Guilherme de Oliveira Machado

Análise de medidas magnéticas em compostos de ZnO dopados com íons de Gd^{3+}, Sm^{3+} e Co^{2+}

Uberlândia

2021

Guilherme de Oliveira Machado

Análise de medidas magnéticas em compostos de ZnO dopados com íons de Gd^{3+}, Sm^{3+} e Co^{2+}

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física - Licenciatura da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para conclusão do curso.

Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Grupo das Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos

Instituto de Física

Orientador: Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto

Uberlândia

2021

Guilherme de Oliveira Machado

Análise de medidas magnéticas em compostos de ZnO dopados com íons de Gd^{3+}, Sm^{3+} e Co^{2+}

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física - Licenciatura da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para conclusão do curso.

Uberlândia, 08 de Novembro de 2021.

Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto
Orientador

Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias
Instituto de Física - UFU

Prof. Dr. Erick Piovesan
Instituto de Física - UFU

Uberlândia
2021

Agradecimentos

Não tenho dúvidas que seria necessário um extenso material para transcrever o número de pessoas que me auxiliaram durante a trajetória deste curso, sem o apoio financeiro, emocional e intelectual muito provavelmente eu não completaria esta tarefa. Todavia, ressalto que mesmo estas pessoas não estando todas bem descritas neste documento, carrego em minha memória seus atos com um sentimento de eterna gratidão. Dentre estes, me sinto obrigado a mencionar em especial meus familiares (minha mãe Cíntia Diniz, meu pai André Luciano e meu irmão Gustavo de Oliveira), os quais nunca duvidaram de mim.

Também agradeço ao meu tio Prof. Dr. Emanuel C. Rodrigues, o qual sempre incentivou a formação cientifica, não apenas a mim, mas também aos seus alunos. Ao meu orientador Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto, pela sua perseverança e paciência, além de demonstrar um genuíno exemplo de amor a carreira científica. Ao meu primo, Marcos Felipe por entender as dificuldades e os medos que passam pela mente de um estudante longe de sua casa e amigos.

Aos meus amigos do Lited (Michel, Wanderson, Guilherme, Kayro, Adilmar, Danilo, Heidie e Isabela), os quais sempre me forneceram um motivo para persistir, mesmo quando me encontrei em momentos difíceis, pois a caminhada é tão ou mais importante que sua chegada.

Por fim, mas não menos importante Agradeço a CAPES, CNPq, FAPEMIG e aos funcionários da Universidade Federal de Uberlândia que tive contato durante meus estudos, pois foi através de seus trabalhos que pude usufruir das oportunidades oferecidas por esta instituição. Espero que a Universidade Federal de Uberlândia (UFU), continue sempre se inovando e persistindo na formação de profissionais qualificados nas mais diversas áreas.

"As grandes conquistas da humanidade foram obtidas conversando, e as grandes falhas pela falta de diálogo."

(Stephen Hawking)

Resumo

O estudo envolvendo nanopartículas tem cada vez mais importância no nosso cotidiano, principalmente devido as suas características magnéticas quando dopadas. Mesmo aparentemente próspero, o setor de nanotecnologia tem enfrentado dificuldades em encontrar bons substitutos para alguns semicondutores, principalmente semicondutores com características magnéticas estáveis em temperatura ambiente. Visando auxiliar no estudo desta área este trabalho analisa dados obtidos de ZnO dopado com Gd^{3+}, Sm^{3+} e Co^{2+}. A análise foi realizada com os dados dos compostos de $ZnO_{0,99}Gd_{0,01}O$, $ZnO_{0,99}Sm_{0,01}O$ e $ZnO_{0,98}Gd_{0,02}O$ analisados com as técnicas de ressonância de *spin* eletrônico e a técnica de magnetização. Neste trabalho foi possível avaliar que as temperaturas de Curie-Weiss indicam valores negativos porem próximos a zero, permitindo, portanto, observar uma contribuição paramagnética das amostras. Além de ser observado um pequeno padrão que pode indicar alguma categoria de portador livre. Os valores magnéticos por átomo de dopagem para o Co indicaram um valor reduzido ao valor esperado, o que possibilita afirmar a existência de possíveis fenômenos de supressão magnética ligados a dopagem de um metal de transição em uma matriz de ZnO em padrões de Wurtzita hexagonal.

Palavras-chave: Ressonância de *spin* eletrônico. Técnica de magnetização. Analise magnética de dopagens de ZnO. Dopagens de terras raras. Dopagem de Co^{2+}.

Abstract

The study involving nanoparticles is increasingly important in our daily lives, mainly due to their magnetic characteristics when doped. Even apparently thriving, the nanotechnology sector has struggled to find good substitutes for some semiconductors, particularly semiconductors with magnetic characteristics stable at room temperature. Aiming with this search, this work analyzes data obtained from ZnO doped with Gd^{3+}, Sm^{3+} and Co^{2+}. The analysis was carried out with the data of the compounds of $ZnO_{0.99}Gd_{0.01}O$, $ZnO_{0.99}Sm_{0.01}O$ and $ZnO_{0.98}Gd_{0.02}O$ analyzed with the techniques of electron spin resonance and the magnetization technique. In this work it was possible to evaluate that the Curie-Weiss temperatures indicate negative values, but close to zero, allowing, therefore, to observe a paramagnetic contribution of the samples. In addition to being observed a small pattern that may indicate some category of free holder. The magnetic values per doping atom for Co indicated a reduced value to the expected value, which makes it possible to affirm the existence of possible phenomena of magnetic suppression linked to the doping of a transition metal in a ZnO matrix in hexagonal Wurtzite patterns.

Keywords: Electronic spin resonance. magnetization technique. Magnetic analysis of ZnO dopings. Rare earth dopings. Co^{2+} doping.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação dos elevados valores dos compostos ZnO dopado com Gd, onde no eixo Pm (μ_B) demonstra a intensidade da magnetização em Magneton de Bohr, enquanto no eixo horizontal H ($\times 10^{-3}$) está representado a variação do campo magnético em 10^{-3} Tesla. A linha em vermelho representa a amostra medida logo após sair do forno. A linha preta indica a amostra após o tratamento térmico. Fonte: (MA, 2012). 13

Figura 2 – Análise magnética da amostra de ZnO dopado com 4% de Cobalto em estrutura de Wurtzita a temperatura de 300 K. Onde o eixo vertical indica o momento magnético em Magneton de Bohr por átomo de Co, enquanto o eixo horizontal indica o campo magnético H em quilo Oested. A linha pontilhada por esferas representa a amostra logo após sair do forno e alinha com triângulos representa a medida após o valor T_C ser mensurado. Fonte: (SONG et al., 2006). 13

Figura 3 – Figura representativa ZnO em formato de Wurtzita, onde em amarelo temos a representação do oxigênio (O) e em tom de roxo temos a representação do zinco (Zn). Fonte: (ZHANG et al., 2012). 17

Figura 4 – Figura ilustrativa da quebra de degenerescência do efeito Zeeman, onde B representa o campo externo, as esferas azuis são os elétrons e μ_1 e μ_2 representa a quebra de degenerescência com seus respectivos números quanticos n, l e m. 18

Figura 5 – Figura representativa da orientação no fenômeno de diamagnetismo, onde H representa um campo externo, orientado na direção da seta maior a direita. As setas menores representam as orientações dos elementos diamagnéticos. 23

Figura 6 – Figura representativa do fenômeno de diamagnetismo, onde χ é a susceptibilidade e T é a temperatura. Fonte: (MHRD,). 24

Figura 7 – Figura representativa da orientação no fenômeno de antiferromagnetismo, onde a figura a esquerda representa as orientações paramagnéticas sem um campo externo e a direita com campo externo (H). 24

Figura 8 – Figura representativa do fenômeno de paramagnetismo, onde T representa a temperatura crescente a direita e χ a susceptibilidade. Fonte: (ALONSO, 2011). 25

Figura 9 – Figura representativa da orientação no fenômeno de ferromagnetismo, onde H é o campo externo e as setas menores na figura quadrada representam a orientação ferromagnética. 25

Figura 10 – Figura representativa do fenômeno de ferromagnetismo, onde T é a temperatura, χ é a susceptibilidade e T_C é a temperatura de Curie-Weiss. Fonte: (ALONSO, 2011). 26
Figura 11 – Figura representativa da orientação no fenômeno de antiferromagnetismo, onde H é o campo externo e as setas menores na figura quadrada representam a orientação antiferromagnética. 26
Figura 12 – Figura representativa do fenômeno de antiferromagnetismo, onde T é a temperatura, χ é a susceptibilidade e T_N é a temperatura de Néel. Fonte: (ALONSO, 2011). 27
Figura 13 – Figura representativa da orientação no fenômeno de superparamagnetismo, onde a esfera (a) representa uma nanopartícula ferromagnética de monodomínio e (b) uma nanopartícula ferromagnética de multidomínios. Fonte: (LOCHNER,). 27
Figura 14 – Figura representativa do fenômeno de superparamagnetismo, onde T. Fonte: (LOCHNER,). 28
Figura 15 – Figura representativa da orientação no fenômeno de *Spin-Glass*, onde a figura mais acima representa seu ordenamento aleatório natural, enquanto a ilustração abaixo representa seu ordenamento induzido. Fonte: (YOUNG, 1998). 28
Figura 16 – Figura representativa do fenômeno de Spin-Glass (Fe_3O_4), a curva clara representa o processo de resfriamento da temperatura T (C) (FC), a curva escura representa o processo de aquecimento da temperatura T (C) (ZFC), a temperatura é constante em 500 Oe, T_F configura a *freezing temperature* e T_B é a temperatura de bloqueio. Fonte: (WANG et al., 2004). 29
Figura 17 – Simplificação em figura do experimento de magnetização. 31
Figura 18 – Simplificação em figura do experimento de RSE. 32
Figura 19 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ representado na figura (A), onde em verde temos as medidas *field-cooled*, azul-claro as medidas *zero-field-cooled*, enquanto a figura (B) representa a medida da cápsula (Vermelho) e a medida do ZnO sem dopagem (Azul). 33
Figura 20 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$. A figura (A) representa a comparação entre a medida com a contribuição da cápsula (azul-claro) e sem a contribuição da cápsula (laranja). A figura (B) representa a medida da cápsula (Vermelho) e a medida do ZnO sem dopagem (Azul). 34
Figura 21 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$. Em verde temos a medida da amostra *field-cooled*, em azul-claro temos a medida *zero-field-cooled* e a curva em vermelho representa a equação de Curie-Weiss. 35

Figura 22 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ após a realização do ajuste. Em verde temos a medida da amostra *field-cooled* (FC), em azul-claro temos a medida *zero-field-cooled* (ZFC) e a curva em vermelho representa a equação de Curie-Weiss. 36
Figura 23 – Gráficos de comparação entre as medidas de RSE, onde a cavidade é representada em vermelho, em azul a amostra de ZnO puro, em verde a amostra de $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$, em ciano o $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ e em violeta o $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$. Todas as amostras apresentadas na figura tiveram sua variação de campo aplicado entre (0 a 6) quilo Oersted (KOe) e também tiveram sua intensidade aumentada em 10 vezes, com exceção apenas da amostra de $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, o qual manteve-se na intensidade original de sua medida. 38
Figura 24 – Gráficos de análise do sinal estreito para amostra de ZnO puro. 39

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores da massa 16
Tabela 2 – Valores Curie-Weiss 37
Tabela 3 – Valores de p 37
Tabela 4 – Valores de p 37

Sumário

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS DO TRABALHO 15
2.1 Objetivo Principal 15
2.2 Objetivo Específico 15

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 16
3.1 Materiais Usados 16
3.1.1 Óxido de Zinco (ZnO) 16
3.2 Efeito Zeeman 17
3.3 Equação de Bloch 20
3.4 Lei de Curie-Weiss 22
3.5 Magnetismo 22
3.5.1 Diamagnetismo 23
3.5.2 Paramagnetismo 24
3.5.3 Ferromagnetismo 25
3.5.4 Antiferromagnetismo 26
3.5.5 Superparamagnetismo 27
3.5.6 *Spin-Glass* 28

4 RESSONÂNCIA DE *SPIN* ELETRÔNICO (RSE) 30
4.1 Procedimento Experimental 30

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 33

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 40

7 PERSPECTIVAS FUTURAS 41

REFERÊNCIAS 42

1 Introdução

As dopagens de semicondutores intrínsecos, principalmente com tamanho reduzido, trazem muitos benefícios aos mais diversos setores da economia, revolucionando a praticidade do cotidiano humano e instigando os setores financeiros por mais inovações. Cada avanço deste setor na mão de uma empresa pode ser a vantagem decisiva contra a concorrência. Não obstante, o setor de nanotecnologias teve valor de seu mercado atribuído a quantia de $US\$\ 7,24$ bilhões ainda em 2017, e de acordo com algumas expectativas pode alcançaas a impressionante marca de $US\$\ 24,56$ bilhões em 2025 (CNPEM,).

Contudo, alguns processos nanométricos tem sua sensibilidade a temperatura, diretamente ligada a diminuição de seus tamanhos. Buscando realizar uma analogia não formal, quanto menor a partícula, mais sensível ela se demonstra ante a presença de forças, campos e condições ambientes em geral.

Na busca por solucionar esta problemática, foram avaliados inúmeros semicondutores com potencial manter suas características magnéticas mesmo em temperatura ambiente, os que demonstraram mais potencial foram o nitreto de gálio (GaN) e o óxido de zinco (ZnO). As possibilidades de dopagens em diferentes concentrações para tais compostos são quase incontáveis, sabendo disto iniciou-se então uma corrida pelo estudo e catálogo das propriedades magnéticas, tanto de GaN quanto de ZnO. Nesta busca ambos demonstram ser promissores para dopagens com metais de transição e terras raras, contudo, dando enfoque ao material deste trabalha, citaremos apenas dopagens de ZnO.

A dopagem em ZnO mais promissora até então foi a de nanopartículas (NP's) de ZnO dopado com Gadolínio (Gd^{3+}), ou mais especificamente $Zn_{0,95}Gd_{0,05}O$. Nesta dopagem o valor de magnéton de Bohr por átomo de gadolínio em temperatura ambiente foi de 3278 μ_B e temperatura de Curie-Weiss de 289 K (MA, 2012). Indicando assim um valor relativamente alto, visto que o momento efetivo do íon de gadolínio é de ($\backsim 7,9\ \mu_B$) (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976).

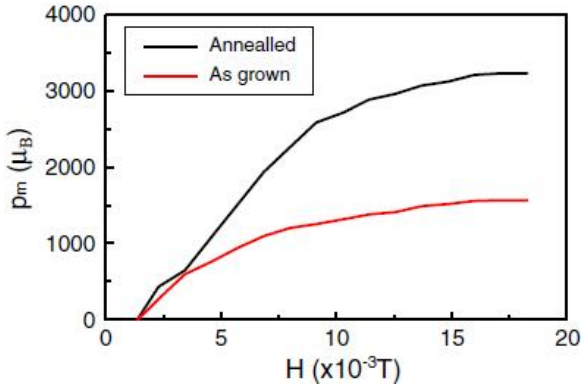


Figura 1 – Representação dos elevados valores dos compostos ZnO dopado com Gd, onde no eixo Pm (μ_B) demonstra a intensidade da magnetização em Magneton de Bohr, enquanto no eixo horizontal H $(\times 10^{-3})$ está representado a variação do campo magnético em 10^{-3} Tesla. A linha em vermelho representa a amostra medida logo após sair do forno. A linha preta indica a amostra após o tratamento térmico. Fonte: (MA, 2012).

Também foram encontrados comportamentos ferromagnéticos em temperatura ambiente para dopagens envolvendo $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$ de Co^{2+} de forma cristalina de Wurtzita, onde seu valor magnético efetivo por íon atingiu cerca de $6,1$ μ_B, com temperatura de Curie-Weiss (T_{CW}) de 790 K (SONG et al., 2006), como demonstrado abaixo na figura 2:

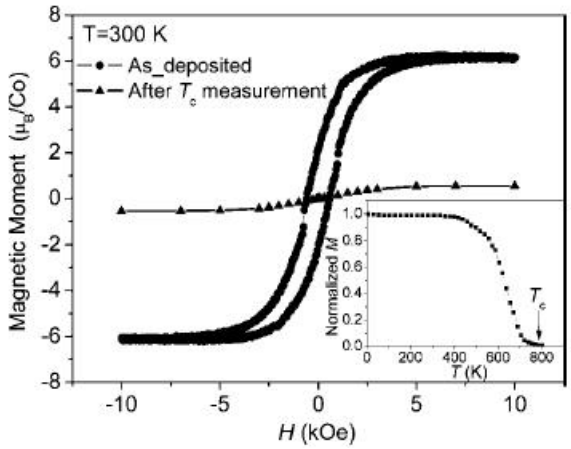


Figura 2 – Análise magnética da amostra de ZnO dopado com 4% de Cobalto em estrutura de Wurtzita a temperatura de 300 K. Onde o eixo vertical indica o momento magnético em Magneton de Bohr por átomo de Co, enquanto o eixo horizontal indica o campo magnético H em quilo Oested. A linha pontilhada por esferas representa a amostra logo após sair do forno e alinha com triângulos representa a medida após o valor T_C ser mensurado. Fonte: (SONG et al., 2006).

Por fim, foram realizadas dopagens envolvendo ZnO com samário (Sm^{3+}), onde também foi detectado uma orientação ferromagnética em temperatura ambiente, em que seu valor de magnetização por íon de Sm^{3+} manteve-se em cerca de $0,337$ μ_B (WANG et al., 2016), estes dados corroboram uma possível padrão de características ferromagnéticas em temperaturas próximas ou superiores a 300 K para dopagens de óxido de zinco com terras raras e Co^{2+}.

Salienta-se que os procedimentos metodológicos e os fundamentos teóricos são tratados posteriormente, em capítulos próprios e com detalhes necessários ao trabalho.

2 Objetivos do Trabalho

O trabalho teve seu enfoque no estudo das propriedades magnéticas com base em experimentos de Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE) e de magnetização.

2.1 Objetivo Principal

Investigar as propriedades magnéticas das nanopartículas de ZnO em padrão de wurtzita nas seguintes dopantes:

- $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$;
- $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$;
- $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$;
- ZnO.

2.2 Objetivo Específico

Estudos das técnicas de caracterização magnética usadas nas dopagens:

- Técnica de Magnetização.
- Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE).

3 Fundamentos Teóricos

Para compreender os fenômenos e análises demonstrados no texto, o capítulo em questão aborda resumidamente os materiais usados e os fundamentos teóricos. Os fundamentos teóricos foram construídos com base em (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976) e (ZETTILI, 2003).

3.1 Materiais Usados

Durante a realização do experimento as massas das dopagens de $Zn_{0,98}Sm_{0,02}O$, $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, ZnO e $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ foram devidamente medidas:

Tabela 1 – Valores das massas de cada amostra

Amostra	Massa (mg)
$Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$	$34,06$
$Zn_{0,98}Co_{0,02}O$	$16,44$
$Zn_{0,98}Sm_{0,02}O$	$29,74$
ZnO	$61,04$
Cápsula	$38,40$

3.1.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um semicondutor que tem sido bastante estudado principalmente em sua estrutura cristalina hexagonal de Wurtzita:

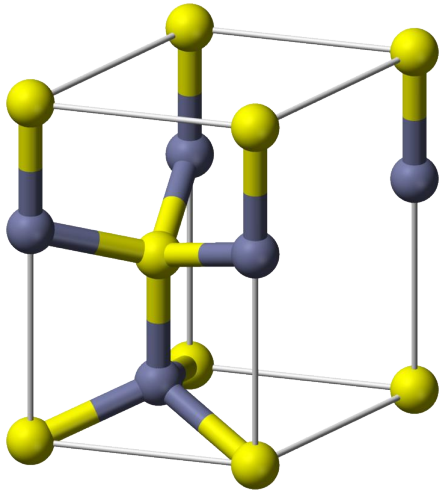


Figura 3 – Figura representativa ZnO em formato de Wurtzita, onde em amarelo temos a representação do oxigênio (O) e em tom de roxo temos a representação do zinco (Zn). Fonte: (ZHANG et al., 2012).

Existem outros padrões cristalinos para estruturas de ZnO, porém o cristal de Wurtzita é o que melhor mantêm a estabilidade em elevadas temperaturas (RAHAMAN et al., 2019). Não por acaso as dopagens de $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$ teve seu padrão de Wurtzita hexagonal propositalmente escolhido e posteriormente confirmado pela já citada Professora Doutora Renata Cristina de Lima no seguinte trabalho (MARINHO et al., 2019).

3.2 Efeito Zeeman

A Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE) é uma técnica descoberta por Yevgeny Zavoisky e publicada em 1945 na antiga URSS (ZAVOISKY, 1945), esta depende quase que exclusivamente das interações de elétrons com seu ambiente, para seu emprego deve-se antes deter uma amostra com centros paramagnéticos, podendo ser um elétron desemparelhado. Neste caso a interação entre partícula e campo magnético costuma ser muito sensível. Portanto, buscando compreender os fenômenos envolvidos na Ressonância de *Spin* Eletrônico, devemos tomar como base a equação de Schröedinger independentemente do tempo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi_{(x,y,z)} + \hat{V}_{(x,y,z)}\Psi_{(x,y,z)} = E_{(x,y,z)} \tag{3.1}$$

Em sua equação de onda podemos obter um Hamiltoniano de um elétron, este pode estar interagindo com o potencial de um átomo:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\vec{p}^2 + V(\vec{r}) \rightarrow \frac{1}{2\mu}(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \tag{3.2}$$

O Hamiltoniano pode ser reescrito em termo de $\hat{H}_0$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{B\mu_B}{\hbar}\hat{L}_z \tag{3.3}$$

Onde B representa o campo magnético, $\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu}\vec{p}^2 - \frac{e^2}{r}$ e $\hat{L}_z$ é o operador do momento angular no eixo Z, mesmo que o problema tenha natureza quântica, podemos trabalhar usando uma analogia clássica. Em que um suposto movimento rotativo da carga produziria um campo magnético. Após esta comparação podemos encontrar os autovalores de energia desta partícula:

$$E_{nlm} = \langle nlm|\hat{H}|nlm\rangle = \langle nlm|\hat{H}_0|nlm\rangle + \frac{B\mu_B}{\hbar}\langle nlm|\hat{L}_z|nlm\rangle \tag{3.4}$$

$$E_{nlm} = E_n^0 + m\mu_B B = E_n^0 + m\hbar\omega_L \tag{3.5}$$

Efeito Zeeman simples:

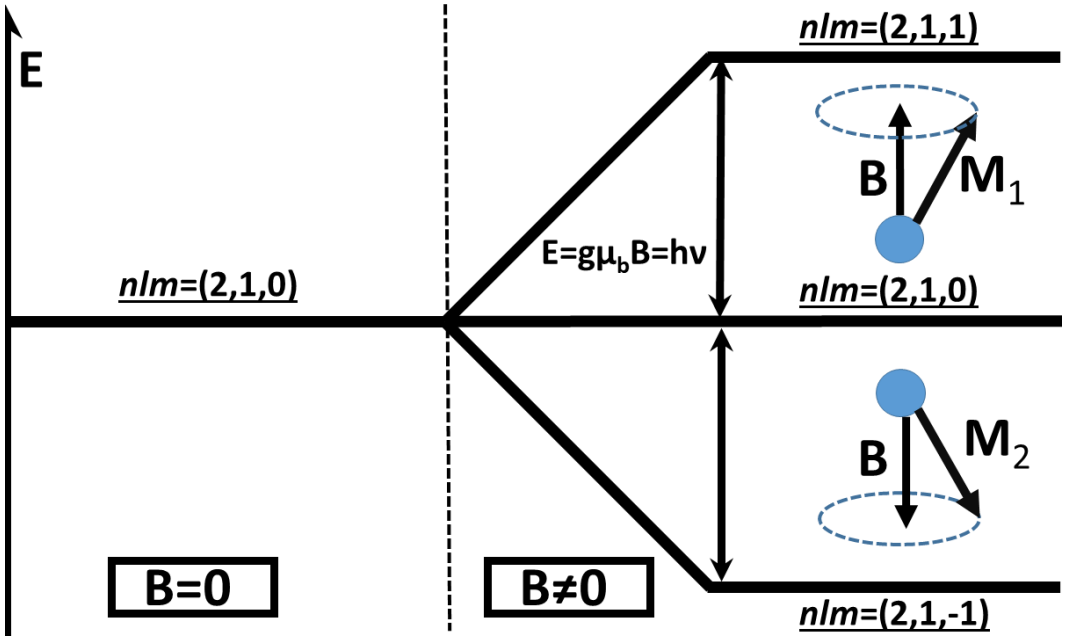


Figura 4 – Figura ilustrativa da quebra de degenerescência do efeito Zeeman, onde B representa o campo externo, as esferas azuis são os elétrons e μ_1 e μ_2 representa a quebra de degenerescência com seus respectivos números quanticos n, l e m.

Além deste fenômeno a mecânica quântica demonstra a presença de outro momento magnético, este momento é uma característica intrínseca das partículas, conhecido como *spin*. Apesar de ser costumeiramente relacionado a um movimento rotativo de uma partícula com carga, sobre seu próprio eixo, não representa realmente nenhum parâmetro clássico que o permita ser interpretado como um movimento.

Este novo momento traz novos graus de liberdade a orientação das partículas, possibilitando o surgimento de ainda mais níveis de energia. Portanto, cada interação magnética do elétron multiplica os níveis possíveis de energias. Tais interações podem ser provenientes de um campo externo ao material, o núcleo atômico, elétrons livres ou desemparelhados próximos, lacunas de elétrons no material, etc.

Com novos níveis de energias, surgem também novas transições possíveis de energia para os elétrons, as quais podem ser obtidas pela absorção ou expulsão de uma onda eletromagnéticas de mesma energia que a transição.

Como demonstrado na equação 3.5 a intensidade do campo externo não apenas cria, mas também intensifica as diferenças entre os novos níveis de energia. Portanto, ao inserir um campo sobre uma amostra, esta divide o material em populações de elétrons, como demonstrado pela figura 4.

Considerando uma velocidade $\vec{V}$ podemos obter o momento referente ao *spin* com base na analogia clássica de campo magnético para um elétron:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c}\vec{V} \times \vec{E} = -\frac{1}{m_e c}\vec{p} \times \vec{E} = \frac{1}{m_e c}\vec{E} \times \vec{p} \tag{3.6}$$

Onde $\vec{V}$ é a velocidade

Generalizando classicamente um campo de Coulomb gerado pelo próton $\vec{E}$:

$$\vec{E}_{(\vec{r})} = -\vec{\nabla}\phi_{(r)} = \frac{1}{e}\vec{\nabla}V_{(r)} = \frac{1}{e}\frac{\vec{r}}{r}\frac{dV}{dr} \tag{3.7}$$

Substituindo esta afirmação na definição de campo magnético e considerando o conceito de momento angular clássico $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ em 3.6:

$$\vec{B} = \frac{1}{m_e c}\vec{E} \times \vec{p} = \frac{1}{em_e}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\vec{r} \times \vec{p} = \frac{1}{em_e c}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\vec{L} \tag{3.8}$$

O Hamiltoniano da relação magnética *spin* orbita deve considerar o momento magnético de dipolo angular $\vec{\mu_L} = -e\vec{L}/(2m_e C)$ e o de *spin* $\vec{\mu_S} = -\vec{L}/(m_e C)$.

$$\hat{H}_Z = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e c}(\vec{L} + 2\vec{S}) = \frac{e}{2m_e c}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \frac{eB}{2m_e c}(\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z) \tag{3.9}$$

Por fim simplificamos o Hamiltoniano como $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_Z$, onde:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_Z = \hat{H}_0 \frac{eB}{2m_e c}(\hat{J}_Z + \hat{S}_Z) \tag{3.10}$$

Considerando uma perturbação de primeira ordem para o efeito Zeeman:

$$E_Z^{(1)} = \frac{eB}{2m_e c}\langle nljm_l|\hat{J}_Z + \hat{S}_Z|nljm_l\rangle \tag{3.11}$$

Definido corretamente sua energia, podemos alcançar:

$$E_Z^{(1)} = \frac{eB\hbar}{2m_e c}[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}]m_j = \frac{eB\hbar}{2m_e c}gm_j \tag{3.12}$$

$$E_Z^{(1)} = Bm_j g\mu_B \tag{3.13}$$

Onde a equação 3.13 representa a diferença de energia encontrada entre os estados da figura 4. Nesta equação o fator g pode ser útil para descrever as relações magnéticas de cada material e muitas vezes indicando qual o seu tipo. Seu termo isolado é descrito como:

$$g = [1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}] \tag{3.14}$$

3.3 Equação de Bloch

Para poder descrever os fenômenos espectroscópicos em um experimento, devemos antes descrever o comportamento de mais de um elétron, considerando que os materiais normalmente utilizados detêm um número de partículas muito elevado. Para tal é necessário utilizar algumas simplificações, tratando a amostra como uma média do resultado teorizado. Este problema estatístico foi solucionado por Maxwell-Boltzmann, onde ele confirma empiricamente que podemos definir a razão entre as orientações dos elétrons de um material como:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{1/2}} = e^{-\frac{N_{-1/2}-N_{1/2}}{KT}} = e^{(-\frac{\Delta E}{KT})} = e^{\frac{g\mu_B H_Z}{KT}} \tag{3.15}$$

Esta relação permite compreender que a magnetização da amostra está relacionada a diferença assimétrica de ordenamento entre os níveis possíveis aos elétrons.

Para trabalhar com esta relação é necessário tomar a diferença populacional como sendo $\Delta N = (N_{1/2} - N_{-1/2})$ e a quantidade de elétrons desemparelhados como sendo $N = (N_{1/2} + N_{-1/2})$. Considerando as equações de 3.15:

$$\Delta N = \frac{N[e^{\frac{g\mu_B H_Z}{KT}} - 1]}{e^{\frac{g\mu_B H_Z}{KT}} + 1} \tag{3.16}$$

Considerando os valores de campo e temperatura normalmente alcançados em experimentos, podemos reescrever 3.16 como:

$$\Delta N = \frac{N}{2}\frac{g\mu_B H_Z}{KT} \tag{3.17}$$

Esta demonstra a interferência da temperatura no número de elétrons polarizados. A densidade de magnetização é definida pela somatória dos vetores magnetização pelo volume:

$$M_Z = \frac{1}{V}\sum_i \vec{\mu_{Zi}} = \frac{\gamma\hbar}{2}(N_{-1/2} - N_{1/2}) \tag{3.18}$$

Onde γ representa a razão giromagnético e V o volume análisado. Com base nestes termos Bloch desenvolveu um modelo semi-clássico que possibilita prever com elevado grau de assertividade a evolução temporal da magnetização de um material ressonante. Este modelo é baseado em alguns parâmetros (ZETTILI, 2003). O primeiro parâmetro implica que na

presença de um campo eletromagnético constante externo $\vec{B}$ e uma magnetização $\vec{M}$:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{B} \times \vec{M} \tag{3.19}$$

Onde o movimento ocorre na frequência descrita pela precessão de Larmor $\omega_0 = \gamma B$. Esta precessão pode ser observada na figura 4.

O segundo parâmetro implica que em equilíbrio termodinâmico, o momento orienta-se na direção Z conforme seus tempos de relaxação:

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = -\frac{1}{T_2}M_x \\ \frac{dM_y}{dt} = -\frac{1}{T_2}M_y \end{cases} \tag{3.20}$$

O terceiro parâmetro indica que a lei de Curie descreve a orientação do momento na direção Z na ausência de forças externas:

$$M_0 = \frac{N\gamma^2 S(S+1)}{3KT} \tag{3.21}$$

Considerando ($\chi << 1$), temos:

$$\chi \approx \frac{C}{T} \tag{3.22}$$

Onde C é a constante de Curie a qual é dada por:

$$C = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3K_B} N g^2 j(j+1) \tag{3.23}$$

Considerando a aproximação descrita na lei de Curie-Weiss 3.32, para a magnetização em Z:

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{1}{T_1}(M_0 - M_Z) \tag{3.24}$$

Unindo os três parâmetros apresentados anteriormente, conseguimos descrever a evolução temporal do momento magnético em todas as direções:

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma(B \times M)_x - \frac{1}{T_2}M_x \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma(B \times M)_y - \frac{1}{T_2}M_y \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma(B \times M)_z - \frac{1}{T_1}(M_0 - M_z) \end{cases} \tag{3.25}$$

Sabendo que a susceptibilidade é dada por $\chi = \lim_{B\to 0} \frac{\partial M}{\partial B}$ e que $\chi = \chi' + i\chi''$:

$$\chi' = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{(\omega - \omega_0)T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \tag{3.26}$$

$$\chi'' = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \tag{3.27}$$

Onde a absorção é associada a parte imaginaria da susceptibilidade χ'', a qual descreve a relação entre interação campo magnético externo H com o momento magnético do material M.

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \tag{3.28}$$

3.4 Lei de Curie-Weiss

Com a lei de Curie podemos ter uma relação entre a susceptibilidade (χ), magnetização (M), Campo externo (H), temperatura (T) e constante de Curie (C):

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{M\mu_0}{B} = \frac{C}{T} \tag{3.29}$$

Onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo e B é a densidade de fluxo magnético. Podemos usar esta relação para descrever comportamentos paramagnéticos com certo grau de precisão, porém a equação 3.29 falha para fenômenos distintos como ferromagnetismo (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976). Nesta situação precisamos considerar um possível campo interno de interação, que segundo Weiss é dado pela magnetização (M) e uma constante de campo molecular (λ), a qual representa uma contribuição com base na teoria do campo médio:

$$\chi = \frac{m\mu_0}{B} \rightarrow \frac{M\mu_0}{B + \lambda M} \propto \frac{C}{T} \tag{3.30}$$

Segundo a equação 3.30, pode-se afirmar:

$$\chi = \frac{C}{T - \frac{C\lambda}{\mu_0}} \tag{3.31}$$

De modo mais simples:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}} \tag{3.32}$$

Onde (T_{CW}) representa a temperatura de Curie-Weiss e é essencial para determinar a fronteira de ocorrência dos ordenamentos internos. Ao aplicar a equação 3.32 em uma amostra magnética, podemos através da temperatura de Curie-Weiss T_{CW} obter uma indicação sobre a categoria deste fenômeno e seu alcance.

Uma temperatura $T_{CW} \neq 0$ pode indicar a existência de um ordenamento magnético intrínseco ao material. Caso T_{CW} seja também positivo, este campo orienta-se paralelamente a um campo externo, com isto chamamos sua magnetização de ferromagnética. Caso o ordenamento intrínseco ocorra antiparalelamente, muito provavelmente é um fenômeno antiferromagnético, e sua temperatura $T_{CW} < 0$, o valor negativo de T_{CW} não representa uma temperatura real, mas sim um indicador da ocorrência do antiferromagnetismo.

Caso o fenômeno observado seja paramagnético, sua temperatura de Curie-Weiss sera dada por $T_{CW} \cong 0$.

3.5 Magnetismo

Os materiais podem ter diferentes comportamentos magnéticos, isto está sempre ligado a presença ou não de estruturas magneticamente interagentes no interior do material. Neste capítulo abordamos de maneira extremamente breve estes conceitos, apenas com o viés de informar sua existência e preparar o leitor para alguns fenômenos físicos que envolvem o trabalho.

3.5.1 Diamagnetismo

Quando observamos os inúmeros fenômenos magnéticos na natureza sem dúvida alguma, uma das propriedades mais comuns é o diamagnetismo, este comportamento não pode ser explicado classicamente, porém sua elucidação fica melhor entendida quando imaginamos o elétron descrevendo um movimento orbital ao entorno do núcleo atômico, gerando assim um campo de orientação antiparalela ao campo externo à amostra.

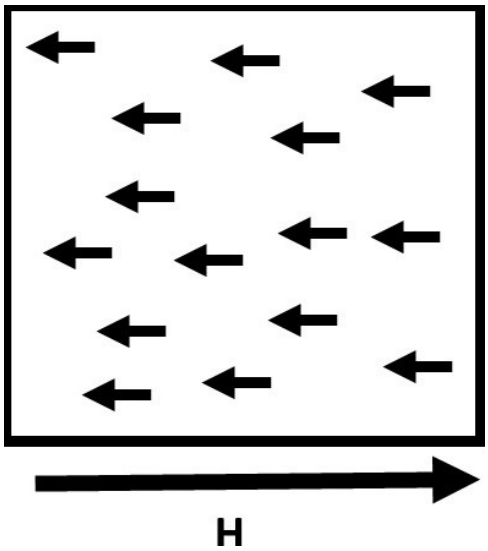


Figura 5 – Figura representativa da orientação no fenômeno de diamagnetismo, onde H representa um campo externo, orientado na direção da seta maior a direita. As setas menores representam as orientações dos elementos diamagnéticos.

Neste sentido a resposta de um material diamagnético a presença de um campo ocorre com outro campo oposto para expulsar o primeiro, seu fluxo acaba por gerar uma susceptibilidade negativa.

Todo semicondutor intrínseco como o ZnO apresenta este comportamento, além da própria cápsula utilizada durante as medidas também apresentar. A sua susceptibilidade permanece negativa e constante, mesmo que sua temperatura varie:

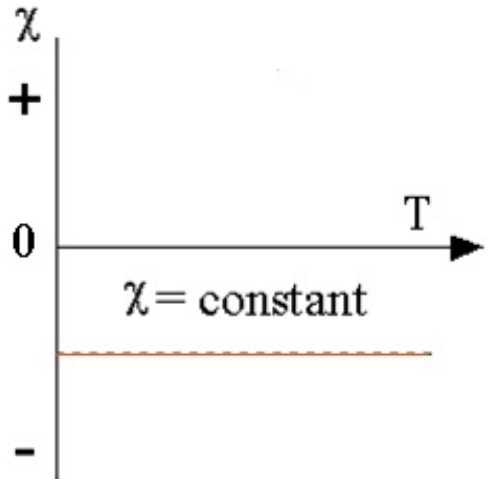


Figura 6 – Figura representativa do fenômeno de diamagnetismo, onde χ é a susceptibilidade e T é a temperatura. Fonte: (MHRD,).

3.5.2 Paramagnetismo

Neste caso o material apresenta elétrons desemparelhados, permitindo assim que seu momento de dipolo sobreponha a orientação diamagnética do material, porém com orientação paralela a campos externos.

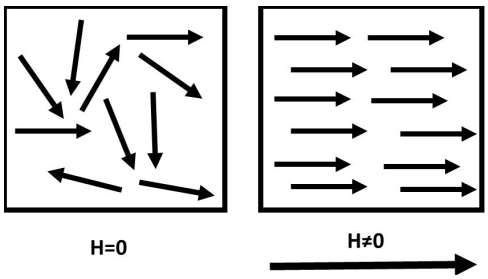


Figura 7 – Figura representativa da orientação no fenômeno de antiferromagnetismo, onde a figura a esquerda representa as orientações paramagnéticas sem um campo externo e a direita com campo externo (H).

O aumento da temperatura atrapalha a orientação magnética das partículas, consequentemente reduzindo a orientação total da amostra conforme seu aumento. Este processo pode ser descrito com uma elevada assertividade através da lei de Curie 3.29.

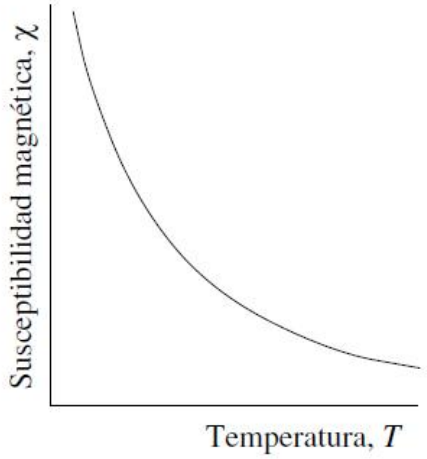


Figura 8 – Figura representativa do fenômeno de paramagnetismo, onde T representa a temperatura crescente a direita e χ a susceptibilidade. Fonte: (ALONSO, 2011).

3.5.3 Ferromagnetismo

Os fenômenos magnéticos apresentados até então desconsideram eventuais interações entre seus portadores magnéticos internos. Todavia, alguns materiais são fortemente influenciados por estas interações, isso deve-se ao surgimento de regiões de magnetização espontânea. Nestas situações, caso a orientação seja paralela ao campo, chamamos o fenômeno de ferromagnetismo, onde a interação interna entre elétrons desemparelhados é responsável por gerar um campo interno.

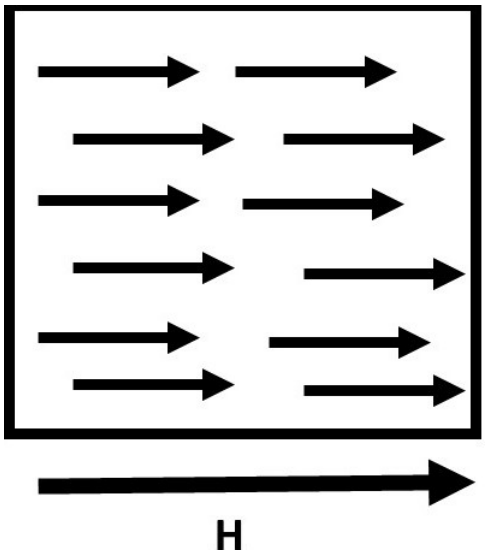


Figura 9 – Figura representativa da orientação no fenômeno de ferromagnetismo, onde H é o campo externo e as setas menores na figura quadrada representam a orientação ferromagnética.

Contudo, o aumento da temperatura perturba estas regiões ferromagnéticas da amostra, tendo este processo seu máximo na chamada temperatura de Curie-Weiss 3.32.

Para valores acima desta temperatura o comportamento magnético do material tende a ser paramagnético.

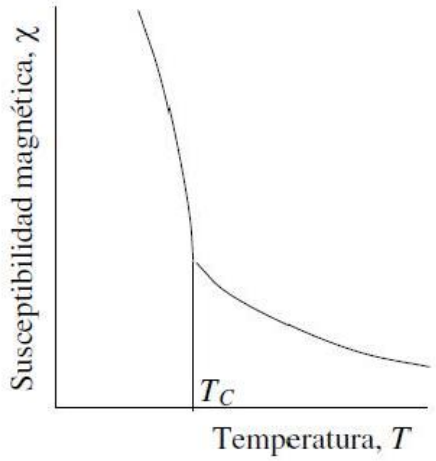


Figura 10 – Figura representativa do fenômeno de ferromagnetismo, onde T é a temperatura, χ é a susceptibilidade e T_C é a temperatura de Curie-Weiss. Fonte: (ALONSO, 2011).

3.5.4 Antiferromagnetismo

Em alguns casos os materiais apresentam um fenômeno conhecido como antiferromagnetismo, onde os *spin's* orientam-se antiparalelamente quando abaixo de uma certa temperatura conhecida como temperatura de Néel (T_N).

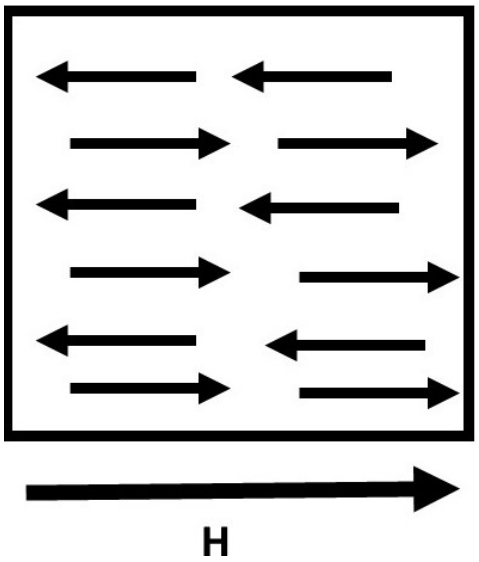


Figura 11 – Figura representativa da orientação no fenômeno de antiferromagnetismo, onde H é o campo externo e as setas menores na figura quadrada representam a orientação antiferromagnética.

De maneira semelhante ao ferromagnetismo, caso a temperatura seja maior que a temperatura de Néel, o material comporta-se de maneira paramagnética.

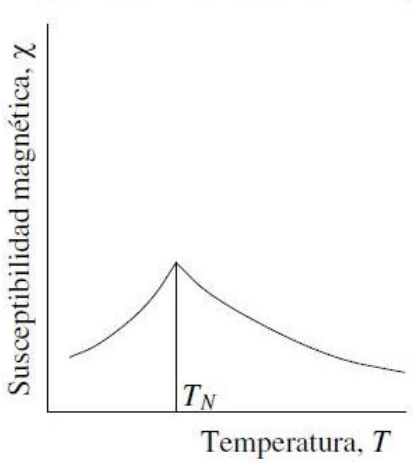


Figura 12 – Figura representativa do fenômeno de antiferromagnetismo, onde T é a temperatura, χ é a susceptibilidade e T_N é a temperatura de Néel. Fonte: (ALONSO, 2011).

3.5.5 Superparamagnetismo

Resumindo de maneira muito breve, o superparamagnético é um comportamento magnético observado geralmente em nanopartículas com tamanhos próximos ou menores que 50 nm, sua ocorrência dá-se em partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, em ambos os casos com apenas um domínio magnético. Apesar de ser formado por nanopartículas de comportamento distinto ao paramagnetismo, estas tendem a perder sua magnetização em prol da aleatoriedade de orientações em campos reduzidos.

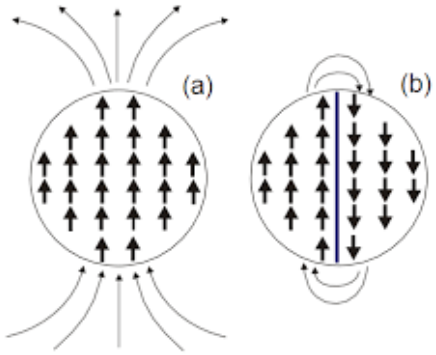


Figura 13 – Figura representativa da orientação no fenômeno de superparamagnetismo, onde a esfera (a) representa uma nanopartícula ferromagnética de monodomínio e (b) uma nanopartícula ferromagnética de multidomínios. Fonte: (LOCHNER,).

Sua susceptibilidade pela temperatura costuma não manter uma simetria quando comparamos o processo de aquecimento pelo processo de resfriamento do material, comumente chamado de *zero-field-cooled and field-cooled* (ZFC-FC):

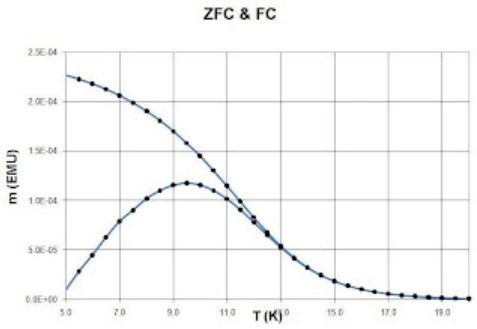


Figura 14 – Figura representativa do fenômeno de superparamagnetismo, onde T. Fonte: (LOCHNER,).

3.5.6 *Spin-Glass*

O fenômeno de *Spin-Glass* é fortemente ligado a um comportamento magnético que tende a aleatoriedade. Seu nome referencia a aleatoriedade das estruturas do vidro.

A maior diferença no comportamento deste fenômeno encontra-se na maneira a qual o decaimento de sua magnetização ocorre. De forma análoga ao ferromagnetismo, quando este atinge sua temperatura de Curie-Wiess (T_{CW}), comporta-se de maneira paramagnética. Todavia, caso tenha seu campo induzido abruptamente reduzido a 0 Oersted (Oe), tende a não declinar junto a este, mantendo uma magnetização remanescente, a qual declina de forma não exponencial. Este comportamento também tem seu análogo para a variação de temperatura, porém de maneira oposta.(MYDOSH, 1993)

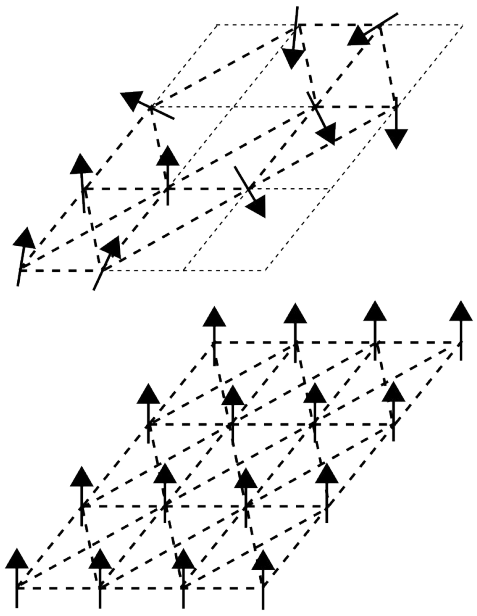


Figura 15 – Figura representativa da orientação no fenômeno de *Spin-Glass*, onde a figura mais acima representa seu ordenamento aleatório natural, enquanto a ilustração abaixo representa seu ordenamento induzido. Fonte: (YOUNG, 1998).

Quando resfriamos rapidamente a amostra de comportamento *Spin-Glass*, esta

demonstra uma magnetização mais expressiva para baixas temperaturas. Mantendo assim uma assimetria nas medidas comparativas (ZFC-FC).

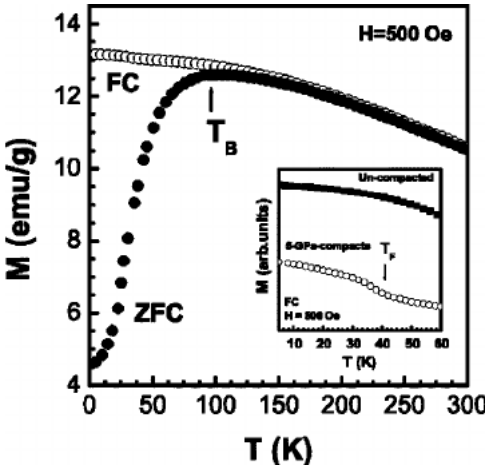


Figura 16 – Figura representativa do fenômeno de Spin-Glass (Fe_3O_4), a curva clara representa o processo de resfriamento da temperatura T (C) (FC), a curva escura representa o processo de aquecimento da temperatura T (C) (ZFC), a temperatura é constante em 500 Oe, T_F configura a *freezing temperature* e T_B é a temperatura de bloqueio. Fonte: (WANG et al., 2004).

4 Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE)

A Ressonância de *Spin* Eletrônico mede a absorção da radiação micro-ondas, a qual está diretamente ligada a diferença de energia de cada estado possível do elétron. Sabendo que tais níveis são sensíveis a interações magnéticas da estrutura do material, podemos usar esta relação para descrever o material.

A aplicação desta técnica depende de uma amostra, uma orientação magnética imposta externamente, a emissão de uma onda eletromagnética entre 9 GHz e 10 GHz que pode ou não ser absorvida. Para mapear o material o campo externo ou a frequência da onda deve sofrer variação de sua intensidade, neste caso por praticidade é comum que o campo acabe sofrendo esta variação.

O experimento inicia-se com a inserção de uma amostra em uma cápsula, a qual é submetida a um campo externo que varia linearmente, enquanto recebe um feixe de micro-ondas. (CHECHIK; MURPHY, 2016). Eventualmente o feixe pode ser absorvido, variando a detecção da onda após o contato com a amostra, este processo de detecção ocorre através de uma modulação pico a pico do sinal produzido. Como resultado, o sinal pico a pico obtido é transcrito na forma de uma curva, que representa a primeira derivada da absorção pelo campo externo.

Um dos valore mais importantes que estão presente nestes dados é o já citado fator g de Landé. Este pode mostrar-se muito útil tanto para o entendimento físico do fenômeno observado, quanto para obter uma assinatura do material medido, como, por exemplo, eventuais impurezas na amostra ou na cápsula.

Outro ponto importante durante a realização de medidas RSE é a medição da cápsula utilizada, este processo tem como finalidade descartar a contribuição da cápsula nas medidas das amostras e detectar eventuais contaminações.

Após a realização das medidas podemos identificar a existência de um ou mais centros paramagnéticos, e possível interação entre eles.

4.1 Procedimento Experimental

As amostras foram produzidas pela Professora Doutora Renata Cristina de Lima do Instituto de química (IQ) e medidas pelo Professor Doutor Wellington Akira Iwamoto do instituto de física (INFIS). As medidas foram realizadas no Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) da Universidade Estadual de Campinas.

O experimento de magnetização foi realizado no equipamento comercial (MPMS —

Magnetic Properties Measurement System) da *Quantum Design*.

O experimento de magnetização teve início quando as amostras contendo ZnO em pó foram inseridas em uma cápsula, a qual foi posta em um suporte de plástico. Esse sistema é então colocado no equipamento, o qual vibra a cápsula verticalmente no interior de um solenoide supercondutor, gerando uma variação de corrente descrita através da Lei de Faraday. Neste experimento a amostra pode ter sua temperatura variada de $\sim 2\ K$ a $\sim 300\ K$, o sistema inicia o processo de medição com a amostra resfriada.

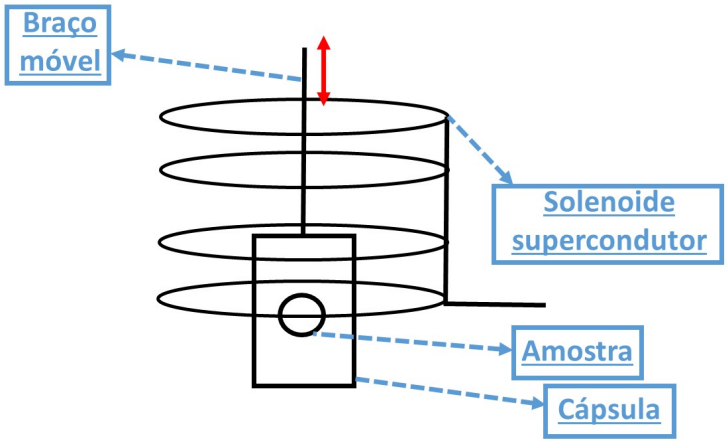


Figura 17 – Simplificação em figura do experimento de magnetização.

As medidas de RSE foram realizadas com temperatura próxima a ambiente ($\sim 300\ K$), o equipamento usado foi o espectrômetro comercial de marca Bruker, modelo Elexys 500, banda-x ($9,789\ GHz$) e cavidade TE102. As medidas de RSE de maneira semelhante também tiveram o ZnO e suas dopagens em pó inseridos no interior de uma cápsula, a qual foi introduzida no equipamento. Ao entorno desta cápsula são mantidos eletroímãs capazes de gerar um campo eletromagnético, durante este experimento o campo externo varia linearmente de 0 KOe a 6 KOe. A onda após passar pela cápsula é então detectada. Para ampliar o sinal e diminuir eventuais ruídos o experimento é medido por uma técnica de modulação de fase, a qual usa de um pequeno campo oscilante. Neste processo o sinal é obtido não na forma da curva de absorção, mas sim de sua derivada.

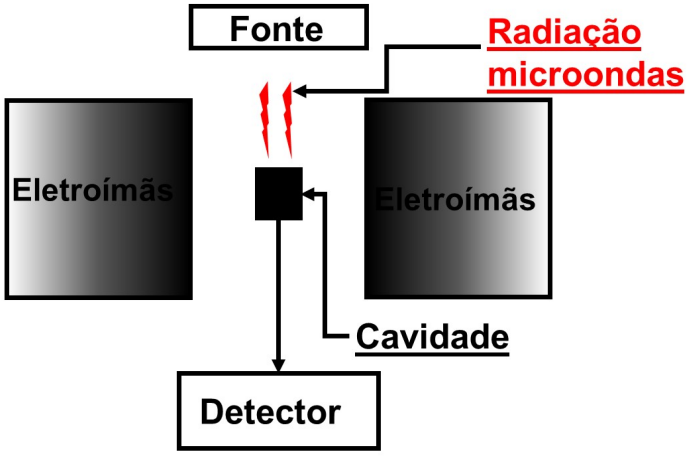


Figura 18 – Simplificação em figura do experimento de RSE.

5 Resultados e Discussões

Na análise de magnetização a variação de temperatura para todas as amostras ocorreram entre $\sim 2\ K$ até próximo à temperatura ambiente ($\sim 300\ K$), logo em seguida as amostras ZFC-FC foram resfriadas novamente até $\sim 2\ K$. Os materiais analisados foram ZnO com suas dopagens ($Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, $Zn_{0,98}Sm_{0,02}O$ e $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$), ZnO puro e a cápsula.

Os resultados dos experimentos foram demonstrados em unidades de medida EMU-CGS (*Electromagnetic Unit — Centimeter, Gram, Second)* e temperatura em Kelvin (K). Os valores de campo externo das amostras não eram todos iguais, a maior parte foi realizada com valor de 10 KOe, enquanto a amostra de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ foi realizada com valor de 1 KOe. Para possibilitar uma análise comparativa e eventuais isolamentos das contribuições da dopagem foi necessário ajustar os valores de magnetização pelo campo, antes de serem devidamente comparados. Como resultado podemos observar um exemplo abaixo:

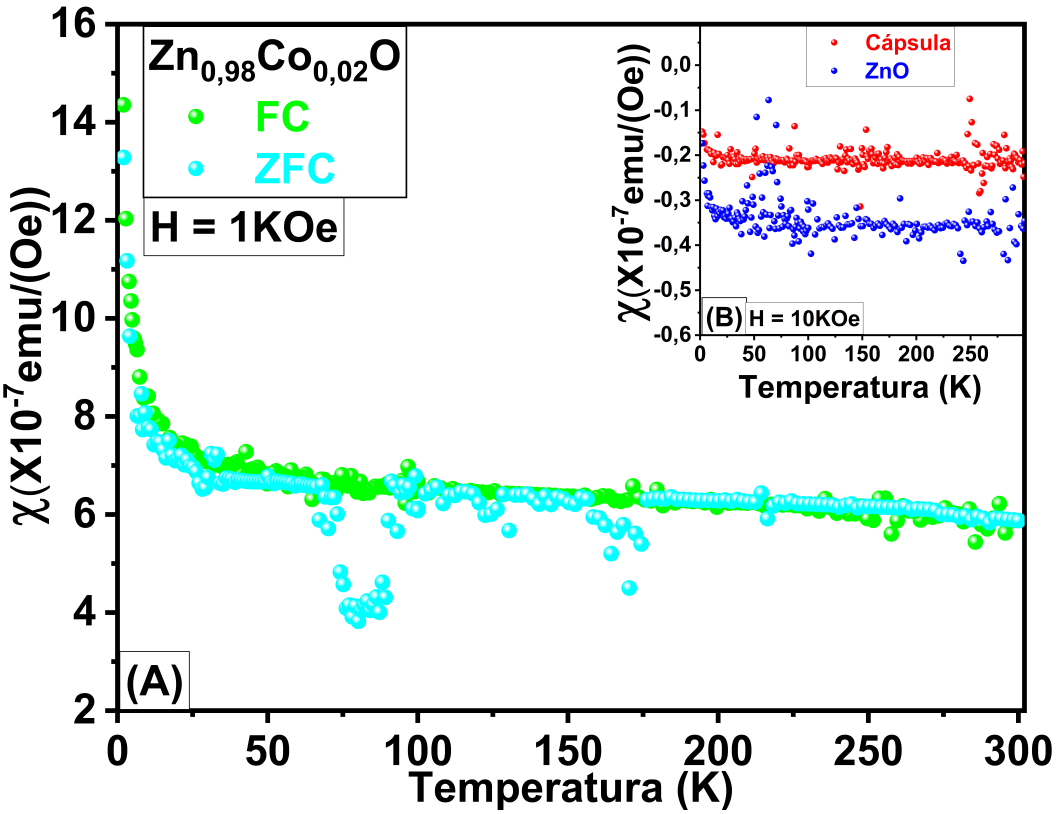


Figura 19 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ representado na figura (A), onde em verde temos as medidas *field-cooled*, azul-claro as medidas *zero-field-cooled*, enquanto a figura (B) representa a medida da cápsula (Vermelho) e a medida do ZnO sem dopagem (Azul).

Subtraindo a contribuição da cápsula (linha vermelha), podemos isolar o ZnO com

sua dopagem:

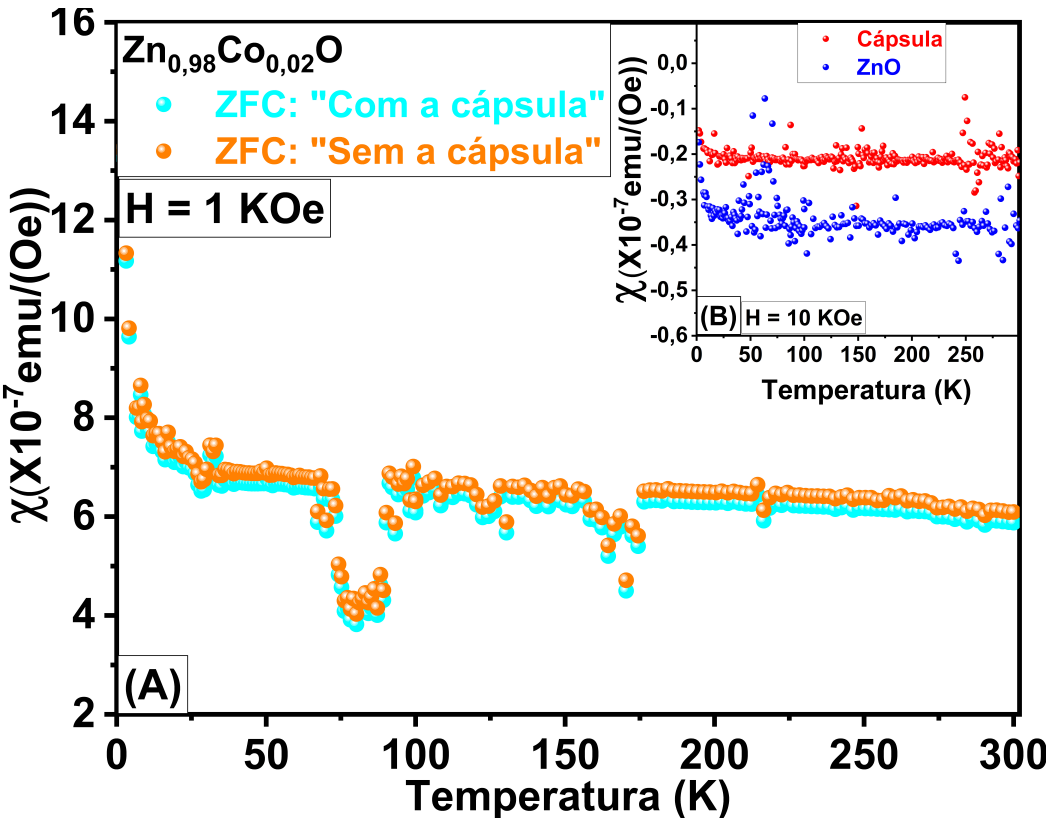


Figura 20 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$. A figura (A) representa a comparação entre a medida com a contribuição da cápsula (azul-claro) e sem a contribuição da cápsula (laranja). A figura (B) representa a medida da cápsula (Vermelho) e a medida do ZnO sem dopagem (Azul).

A figura 20 exibe a comparação entre o óxido de zinco dopado antes e após a subtração. A variação entre as curvas não é muito grande, pois a contribuição diamagnética da cápsula é muito baixa.

Durante todas as medidas apresentadas neste trabalho utilizamos a mesma cápsula, isto significa que não consideramos alteração de sua massa durante as amostras, porém cada medida foi realizada com concentrações e massas absolutas diferentes. Apenas resolvendo esta diferença de proporcionalidade é que podemos isolar e comparar diretamente cada amostra.

Dividindo as respectivas contribuições magnéticas pelas massas das amostras, podemos subtrair a contribuição do ZnO sem dopagens, isolando assim a contribuição magnéticas dos íons de dopagem, incluindo Co^{2+}.

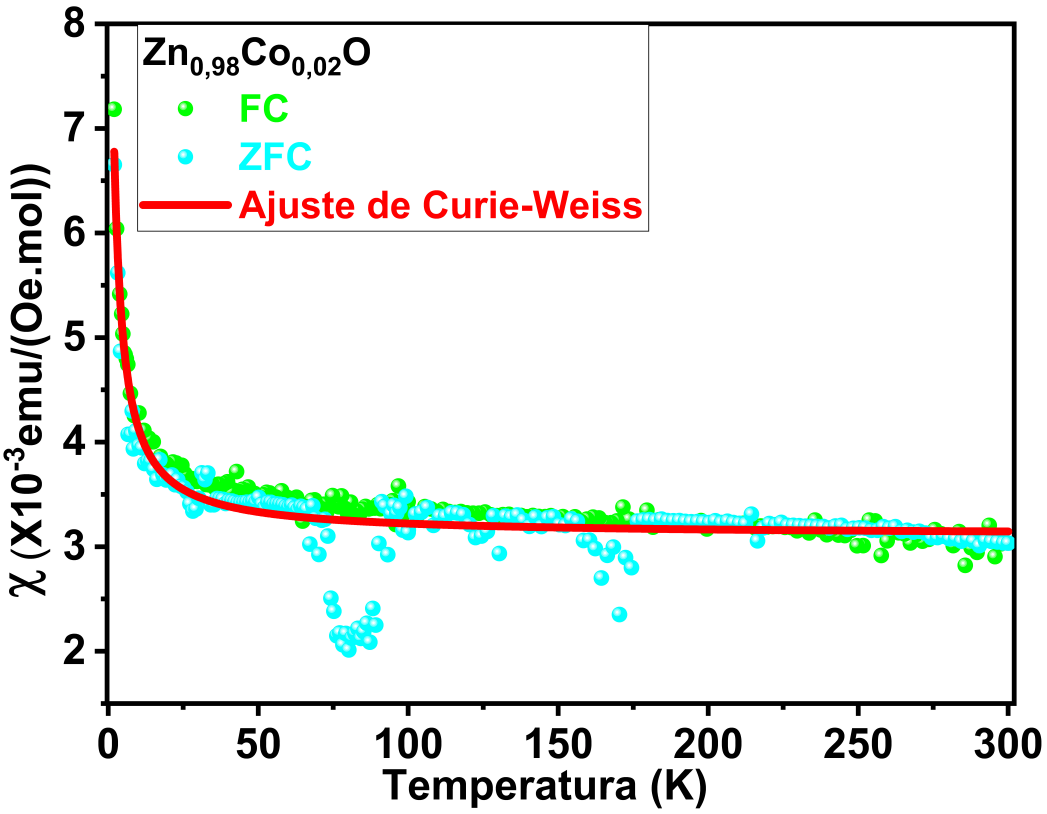


Figura 21 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$. Em verde temos a medida da amostra *field-cooled*, em azul-claro temos a medida *zero-field-cooled* e a curva em vermelho representa a equação de Curie-Weiss.

É possível observar que a contribuição da cápsula e do ZnO puro são referentes a um processo diamagnético, esta afirmação embasa-se no comportamento negativo e parcialmente constantes destas amostras durante as temperaturas de 2 K e 300 K.

A curva de magnetização em função da temperatura apresenta na figura 8, demonstra um comportamento tipicamente paramagnético, porem é observado um declínio na medida de ZFC entre 50 K e 100 K e também entre 150 K e 200 K. Este declínio é um erro comum ao equipamento, é observado em outras análises, portanto não representa necessariamente um comportamento físico da amostra.

Uma importante observação a ser feita é que as temperaturas T_{CW} apesar de negativas, estão muito próximas a 0 K, o que inibe a possibilidade de eventuais ordenamentos magnéticos de longo alcance, ou seja, que esteja estabelecido em todo material. Tendendo assim a um comportamento paramagnético.

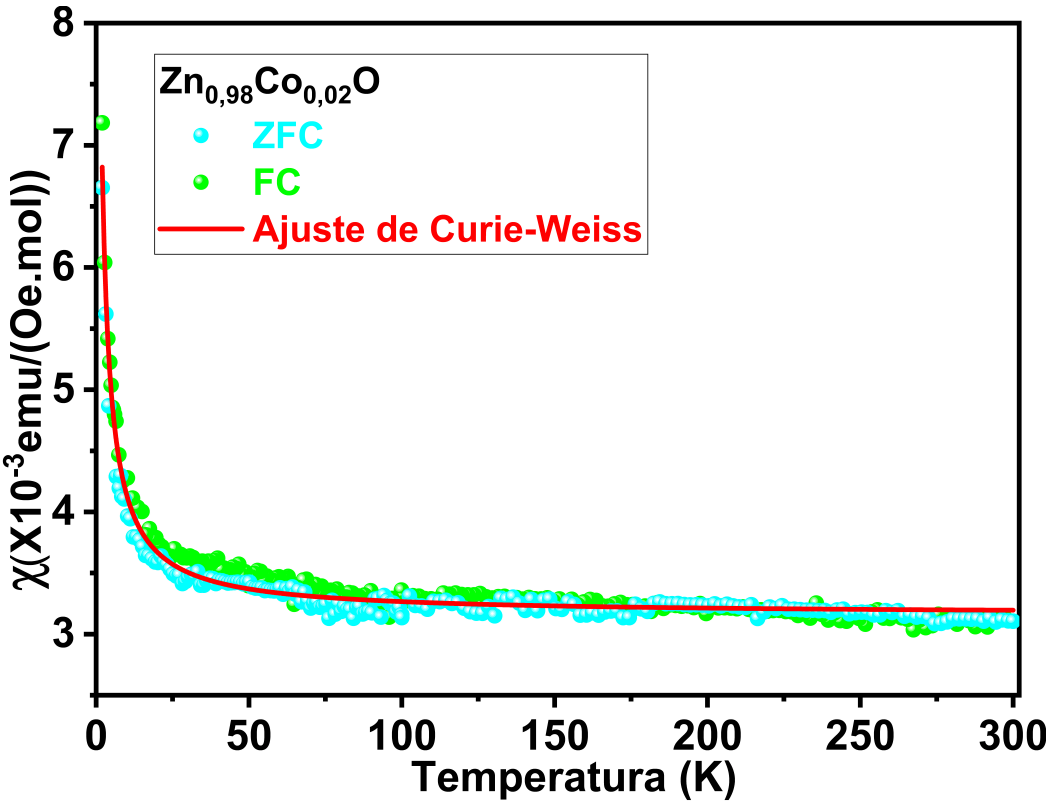


Figura 22 – Gráfico de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ após a realização do ajuste. Em verde temos a medida da amostra *field-cooled* (FC), em azul-claro temos a medida *zero-field-cooled* (ZFC) e a curva em vermelho representa a equação de Curie-Weiss.

Nenhuma amostra ZFC-FC demonstrou padrões de irreversibilidade, excluindo, portanto, a ocorrência de fenômenos de superparamagnétismo e *Spin-Glass*.

A equação de Curie-Weiss para a análise dos gráficos foi utilizada da seguinte forma:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}} + \chi_0 \tag{5.1}$$

Onde susceptibilidade base (χ_0) é muito pequeno, mas necessário para o ajuste, C é a constante de Curie para o material, T é a temperatura, T_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss constante na amostra.

O valor de Curie C pode ser descrito como:

$$C = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\frac{\mu_B^2 p^2}{K_B} \tag{5.2}$$

Onde $\frac{N}{V}$ é a densidade de íons paramagnéticos, $\mu_B = 9,2741 \times 10^{-21}\ erg/G$ é o magnéton de Bohr, $K_B = 1,38 \times 10^{-16}\ erg/K$ é a constante de Boltzmann e p é o número de magnéton de Bohr efetivo para íons paramagnéticos de um determinado material, que no que lhe concerne é descrito por:

$$p = g(JLS)\sqrt[2]{J(J+1)} \tag{5.3}$$

Onde J representa o momento total, L o momento angular e S o momento de *spin* e $g(JLS)$ o fator g de Landé. Para dar continuidade as análises, precisamos utilizar os valores encontrados nas amostras através dos termos dos ajustes. Estes temos são apresentados na tabela 2:

Tabela 2 – Valores dos termos da equação de Curie-Weiss obtidos pela análise dos gráficos.

Medidas	χ_0 $(emu/mol.Oe)$	T_{WC} (K)	C $(K.emu/mol.Oe)$
$Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$	$30(3) \times 10^{-6}$	$-1,66(1)$	$730(2) \times 10^{-4}$
$Zn_{0,98}Co_{0,02}O$	$311(2) \times 10^{-5}$	$-1,1(3)$	$115(8) \times 10^{-4}$
$Zn_{0,98}Sm_{0,02}O$	$190(9) \times 10^{-7}$	$-1,2(6)$	$35(4) \times 10^{-5}$

Um ponto notável na tabela 3 é que os valores da temperatura de Curie-Weiss aparentam ser todos negativos, tais valores podem indicar um fenômeno de antiferromagnetismo, porém as suas intensidades são sempre muito baixas. Através da constante de Curie (C) podemos encontrar as intensidades magnéticas referentes a cada íon das dopagens, com isto estipulamos os valores de magnéton de Bohr efetivo (p) para as amostras, podendo assim comparar com os valores teóricos de p com os encontrados. Os valores teóricos de p para cada íon foi calculado através da equação 5.3, onde para sua realização é necessário conhecer os momentos específicos a cada íon. Sendo estes o momento de *spin* (S), momento angular (L) e momento total (J).

Para as dopagens Sm^{3+} e Gd^{3+}:

Tabela 3 – Comparação entre os momentos mensurados e medidos.

Dopagens	p medido	p teórico
$Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$	$7,64(1)$	$7,94$
$Zn_{0,98}Sm_{0,02}O$	$0,52(3)$	$0,84$

Para Co^{2+}:

Tabela 4 – Comparação entre os momentos mensurados e medidos para o Co^{2+}.

Dopagens	p medido	p teórico $(J = S)$	p teórico $(J = \lvert L \pm S \rvert)$
$Zn_{0,98}Co_{0,02}O$	$2,14(8)$	$3,87$	$6,54$

Também foram realizadas medidas de RSE, sendo estas representadas abaixo:

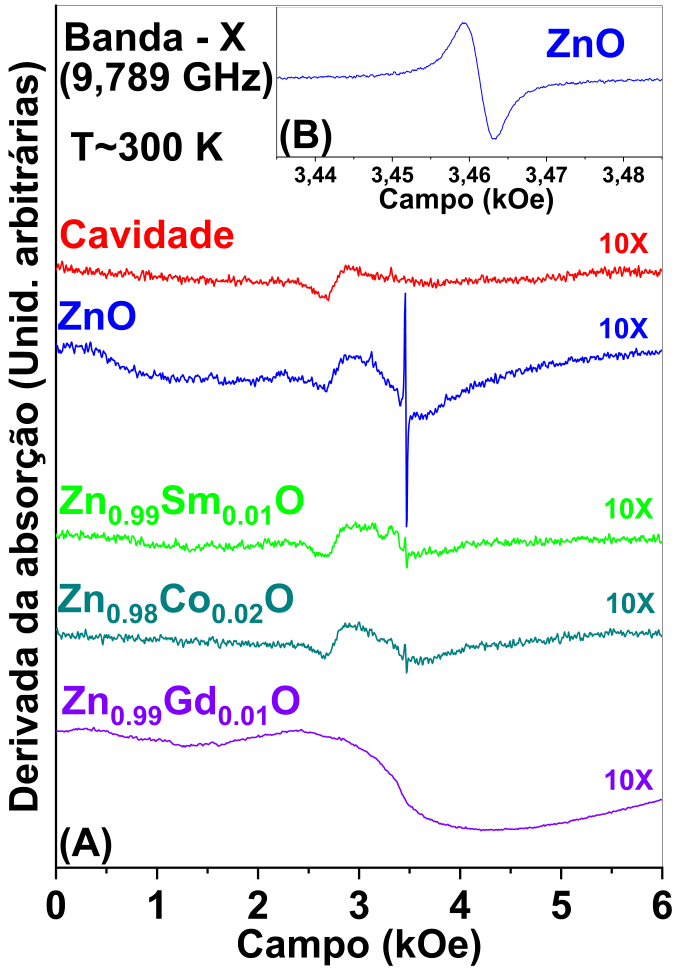


Figura 23 – Gráficos de comparação entre as medidas de RSE, onde a cavidade é representada em vermelho, em azul a amostra de ZnO puro, em verde a amostra de $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$, em ciano o $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ e em violeta o $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$. Todas as amostras apresentadas na figura tiveram sua variação de campo aplicado entre (0 a 6) quilo Oersted (KOe) e também tiveram sua intensidade aumentada em 10 vezes, com exceção apenas da amostra de $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, o qual manteve-se na intensidade original de sua medida.

As medidas de RSE foram realizadas com amostras de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$, $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$, ZnO puro, e a própria cavidade. Durante estas medias a variação do campo magnético aplicado ocorreu entre 0 KOe a 6 KOe, conforme é possível observar na figura 23. Na mesma figura também foi possível afirmar que as amostras de $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ e $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ não demonstram nenhuma espécie de sinal de RSE referente a dopagem de seus íons.

Também foi possível observar nas medidas de $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ e ZnO sem dopagem, um sinal RSE:

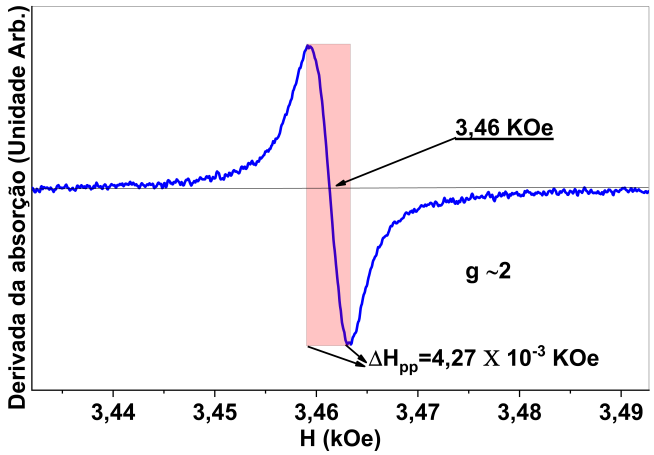


Figura 24 – Gráficos de análise do sinal estreito para amostra de ZnO puro.

Um padrão notável nas medidas é uma estreita linha de fator $g \sim 2$, e largura linha $0,24\ KOe$, esta linha aparece em $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$, $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ e ZnO puro. Na figura 23 na região B e na figura 24, temos uma medida somente no intervalo de campo magnético onde a linha estreita aparece. Quanto a natureza deste sinal, está provavelmente ligado a um portador itinerante, isso se deve a não termos identificado contribuições de momento magnético localizado nas medidas de magnetização em função da temperatura para o ZnO puro. Nenhum padrão ferromagnético foi detectado nas amostras, esse sinal tem como características modos ferromagnéticos devido ao efeito coletivos da interação de longo alcance entre os *spin's* presentes, que poderiam aparecer a campo magnético igual a zero. Com o intuito de esclarecer completamente o comportamento magnético dos materiais avaliados, seria necessário observar mais medidas focadas em possíveis interações de curto alcance.

6 Considerações Finais

Após a análise magnética, foi averiguado que os valores obtidos para a tabela 3 indicam geralmente uma menor magnetização quando comparado com os valores calculados, com exceção do $Zn_{0,99}Gd_{0,01}O$, o qual não demonstrou muitas diferenças entre a magnetização encontrada e a magnetização esperada para o seu íon.

Quanto aos valores de temperatura de Curie-Weiss negativos, muito provavelmente não representam nenhuma categoria de ordenamento interno de longo alcance, tendendo seu comportamento a um padrão paramagnético.

Já na análise magnética da figura 23 é observado a existência de um sinal fino bem característico, este sinal poderia indicar alguma categoria de contaminação, porém como nas medidas do ZnO puro não foram encontrados padrões de magnetização além do diamagnético, muito provavelmente o sinal estreito indica a presença de um portador itinerante, contudo devido à limitação quanto ao número de análises disponíveis não podemos confirmar completamente esta hipótese. No mesmo sinal é possível observar também que sua intensidade é menor para as amostras dopadas em comparação com a amostra de ZnO puro, indicando uma forte influência do dopante nessa estreita linha.

7 Perspectivas futuras

Para um futuro trabalho seria importante não se limitar a analisar apenas uma concentração de cada dopagem e um valor de campo externo. Saber como a variação de dopagem interfere ou não nas características magnéticas da amostra, pode ajudar a compreender melhor sua real contribuição magnética no ZnO. Outro aspecto interessante seria observar como as amostras de RSE comporta-se à variação de temperatura, podendo assim observar se as dopagens de ZnO podem contribuir para a manutenção de seu comportamento magnético em temperaturas ainda mais elevadas.

Também cabe uma melhor investigação quanto ao sinal fino encontrados nos experimentos de ZnO. Variar a concentração sem dúvida ajudaria a desmascarar a natureza deste sinal. Em alguns momentos nas análises RSE com a dopagem de Sm^{3+}, alguns sinais caracterizados aqui como ruídos poderiam indicar sinais mais sensíveis, porém para fazer qualquer categoria de afirmação deveríamos, ampliar a sensibilidade da sondagem do Sm^{3+} para uma região entre 3 KOe a $3,7$ KOe.

Referências

ALONSO, D. A. *Materiales y propriedades*. 2011. Acesso em: 14 mai. 2021. Disponível em: <https://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm>.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. *Solid state physics*. [S.l.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976.

CHECHIK, V.; MURPHY, D. M. *Electron Paramagnetic Resonance: Volume 25*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2016.

CNPEM. *NPTEL, onlin courses and certification Learn for free*. Disponível em: <https://cnpem.br/wp-content/uploads/2019/10/SEPARATA-CNPEM-02_Benef\%C3\%ADcios-e-riscos-das-nanotecnologias.pdf>.

LOCHNER, D. E. *CMMP SQUID Magnetometry: June 2011*. Disponível em: <https://squid-cmmp.blogspot.com/2011/06/>.

MA, X. The magnetic properties of gd doped zno nanowires. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 17, p. 5752–5755, 2012. ISSN 0040-6090. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012005032>.

MARINHO, J. Z. et al. Effect of gd 3+ doping on structural and photocatalytic properties of zno obtained by facile microwave-hydrothermal method. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 1, n. 4, p. 1–13, 2019.

MHRD. *NPTEL, onlin courses and certification Learn for free*. Disponível em: <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/115103039/module1/lec1/3.html>.

MYDOSH, J. A. *Spin glasses: an experimental introduction*. [S.l.]: CRC Press, 1993.

RAHAMAN, Z. et al. Experimental and theoretical investigations of multifunctional (li, nd) co-doped zno ceramics for the application in microelectronics. Department of Physics, BUET, 2019.

SONG, C. et al. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped zno. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 2, p. 024405, 2006.

WANG, H. et al. Surface spin glass and exchange bias in fe 3 o 4 nanoparticles compacted under high pressure. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 9, p. 092409, 2004.

WANG, Y. et al. Intrinsic ferromagnetism in sm doped zno. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 83, p. 408–413, 2016.

YOUNG, A. P. *Spin glasses and random fields*. [S.l.]: World Scientific, 1998. v. 12.

ZAVOISKY, E. Spin-magnetic resonance in paramagnetics. *J Phys USSR*, v. 9, p. 211–245, 1945. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10003989896/en/>.

ZETTILI, N. *Quantum mechanics: concepts and applications*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2003.

ZHANG, Y. et al. Synthesis, characterization, and applications of zno nanowires. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi, v. 2012, 2012.