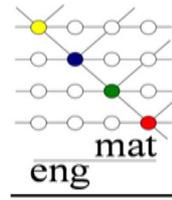




**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**



Trabalho de Conclusão de Curso

**Estudo do efeito da dopagem da terra-rara európio na estrutura, morfologia e nas propriedades magnéticas da matriz semicondutora ZnO visando obter um Semicondutor Magnético Diluído (SMD)**

**Daniel Barrêto Maia**

João Pessoa – PB

2019

M217e Maia, Daniel Barrêto.

Estudo do efeito da dopagem da terra-rara európio na estrutura, morfologia e nas propriedades magnéticas da matriz semicondutora ZnO visando obter um Semicondutor Magnético Diluído (SMD) / Daniel Barrêto Maia. – João Pessoa, 2019.

68 f. : il.

Orientação: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato.

Monografia (Graduação) – UFPB/CT.

1 Spintrônica. 2. Semicondutor Magnético Diluído. 3. Reação de combustão. 4. Óxido de zinco. 5. Európio. I. Torquato, Ramon Alves. II. Título.

UFPB/BC

Daniel Barrêto Maia

*“Estudo do efeito da dopagem da terra-rara európio na estrutura, morfologia e nas propriedades magnéticas da matriz semicondutora ZnO visando obter um Semicondutor Magnético Diluído (SMD)”*

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.º Dr.º Ramon Alves Torquato

João Pessoa – PB

2019

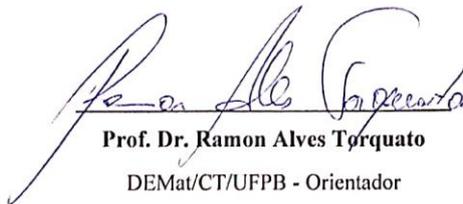
**Daniel Barrêto Maia**

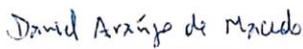
**Estudo do efeito da dopagem da terra-rara európio na estrutura,  
morfologia e nas propriedades magnéticas da matriz semicondutora  
ZnO visando obter um Semicondutor Magnético Diluído (SMD)**

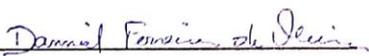
Data de defesa: 20 de setembro de 2019.

Período: 2019.1

**Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Ramon Alves Torquato**  
DEMat/CT/UFPB - Orientador

  
**Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo**  
DEMat/CT/UFPB – Examinador Interno

  
**Prof. Dr. Danniell Ferreira de Oliveira**  
DEMat/CT/UFPB – Examinador Interno

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, primeiramente, por ter me sustentado e cuidado de mim durante toda a minha caminhada na universidade, me dando forças e me capacitando para que eu pudesse superar todas as dificuldades. A Ele toda honra e toda glória.

Aos meus pais, Williams e Francisca, pelo amor, compreensão, educação, incentivo e apoio em todas as decisões que tomei, muito do que sou hoje se deve a vocês. Às minhas irmãs, Rayssa e Érika, e ao meu cunhado, Jerffeson, pelo companheirismo e pelos diversos conselhos, que foram preciosos e de grande valia para mim. Vocês são a minha base, o meu bem mais precioso.

Aos meus amigos de turma, Allany, Antônia, Eliandro, Matheus, William e Vinícius, que desde 2015 estiveram ao meu lado, me ajudando e compartilhando comigo as lutas e desafios que um curso de graduação oferece, tornando tudo mais leve e fácil. Vocês foram essenciais na minha trajetória acadêmica.

Ao corpo docente do DEMAT, por todos os ensinamentos, que pretendo levar para a minha vida. Em especial, agradeço ao meu orientador Ramon Torquato, por toda parceria, disponibilidade, paciência, confiança e solicitude demonstradas durante o período de PIBIC e na elaboração deste trabalho.

A todos os técnicos do LSR, especialmente a Meyson e a Laís, do LACOM. Obrigado pela disponibilidade e auxílio nas caracterizações, atendendo todas as minhas necessidades.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	VIII
RESUMO .....	IX
ABSTRACT .....	X
1. Introdução.....	11
1.1. Objetivos.....	14
1.1.1. Objetivo geral .....	14
1.1.2. Objetivos específicos .....	14
2. Fundamentação teórica.....	15
2.1. Materiais semicondutores .....	15
2.2. Magnetismo e as propriedades magnéticas dos materiais.....	19
2.3. Spintrônica .....	28
2.4. Semicondutores Magnéticos Diluídos .....	31
2.5. Óxido de zinco .....	32
2.6. Reação de combustão.....	34
3. Metodologia .....	35
3.1. Materiais .....	35
3.2. Procedimento experimental .....	36
3.3. Caracterizações .....	39
3.3.1. Difração de raios X.....	39
3.3.2. Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível.....	40
3.3.3. Magnetometria de Amostra Vibrante .....	40
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4. Resultados e Discussões.....	41
4.1. Difração de raios X .....	41
4.2. Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível .....	47
4.3. Magnetometria de Amostra Vibrante .....	50
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
5. Conclusões .....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de estruturas de banda para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.....	16
Figura 2 - Efeito das impurezas na estrutura da banda de energia dos materiais do a) tipo n e b) tipo p.....	18
Figura 3 - Estrutura de bandas em semicondutor a) de <i>gap</i> direto e b) de <i>gap</i> indireto.	19
Figura 4 - Linhas de força de um campo magnético em uma corrente circular e em um ímã. ....	20
Figura 5 – Permeabilidade relativa de cada classe de materiais magnéticos.....	22
Figura 6 - Momento magnético associado (a) a um elétron em órbita e (b) a um elétron girando em torno de seu eixo.....	23
Figura 7 - Possíveis orientações (a) de <i>spin</i> e (b) de rotação orbital do elétron.....	23
Figura 8 - Comportamento dos materiais diamagnéticos com e sem a presença de um campo magnético.....	24
Figura 9 - Comportamento dos materiais paramagnéticos com e sem a presença de um campo magnético.....	25
Figura 10 - Comportamento dos materiais ferromagnéticos na ausência de um campo magnético. ....	26
Figura 11 - Alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos.....	27
Figura 12 - Ciclo de histerese de um material genérico e seus respectivos parâmetros.	28
Figura 13 - Curvas de histerese dos materiais magnéticos (a) moles e (b) duros.....	28
Figura 14 – (a) Uma corrente elétrica convencional, (b) uma corrente de <i>spin</i> pura e (c) uma corrente polarizada em <i>spin</i> através de um fio. O <i>spin</i> (vermelho ou verde) e a direção do movimento dos elétrons são indicados. ....	29
Figura 15 - (a) Representação da variação da resistência em função do campo aplicado. (b) Orientação das magnetizações paralelas e antiparalelas nas camadas ferromagnéticas, na presença e na ausência de campo.....	31
Figura 16 - Temperatura de Curie de materiais semicondutores dopados com íons magnéticos.....	32
Figura 17 - Estrutura cristalina da forma Wurtzita de óxido de zinco (ZnO) .....	33
Figura 18 - Amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 em forma de pó. ....	38

Figura 19 – Amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 em forma de pastilhas antes de serem sinterizadas. ....	39
Figura 20 - Forno tubular utilizado para sinterização das amostras. ....	39
Figura 21 - a) Difrátogramas das amostras ZnO puro, Eu1 e Eu2 em forma de pó preparados pelo método reação de combustão. ....	43
Figura 22 - Ampliação dos picos (a) (100), (b) (002) e (c) (101) indicando os seus respectivos deslocamentos.....	45
Figura 23 - Difrátogramas dos sistemas Eu1 e Eu2 sinterizados a 1100°C. ....	47
Figura 24 - Energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó pelo Método de Tauc. ....	48
Figura 25 - Energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas pelo Método de Tauc. ....	49
Figura 26 - Curvas de magnetização do ZnO puro.....	50
Figura 27 - Curvas de magnetização das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó. A inserção mostra uma ampliação das curvas.....	50
Figura 28 - Curvas de magnetização das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas. A inserção mostra uma ampliação das curvas. ....	54
Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 em forma de pó. ....	56
Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas.....	57

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Materiais utilizados na preparação das amostras. ....	36
Tabela 2 – Nomenclatura usada para as amostras preparadas. ....	36
Tabela 3 - Quantidades em massa dos reagentes utilizados para síntese das amostras. .	37
Tabela 4 - Valores dos parâmetros de rede e do volume das células unitárias dos sistemas. ....	46
Tabela 5 - Valores da energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó. ....	48
Tabela 6 - Valores da energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas	49
Tabela 7 - Parâmetros Magnéticos das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó. ....	53
Tabela 8 - Parâmetros Magnéticos das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas. ....	54

## RESUMO

A busca pelo desenvolvimento de dispositivos semicondutores cada vez mais sofisticados, com maior eficiência e velocidade de processamento, tem induzido a indústria eletrônica a aumentar o número de componentes que o compõem e a procurar miniaturizá-los. Entretanto, tem-se encontrado limites em relação à quantidade e ao tamanho desses componentes. Nesse contexto, surge a spintrônica, tecnologia baseada no controle e manipulação do *spin* do elétron, tornando possível usar simultaneamente a capacidade de processar dados e de armazenar informações, obtendo-se maior eficiência, maior velocidade de processamento de dados e menor consumo de energia. Essa tecnologia pode ser conseguida por meio dos Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD), sendo o óxido de zinco (ZnO) um candidato promissor para sua obtenção, visto que apresenta comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente através da dopagem de íons de metais de transição ou de terras raras na sua estrutura, como o Európio (Eu), que tem se destacado devido ao seu elevado momento magnético ( $\approx 6,9 \mu_B$ ). Neste trabalho, um SMD baseado em ZnO dopado com íons  $\text{Eu}^{3+}$  nas concentrações de 0,05 e 0,1 mols foi sintetizado por reação de combustão. As amostras foram sinterizadas na temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  por 30 minutos. No intuito de avaliar o efeito da concentração de európio e da sinterização na estrutura, banda proibida, nas propriedades magnéticas e morfologia do ZnO, as amostras foram analisadas antes e após sinterização por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível (Uv-Vis), Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos, constatou-se que houve formação de segunda fase ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), com exceção a amostra na condição de pó dopado com 0,05 mols de Európio. Observou-se que todas as amostras, antes e após a sinterização, apresentaram valores de banda proibida dentro da faixa dos semicondutores e ferromagnetismo a temperatura ambiente. Além disso, foi possível visualizar que a morfologia das amostras é alterada de forma significativa com o aumento da concentração de európio no sistema.

**Palavras chaves:** Spintrônica; Semicondutor Magnético Diluído; Reação de combustão; Óxido de zinco; Európio.

## ABSTRACT

The search for the development of increasingly sophisticated semiconductor devices, with greater efficiency and processing speed, has induced the electronic industry to increase the number of components that compose it and seek to miniaturize them. However, limits have been found in relation to the quantity and size of these components. In this context, spintronic technology based on the control and manipulation of the electron spin emerges, making it possible to use the ability to process data and to store informations simultaneously, obtaining greater efficiency, higher data processing speed and lower energy consumption. This technology can be achieved by means of the Diluted Magnetic Semiconductors (DMS), with zinc oxide (ZnO) being a promising candidate for its production, since it exhibits ferromagnetic behavior above room temperature through the doping of transition metal ions or rare earths in its structure, such as the Europium (Eu), which has stood out due to the good magnetic moment ( $\approx 6,9 \mu_B$ ). In this work, a ZnO based DMS doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions at concentrations of 0.05 and 0.1 moles was synthesized by combustion reaction. The samples were sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 30 minutes. In order to evaluate the effect of europium concentration and sintering on the structure, band *gap*, magnetic properties and morphology of ZnO, the samples were analysed before and after sintering by X-ray Diffraction (XRD), Spectroscopy in the Ultraviolet and Visible region (Uv-Vis), Vibrant Sample Magnetomy (VSM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). From the results obtained, it was found that there was formation of second phase ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), with the exception of the sample in the condition of powder doped with 0.05 mols of europium. It was observed that all samples, before and after sintering, exhibited band gap values within the semiconductor range and ferromagnetism at room temperature. In addition, it was possible to visualize that the morphology of the samples is significantly altered with the increase of the europium concentration in the system.

**Keywords:** Spintronics; Diluted Magnetic Semiconductor; Combustion reaction; Zinc oxide; Europium.

## 1. Introdução

Os materiais semicondutores, sólidos formados por átomos de um ou mais elementos químicos, são conhecidos por possuírem condutividade elétrica intermediária entre a dos metais condutores e dos isolantes (SMITH, 2013). A principal característica dessa classe de materiais é a possibilidade que ela apresenta de modificar o seu comportamento elétrico mediante a introdução, de forma controlada, de átomos diferentes dos que compõem o cristal puro (impurezas) à sua estrutura cristalina, passando de intrínseco para extrínseco (REZENDE, 2004). Devido a essa propriedade, os semicondutores trouxeram uma grande revolução à eletrônica, uma vez que esses materiais passaram a ser utilizados para executar as mesmas funções das válvulas eletrônicas, porém com grandes vantagens em relação ao tamanho, peso, durabilidade e consumo energético, permitindo a fabricação de uma ampla variedade de componentes dos equipamentos eletrônicos, tais como: diodos, transistores e circuitos integrados (MANAVELLA, 2006; DÍAZ, 2010).

O desenvolvimento dos dispositivos semicondutores desencadeou um rápido avanço tecnológico, induzindo a indústria eletrônica a buscar desenvolver *chips* mais sofisticados, como previsto pela Lei de Moore. Essa lei, criada em meados de 1965 por Gordon Moore, co-fundador da Intel, previa que o poder de processamento de um *chip* dobraria a cada 18 meses, evidenciando a capacidade da indústria eletrônica em desenvolver dispositivos cada vez mais eficientes (DA SILVA, 2008). Para que haja essa melhoria no poder de processamento do *chip*, é necessário aumentar cada vez mais a velocidade e o número de componentes que o compõem, sem que haja um aumento no seu consumo energético, e procurar miniaturizá-lo, ou seja, reduzir gradativamente o seu tamanho, uma vez que a velocidade de processamento do *chip* tem como fator limitante a velocidade com a qual a informação pode ser transportada dentro do dispositivo (WILLIAMS, 2010; CAMPOS, 2006).

Entretanto, existem dois problemas quanto à quantidade e ao tamanho dos componentes presentes nos *chips*. O primeiro é que um aumento do número desses componentes resulta numa maior quantidade de potência dissipada por unidade de área do *chip* (MEHL, 2002). O outro problema é que à medida que o tamanho do dispositivo é reduzido, de modo a alcançar a escala atômica, efeitos quânticos se manifestam de

forma mais evidente e passam a influenciar no seu desempenho (MELO e PIMENTA, 2010).

A solução para esses problemas seria a possibilidade de desenvolver dispositivos que explorassem os aspectos quânticos dos elétrons. Felizmente, surgiu uma tecnologia chamada “spintrônica”, ou eletrônica baseada em *spin*, fundamentada no controle e manipulação do *spin* do elétron, oferecendo oportunidades para uma nova geração de dispositivos (GEORGE *et al.*, 2005). O *spin* pode ser visto como um momento angular que induz um momento magnético. Diferente do momento angular macroscópico ou orbital, o *spin* dos elétrons só pode ter duas orientações diferentes e opostas entre si chamados *spin-up* e *spin-down*, que podem ser "invertidos" de um valor para outro (IVANOV *et al.*, 2004). Logo, com a adição de um grau de liberdade de rotação no processamento de informações espera-se que a funcionalidade de dispositivos convencionais seja ampliada, permitindo o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos baseados em *spin* (MIAH, 2015).

Dessa forma, com a manipulação tanto do *spin* quanto dos elétrons em um mesmo dispositivo semicondutor, seria possível aliar as suas propriedades elétricas e magnéticas, de modo que possa usar a capacidade de processar dados e de armazenar informações, obtendo-se maior velocidade de processamento de dados, menor consumo de energia e maior poder de armazenamento em comparação com os dispositivos semicondutores convencionais (WOLF *et al.*, 2001; PRINZ, 1998). Porém, existe um importante desafio relacionado à composição dos semicondutores que dificulta o controle simultâneo do *spin* e do elétron. Os semicondutores são constituídos de semi-metais, elementos que não possuem propriedades magnéticas consideráveis, uma vez que apresentam momento magnético nulo. Então, para que esses materiais adquiram comportamento magnético, é necessária a introdução de íons com características magnéticas na rede cristalina semicondutora. O material resultante da substituição dos cátions da matriz semicondutora por esses íons magnéticos é denominado Semicondutor Magnético Diluído (SMD) (PEARTON, 2004).

Um material semicondutor ideal para aplicação na spintrônica é aquele que apresenta ferromagnetismo acima da temperatura ambiente e possui propriedade semicondutora e ferromagnética com a possibilidade de manipulação do *spin* (DIACONU *et al.*, 2006). Dentre os semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) surgiu

como um material em potencial para essa aplicação por, além de possuir propriedades interessantes, como um *gap* largo e direto ( $\approx 3,37$  eV) e boa mobilidade eletrônica, apresentar comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente por meio da dopagem de íons de metais de transição com orbitais de valência *3d*, como o ferro (GOKTAS *et al.*, 2013), manganês, cobalto e níquel (TORQUATO, 2011), ou de terras raras, obtendo-se SMDs (DIETL, 2010). Entre os íons de terras raras, o Európio (Eu) tem se destacado devido ao seu elevado momento magnético ( $\approx 6,9 \mu_B$ ) (BENOSMAN *et al.*, 2016). Franco *et al.* (2014) avaliaram as propriedades magnéticas de compostos de ZnO dopados com Eu e constataram que o comportamento do ferromagnetismo à temperatura ambiente aumenta à medida que a concentração de dopagem de íons  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta.

Há diversas técnicas reportadas na literatura, que podem ser utilizadas para obter SMDs, sendo elas o método sol-gel (HUSAIN *et al.*, 2013), coprecipitação (SALEH *et al.*, 2013), método Pechini (SÁNCHEZ *et al.*, 2012), solução aquosa (WU *et al.*, 2009) e método hidrotérmico (WU *et al.*, 2005). Entretanto, grande parte dessas técnicas apresentam certos impedimentos para a produção em larga escala dos pós, uma vez que requerem reagentes que são caros e, na maioria das vezes, apresentam toxicidade, complicadas etapas de síntese, elevadas temperaturas e longos tempos de reação.

Além desses métodos citados, tem-se a síntese via reação de combustão, que surgiu como uma alternativa promissora para a produção de sistemas de SMDs por ser um método rápido, eficaz, de baixo custo, simples, sendo realizado em poucas etapas e sem necessidade de equipamentos sofisticados (PATIL *et al.*, 2002). Essa técnica consiste numa reação química exotérmica entre os nitratos metálicos desejados e um combustível orgânico, geralmente a ureia. Uma particularidade que torna esse processo distinto dos demais é que o calor necessário para conduzir a reação química é fornecido pela própria reação, decorrendo da decomposição da mistura entre os reagentes, e não por uma fonte externa. O calor gerado durante a reação pode alcançar altas temperaturas, favorecendo a eliminação de impurezas e a cristalização do produto formado, um pó seco aglomerado com alta pureza e homogeneidade química (ZHANG e STANGLE, 1994).

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma análise comparativa da estrutura, morfologia e das propriedades magnéticas antes e após

sinterização do óxido de Zinco dopado com íons de Európio em diferentes concentrações (0,05 e 0,10 mol de  $\text{Eu}^{+3}$ ) obtido via síntese de reação por combustão, visando produzir um SMD para aplicação em dispositivos spintrônicos.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo geral

- Este trabalho tem por finalidade analisar o efeito da dopagem da terra-rara európio na estrutura, morfologia e na resposta magnética da matriz semicondutora óxido de zinco (ZnO), com o intuito de se obter um Semicondutor Magnético Diluído (SMD) para ser aplicado em dispositivos spintrônicos.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- Obter o sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}$  com diferentes concentrações de európio ( $x = 0,05$  e  $0,10$  mol) via reação de combustão.
- Realizar a sinterização das amostras na temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos.
- Analisar as amostras antes e após sinterização por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível (Uv-Vis), Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Avaliar o efeito da concentração de európio e da sinterização na estrutura, *gap* de energia, nas propriedades magnéticas e morfologia do óxido de zinco.
- Constatar se houve a produção de um material monofásico e com propriedades simultâneas, semicondutividade e magnética, com a dopagem do európio.

## 2. Fundamentação teórica

### 2.1. Materiais semicondutores

O período marcado na história da humanidade como a Terceira Revolução Industrial, ocorrido em meados do século XX, teve como uma das principais características a grande modernização da indústria, graças ao progresso da eletrônica, que permitiu o advento da computação e automação no processo produtivo. Os dispositivos eletrônicos, responsáveis por essa transformação na sociedade e no seu modo de vida, têm sua fabricação fundamentada nos materiais semicondutores. Esses materiais consistem em sólidos formados por átomos de um ou mais elementos químicos e são conhecidos por possuírem condutividade elétrica intermediária (entre  $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a dos metais condutores (maior que  $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e dos isolantes (menor que  $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (REZENDE, 2004).

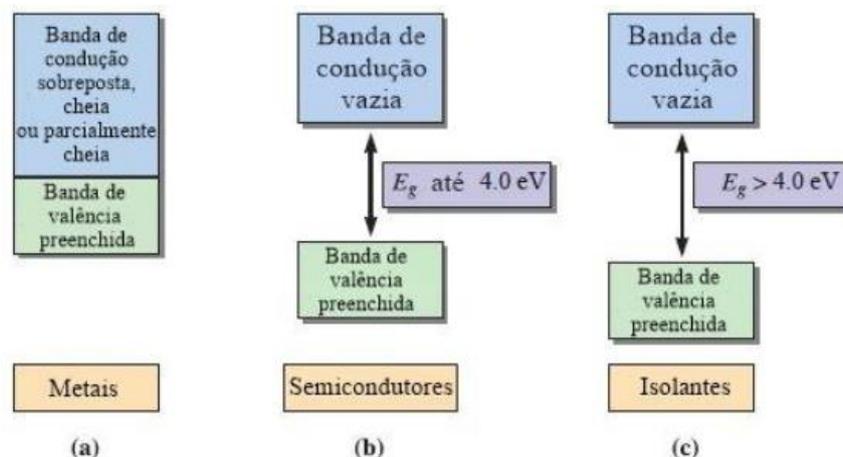
Para compreender o motivo pela qual os semicondutores apresentam tal comportamento elétrico, deve-se ter um entendimento das particularidades da sua estrutura eletrônica. A explicação da estrutura eletrônica de um material é mais facilmente compreendida levando em consideração o comportamento dos elétrons em um átomo isolado. Nessa condição, cada átomo possui níveis discretos de energia que podem ser ocupados pelos elétrons, os quais se organizam em camadas, designadas por números inteiros (1,2,3,4,5..), e subcamadas (s, p, d e f). A subcamada define a quantidade de estados ou orbitais, sendo que para as subcamadas s, p, d e f, têm-se, respectivamente, 1, 3, 5 e 7 estados. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons tendem a ocupar os estados com valores de energia mais baixos, de forma que cada estado acomoda dois elétrons com momentos de *spin* opostos (CALLISTER, 2000).

Quando o átomo isolado passa a se agrupar e se ligar a outros átomos, de modo a formar um arranjo atômico ordenado, tem-se como resultado um material sólido. Dessa maneira, à medida que os átomos se tornam mais próximos uns dos outros, a interação entre os seus respectivos núcleos e elétrons influenciam no comportamento do estado eletrônico. Essa influência resulta na divisão do estado atômico em diversos estados eletrônicos, com energias próximas entre si, formando uma

banda de energia eletrônica. Como os níveis onde estão localizados os elétrons nas bandas de energia são os mesmos encontrados nos átomos isolados, o princípio de exclusão de Pauli ainda é satisfeito e, logo, tem-se bandas de energia, podendo ser de valência ou de condução (CALLISTER, 2000). A banda de valência é formada por níveis de energia que são ocupados por elétrons que são mais propensos a se tornar livres. Já a banda de condução consiste na região de energia superior à banda de valência onde ocorre o transporte dos elétrons livres, podendo ser parcialmente preenchidas ou vazias (MARQUES, 1996).

Sendo assim, o que diferencia os materiais condutores, dos semicondutores e dos isolantes é a diferença de magnitude do espaçamento entre essas bandas. Esse espaçamento, em um material puro, não pode ser ocupado por elétrons e é denominado de banda proibida ou *band gap* (ASKELAND *et al.*, 2010). Logo, quanto maior for a banda proibida do material, mais difícil será a passagem dos elétrons da banda de condução para a banda de valência e, conseqüentemente, menor será a sua condutividade elétrica. As estruturas de bandas eletrônicas nos metais, semicondutores e isolantes são mostradas na Figura 1 com seus respectivos valores do *gap* de energia ( $E_g$ ).

Figura 1 - Esquema de estruturas de banda para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.



Fonte: ASKELAND *et al.*, 2010. Adaptado.

O que torna os materiais semicondutores tão especiais não é o valor em si da sua condutividade elétrica, mas sim o fato de que suas características podem ser consideravelmente alteradas pela introdução de impurezas, mesmo em concentrações

muito pequenas, permitindo a fabricação de dispositivos e circuitos eletrônicos (JACOBUS, 2008).

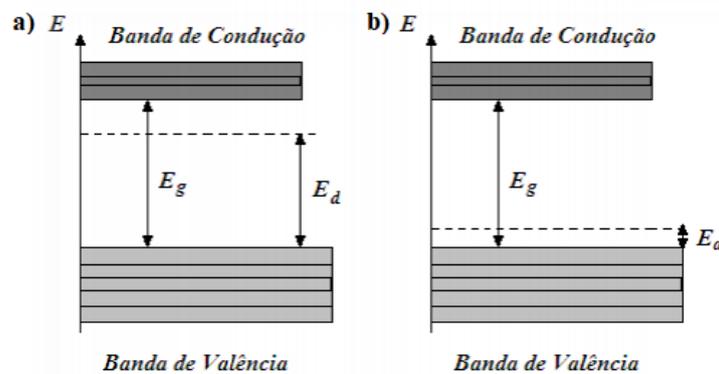
Os semicondutores são classificados conforme a presença de impurezas na sua estrutura, podendo ser intrínsecos ou extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos, como o Silício (Si,  $E_g \cong 1,1$  eV a 300K) e o Germânio (Ge,  $E_g \cong 0,67$  eV a 300K) elementares puros, consistem em materiais que não possuem impurezas na sua estrutura e cujo comportamento elétrico é inerente ao próprio material (CALLISTER, 2000). Esse tipo de semicondutor não são utilizados em dispositivos eletrônicos por apresentar condutividade sensível ao aumento da temperatura e por não possuir a polaridade do tipo  $p$  ou  $n$ . Já os extrínsecos são os preferidos para dispositivos, uma vez que propriedades elétricas podem ser modificadas mediante a difusão de impurezas, conhecidas como dopantes, na sua estrutura. Há dois tipos materiais extrínsecos que são indispensáveis para a produção de um dispositivo semicondutor: o do tipo  $n$  e o do tipo  $p$  (REZENDE, 2004, JACOBUS, 2008).

Para ilustrar a diferença entre um semicondutor extrínseco tipo  $n$  do tipo  $p$ , pode-se levar em consideração um semicondutor a base de Ge ou Si, elementos que possuem quatro elétrons de valência. O material do tipo  $n$  é criado com a inserção dos elementos de impureza que têm cinco elétrons de valência, chamados de átomos doadores, como o fósforo (P), o antimônio (Sb) e o arsênio (As). Desse modo, quatro dos elétrons do átomo de impureza se ligam com os átomos de Ge ou Si de maneira covalente, enquanto o elétron extra, dissociado de qualquer ligação específica, ocupa um nível de energia na banda proibida ( $E_d$ ) logo abaixo da banda de condução. Como o elétron extra está mais próximo da banda de condução, ele necessitará de uma menor quantidade de energia para se tornar livre, o que aumenta significativamente a condutividade elétrica do material (BOYLESTAD e NASHELSKY, 2004; ASKELAND *et al.*, 2010; JACOBUS, 2008).

Por outro lado, o material do tipo  $p$  é obtido com a introdução de elementos de impureza que possuem três elétrons na camada de valência, conhecidos por átomos aceitadores, como o índio (In), o boro (B) e o gálio (Ga). Como esses átomos possuem um número insuficiente de elétrons para completar as ligações covalentes com o Ge ou Si, há a formação de um espaço vazio, denominado de lacuna ou buraco. Estes buracos têm uma energia um pouco mais elevada que o normal, criando um nível de energia ( $E_a$ )

logo acima da banda de valência (BOYLESTAD e NASHELSKY, 2004; ASKELAND *et al.*, 2010; JACOBUS, 2008). Então, a condutividade é favorecida, pois os buracos são preenchidos por elétrons vizinhos, de maneira que quanto maior a quantidade de impureza, maior será a quantidade de buracos e, conseqüentemente, mais elevada será a condutividade do material. A Figura 2 mostra o efeito das impurezas na estrutura da banda de energia dos materiais do tipo *n* e do tipo *p*.

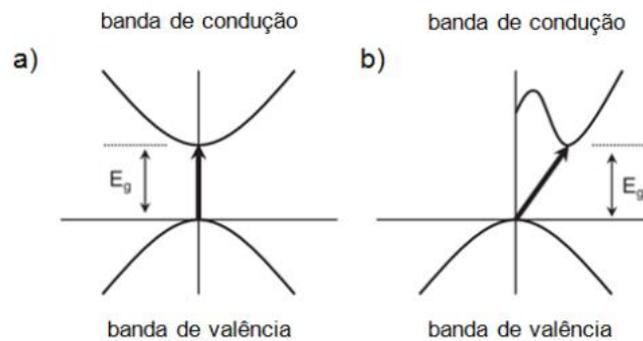
Figura 2 - Efeito das impurezas na estrutura da banda de energia dos materiais do a) tipo *n* e b) tipo *p*.



Fonte: SILVA, 2008. Adaptado.

O tipo de transição eletrônica do material também é um parâmetro de classificação dos semicondutores, que podem possuir um *gap* direto ou indireto, cujas respectivas estruturas são mostradas na Figura 3. Quando a parte mais elevada da banda de valência coincide no mesmo ponto e momento do espaço com a parte mais baixa da banda de condução, a transição eletrônica ocorre de forma direta. Os materiais que apresentam esse tipo de transição são denominados materiais de *gap* direto. Nesse caso, há uma recombinação radiativa, onde os elétrons excitados, ao voltar para a banda de valência, se combinam com os buracos localizados nessa banda, emitindo fótons. Já para materiais de *gap* indireto, onde o topo da banda de valência é deslocado em relação à parte mais baixa da banda de condução, a transição ocorre de forma indireta, ou seja, só acontece se for intermediada por absorção ou emissão de fônons. Nesse tipo de material tem-se o processo de recombinação não radiativa, uma vez que a probabilidade para que haja emissão de fótons durante sua recombinação é menor, sendo a energia nesse tipo de material dissipada na forma de calor (RODRIGUES e GALZERANI, 2012; ASKELAND *et al.*, 2010).

Figura 3 - Estrutura de bandas em semiconductor a) de *gap* direto e b) de *gap* indireto.

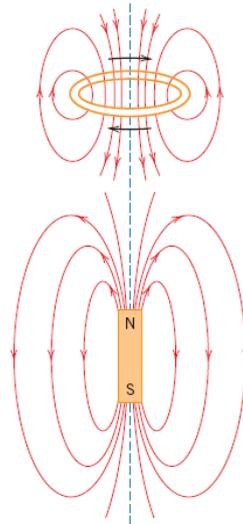


Fonte: ABDULLAH et al., 2006. Adaptado.

## 2.2. Magnetismo e as propriedades magnéticas dos materiais

O magnetismo consiste em um fenômeno físico segundo o qual os materiais impõem uma força ou influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais. Esse fenômeno é de natureza bipolar, baseada nos dipolos magnéticos, pequenos ímãs onde coexistem dois polos num campo magnético, norte e sul. Estes dipolos magnéticos, quando sob influência de um campo magnético, se comportam de maneira semelhante à forma como os dipolos elétricos quando afetados pelos campos elétricos, se orientando na direção preferencial do campo. A direção e a força do campo magnético, que pode ser gerado por cargas elétricas em movimento e por ímãs, são representadas por linhas de campo, cujo comportamento é mostrado na Figura 4 (CALLISTER, 2000; PINHO, 2009).

Figura 4 - Linhas de força de um campo magnético em uma corrente circular e em um ímã.



Fonte: CALLISTER, 2000.

O comportamento magnético pode ser descrito em termos de vetores do campo. O vetor  $H$  é empregado para determinar a intensidade força do campo magnético, sendo expresso em Ampère por metro ( $A \cdot m^{-1}$ ) conforme o Sistema Internacional de Unidades (SI) e em Oersteds (Oe) segundo o sistema Centímetro-Grama-Segundo (CGS) (REZENDE, 2004). Se esse campo for gerado por uma bobina cilíndrica, ele é definido em função da corrente elétrica  $i$  que passa pelas espiras, do número  $N$  de espiras e do comprimento  $l$  da bobina, segundo a Equação 1:

$$H = Ni/l \quad (1)$$

Outro vetor que descreve o comportamento magnético é o vetor indução magnética  $B$ . Esse vetor representa o número de linhas de fluxo magnético induzidas no interior de um material com a aplicação de um campo magnético  $H$ , sendo expresso em Tesla (T) (ASKELAND *et al.*, 2010). A relação entre a intensidade do campo magnético e da indução magnética é dada pela Equação 2:

$$B = \mu H \quad (2)$$

O parâmetro  $\mu$  consiste na permeabilidade magnética e depende do tipo de material, visto que mensura a facilidade pela qual a indução magnética pode ser gerada no seu interior na presença de um campo magnético (PINHO, 2009). Quando aplicado

no vácuo, a relação entre a intensidade do campo magnético e da indução magnética é expressa da seguinte maneira:

$$B_0 = \mu_0 H \quad (3)$$

A constante universal  $\mu_0$  é denominada de permeabilidade magnética do vácuo e é igual a  $1,257 \cdot 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ , enquanto o parâmetro  $B_0$  representa a indução magnética no vácuo (CALLISTER, 2000). Sendo assim, a permeabilidade magnética de um material pode ser definida segundo a permeabilidade relativa  $\mu_r$ , que indica quantas vezes a sua permeabilidade magnética  $\mu$  é maior que a do vácuo  $\mu_0$ , sendo explicitada na Equação 4.

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (4)$$

A magnetização é outra grandeza de campo muito importante, que expressa do ponto de vista macroscópico o estado magnético do material, ou seja, a sua resposta magnética na presença de um campo magnético externo. Um material é considerado magnetizado quando todos os seus dipolos magnéticos são alinhados na orientação do campo externo aplicado, produzindo um novo campo magnético (REZENDE, 2004). Logo, a indução magnética  $B$  é o resultado da soma entre a intensidade de campo magnético  $H$  e a magnetização do material  $M$ , como pode ser visto na Equação 5, onde a primeira parte da equação determina o efeito do campo magnético aplicado e a segunda parte o efeito do material magnético que está presente (ASKELAND *et al.*, 2010).

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (5)$$

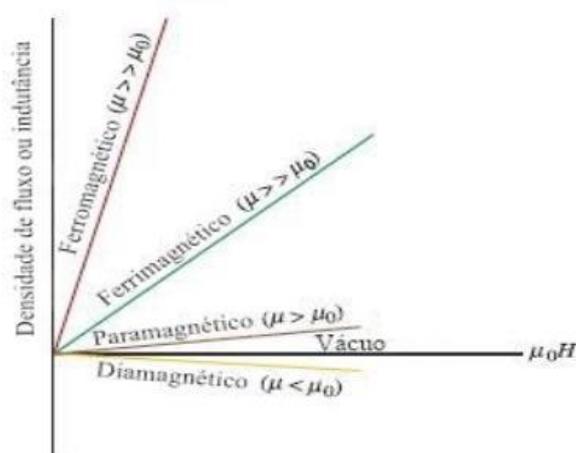
A magnetização de um material magnético é proporcional ao campo aplicado  $H$ , de modo que, desprezando a temperatura do sistema, o fator de proporcionalidade entre essas duas grandezas é chamado susceptibilidade magnética  $\chi_m$ . Esse parâmetro é adimensional e representa quantitativamente a capacidade de um material se magnetizar quando submetido a um campo magnético externo (SMITH, 2013). A Equação 6 exhibe a fórmula da susceptibilidade magnética.

$$\chi_m = M / H \quad (6)$$

Sendo assim, tanto a susceptibilidade quanto a permeabilidade magnética descrevem o comportamento magnético dos materiais na presença de um campo

magnético externo. Como os materiais exibem respostas distintas quando submetidos a um estímulo de natureza magnética, esses parâmetros se tornaram critério de classificação, agrupando os materiais em cinco categorias, sendo elas: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético, e ferrimagnético (CALLISTER, 2000; REZENDE, 2004). A Figura 5 mostra o comportamento de cada um na presença de um campo magnético externo, indicando diferentes valores de permeabilidade relativa entre os materiais magnéticos.

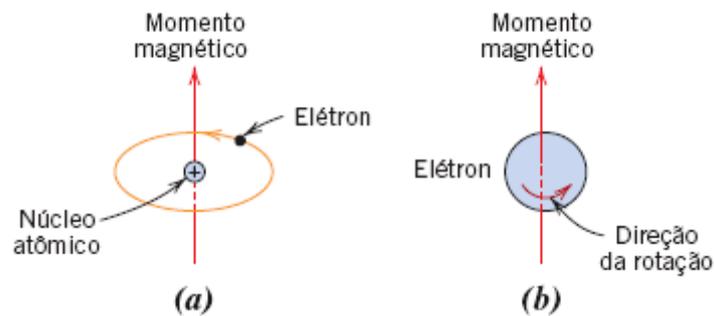
Figura 5 – Permeabilidade relativa de cada classe de materiais magnéticos.



Fonte: ASKELAND et al., 2010. Adaptado.

A compreensão das diferenças de propriedades magnéticas entre as classes requer uma explicação do magnetismo no ponto de vista da sua microestrutura. Esse fenômeno é inerente aos materiais e sua origem é fundamentada na estrutura eletrônica dos átomos, visto que as propriedades magnéticas dos materiais são resultado dos momentos magnéticos. Essa grandeza consiste na força do campo magnético associada a cada elétron em um átomo e se origina de duas fontes: do momento angular orbital e do momento angular do *spin* do elétron, ilustrados na Figura 6 (ASKELAND *et al.*, 2010).

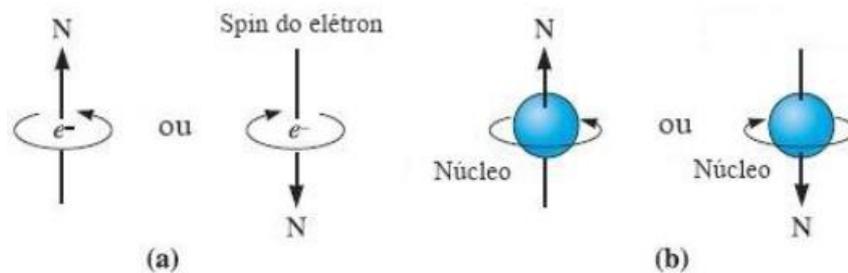
Figura 6 - Momento magnético associado (a) a um elétron em órbita e (b) a um elétron girando em torno de seu eixo



Fonte: CALLISTER, 2000.

Os valores de ambos os momentos dependem da configuração eletrônica do material. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, explicitado anteriormente, cada orbital acomoda dois elétrons que devem ter *spins* com orientações diferentes, opostas entre si (*spin-up* e *spin-down*), ou seja, os momentos procedidos do *spin* possuem sinais invertidos e se anulam. Além disso, os momentos orbitais dos elétrons também se cancelam mutuamente (CALLISTER, 2000). A Figura 7 mostra as orientações de *spin* e de rotação orbital que os elétrons podem assumir.

Figura 7 - Possíveis orientações (a) de *spin* e (b) de rotação orbital do elétron.



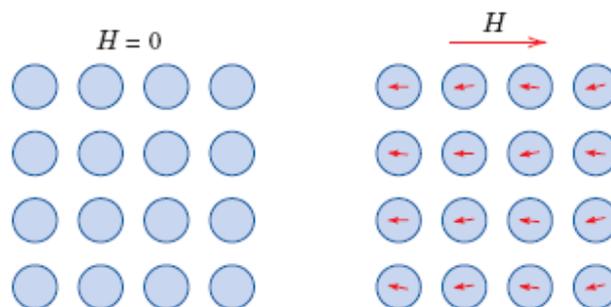
Fonte: ASKELAND et al., 2010. Adaptado.

Então, o momento magnético total gerado pelos elétrons resulta da soma vetorial entre o seu momento orbital e o momento de rotação. Assim, quando os elétrons nos átomos são emparelhados, há um cancelamento total entre os momentos magnéticos e o resultado é um momento magnético total nulo. Logo, os elementos que são compostos por átomos com camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de ser permanentemente magnetizados, como os gases inertes. Já os elementos

cujos átomos possuem camadas eletrônicas parcialmente preenchidas, como os elementos de transição, os lantanídeos e actinídeos, apresentam um cancelamento parcial entre os momentos magnéticos, logo, têm um momento magnético total não-nulo. Então, é evidente que todos os materiais apresentam uma resposta quando submetido a um campo magnético externo, sendo o seu comportamento determinado pelas interações internas e alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos (ASKELAND *et al.*, 2010, CALLISTER, 2000). Assim, como visto anteriormente, vários tipos de comportamento são observados: o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

Os materiais diamagnéticos são conhecidos por apresentarem uma resposta magnética muito fraca, que só persiste na presença de um campo externo. Isso ocorre porque os momentos magnéticos dos elétrons se anulam, resultando em um momento magnético final nulo (ASKELAND *et al.*, 2010). Nessa condição, quando um campo magnético externo é aplicado, os orbitais dos elétrons sofrem uma ligeira perturbação, criando pequenos dipolos magnéticos nos átomos que se alinham na direção contrária à do campo aplicado. Dessa forma, o efeito diamagnético gera uma permeabilidade relativa  $\mu_r$  menor do que a unidade e uma susceptibilidade magnética negativa  $\chi_m$ , dado que a direção da magnetização  $M$  é oposta à direção do campo aplicado  $H$ , como pode ser visto na Figura 8. Esse fenômeno acontece em todos os materiais, mas como é muito fraco, ele apenas é notado quando outros tipos de magnetismo estão ausentes (SMITH, 2013). Diversos materiais são diamagnéticos à temperatura ambiente, como os gases inertes, o bismuto, mercúrio, prata, cobre e o silício (ASKELAND *et al.*, 2010).

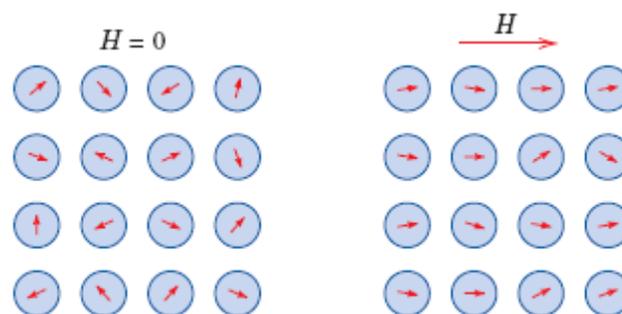
Figura 8 - Comportamento dos materiais diamagnéticos com e sem a presença de um campo magnético.



Fonte: CALLISTER, 2000.

O paramagnetismo é uma forma de magnetismo encontrada nos materiais cujos átomos possuem um momento magnético resultante devido a um cancelamento parcial entre os momentos magnéticos de orbital e *spin* dos elétrons. Nesse caso, na ausência de um campo externo, os dipolos se orientam aleatoriamente e a sua magnetização é nula. Quando na presença do campo externo, os dipolos são orientados individualmente, sem nenhuma interação mútua entre si, se alinhando na direção do campo, causando uma magnetização positiva, como mostrado a Figura 9. Como não há uma interação entre os dipolos, é necessário um extremo valor de intensidade de campo magnético para alinhá-los totalmente, fazendo com que a magnetização atinja o seu valor máximo. Então, como os dipolos dos materiais paramagnéticos aumentam a intensidade do campo à medida que são alinhados, a sua permeabilidade relativa  $\mu_r$  é maior que a unidade e a sua suscetibilidade magnética  $\chi_m$  é positiva. Além disso, quando o campo é retirado, o efeito paramagnético nos materiais é perdido. Essas características são encontradas, por exemplo, no alumínio, titânio e ligas de cobre. (CALLISTER, 2000; SMITH, 2013; REZENDE, 2004).

Figura 9 - Comportamento dos materiais paramagnéticos com e sem a presença de um campo magnético.

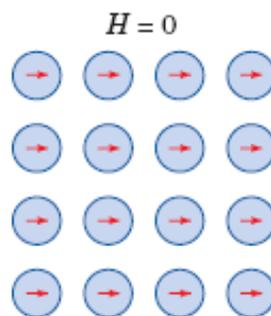


Fonte: CALLISTER, 2000.

O comportamento ferromagnético, assim como no paramagnetismo, é encontrado em materiais cujos átomos possuem um momento magnético resultante. A diferença entre esses dois tipos de magnetismo é que os materiais ferromagnéticos exibem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo devido a uma forte interação entre os dipolos atômicos que se mantêm alinhados, comportamento ilustrado na Figura 10. Além disso, há uma permanente magnetização nesses materiais mesmo na presença de um pequeno campo externo, de forma que os dipolos

desemparelhados se alinham facilmente ao campo aplicado (SMITH, 2013; PINHO, 2009). Logo, os materiais ferromagnéticos apresentam elevados valores de permeabilidade e susceptibilidade magnética. Esse comportamento é exibido pelos metais de transição com orbitais de valência  $3d$ , como o ferro, o níquel e o cobalto, e terras raras com subnível  $4f$  incompleto. Os materiais ferromagnéticos são compostos por domínios magnéticos na sua estrutura, ou seja, pequenas regiões onde todos os dipolos estão alinhados em uma determinada direção. (ASKELAND *et al.*, 2010). Logo, à medida que a intensidade do campo aplicado aumenta, os dipolos contidos dentro dos domínios se alinham na direção do campo, aumentando a magnetização do material. Esse comportamento dos materiais ferromagnéticos se mantém até uma temperatura crítica, chamada temperatura de Curie ( $T_c$ ), que, ao ser atingida, faz o material perder a sua magnetização espontânea, passando a se comportar como paramagnético. Isso ocorre porque a energia térmica tende a destruir o alinhamento dos domínios, fazendo-os assumir orientações aleatórias (REZENDE, 2004; SILVA, 2015).

Figura 10 - Comportamento dos materiais ferromagnéticos na ausência de um campo magnético.

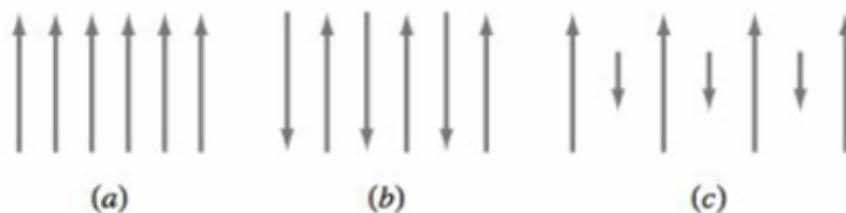


Fonte: CALLISTER, 2000.

Os momentos magnéticos também podem interagir entre si de forma negativa, anulando ou diminuindo a magnetização resultante, caso que acontece nos materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. O antiferromagnetismo ocorre quando os átomos dos materiais apresentam momentos magnéticos resultantes iguais, mas que, na presença de um campo magnético, se alinham em direções contrárias um ao outro, resultando em uma magnetização total nula. Os elementos manganês e cromo, no estado sólido e à temperatura ambiente, exibem esse tipo de magnetismo. Já o ferrimagnetismo ocorre em alguns materiais cerâmicos compostos por íons distintos, como as ferrites,

magnetites e óxidos metálicos em geral, que produzem diferentes momentos magnéticos. Com a interação negativa entre esses momentos magnéticos, tem-se uma magnetização diferente de zero, mas não tão forte quanto nos ferromagnéticos (SMITH, 2013; REZENDE, 2004). A Figura 11 exibe o alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Figura 11 - Alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos.



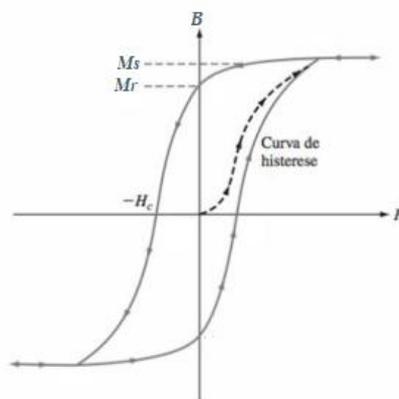
Fonte: SMITH, 2013.

Na perspectiva de funcionalidade, os materiais ferromagnéticos podem ser classificados em moles ou duros. A diferença fundamental entre os dois é baseada na facilidade de serem magnetizados e desmagnetizados. Enquanto um material magnético mole se magnetiza e desmagnetiza facilmente, em um material magnético duro isso é mais difícil de ocorrer (SILVA, 2015). Assim, os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos sensíveis às alterações da corrente elétrica alternada, como os motores elétricos e geradores, e os materiais magnéticos duros são ideais para produção de ímãs permanentes, sendo utilizados, por exemplo, em alto-falantes e gravadores de áudio e vídeo. O comportamento magnético distinto desses dois tipos de materiais é evidenciado na sua respectiva histerese magnética, fenômeno que consiste no atraso da taxa de variação da indução magnética  $B$  do material em relação à do campo magnético  $H$  aplicado (CALLISTER, 2000).

A histerese magnética é exibida em uma curva de  $B$  em função do campo externo aplicado, onde, à medida que a intensidade de  $H$  aumenta, o material se torna magnetizado, ou seja, os seus momentos dipolos são alinhados com o campo aplicado. Nessa curva é possível visualizar a magnetização de saturação do material ( $M_s$ ), que corresponde à máxima magnetização possível do material, ou seja, quando todos os seus domínios estão reciprocamente alinhados ao campo externo. Anulando o campo

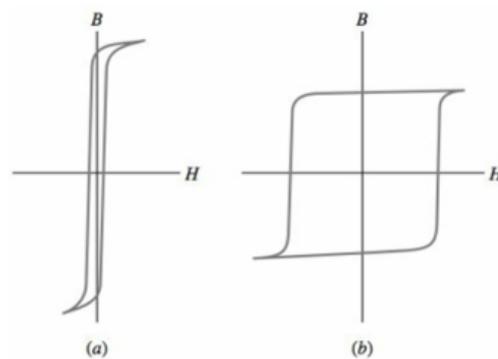
aplicado, o material mantém uma magnetização residual, chamada magnetização remanescente ( $M_r$ ). Para suprimir essa magnetização é necessário inverter a direção do campo, de forma que a intensidade do campo em que a magnetização é reduzida a zero é denominada campo coercitivo ( $H_c$ ). A aplicação do campo na direção inversa continua até atingir a saturação e, em seguida, o campo volta à direção inicial até alcançar o primeiro ponto de saturação, completando o ciclo de histerese (ASKELAND *et al.*, 2010; SILVA, 2015). A Figura 12 e 13 mostram, respectivamente, os parâmetros do ciclo de histerese e as curvas características dos materiais magnéticos moles e duros.

Figura 12 - Ciclo de histerese de um material genérico e seus respectivos parâmetros.



Fonte: SMITH, 2013. Adaptado.

Figura 13 - Curvas de histerese dos materiais magnéticos (a) moles e (b) duros.



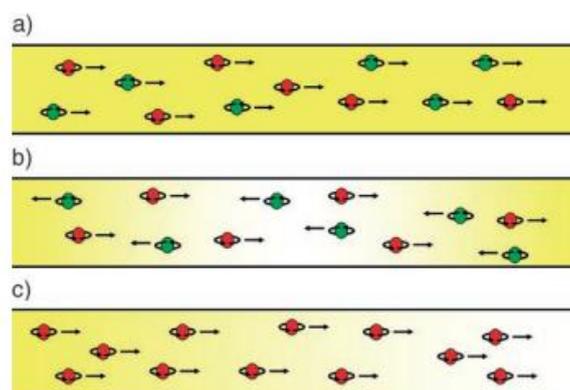
Fonte: SMITH, 2013.

### 2.3. Spintrônica

A spintrônica, ou eletrônica de *spin*, consiste em um novo ramo da microeletrônica baseado na manipulação simultânea da carga e do *spin* dos elétrons, que são responsáveis, respectivamente, pela transmissão e armazenamento de informações (IVANOV *et al.*, 2004). Logo, o objetivo dessa ciência emergente é viabilizar a combinação entre comunicação, memória e processamento em um único dispositivo, criando uma nova geração de dispositivos menores, mais rápidos e com menor consumo de energia que os atuais, operando com base na combinação da microeletrônica convencional e dos efeitos dependentes do *spin* (MACHADO, 2015).

Enquanto que nos dispositivos eletrônicos se utiliza a corrente elétrica convencional para processamento e transmissão de informação, nos dispositivos spintrônicos se utiliza a corrente polarizada em *spin* (FELSER *et al.*, 2007). Em uma corrente elétrica convencional, temos a mesma quantidade de elétrons polarizados por *spin-up* e por *spin-down*, que se movem em uma mesma direção, resultando unicamente em um fluxo de carga, pois o resultado da soma dos *spins* é nulo. Na corrente pura de *spin* também temos uma mesma quantidade de elétrons polarizados por *spin-up* e *spin-down*, mas estes se movimentam em uma determinada direção de acordo com o sentido do *spin*, resultando em uma corrente de *spins* apenas, sem fluxo líquido de cargas elétricas. Na corrente polarizada em *spin*, a base da spintrônica, os elétrons possuem movimento uniforme na mesma direção, mas a quantidade de elétrons polarizados por *spin-up* e *spin-down* é diferente, resultando tanto no fluxo de carga quanto no fluxo de *spin* (TEIXEIRA *et al.*, 2018; SHARMA, 2005). A Figura 14 mostra cada tipo de corrente citado fluindo através de um fio.

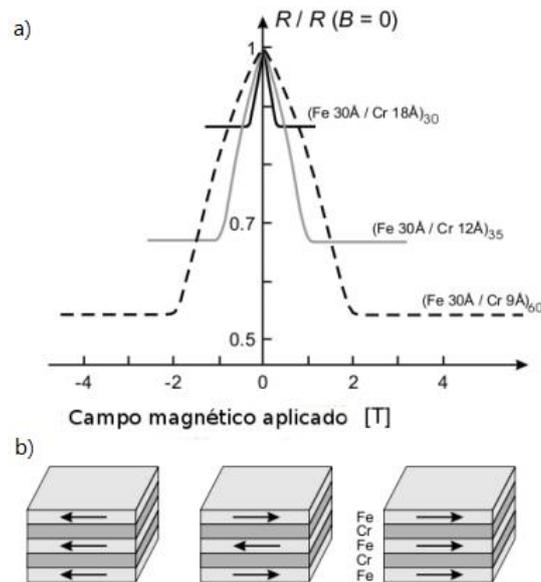
Figura 14 – (a) Uma corrente elétrica convencional, (b) uma corrente de *spin* pura e (c) uma corrente polarizada em *spin* através de um fio. O *spin* (vermelho ou verde) e a direção do movimento dos elétrons são indicados.



Fonte: FELSER et al., 2007.

O impacto comercial da spintrônica surgiu na área de válvulas de *spin* usadas em discos rígidos magnéticos. O princípio da operação de tais válvulas de *spin* baseia-se no efeito de magnetorresistência gigante (GMR), descoberta em 1988 (BADER e PARKIN, 2010). A magnetorresistência gigante consiste numa grande alteração da resistividade elétrica em função da aplicação de um campo magnético. Essa resistência depende da orientação relativa entre as magnetizações das camadas compostas por material magnético. O efeito de magnetorresistência gigante foi observado pela primeira vez por Baibich *et al.* (1988) em estruturas compostas por camadas alternadas ferromagnéticas de ferro e paramagnéticas de cromo, conforme apresentado na Figura 15. Inicialmente, na ausência de um campo magnético externo, as camadas de ferro se encontravam magnetizadas de forma antiparalela entre si e a resistividade elétrica do sistema estava consideravelmente elevada. Quando um campo magnético externo era aplicado, a magnetização das camadas ferromagnéticas se tornava paralela e a estrutura apresentava baixa resistividade elétrica. Dessa forma, essa descoberta evidenciou que a manipulação do *spin* do elétron influenciava significativamente as propriedades dos materiais de uma forma desconhecida até então, sendo base para desenvolvimento de novos materiais e técnicas de controle e detecção de correntes polarizadas de *spin* (MORAIS, 2018; DIETL e OHNO, 2014).

Figura 15 - (a) Representação da variação da resistência em função do campo aplicado. (b) Orientação das magnetizações paralelas e antiparalelas nas camadas ferromagnéticas, na presença e na ausência de campo.



Fonte: JÚNIOR, 2013.

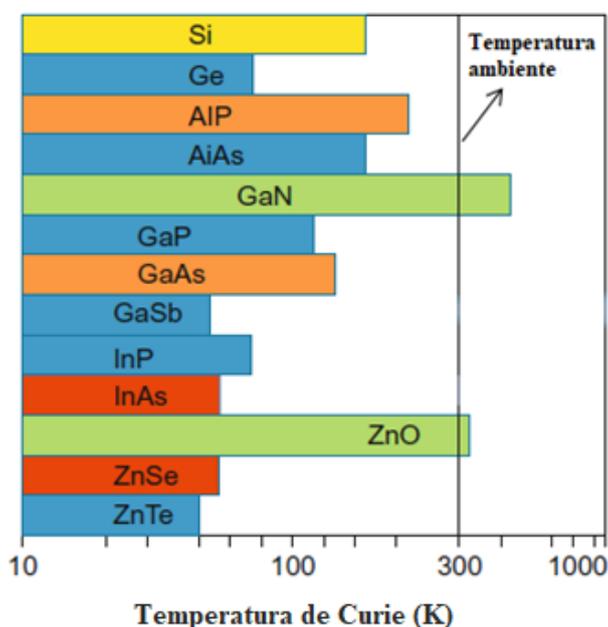
## 2.4. Semicondutores Magnéticos Diluídos

Um material ideal para aplicação na spintrônica deve ser monofásico e apresentar ferromagnetismo e propriedade semicondutora acima da temperatura ambiente, com a possibilidade de manipulação da carga e do *spin* dos elétrons simultaneamente (DIACONU *et al.*, 2006). Isso pode ser conseguido através da dopagem uniforme de uma pequena concentração de íons magnéticos ao longo da rede de uma matriz semicondutora. O material resultante dessa dopagem é conhecido por Semicondutor Magnético Diluído (SMD) (PRESTGARD *et al.*, 2014).

Diversos semicondutores foram analisados com a finalidade de se obter SMDs, entre eles estão: arseneto de gálio dopado com manganês (GaAs:Mn) (OHNO *et al.*, 1996), nitreto de gálio dopado com (GaN:Mn) (BAIK *et al.*, 2003), arseneto de índio dopado com manganês (InAs:Mn) (OHNO *et al.*, 1992) e óxido de zinco dopado com níquel (ZnO:Ni) e manganês (ZnO:Mn) (SCHWARTZ *et al.*, 2004; SHARMA *et al.*, 2003). No entanto, Dietl *et al.* (2000) estudaram a temperatura de Curie dos materiais semicondutores dopados com íons magnéticos e relataram que apenas dois SMDs apresentam o potencial de ser ferromagnético à temperatura ambiente, o nitreto

de gálio (GaN) e o óxido de zinco (ZnO), como mostrado na Figura 16. Dentre esses dois materiais, o ZnO tornou-se um dos sistemas baseados em SMD mais estudados, devido às suas propriedades semicondutoras e a sua fácil sintetização em diferentes formas, como nanopartículas e filmes finos (JAYAKUMAR e TYAGI, 2012). A partir desse estudo, vários trabalhos relataram SMDs obtidos por meio da dopagem de metais de transição e terras raras na rede cristalina do ZnO (GOKTAS *et al.*, 2013; DIETL, 2010; TORQUATO, 2011).

Figura 16 - Temperatura de Curie de materiais semicondutores dopados com íons magnéticos.



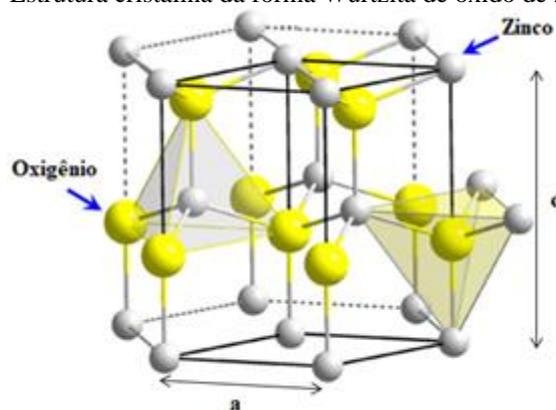
Fonte: JAYAKUMAR e TYAGI, 2012. Adaptado.

## 2.5. Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um material que tem sido objeto de estudo de muitas pesquisas ultimamente pelo fato possuir propriedades semicondutoras e óticas interessantes, características que o tornam ideais para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como emissores de luz UV, varistores, transdutores piezoelétricos e sensores de gás (PEARTON *et al.*, 2005). As principais propriedades desse semicondutor intrínseco consistem em um *gap* largo e direto ( $\approx 3.37$  eV), uma alta energia de ligação dos éxcitons (60 meV) e boa mobilidade eletrônica (MAYRINCK *et al.*, 2014).

O ZnO, também chamado de zincita, se cristaliza com estrutura da Wurtzita com sistema cristalográfico hexagonal, que apresenta parâmetros de rede  $a=b=3,249 \text{ \AA}$  e  $c=5,206 \text{ \AA}$ , onde cada átomo de zinco é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio de forma que os átomos de zinco e de oxigênio são arranjados em camadas que se alternam na direção do eixo  $c$ . (MARANA *et al.*,2010). A célula unitária do ZnO, mostrada na Figura 17, contém quatro interstícios ou vacâncias do tipo tetraedro e oito do tipo octaedro, formados devido ao modo como os átomos de oxigênio se dispõem na rede cristalina. Dessa forma, além dos defeitos extrínsecos causados pela introdução de dopantes ou impurezas na estrutura do ZnO, essa estrutura também pode apresentar defeitos intrínsecos, devido à presença de vacâncias de oxigênio originadas pela perda de oxigênio, ou vacâncias de zinco, resultado do deslocamento do átomo de zinco para os interstícios da estrutura. Como os átomos de zinco estão energeticamente mais estáveis, é mais provável ocorrer defeitos intrínsecos causados pelas vacâncias de oxigênio. (MACHADO, 2015).

Figura 17 - Estrutura cristalina da forma Wurtzita de óxido de zinco (ZnO)



Fonte: FU et al., 2010. Adaptado.

Em relação às suas propriedades magnéticas, o ZnO apresenta um comportamento diamagnético, uma vez que os átomos de  $Zn^{2+}$  não possuem um momento magnético resultante. Entretanto, esse material pode se transformar ferromagnético por meio da dopagem de íons que possuam momento magnético, como os de metais de transição e de terras raras (MACHADO, 2015).

Os íons de terras raras são preferidos aos metais de transição porque, além de possuírem um maior momento magnético, gerado pelo preenchimento parcial dos

orbitais 4f, esses íons apresentam uma vantagem que está relacionada à sua estrutura eletrônica. Os elétrons 3d nos metais de transição, responsáveis pelo momento magnético resultante, estão localizados em camadas mais externas, sendo mais susceptíveis a interações com o meio, o que é indesejável, visto que essas interações podem reduzir o momento magnético resultante. Já nas terras raras, os elétrons que ocupam os orbitais 4f, encontram-se protegidos de interações com o meio, pois os orbitais mais externos 5s e 5p estão preenchidos, causando um efeito de blindagem (BARROS *et al.*, 2005).

Entre esses íons, tem-se o európio, que, além do elevado momento magnético, possui boas propriedades óticas (POORNAPRAKASH *et al.*, 2018). Esse elemento geralmente se apresenta com estado de oxidação +3, cujo raio iônico é maior que do zinco (0,77 Å), igual a 0,98 Å (FRANCO *et al.*, 2014). A dopagem do európio pode acontecer de duas maneiras: pela substituição de átomos de zinco, distorcendo a rede cristalina do ZnO, ou pelo preenchimento dos interstícios encontrados na rede.

## 2.6. Reação de combustão

A descoberta da síntese por combustão ocorreu em 1967, no Instituto de Física Química da Academia de Ciências da URSS, quando Merzhanov *et al.* (1994) relatou um novo fenômeno de combustão, onde todos os reagentes e produtos eram sólidos, que posteriormente foi chamado de “chama sólida”. Os autores perceberam que um novo método para produzir compostos refratários foi desenvolvido, sendo denominado de síntese auto-propagante a altas temperaturas, ou síntese por combustão (LIU *et al.*, 2018). Essa técnica consiste numa reação química exotérmica entre os nitratos metálicos desejados e um combustível orgânico, geralmente a ureia. Uma característica específica dessa síntese é usar o calor liberado pela rápida reação exotérmica para substituir o aquecimento de longa duração por fornos, resultando em um menor tempo de processamento, menor custo de energia e maior produtividade. Estas vantagens fazem da síntese por combustão um método atraente para fabricação de materiais tecnologicamente úteis a baixos custos comparados a processos cerâmicos convencionais (PATIL *et al.*, 2002).

Além disso, a síntese por combustão é autossustentável e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam (SIMÕES *et al.*, 2009). Esse método vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente à facilidade de sua aplicação, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração (COSTA, *et al.*, 2009). Em alguns casos, não requer um tratamento térmico subsequente, porém a calcinação pode ser realizada para remover possíveis materiais orgânicos deixados no processo de síntese (RAMÍREZ *et al.*, 2017)

A condição em que a síntese pela reação de combustão é realizada interfere de forma decisiva nas características finais do pó. Por meio do controle dos parâmetros, como a razão combustível-oxidante, tempo e temperatura de combustão em que a síntese é realizada, se garante a obtenção de pós puros, cristalinos e com formação de aglomerados adequados para obtenção de produtos com elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades (COSTA, 2002).

No método de síntese por combustão é fundamental que o balanceamento estequiométrico da reação seja alcançado. A quantidade ideal de cada composto químico presente na mistura para se obter uma reação estequiométrica é determinada com base na teoria dos propelentes e explosivos pelo coeficiente estequiométrico dos elementos (JAIN *et al.*, 1981). Segundo esse parâmetro, que é baseado no cálculo da valência total de elementos redutores e oxidantes, o balanceamento da reação será conseguido quando as valências dos elementos oxidantes e redutores forem iguais, o que pode ser observado na Equação 7:

$$\phi_e = 1 = \frac{\Sigma(\text{Quantidade dos elementos oxidante} \times \text{suas valências})}{\Sigma(\text{Quantidade dos elementos redutores} \times \text{suas valências})} \quad (7)$$

Onde  $\phi_e$  é chamado por coeficiente estequiométrico dos elementos.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Materiais

A síntese por reação de combustão teve, como precursores, os nitratos de zinco e de európio e, como combustível orgânico, a ureia, ambos apresentados na Tabela 1 com os seus respectivos dados.

Tabela 1 - Materiais utilizados na preparação das amostras.

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Nitrato de Zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,47	98,0	Dinâmica Química Contemporânea
Nitrato de Európio pentahidratado	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	428,05	99,9	Sigma-Aldrich
Ureia	$CO(NH_2)_2$	60,06	98,0	Vetec Química Fina

Fonte: Dados do autor, 2019.

### 3.2. Procedimento experimental

A síntese do ZnO dopado com európio foi realizada pelo método de reação de combustão, com o intuito de se obter o sistema  $Zn_{1-x}Eu_xO$  com  $x = 0,05$  e  $0,10$  mol de európio (Eu), obtendo-se duas amostras cuja nomenclatura é apresentada na Tabela 2. A estequiometria da reação foi definida de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, levando em consideração a quantidade  $n$  de combustível, necessária para o balanceamento da reação, e as quantidades dos outros reagentes, determinadas pela composição do produto final esperado (JAIN *et al.*, 1981).

Tabela 2 – Nomenclatura usada para as amostras preparadas.

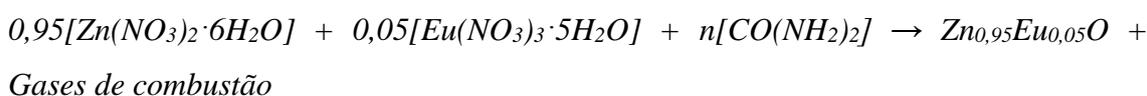
Amostras - Composições	Nomenclatura
$Zn_{0,95}Eu_{0,05}O$	Eu1
$Zn_{0,9}Eu_{0,1}O$	Eu2

Fonte: Dados do autor, 2019.

O número de mols  $n$  de ureia foi calculado segundo o número de oxidação (Nox) dos elementos presentes na reação, de forma que o resultado é dado pela soma do

número de oxidação dos reagentes, que, em seguida, é igualada à zero. Segundo os conceitos termoquímicos da química propulsora, elementos como o hidrogênio (H), carbono (C), európio (Eu) e zinco (Zn) são considerados elementos redutores, enquanto o oxigênio (O) é um elemento oxidante e o nitrogênio (N) é neutro. À vista disso, o número de oxidação (Nox) correspondente para cada elemento é: Eu = +3, N = 0, H = +1, O = -2, Zn = +2 e C = +4.

Dessa forma, a título de exemplo, a reação desenvolvida na produção do sistema  $Zn_{0,95}Eu_{0,05}O$  (Eu1) é explicitada da seguinte maneira:



Os gases de combustão liberados descritos na reação consistem no gás carbônico ( $CO_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) e vapor de água ( $H_2O$ ). Com a reação montada e levando em consideração o Nox de cada elemento, os cálculos para obter o número de mols  $n$  de ureia referente a esse sistema são realizados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} 0,95 [(+2) + (-6 \times 2)] + 0,05 [(+3) + (-6 \times 3)] + n [(+4) + (-2) + (+4)] &= 0 \\ -10,25 + 6n &= 0 \\ n &= 1,708 \text{ mols} \end{aligned}$$

Assim, a quantidade de ureia necessária para que haja o balanceamento da reação para o sistema  $Zn_{0,95}Eu_{0,05}O$  é igual a  $n = 1,708 \text{ mols}$ . Realizando o mesmo passo a passo para o sistema  $Zn_{0,9}Eu_{0,1}O$  (Eu2), tem-se  $n = 1,750 \text{ mol}$ . Definida a estequiometria da reação, as quantidades dos reagentes em cada amostra foram convertidas em gramas, considerando a massa molar de cada composto descrito na Tabela 1. Como reação de combustão foi realizada em laboratório, as quantidades de reagentes calculadas foram ajustadas para escala laboratorial, sendo divididas por 70. Os valores obtidos estão exibidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Quantidades em massa dos reagentes utilizados para síntese das amostras.

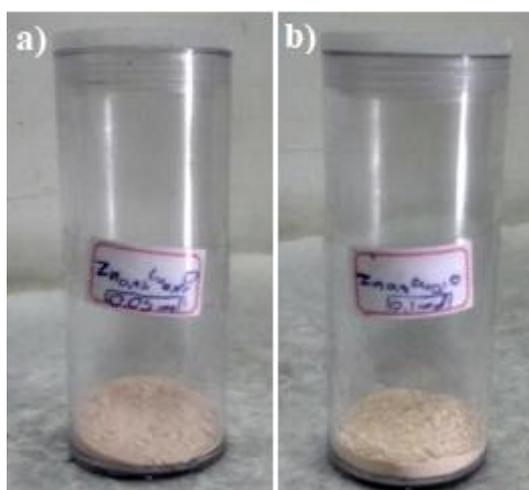
Amostras	Massa (g)		
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$CO(NH_2)_2$
<b>Eu1</b>	4,037	0,305	1,465

<b>Eu2</b>	3,824	0,611	1,501
------------	-------	-------	-------

Fonte: Dados do autor, 2019.

Após a pesagem dos reagentes, a mistura resultante foi colocada em um cadinho de sílica com capacidade de 125 mL e submetida ao aquecimento direto em uma resistência elétrica até atingir a auto-ignição. Em seguida, o produto da reação foi calcinado a uma temperatura de 500°C por 5 minutos, depois foi desaglomerado em peneira malha 325 mesh (abertura de 45µm), obtendo-se os pós mostrados na Figura 18.

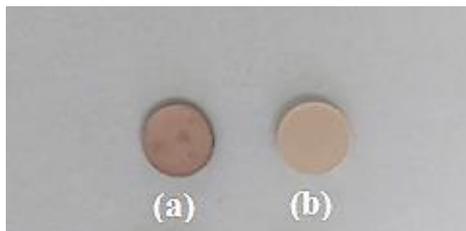
Figura 18 - Amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 em forma de pó.



Fonte: Dados do autor, 2019.

Após ser calcinada e peneirada, uma parte dos pós dos dois sistemas foi conformada em pastilhas para ser sinterizada. A conformação se deu via prensagem por compressão uniaxial com carga igual a 249,72 MPa (2 toneladas em uma matriz de 10 mm de diâmetro), sendo mantida por um minuto, seguida do alívio da carga e repetida mais uma vez. A Figura 19 mostra as amostras em forma de pastilhas.

Figura 19 – Amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 em forma de pastilhas antes de serem sinterizadas.



Fonte: Dados do autor, 2019.

Posteriormente, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização à vácuo em forno tubular da marca QUIMIS, mostrado na Figura 20, com 30 minutos de queima na temperatura de 1100 °C, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/minuto, e, em seguida, resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente. Após a sinterização as amostras foram então submetidas às caracterizações.

Figura 20 - Forno tubular utilizado para sinterização das amostras.



Fonte: Dados do autor, 2019.

### 3.3. Caracterizações

#### 3.3.1. Difração de raios X

As amostras em pó e sinterizadas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) utilizando um difratômetro da marca Bruker modelo D2 PHASER, com

varredura  $2\theta$  na faixa de 25-75° com um passo de 0,02°, velocidade de varredura de 3°/min, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ), voltagem 30 kV e corrente de filamento 10 mA. O software utilizado para identificar as fases presentes nas amostras foi o X'Pert HighScore Plus. Essa técnica foi utilizada no intuito de avaliar se houve a formação de um material monofásico de óxido de zinco e se ocorreram possíveis alterações na sua estrutura cristalina com a dopagem de íons de európio, sendo evidenciadas por meio do deslocamento dos picos para diferentes posições de  $2\theta$  e pela modificação dos parâmetros de rede.

### 3.3.2. Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível

A espectroscopia na região Ultravioleta e Visível (Uv-Vis) é uma técnica utilizada para determinar o valor da energia de banda proibida ou *band gap*, que está relacionada a transições eletrônicas dos materiais (GOMES, 2015). O valor da energia de banda proibida das amostras ( $E_g$ ) é determinado por meio do método proposto por Tauc (1968). Segundo esse método, para calcular a energia de banda proibida, deve-se extrapolar a região linear do gráfico gerado pela Equação 8, onde  $(\alpha hv)^n$  corresponde ao eixo das ordenadas e  $hv$  ao eixo das abscissas. Assim,  $E_g$  é o valor da intersecção dessa extrapolação com o eixo x.

$$(\alpha hv)^n = A (hv - E_g) \quad (8)$$

Onde  $\alpha$  é a absorbância,  $hv$  é a energia que incide na amostra, medido em elétron-volt (eV),  $E_g$  é energia de banda proibida a ser determinada e  $A$  é um fator de proporcionalidade. O valor do índice  $n$  depende do tipo de transição eletrônica do material, assumindo o valor igual a 1/2 para transição indireta e igual a 2 para transições diretas, sendo este último valor utilizado para o óxido de zinco (MEINERT *et al.*, 2013).

A energia de banda proibida das amostras em pó e sinterizadas foram analisadas utilizando um o espectrofotômetro SHIMADZU UV- 2550 na faixa de comprimentos de onda entre 200 e 800 nm.

### 3.3.3. Magnetometria de Amostra Vibrante

Com a finalidade de se obter as medidas magnéticas das amostras na forma de pó e sinterizadas, foi utilizado um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV), modelo comercial EG & G VSM 4500 40 localizado no Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (DEMat-UFRN). Os ciclos de histereses foram obtidos à temperatura de 300K com o máximo de campo magnético de 10 kOe e taxa de aplicação da varredura magnética de campo de 5 Oe/s para todas as medições.

### **3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das ferramentas mais versáteis na caracterização dos materiais, sendo utilizada para analisar a morfologia das amostras. Essa análise foi realizada no equipamento modelo Zeiss Auriga 40 localizado no Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (DEMat-UFRN). Para a realização da análise, as amostras na forma de pó e sinterizadas foram depositadas sobre uma fita de carbono, que é aderida ao porta-amostras.

## **4. Resultados e Discussões**

### **4.1. Difração de raios X**

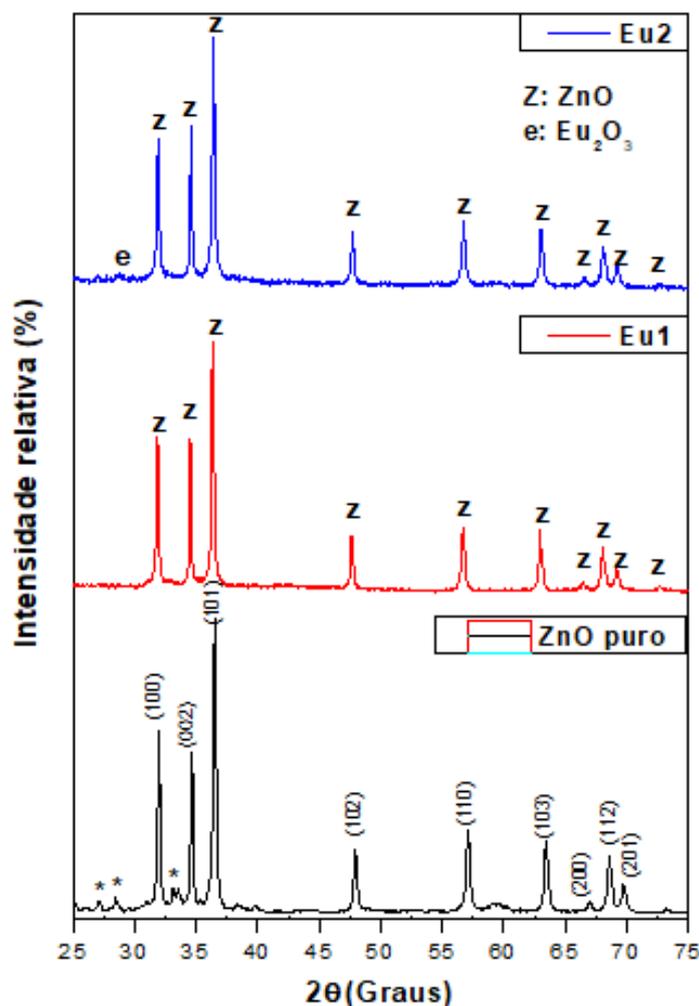
A Figura 21 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) dos sistemas Eu1 e Eu2 e do ZnO puro. Esses difratogramas apresentaram picos intensos que foram identificados pelo software X'Pert HighScore Plus com a carta cristalográfica ICSD 01-075-0576, referente à fase Wurtzita hexagonal de óxido de zinco (ZnO), com grupo espacial P63mc. Os difratogramas dos sistemas Eu1 e Eu2 foram comparados com o do ZnO puro, sendo constatado que as intensidades dos picos correspondentes à fase Wurtzita de ZnO permaneceram inalterados.

É possível observar também que o sistema Eu2 exibiu um pequeno pico na posição  $28,7^\circ$  relacionado à fase de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), com o padrão de identificação ICSD 01-074-1988. De acordo com a literatura, o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é uma fase muito estável do európio e se cristaliza na forma cúbica com grupo espacial Ia-3, o que

está de acordo com a carta cristalográfica identificada (LORKE *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2015). O surgimento dessa fase se deve pela difícil solubilização do európio na rede cristalina do ZnO, uma vez que, além do raio iônico do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (0,98 Å) ser muito maior que o do  $\text{Zn}^{2+}$  (0,77 Å), existe uma preferência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  por sítios octaédricos, posição que ocupam na estrutura cúbica do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , enquanto a posição dos íons de zinco na Wurtzita é tetraédrica (BARROS *et al.*, 2005). Segundo Soares (2013), o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tem tendência para segregar quando a concentração de európio na estrutura do ZnO é superior a 3%. Porém, essa fase não foi observada na amostra dopada com 5%, mas apenas na amostra dopada com 10% de európio.

A análise por difração de raios X do ZnO puro revelou alguns picos de pequena intensidade nesse material (marcados com asterisco), mas que não foram relatados na amostra de Eu1 e Eu2. Esses picos, localizados nas posições 27°, 28,3° e 33,1° no ZnO puro não foram encontrados nas cartas cristalográficas, logo, visto que esse material foi obtido em laboratório via reação de combustão, foram considerados como resíduos da decomposição dos precursores ocorrida durante a síntese.

Figura 21 - a) Difratomogramas das amostras ZnO puro, Eu1 e Eu2 em forma de pó preparados pelo método reação de combustão.



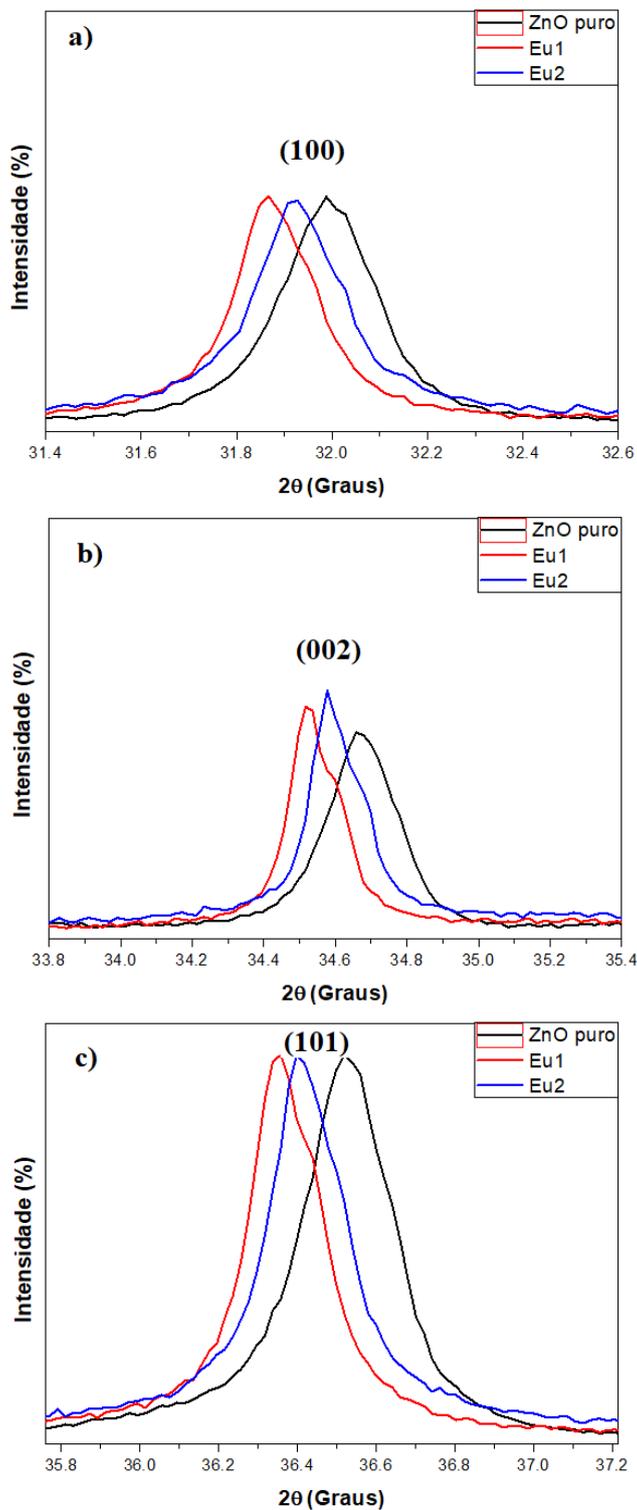
Fonte: Dados do autor, 2019.

A Figura 22 permite uma visualização detalhada dos três picos mais pronunciados de ZnO, sendo eles (100), (002) e (101). É evidente que os picos dos sistemas Eu1 e Eu2 se deslocaram para ângulos menores em relação ao ZnO puro. Esse deslocamento nos difratogramas é um indicativo de que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  substituíram com sucesso os íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura do ZnO, visto que, como explicitado anteriormente, o raio iônico do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é muito maior que o do  $\text{Zn}^{2+}$ , de forma a provocar um aumento dos parâmetros da rede e, conseqüentemente, uma deformação na estrutura Wurtzita.

Esperava-se que os picos referentes à amostra Eu2 sofressem um maior deslocamento para ângulos menores em relação à amostra Eu1, visto que a concentração de európio no sistema aumentou de 5% para 10%, porém, isso não foi observado. Ivetiç

*et al.* (2012) reportaram essa diminuição dos parâmetros de rede com o aumento da concentração de európio em nanopartículas de ZnO dopadas com Eu via reação de combustão. Os seus resultados de difração de raios X revelaram que houve formação de segunda fase ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), assim como no sistema Eu<sub>2</sub>, fato que explica esse comportamento, visto que, possivelmente, íons de  $\text{Eu}^{3+}$  foram introduzidos na rede cristalina de ZnO, substituindo o  $\text{Zn}^{2+}$ , mas também passaram a ficar segregados na superfície como fase secundária ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), suprimindo parte do efeito dos íons introduzidos na rede cristalina, de forma a causar a redução dos parâmetros de rede em *a* e *c*.

Figura 22 - Ampliação dos picos (a) (100), (b) (002) e (c) (101) indicando os seus respectivos deslocamentos.



Fonte: Dados do autor, 2019.

A Tabela 4 mostra os resultados dos parâmetros de rede e o volume da célula unitária dos sistemas com 0% (ZnO puro), 5% (Eu1) e 10% (Eu2) de európio,

calculados utilizando-se o programa *Unit cell* (HOLLAND e REDFERN, 2006). Pode-se verificar que a variação dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  das amostras estão de acordo com o que foi observado na análise por difração de raios X, de modo a apresentar maiores valores para os sistemas dopados com európio, enquanto que a razão entre os parâmetros de rede  $c/a$  permanece praticamente com mesmo valor para todos os sistemas, indicando um aumento proporcional dos dois parâmetros. Como esperado, os respectivos volumes das células unitárias dos sistemas, calculados em função dos parâmetros de rede, aumentaram com a dopagem de európio, apontando para uma possível introdução de átomos de európio na estrutura do ZnO.

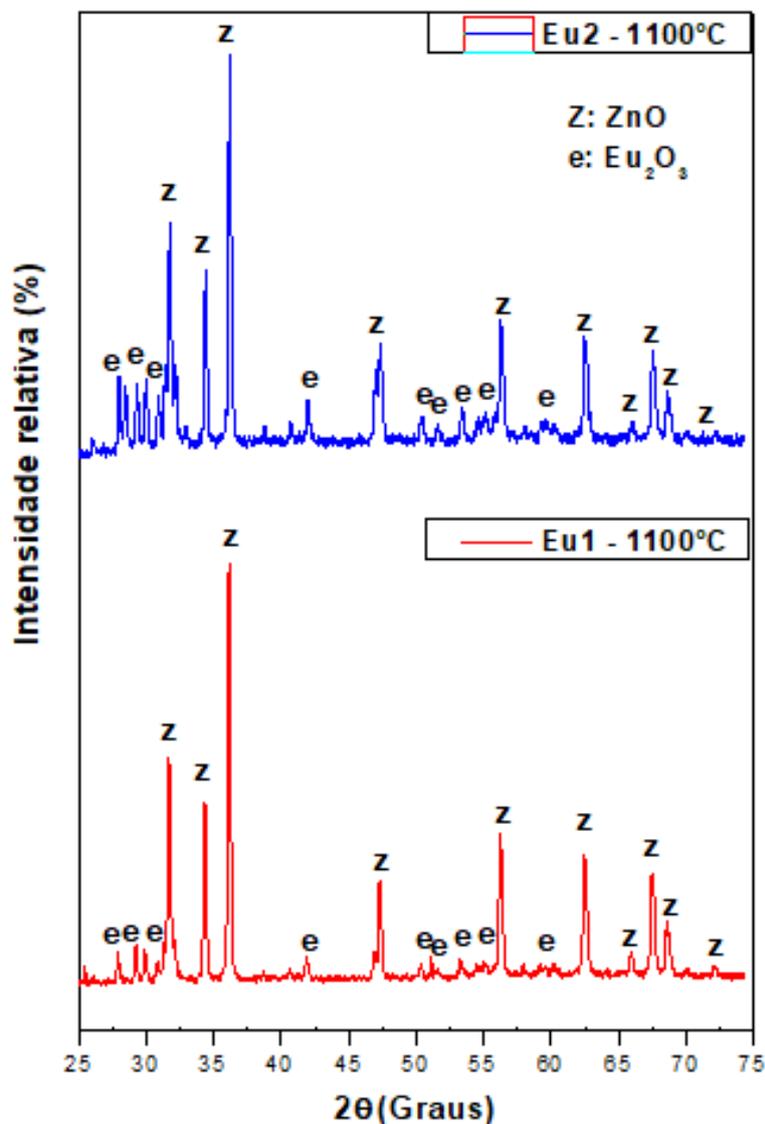
Tabela 4 - Valores dos parâmetros de rede e do volume das células unitárias dos sistemas.

Amostras	Parâmetros de rede			$V$ (Å <sup>3</sup> )
	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$ (Å)	
<b>ZnO puro</b>	3.221	5.165	1.603	46.413
<b>Eu1</b>	3.245	5.198	1.602	47.400
<b>Eu2</b>	3.242	5.195	1.602	47.301

Fonte: Dados do autor, 2019.

A Figura 23 mostra os difratogramas dos sistemas Eu1 e Eu2 após a sinterização a 1100 °C por 30 minutos. A formação da fase secundária de óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), relatada antes da sinterização apenas na amostra Eu2 com estrutura cúbica, nesta condição aparece nas duas amostras com estrutura monoclinica e grupo espacial C2/m (ICSD 00-034-0072). Essa transição na estrutura do Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é discutida na literatura, cujo conteúdo relata que esse óxido se apresenta na estrutura cúbica em temperaturas abaixo de 1050°C e passa a ter estrutura monoclinica a elevadas temperaturas, entre 1100°C a 2040°C, comportamento coerente com os resultados demonstrados (KUMAR *et al.*, 2015; ROSS e GIBBY, 1974). Além disso, é possível visualizar nos difratogramas que o sistema Eu2 apresentou picos mais intensos da segunda fase em relação ao Eu1, o que era esperado, pois foi sintetizado com uma maior concentração de európio.

Figura 23 - Difratogramas dos sistemas Eu1 e Eu2 sinterizados a 1100°C.



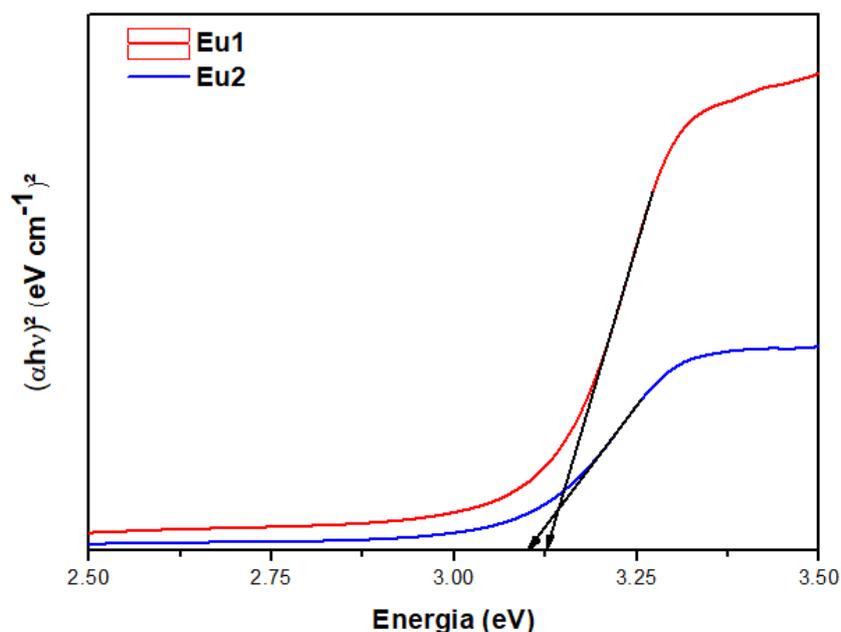
Fonte: Dados do autor, 2019.

#### 4.2. Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível

O valor da energia de banda proibida ( $E_g$ ) das amostras foi determinado através da espectroscopia na região ultravioleta e visível (Uv-Vis), utilizando o método proposto por Tauc (TAUC, 1968), explicitado no item 3.3.2. Os resultados obtidos dos sistemas Eu1 e Eu2 na forma de pó estão apresentados na Figura 24 e os valores da energia de banda proibida retirados dos gráficos estão mostrados na Tabela 5. Ao comparar com o valor teórico de  $E_g$  do óxido de zinco ( $\approx 3.37$  eV), nota-se que, devido à dopagem do európio, o *gap* é reduzido, mas de forma que seus valores ainda estão

dentro da faixa dos semicondutores. A razão para esta redução é, provavelmente, resultado de mudanças na estrutura eletrônica do ZnO devido à diluição de európio na sua rede (DA FONSECA *et al.*, 2018). Essas mudanças podem ocorrer devido à deformação da estrutura com a introdução de íons  $\text{Eu}^{3+}$  maiores na rede ZnO e também devido a variações nas concentrações de portadores, visto que, conforme Caroená *et al.*, (CAROENA *et al.*, 2013) as impurezas de terra rara, como o európio, quando introduzidas na estrutura do ZnO, encontram-se no estado de oxidação 3+, onde doam dois elétrons para estabilizar a ligação com os átomos vizinhos de oxigênio, enquanto o terceiro elétron preenche a parte inferior da banda de condução do ZnO (PANDEY *et al.*, 2014).

Figura 24 - Energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó pelo Método de Tauc.



Fonte: Dados do autor, 2019.

Tabela 5 - Valores da energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó.

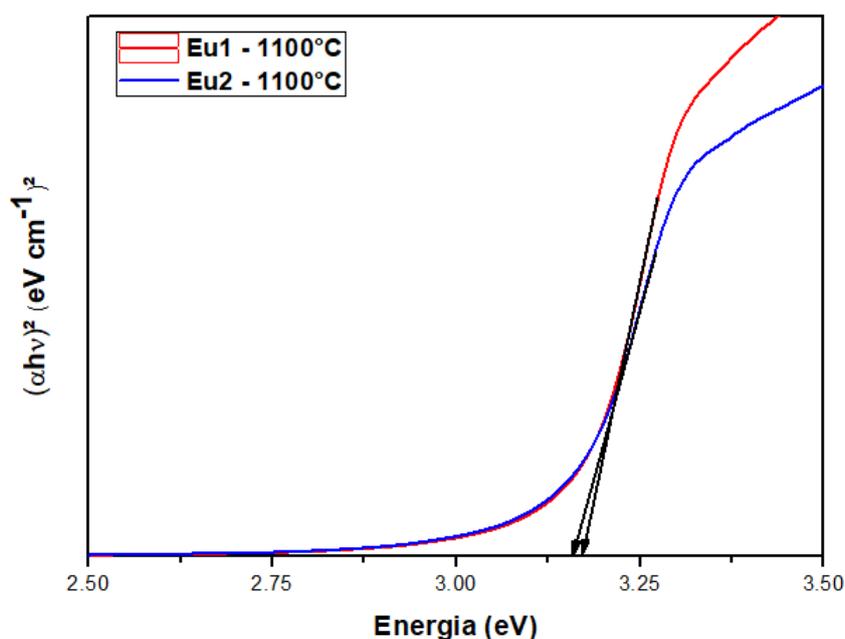
Sistemas	$E_g$ (eV)
<b>Eu1</b>	3,12
<b>Eu2</b>	3,09

Fonte: Dados do autor, 2019.

A Figura 25 exibe os resultados da espectroscopia na região ultravioleta e visível, segundo o método proposto por Tauc, para as amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas e a Tabela 6 os seus respectivos valores da energia de banda proibida. É evidente que as amostras sinterizadas demonstraram valores de  $E_g$  similares em relação aos das pré-sinterizadas, indicativo de que a sinterização não teve influência expressiva na energia de *gap* do sistema.

Sendo assim, tanto os sistemas Eu1 e Eu2 na forma de pó e sinterizadas apresentaram valores de  $E_g$  dentro da faixa dos semicondutores, cumprindo um dos requisitos para obtenção de um SMD, que consiste na presença da semicondutividade.

Figura 25 - Energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas pelo Método de Tauc.



Fonte: Dados do autor, 2019.

Tabela 6 - Valores da energia de banda proibida das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas

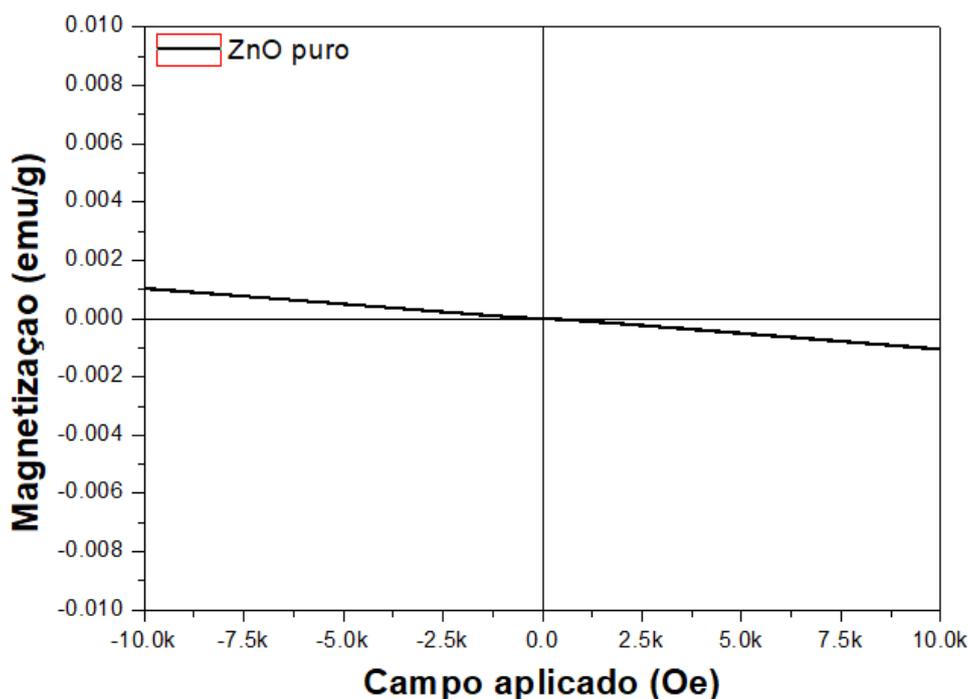
Amostras	$E_g$ (eV)
<b>Eu1</b>	3,17
<b>Eu2</b>	3,15

Fonte: Dados do autor, 2019.

### 4.3. Magnetometria de Amostra Vibrante

O comportamento magnético das amostras foi analisado por meio das curvas de histerese obtidas pelo Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV), sendo possível avaliar a variação da magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H$ . Como explicitado anteriormente, o ZnO puro é um óxido cujo comportamento é diamagnético a temperatura ambiente, logo, exibe uma resposta magnética muito fraca e no sentido oposto ao campo magnético aplicado, como é possível visualizar na Figura 26.

Figura 26 - Curvas de magnetização do ZnO puro.



Fonte: Dados do autor, 2019.

As curvas de histerese dos pós de Eu1 e Eu2 estão mostradas na Figura 27, sendo possível visualizar os detalhes da histerese na inserção, e os seus respectivos valores de magnetização remanescente ( $M_r$ ), de magnetização de saturação ( $M_s$ ) e do campo coercitivo ( $H_c$ ) estão contidos na Tabela 7. Observa-se que as amostras exibiram um fraco comportamento ferromagnético, evidenciado pela pequena histerese em campos relativamente baixos, característica típica de materiais cerâmicos e pelos baixos valores de  $M_r$ , igual a  $1,447 \times 10^{-3}$  emu/g para a amostra Eu1 e a  $8,730 \times 10^{-4}$  emu/g para a

amostra Eu2. Além disso, é evidente que a magnetização de saturação, dada pela magnetização a 10 kOe, aumenta com o aumento na quantidade do dopante  $\text{Eu}^{+3}$  nos sistemas, com valores de 0,014 emu/g para Eu1 e 0,034 emu/g para Eu2.

Alguns pesquisadores reportaram resultados similares aos obtidos, observando o fraco comportamento ferromagnético do ZnO dopado com Eu e o aumento na resposta magnética com o aumento da concentração dessa terra rara, mas os conseguiram em diferentes condições. Yoon et al. (2012) relataram esse comportamento em nanocristais de ZnO dopados com Eu via nanoemulsão à baixa temperatura (-268 °C), variando a porcentagem de európio entre 0% e 10%. Já Poornaprakash et al. (2018) alcançaram o mesmo resultado via coprecipitação à temperatura ambiente, com variação nas concentrações do dopante entre 0% e 3%. Franco *et al.*, 2014 também relataram ferromagnetismo à temperatura ambiente utilizando a síntese por reação de combustão, mas com pequenas porcentagens de európio, iguais a 1%, 1,5%, 2% e 3%.

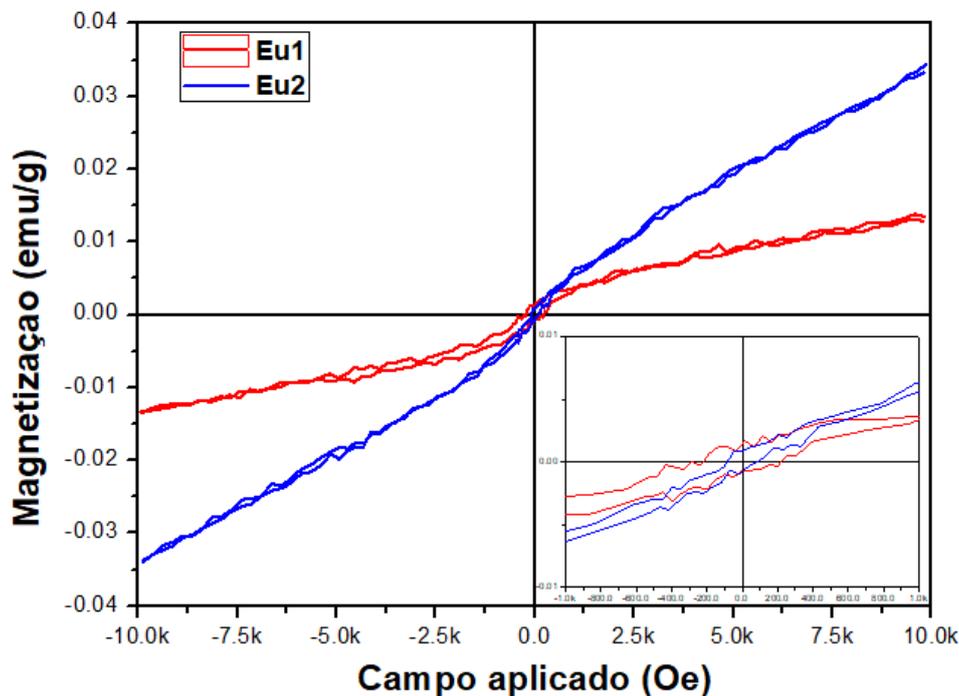
A origem do ferromagnetismo em ZnO dopados com európio é um tema bastante discutido, uma vez que este fenômeno pode estar associado a duas fontes, sendo uma intrínseca e outra extrínseca. A fonte extrínseca consiste na formação de segunda fase, como os óxidos de európio EuO e o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Entretanto, a possibilidade da origem do ferromagnetismo estar associada à formação de uma fase secundária está descartada, já que o EuO é ferromagnético apenas a temperaturas muito baixas, possuindo temperatura de Curie ( $T_c$ ) igual a -204 °C, e o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é paramagnético a 27 °C (YOON *et al.*, 2012). Além disso, segundo a análise por difração de raios X, o EuO não foi relatado nas duas amostras e o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apareceu somente na amostra Eu2, sendo que ambas apresentaram ferromagnetismo a temperatura ambiente, confirmando que este comportamento magnético não deve estar associado a esta fase.

Portanto, espera-se que a origem do ferromagnetismo esteja relacionada à fonte intrínseca, que pode estar relacionada com as interações de troca entre os momentos magnéticos dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura e com o aumento da quantidade de defeitos intrínsecos, como as vacâncias de oxigênio e de zinco. Segundo a regra de Hund, o estado de oxidação trivalente do európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) não possui um momento magnético resultante. Porém, essa teoria é aplicada somente para íons isolados, não sendo satisfeita na condição de materiais sólidos, encontrada neste trabalho, onde os momentos magnéticos dos íons interagem entre si, contribuindo para o surgimento do

ferromagnetismo. Ling-Feng *et al.* (2018) estudaram os efeitos da dopagem de európio nas propriedades magnéticas do ZnO e constataram que os sistemas que continham vacâncias de oxigênio apresentaram maior estabilidade do ferromagnetismo em relação aos sistemas sem vacâncias de oxigênio, levando a concluir que sistemas em condições escassas de oxigênio tendem a obter maior ferromagnetismo do que os mesmos sistemas em condições mais ricas em oxigênio. Tan *et al.* (2011) relataram isso ao estudar as propriedades magnéticas de filmes de ZnO dopados com Eu. Esses pesquisadores depositaram os filmes com concentrações de 0% e 5% de oxigênio (O<sub>2</sub>) e observaram que a magnetização de saturação aumenta consideravelmente para a amostra preparada em argônio puro (0% de O<sub>2</sub>). A origem do ferromagnetismo relacionado às vacâncias de oxigênio se deve à formação de polarons magnéticos ligados ou *bound magnetic polarons* (BMP). Os BMPs são caracterizados por regiões onde os elétrons livres doados pelos íons magnéticos interagem com os defeitos na estrutura do material, tais como vacâncias de oxigênio, sendo alinhados em torno dessas vacâncias (JÚNIOR, 2013). Logo, quanto maior a concentração de dopantes Eu<sup>3+</sup> e a densidade de vacâncias de oxigênio, maior será a produção de BMPs ao longo da rede e, conseqüentemente, mais forte será o comportamento ferromagnético do material.

Sendo assim, esperava-se que a amostra Eu2 apresentasse melhores resultados ferromagnéticos em comparação ao Eu1 pelo fato de possuir maior concentração de európio, mas isso não ocorreu. A explicação para esse resultado se deve, provavelmente, à formação da fase Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na amostra Eu2, relatada na análise por difração de raios X, uma vez que, como explicitado anteriormente, esse óxido é paramagnético a temperatura ambiente, favorecendo a uma linearização da curva de histerese desse sistema.

Figura 27 - Curvas de magnetização das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó. A inserção mostra uma ampliação das curvas.



Fonte: Dados do autor, 2019.

Tabela 7 - Parâmetros Magnéticos das amostras Eu1 e Eu2 em forma de pó.

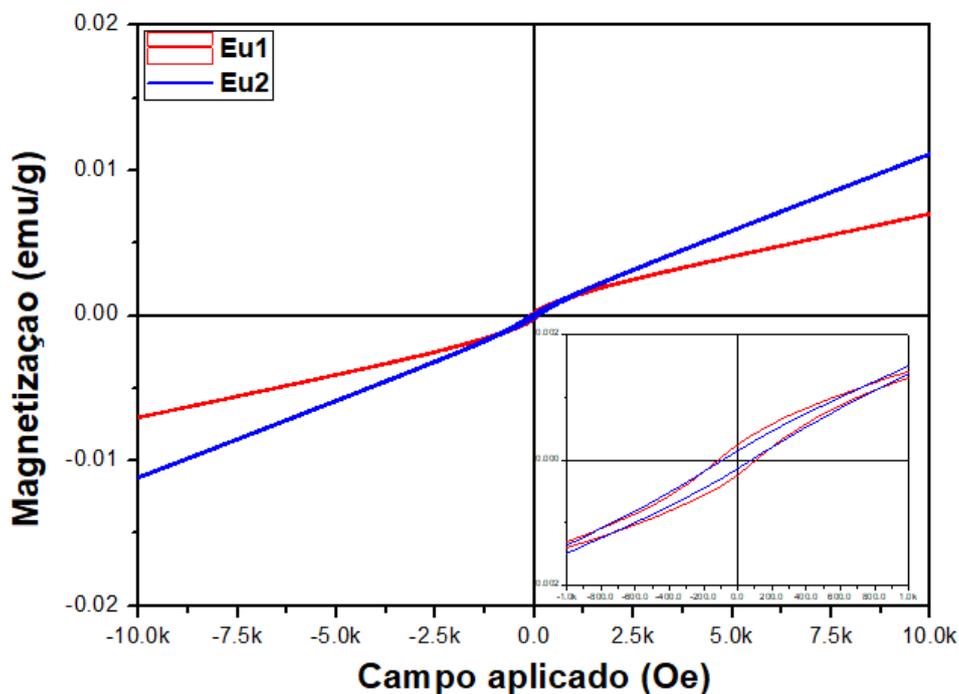
Amostras	Magnetização remanescente (emu/g)	Magnetização de saturação (emu/g)	Campo coercitivo (Oe)
<b>Eu1</b>	$1,447 \times 10^{-3}$	0,014	221,325
<b>Eu2</b>	$8,730 \times 10^{-4}$	0,034	84,409

Fonte: Dados do autor, 2019.

As curvas de histerese das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas estão mostradas na Figura 28. É possível visualizar que, assim como na condição de pó, as amostras sinterizadas também apresentaram uma pequena histerese em campos relativamente baixos, indicando um fraco comportamento ferromagnético. Os valores de  $M_r$ ,  $M_s$  e  $H_c$  estão contidos na Tabela 8. Pode-se observar que todos os parâmetros magnéticos das amostras sinterizadas apresentaram valores menores que os das amostras em forma de pó. Com o processo de sinterização, supõe-se que a quantidade de defeitos ou vacâncias de oxigênio tende a aumentar, uma vez que a energia fornecida às pastilhas com o seu

aquecimento promove a liberação de oxigênio, de forma a tornar o comportamento ferromagnético das pastilhas mais forte que o do sistema na condição de pó; entretanto, foi observado o contrário. Provavelmente, esse resultado está relacionado à formação da fase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , identificada na análise por difração de raios X de ambas as amostras. Com a segregação dessa fase paramagnética, houve uma diminuição nas interações entre os elétrons livres doados pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e as vacâncias de oxigênio, enfraquecendo o seu ferromagnetismo. Comparando as amostras sinterizadas entre si, é evidente que, assim como relatado antes da sinterização, a amostra Eu2 apresentou uma maior magnetização e menor histerese em relação à amostra Eu1. Isso ocorreu porque a amostra Eu2 apresenta uma maior concentração de íons magnéticos no sistema, favorecendo a sua magnetização, porém constatou formação de maior quantidade de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , reduzindo a sua histerese.

Figura 28 - Curvas de magnetização das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas. A inserção mostra uma ampliação das curvas.



Fonte: Dados do autor, 2019.

Tabela 8 - Parâmetros Magnéticos das amostras Eu1 e Eu2 sinterizadas.

Amostras	Magnetização	Magnetização de	Campo coercitivo
----------	--------------	-----------------	------------------

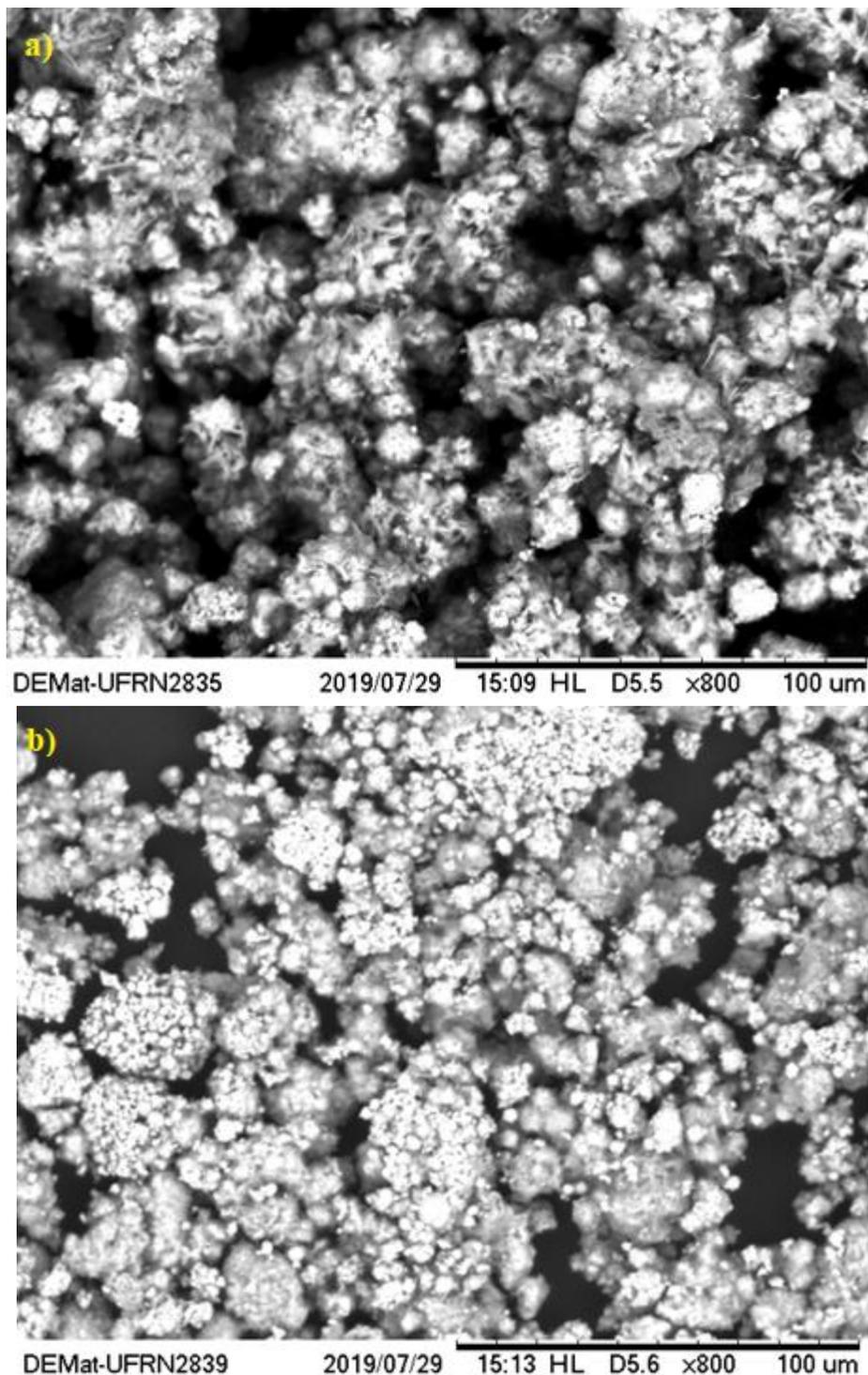
	remanescente (emu/g)	saturação (emu/g)	(Oe)
<b>Eu1</b>	$2,484 \times 10^{-4}$	0,007	107,139
<b>Eu2</b>	$1,557 \times 10^{-4}$	0,011	79,759

Fonte: Dados do autor, 2019.

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto morfológico dos pós de ZnO dopados com 5% e 10% de Eu, resultantes da reação de combustão, foi analisado pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as suas respectivas micrografias obtidas estão mostradas na Figura 29. A partir dessas micrografias, é possível visualizar que a morfologia do ZnO:Eu é fortemente afetada pela concentração de dopagem do Eu. Enquanto o sistema dopado com 5% de európio (Eu1) exibiu partículas com estrutura semelhante a flores, cujas hastes correspondem ao ZnO, com tamanhos variando entre 30 e 40  $\mu\text{m}$ , a micrografia do sistema dopado com 10% de európio (Eu2) apresentou uma morfologia quase esférica semelhante a um couve-flor, com formação de uma grande quantidade de pequenos aglomerados que se depositaram na superfície das partículas cujos tamanhos variam entorno de 20-30  $\mu\text{m}$ . Esses aglomerados referem-se à fase secundária  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , identificada na análise por difração de raios X da amostra, cuja formação está relacionada à baixa solubilidade do európio na estrutura do ZnO, como explicado anteriormente.

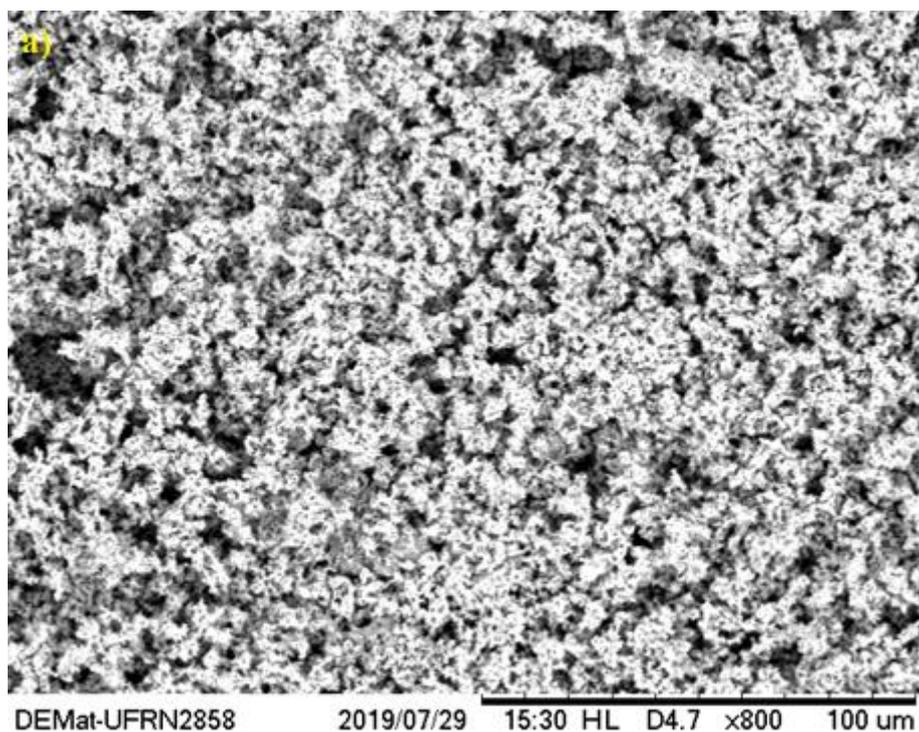
Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 em forma de pó.

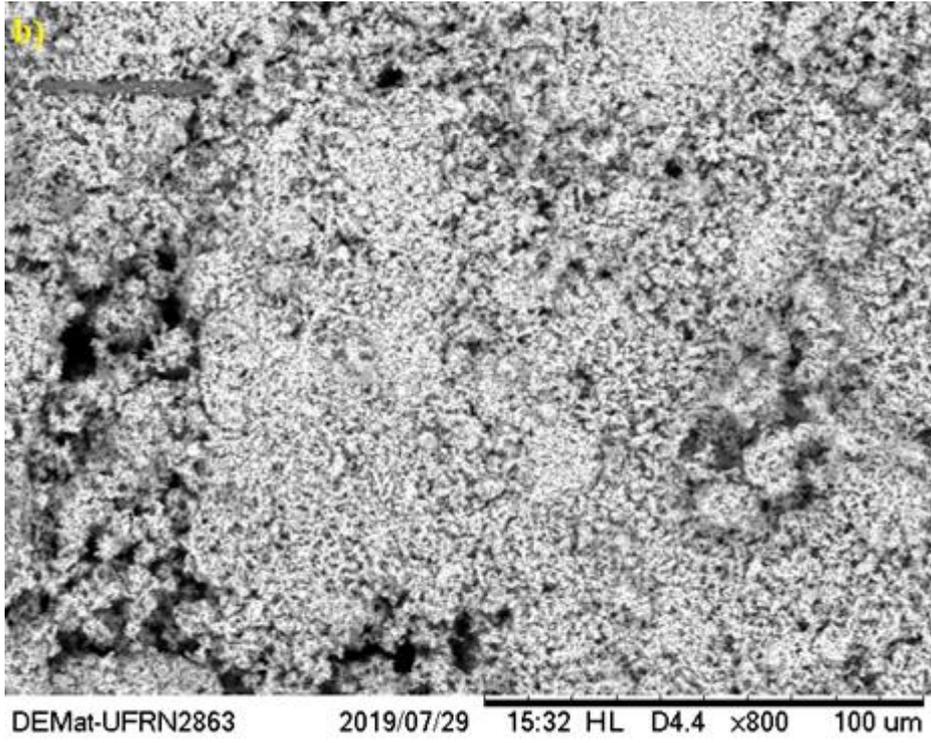


A Figura 30 mostra as micrografias das pastilhas Eu1 e Eu2 sinterizadas a 1100°C. É possível visualizar que ambas as amostras apresentaram desunião entre as partículas, sendo mais evidente na amostra Eu2. Esses resultados, provavelmente, foram causados pelas condições de preparo das pastilhas. Um dos fatores que pode ter

contribuído para que isso tenha ocorrido consiste na temperatura e no tempo de sinterização das pastilhas, que foram submetidas a 1100°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento igual a 10°C/minuto, não sendo suficiente para consolidá-las. Sabendo que a taxa de sinterização é muito influenciada pelo método de conformação e pelos seus parâmetros de operação, o outro fator que pode ter causado essa desunião entre as partículas é a carga aplicada nas pastilhas durante o processo de conformação por prensagem, que, certamente, foi inferior à necessária para promover uma boa compactação, resultando em pastilhas quebradiças e com trincas na superfície após a sinterização.

Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) Eu1 e (b) Eu2 sinterizadas.





## 5. Conclusões

Neste trabalho a síntese de óxido de zinco dopado com diferentes concentrações de európio, obtendo o sistema  $Zn_{1-x}Eu_xO$  com  $x = 0,05$  e  $0,10$  mol, foi realizada com sucesso via reação de combustão. As amostras foram sinterizadas e submetidas a análises por DRX, Espectroscopia Uv-Vis, MAV e MEV, no intuito de avaliar o efeito da concentração de európio e da sinterização na estrutura, *gap* de energia, nas propriedades magnéticas e morfologia do óxido de zinco. Segundo os resultados do DRX das amostras na condição de pó, constatou-se que houve a produção de um material monofásico apenas para o sistema dopado com 5% de Európio (Eu1), enquanto em ambas as amostras sinterizadas houve formação de segunda fase ( $Eu_2O_3$ ). A segregação desta fase se dá pela baixa solubilidade de íons Európio na matriz ZnO devida a diferença entre o tamanho dos raios iônicos do  $Zn^{2+}$  e do  $Eu^{3+}$ . A partir dos resultados da Espectroscopia Uv-Vis, observou-se que todas as amostras, antes e após a sinterização, apresentaram menores valores de banda proibida em relação ao valor teórico do óxido de zinco puro, mas de modo que permaneceram dentro da faixa dos semicondutores, cumprindo um dos requisitos para obtenção de um SMD, que consiste na presença da propriedade semicondutora. Conforme a análise por MAV, a presença de ferromagnetismo a temperatura ambiente é evidente em ambas as concentrações nas condições de pó e de material sinterizado, mesmo com a presença de fase paramagnética ( $Eu_2O_3$ ). Além disso, foi possível visualizar por meio das micrografias obtidas pelo MEV que a morfologia das amostras em forma de pó é alterada de forma significativa com o aumento da concentração de európio no sistema. Em relação às amostras sinterizadas, foi possível visualizar que ambas apresentaram desunião entre as partículas, causada, provavelmente, pelas condições de preparo das pastilhas, não sendo adequadas para consolidá-las. Em suma, o óxido de zinco dopado com európio obtido via reação de combustão é um material adequado para produção de semicondutores magnéticos diluídos, visando aplicação na spintrônica, visto que atende todos os requisitos, como o ferromagnetismo acima da temperatura ambiente e a propriedade semicondutora e ferromagnética com a possibilidade de manipulação do *spin*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL, F. I.; OKUYAMA, K. Cap. 9 - Semiconductor Nanoparticle - Polymer Composites. In: TJONG, S. C. **Nanocrystalline Materials**, p. 275-310, 2006.

ASKELAND, R. D, PRADEEP P. F, WENDELIN J. W. The Science and Engineering of Materials. 6ª Ed. Cengage Learning, 2010.

BADER, S. D., PARKIN, S. S. P. Spintronics. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 1, n. 1, p. 71–88, 2010.

BAIBICH, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices, **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.

BAIK, K.H. *et al.* Effects of hydrogen incorporation in GaMnN. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 26, p. 5458-5460, 2003.

BARROS, B. S. *et al.* Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu<sup>3+</sup>. **Cerâmica**, v. 51, n. 317, p. 63-69, 2005.

BENOSMAN, F. *et al.* Investigated electronic structure and magnetic ordering of rare earth impurities (Eu, Gd) in ZnO. **International Journal of Modern Physics B**, v. 30, n. 31, p. 1650225, 2016.

BOYLESTAD R. L., NASHELSKY L., Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos, 8ª Edição. Editora Prentice Hall, 2004.

CALLISTER, W. Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Grupo Gen-LTC, 2000.

CAMPOS, L. C. Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

CAROENA, G. *et al.* Lanthanide impurities in wide bandgap semiconductors: A possible roadmap for spintronic devices. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 6, p. 062101, 2013.

COSTA, A. C. F. M. Tese Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, São Carlos, 2002.

DA FONSECA, A. F. V. *et al.* A theoretical and experimental investigation of Eu-doped ZnO nanorods and its application on dye sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, p. 939-947, 2018.

DA SILVA, A. J. R. Mecânica quântica, ciência básica e geração de riqueza. **Revista USP**, n. 76, p. 88-95, 2008.

DIACONU, M. *et al.* Room-temperature ferromagnetic Mn-alloyed ZnO films obtained by pulsed laser deposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 307 n. 2, p. 212–221, 2006.

DÍAZ, N. M. Cap 15 - Materiais Semicondutores. Laboratório de Matemática, Unioeste, Campus Foz do Iguaçu, 2010.

DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. **Nature Materials**, v. 9, n. 12, p. 965–974, 2010.

DIETL, T. *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000.

DIETL, T.; OHNO, H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. **Reviews of Modern Physics**, v. 86, n. 1, p. 187–251, 2014.

FELSER, C., FECHER, G. H., BALKE, B. Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 5, p. 668–699, 2007.

FRANCO, A., PESSONI, H. V. S., SOARES, M. P. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 325–330, 2014.

FU, Y. Q. *et al.* Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606-619, 2010.

GEORGE, J. M. *et al.* Spintronic with semiconductors. **Comptes Rendus Physique**, v. 6, n. 9, p. 966–976, 2005.

GOKTAS, A., MUTLU, I. H., YAMADA, Y. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method. **Superlattices and Microstructures**, v. 57, p. 139–149, 2013.

GOMES, P. B. Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais. Monografia. Curso de Química. Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.

HOLLAND, T.; REDFERN, S. UNITCELL, 2006. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/crush/pub/minp/UnitCell/>>.

HUSAIN, S. *et al.* Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals. **Journal of Optoelectronics Engineering**, v. 1, n. 1, p. 28–32, 2013.

IVANOV, V. A. *et al.* Spintronics and spintronics materials. **Russian Chemical Bulletin**, v. 53, n. 11, p. 2357–2405, 2004.

IVETIĆ, T. B. *et al.* Structural and optical properties of europium-doped zinc oxide nanopowders prepared by mechanochemical and combustion reaction methods. **Journal of Research in Physics**, v. 36, n. 1, p. 43-51, 2012.

JACOBUS W. S. Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações. Editora Unicamp, 2008.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, n. C, p. 71–79, 1981.

JAYAKUMAR, O. D.; TYAGI, A. K. Spintronic materials, synthesis, processing and applications. **Elsevier**, New York, 2012.

JÚNIOR, H. C. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2013.

JÚNIOR, N. Propriedades magnéticas e magnetorresistência em filmes finos de Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

KUMAR, S.; PRAKASH, R.; SINGH, Vivek K. Synthesis, characterization, and applications of europium oxide: a review. **Reviews in Advanced Sciences and Engineering**, v. 4, n. 4, p. 247-257, 2015.

LING-FENG, Q. *et al.* Effects of Eu doping and O vacancy on the magnetic and optical properties of ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 530, p. 133-141, 2018.

LIU, G.; CHEN, K.; LI, J. Combustion synthesis: An effective tool for preparing inorganic materials. **Scripta Materialia**, v. 157, p. 167-173, 2018.

LORKE, M.; FRAUENHEIM, T.; DA ROSA, A. L. Many-body electronic structure calculations of Eu-doped ZnO. **Physical Review B**, v. 93, n. 11, p. 115132, 2016.

MACHADO, L. V. R. Avaliação do tipo de precursor e da dopagem no sistema Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O visando a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

MANAVELLA, H. J. Eletro-Eletrônica Automotiva: Aplicações avançadas. São Paulo: HM Autotrônica, 2006.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, p. 810-815, 2010.

MARQUES, A. E. B. Dispositivos semicondutores: diodos e transistores. Saraiva Educação SA, 1996.

MAYRINCK, C. *et al.* Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MEHL, E. L. M. Fontes Chaveadas. Apostila - Centro Politécnico. Universidade Federal do Paraná, Revisão, 2002.

MEINERT, M.; REISS, G. Electronic structure and optical band *gap* determination of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 26, p. 2-5, 2013.

MELO, C. P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. Parcerias estratégicas, v. 9, n. 18, p. 09-22, 2010.

MERZHANOV, A. G. Solid flames: discoveries, concepts, and horizons of cognition. **Combustion Science and Technology**, v. 98, n. 4-6, p. 307-336, 1994.

MIAH, M. I. Generation and detection of *spin* current in semiconductors: semiconductor spintronics. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 10, p. 5111-5116, 2015.

MORAIS, A. D. Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica. Universidade Federal da Paraíba, 2018.

OHNO, H. *et al.* (Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 363-365, 1996.

OHNO, H. *et al.* Magnetotransport Properties of p-Type (In,Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 17, p. 2664–2667, 1992.

PANDEY, P.; KURCHANIA, R; HAQUE, F. Z. Optical studies of europium-doped ZnO nanoparticles prepared by sol–gel technique. **Journal of Advanced Physics**, v. 3, n. 2, p. 104-110, 2014.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. *Current opinion in solid state and materials science*, v. 6, n. 6, p. 507-512, 2002.

PEARTON, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in materials science**, v. 50, n. 3, p. 293-340, 2005.

PEARTON, S. Silicon-based spintronics. **Nature Materials**, v. 3, n. 4, p. 203–204, 2004.

PINHO, L. C. A. B. Materiais Magnéticos e suas aplicações. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.

POORNAPRAKASH, B. *et al.* Effect of Eu 3+ on the morphology, structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 123, p. 154-163, 2018.

PRESTGARD, M. C.; SIEGEL, G. P.; TIWARI, A. Oxides for spintronics: A review of engineered materials for *spin* injection. **Advanced Materials Letters**, v. 5, n. 5, p. 242-247, 2014.

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

RAMÍREZ, J. M. *et al.* Synthesis of europium orthochromites (EuCrO<sub>3</sub>) nanoparticles by a combustion reaction method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 315-320, 2017.

REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. Editora Livraria da Física, 2004.

RODRIGUES, A.D.G.; GALZERANI, J.C. Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 1-9, 2012.

ROSS, W. A.; GIBBY, R. L. Polymorphic transformation of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by abrasion. Westinghouse Hanford Co., Richland, WA, 1974.

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

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

SCHWARTZ, D.A.; KITTLSTVED, K. R.; GAMELIN, D. R. Above-room-temperature ferromagnetic Ni<sup>2+</sup>-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. **Applied physics letters**, v. 85, n. 8, p. 1395-1397, 2004.

SHARMA, P. *et al.* Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. **Nature materials**, v. 2, n. 10, p. 673, 2003.

SHARMA, P. PHYSICS: How to Create a *Spin* Current. **Science**, v. 307, n. 5709, p. 531–533, 2005.

SILVA, P. A. M. Síntese de ferritas de cobalto e níquel dopadas com zinco e caracterização de suas propriedades eletromagnéticas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SILVA, T. G. Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SIMÕES, A. N. *et al.* Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processo**, v. 4, n. 2, 2009.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais. AMGH Editora, 2013.

SOARES, M. P. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do Zn (1-x) EuxO (0, 0 ≤ x ≤ 0,035) produzido por reação de combustão. 2013.

TAN, Y. *et al.* Structural, optical and magnetic properties of Eu-doped ZnO films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 21, p. 6321-6324, 2011.

TEIXEIRA, E. *et al.* A eletrônica em um “*spin*”–Spintrônica: uma tecnologia para o futuro, 2018.

TORQUATO, R. A. Síntese por reação de combustão de ZnO dopado com Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD). Tese de Doutorado. Universidade federal de Campina grande, Campina Grande, 2011.

WILLIAMS, C. P. Explorations in quantum computing. Springer Science & Business Media, 2010.

WOLF, S. A. *et al.* Spintronics: a *spin*-based electronics vision for the future. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1488-1495, 2001.

WU, D. *et al.* Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 380–385, 2009.

WU, L.; WU, Y.; LÜ, W. Preparation of ZnO Nanorods and optical characterizations. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 28, n. 1, p. 76–82, 2005.

YOON, H. *et al.* Magnetic and optical properties of monosized Eu-doped ZnO nanocrystals from nanoemulsion. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07B523, 2012.

ZHANG, Y., STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 8, p. 1997-2004, 1994.