of high spin Co^{2+} doped TiO_2 nanoparticles, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 323, p. 440-446, 2011.

CHRISTY, P. D.; JOTHI , N. S. N.; MELIKECHI , N.; SAGAYARAJ , P. Synthesis, structural and optical properties of well dispersed anatase TiO_2 nanoparticles by non-hydrothermal method, **Crystal Research and Technology.**, Vol. 44, No. 5, p. 484-488, 2009.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide, **Surface Science Reports**, Vol. 48, p. 53-229, 2003.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, **Science**, Vol. 287, 2000.

DU, X.; WANG, Y.; MU, Y.; GUI, L.; WANG, P.; TANG, Y. A New Highly Selective H_2 Sensor Based on TiO_2/PtO-Pt Dual-Layer Films, **Chemistry of Material**, Vol. 14, p. 3953-3957, 2002.

DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SUTRADHAR, M.; SARKAR, A.; CHAKRABARTI, M.; SANYAL, D.; JANA, D. Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO, **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol. 19, p. 236218, 2007.

FUKUMURA, T.; JIN, Z.; KAWASAKI, M.; SHONO, T.; HASEGAWA, T.; KOSHIHARA, S. KOINUMA, H. Magnetic properties of Mn-doped ZnO, **Applied Physics Letters**, Vol. 78, No 7, 2001.

FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y**.** Magnetic oxide semiconductors, **Semicond. Sci. Technol**. Vol. **20,** S103–S111, 2005.

GAUDON, M.; TOULEMONDE, O.; DEMOURGUES, A. Green Coloration of Co-Doped ZnO Explained from Structural Refinement and Bond Considerations, **Inorg. Chem**. Vol. 46, 10996-11002, 2007.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 11, p. 47-55, 2004.

GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**, 2008, ISBN 978-3-540-31150-8

HAN, S-J.; SONG, J. W.; YANG, C.-H.; PARK, S. H.; PARK, J.-H.; JEONG, Y. H. A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu, **Applied Physics Letters**, Vol. 81, No 22, 2002.

HSU, H. S.; HUANG, J. C. A.; HUANG, Y. H.; LIAO, Y. F.; LIN, M. Z.; LEE, C. H.; LEE, J. F.; CHEN, S. F.; LAI, L. Y.; LIU, C. P. Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO, **Applied Physics Letters**, Vol. 88, p. 1-3, 2006.

KALINKO, A.; FIDELUS, J. D.; GRIGORJEVA, L.; MILLERS, D.; MONTY, C. J.; PRESZ, A.; SMITS K. The Luminescence Properties of ZnO nanopowders, **Journal of Physics: Conference Series**, Vol. 93, p. 1-6, 2007.

KANE, M. H.; SHALINI, K.; SUMMERS, C. J.; VARATHARAJAN, R.; NAUSE, J.; VESTEL, C. R.; ZHANG, Z. J.; FERGUSON, I. T.; Magnetic properties of bulk $Zn_{1-x}Mn_xO$ and $Zn_{1-x}Co_xO$ single crystals, **Journal of Applied Physics**, Vol. 97,2005.

KARTHIK, K.;KUMAR, K. S.; JAYA, N. V. Influence of dopant level on structural, optical and magnetic properties of Co-doped anatase TiO_2 nanoparticles, **Applied Surface Science**, Vol. 256, p.4757-4760, 2010.

JAIN, M. K. **Diluted Magnetic Semiconductors**, 1991, ISBN 9810201761.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, **Reports on Progress in Physics**, Vol. 72, 2009.

JIA, X.; FAN, H.; ZHANG, F.; QIN, L. Using sonochemistry for the fabrication of hollow ZnO microspheres, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 17, p. 284-287, 2010.

JIANG, B. Z.; PHAN, T. L.; YANG, D. S.; LEE, K. W.; YU, S. C. Magnetism in Co-doped rutile TiO_2 nanoparticles, **Solid State Communications**, Vol. 150, p. 1932-1935, 2010.

JUNG, S. W., AN, S.-J; YI, G. C.; JUNG. C. U.; LEE, S.; CHO, S. Ferromagnetic properties of Zn1ÀxMnxO epitaxial thin films, **Applied Physics Letters**, Vol. 80, No 24, 2002.

JUNG, S. H.; OH, E.; LEE, K. H.; YANG, Y.; PARK, C. G.; PARK, W.; JEONG, S. H. Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures, **Crystal Growth e Design**, Vol. 8, p. 265-269, 2007.

LEE, H. J.; YOUNG, J. S.; CHO, C. R., PARK, C. H. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**. Vol. 81, No. 21, 2002.

LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review, **Journal of materials science: Materials in electronics**, Vol. 16, p. 555-597, 2005.

LORIMER, J. P.; MASON, T. J. Sonochemistry Part 1-The Physical Aspects, **Chemical Society Reviews**., Vol. 16, p. 239-274, 1987.

MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO, **Journal of Apllied Physics**, Vol. 106, 2009.

MARTINES, M.; DAVOLOS M. R.; JAFELICCI, M. The ultrasound effect on chemistry reactions, **Química Nova**, Vol. 23, p. 251-256, 2000.

MARTINI, S.; LUCCHI, J. C.; MARQUES, A. E. B.; TELLES, L. K. Spintrônica – Parte I: uma introdução. **Integração**, No. 53, p. 171-174, 2008.

MATSUMOTO Y, MURAKAMI M, SHONO T, HASEGAWA T, FUKUMURA T, KAWASAKI M, AHMET P, CHIKYOW T, KOSHIHARA S AND KOINUMA H. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide **Science**, Vol. 291, 2001.

MAZLOUMI, M.; TAGHAVI, S.; ARAMI, H.; ZANGANEH, S.; KAJBAFVALA, A.; SHAYEGH, M. R.; SADRNEZHAAD, S. K. Self-assembly of ZnO nanoparticles and subsequent formation of hollow microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 468, p. 303-307, 2009.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen**. 2009.

PAL, B.; GIRI, P. K. High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles, **Journal of Applied Physics**, Vol. 108, No 084322, 2010.

PEARTON, S. J.; HEO, W. H.; IVILL, M.; NORTON, D. P.; STEINER, T. Dilute magnetic semiconducting oxides, **Semiconductor Science and Technology**, Vol. 19, p. R59-R74, 2004.

PEITEADO, M.; MAKOVEC, D.; VILLEGAS, M.; CABALLERO, A.C. Influence of crystal structure on the CoII diffusion behavior in the $Zn_{1_x}Co_xO$ system, **Journal of Solid State Chemistry**, Vol. 181 p. 2456– 2461, 2008.

PEREIRA, L. C. J.; NUNES, M. R.;MONTEIRO, O. C.; SILVESTRE, A. J. Magnetic properties of Co-doped TiO_2 anatase nanopowders, **Applied Physics Letters**, Vol. 93, No 222502, 2008.

PRASAD, K.; PINJARI, D. V.; PANDIT, A. B. ; MHASKE, S. T. Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique : Effect amplitude (power density) variation, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 17, p. 697-703, 2010.

PUNNOOSE, A.; SEEDRA, M. S.; PARK, W. K.; MOODERA, J. S. On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO_2 films, **Journal of Apllied Physics**, Vol. 93, 2003.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

RODE, K.; ANANE, A.; MATTANA, R.; CONTOUR, J.-P. Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO, **Journal of Applied Physics**, Vol. 93, No. 10, 2003.

SHARMA, P.; GUPTA, A.; RAO, K. V.; OWENS, F. J.; SHARMA, R.; AHUJA, R.; GUILLEN, J. M. O.; JOHANSSON, B.; GEHRING, G. A. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, **Nature Materials**, Vol. 2, 2003

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A.; trad. CARACELLI, IGNEZ et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

Sonics & Materials. Inc. **Manual de utilização da ponta Ultrasônica da Sonics**, USA, 2007

SUSLICK, S. K. The Chemical Effects of Ultrasound, **Scientific American**, p. 80-86**,** I989.

SUSLICK, S. K.; Sonochemistry, **Science**, Vol. 247, p. 439-445, 1990.

SUSLICK, K. S.; FANG, M. M.; HYEON, T. MDLELENI, M. M. Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis. **Sonochemistry and Sonoluminescence**. p. 291-320, 1999.

SUSLICK, S. K., PRICE, J. G.; Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, **Annual Reviews Materials Science**, Vol. 29, p. 295-326, 1999.

TIAN, B.; CHEN, F.; ZHANG, J.; ANPO, M. Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO_2 prepared under ultrasound irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 303, p. 142-148, 2006.

UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAIB T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, Vol. 79, No. 7, 2001.

VAN DIJKEN, A. V.; MEULENKAMP, E. A.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation, **J. Phys. Chem. B**, Vol. 104, 1715, 2000.

VIEIRA, D. A.; RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C. F. M.;SIMÕES, A. N.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação estrutural e morfológica de pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}0$ sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Vol. 3.3, p. 26-30, 2008.

XIONG , H. M.; SHCHUKIN, D. G.; MOHWALD, H.; XU, Y.; XIA, Y. Y. Sonochemical Synthesis of Highly Luminescent Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Magnesium(II), **Angew. Chem**, Vol. 121, 2009.

XU, Q.; ZHOU, S.; MARKÓ, D.; POTZGER K.; FASSBENDER, J.; VINNICHENKO, M.; HELM, M.; HOCHMUTH, H.; LORENZ M.; GRUNDMANN, M.; SCHMIDT, H. Paramagnetism in Co-doped ZnO films, **Journal of Physics D: Applied Physics**, Vol. 42, No. 085001, 2009a.

XU, Q.; ZHOU, S.; SCHMIDT H. Magnetic properties of ZnO nanopowders, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol 487, p. 665-667, 2009b.

ZHANG, Y.; WEN, Y. H.; ZHENG, J. C.; ZHUC, Z. Z. Direct to indirect band gap transition in ultrathin ZnO nanowires under uniaxial compression, **Applied Physics Letters**, Vol. 94, No. 113114, 2009.

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

WANG, B.; XIA, C.; IQBAL, J.; TANG, N.; SUN, Z.; LV, Y.; WU, L. Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route, **Solid State Sciences**, Vol 11, p. 1419-1422, 2009.

WANG, C.; DENG, Z. X.; ZHANG, G.; FAN, S.; LI, Y. Synthesis of nanocrystalline TiO_2 in alcohols, **Powder Technology**, Vol. 125, p. 39-44, 2002.

WANG, X. J.; VLASENKO, L. S.; PEARTON, S. J.; CHEN, W. M.; BUYANOVA, I. A. Oxygen and zinc vacancies in as-grown ZnO single crystals, **Journal of Physics D: Applied Physics,** Vol. 42, No. 175411, 2009.

YIN, S.; XU; M. X.; YANG L.; LIU J. F.; RÖSNER, R. H.; HAHN, H.; GLEITER H.; SCHILD, D.; DOYLE, S.; LIU, T.; HU, T. D.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; JIANG, J. Z. Absence of ferromagnetism in bulk polycrystalline Zn0.9Co0.1O. **Physical Review B**, Vol. 73, No. 224408, 2006.

YADAV, R. S.; MISHRA, P.; PANDEY, A. C. Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 15, p. 863–868, 2008.

YADAV, R. S.; MISHRA, P.; PANDEY, A. C. Tuning the Band Gap of ZnO Nanoparticles by Ultrasonic Irradiation, **Inorganic Materials**, Vol. 46, No. 2, pp. 163–167, 2010.