



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Antônio Oliveira de Souza

**Síntese, propriedades estruturais e magnéticas
dos óxidos ZnO e ZrO₂ dopados com ferro**

Orientador: Prof^o. Dr^o. Andrea Paesano Júnior

Maringá-PR
Março / 2016



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Antônio Oliveira de Souza

**Síntese, propriedades estruturais e magnéticas
dos óxidos ZnO e ZrO₂ dopados com ferro**

Tese de Doutorado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Andrea Paesano Júnior

Maringá-PR
Março / 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação
(CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S729s Souza, Antônio Oliveira
Síntese, propriedades estruturais e magnéticas dos
óxidos ZnO e ZrO₂ dopados com ferro
/ Antônio Oliveira de Souza. - Maringá, 2016.
222 f.; Il.: color., Graf.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.

Tese (Doutor em Física) - Universidade
Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas,
Departamento de Física, Programa de
Pós-Graduação em Física.

1. Física da matéria condensada. 2. Física dos
materiais. 3. Semicondutores. 4. Óxidos semicondutores
magnéticos diluídos. I. Paesano Júnior, Andrea,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá, Centro de
Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de
Pós-graduação em Física. III. Título.

537.622 21.ed.

Cicilia C. Maria
CR9 1066
AHS-001807

Trecho da música “Peão na Amarração”

Cumo a cigarra e a furmiga
Vô levano meu vivê
Trabaiano pra barriga
E cantano inté morrê

[Elomar Figueira Mello. Músico (cantor e compositor), escritor e arquiteto baiano]

Dedicatória

Dedico este trabalho aos filhos que virão.

Agradecimentos

À Santíssima Trindade por ser ao mesmo tempo, causa e efeito de toda minha vida;

À Nobre Dama (Maria Mãe de Jesus), por ser o ícone da misericórdia divina;

À minha Grande Família, por ser exatamente o que é;

À Alvina Oliveira (minha mãe), pela educação, pelo amor incondicional, orações, apoio aos estudos e dedicação à família;

À Edilenia Queiroz (minha doce e amada esposa), pela paciência e compreensão;

Ao meu orientador Prof^o. Dr. Andrea Paesano Jr. pelos ensinamentos, pela confiança, pela segurança, ajudando-me nas limitações e dúvidas. Sua orientação foi de fundamental importância para o meu aprendizado, crescimento pessoal e profissional;

Aos meus e minhas colegas de laboratório, em especial ao Dr^o. Valdecir Biondo, à Glécilla Colombelli, Lilian Tupan e Tayla Barragan pela colaboração, onde, nunca souberam dizer não ao pedido de ajuda;

Ao amigo Químico Marcos Vinícius Nunes pelas diversas discussões;

A todos os meus irmãos, irmãs, cunhadas (os) e sobrinhos (as), por serem especiais e fazerem parte de minha vida;

À Ildete Queiroz (minha sogra), Manoel Lacerda (meu sogro) e Enio Queiroz (meu cunhado) pelo apoio constante.

Aos colegas professores (as) da Universidade Federal do Oeste da Bahia, em especial ao Dr^o. Roberto Bagattini Portella, por entender e compartilhar da minha situação professor-estudante;

Aos professores do DFI-UEM pelos ensinamentos efetivos;

A todos (as) os (as) colegas, estudantes e funcionários (as) do DFI, em especial às secretárias Akiko (emérito) e Mônica Mucio Loiola, por serem sempre muito simpáticas, competentes e prestativas;

Ao colega prof^o. Dr^o. Flávio F. Ivashita, da UEM, pela prontidão.

Ao colega prof^o. Dr^o. Paulo Willian C. Sarvezuk, da UTFPR, pela presteza.

Ao prof^o. Dr^o. Dante Homero Mosca Jr., da UFPR, pela realização das medidas de magnetização.

Ao colega prof^o. Dr^o. Reginaldo Barco, pelos esclarecimentos e boa vontade em ensinar.

Por fim, à CAPES, pelo suporte financeiro.

Resumo

Os sistemas $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ ($0,0 \leq x \leq 0,10$) e $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ ($0,0 \leq x \leq 0,40$) foram sintetizados, por liofilização e tratamentos térmicos, utilizando como precursores os acetatos de zinco e zircônio (para matrizes) e o acetato de ferro enriquecido e natural (para dopagem). Os tratamentos térmicos foram conduzidos em atmosfera livre, em 400 e 600 °C para o $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ e o $Zr_{1-x}Fe_xO_2$, respectivamente, por 3 horas. As amostras estudadas foram caracterizadas por termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial (precursores), estrutural e magneticamente por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria e espectroscopia Mössbauer. Como resultado destas análises, foi verificado que o limite de solubilidade do ferro na rede hexagonal do ZnO é de 5 %at.. Os parâmetros de rede e o tamanho médio dos cristalitos das soluções sólidas crescem monotonicamente com o aumento da concentração de ferro e, acima da concentração limite, se forma uma fase espinélio do tipo $ZnFe_2O_4$. O sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ monofásico apresentou um comportamento típico de antiferro em baixas e ferro em altas temperaturas para os teores 3 e 5% at. Fe. Enquanto que 1% at. Fe, mostrou propriedades de vidro de *spin* em baixas e ferromagnética em altas temperaturas. Os resultados mostraram que o sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ cristalizou com a estrutura tetragonal da zircônia em baixas concentrações de ferro e com a respectiva estrutura cúbica para concentrações intermediárias, e que a hematita é a fase secundária formada com mais altos níveis de dopagem. Os cálculos mostraram que os parâmetros de rede das soluções sólidas da zircônia diminuem quase linearmente com o aumento da concentração de dopante. Todas as amostras monofásicas são paramagnéticas em temperatura ambiente e baixas temperaturas, com exceção da amostra $x = 0,25$, que revelou uma magnetização incipiente em 13 K. Neste caso, existem flutuações antiferromagnéticas em todo o intervalo de temperatura. Em ambos os sistemas a interação de troca foi atribuída a dois mecanismos que ocorrem simultaneamente: a interação de troca direta entre momentos magnéticos vizinhos mais próximos, dominante em baixas temperaturas e uma interação de troca indireta, induzida por portadores de carga, com maior eficácia em altas temperaturas.

Abstract

The $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) and $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.40$) systems were synthesized, by freeze-drying and heat treatments, using as precursors of zinc and zirconium acetates (for lattice) and acetate enriched and natural iron (for doping). The heat treatments were conducted on the free atmosphere, at 400 and 600 °C for $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ and $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, respectively, for 3 hours. The samples studied were characterized by thermogravimetry, differential scanning calorimetry (precursors), structural and magnetically by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, magnetometry and Mössbauer spectroscopy. As a result of these analyzes, it was found that the iron solubility limit in hexagonal ZnO lattice is 5% at.. Lattice parameters and the average crystallite size of the solid solutions grow monotonically with increasing iron concentration and, above the threshold concentration, forming a spinel phase type ZnFe_2O_4 . The $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ system single phase presented a typical antiferromagnetic behavior at low and ferromagnetic at high temperatures to concentrations 3 and 5% at. Fe. While 1% at. Fe, showed spin glass properties at low and ferromagnetic at high temperatures. The results showed that the system $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ crystallized tetragonal structure zirconia low concentrations of iron and its cubic structure to intermediate concentrations, and that hematite is the secondary phase formed with higher levels of doping. The calculations showed that the lattice parameters of the solid solutions of zirconia decreases almost linearly with increasing dopant concentration. All single phase samples are paramagnetic at room temperature and low temperatures, with the exception of sample $x = 0.25$, which showed an incipient magnetization 13 K. In this case, there are antiferromagnetic fluctuations throughout the temperature range. In both systems the exchange interaction was assigned to two mechanisms occurring simultaneously: the interaction of direct exchange between magnetic moments near neighbors dominating at low temperatures and an interaction of indirect exchange-induced charge carriers with greater effectiveness high temperatures.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	10
2.1 – Semicondutores intrínsecos	10
2.1.1 – Defeitos pontuais em semicondutores intrínsecos	11
2.2 – Dopagem dos Semicondutores	13
2.3 – Níveis rasos e níveis profundos	17
2.4 – Concentração de defeitos e energia de formação.....	18
2.4.1 – Concentração de defeitos	18
2.4.2 – Energia de formação.....	19
2.5 – Semicondutores Ferromagnéticos	20
2.6 – Semicondutores Magnéticos Diluídos	20
2.7 – Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos	23
2.8 – Modelos de Ferromagnetismo em SMD's	25
2.8.1 – Modelo original de Zener	26
2.8.2 – Modelo de campo médio de Zener	28
2.8.3 – Ferromagnetismo de óxidos semicondutores magnéticos diluídos	36
– Tipos de polarons	36
2.8.3.1 – Modelo do polaron magnético ligado	38
2.8.3.2 – Ferromagnetismo por transferência de carga em nanopartículas	42
de óxidos	42
2.9 – O ZnO intrínseco.....	46
2.10 – Defeitos nativos (na rede) do ZnO	48
2.11 – Barreira de migração de defeitos	52
2.12 – O ZnO dopado com metais de transição.....	54
2.13 – O ZnO dopado com ferro	56
2.13.1 – Medidas Mössbauer em baixas temperaturas no $Zn^{57}FeO$	58
2.13.2 – Medidas Mössbauer, em 300 K e acima, no $Zn^{57}FeO$	61
2.13.3 – Medidas Mössbauer, em 300 K e acima, no $Zn^{57}FeO$ via	64
implantação iônica	64

2.14 – O ZrO_2 intrínseco	72
2.15 – O ZrO_2 dopado com metais de transição	74
2.15.1 – O ZrO_2 dopado com ferro.....	76
Capítulo 3 – Descrição Experimental	86
3.1 – Preparação das Amostras.....	86
3.1.1 – Síntese do acetato de ^{57}Fe	86
3.1.2 – Precursores utilizados.....	86
3.1.3 – Liofilização	87
3.2 – Técnicas de Caracterização.....	89
3.2.1 – Termogravimetria / Calorimetria Exploratória Diferencial.....	89
3.2.2 – Difração de Raios X	90
3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	91
3.2.4 – Magnetização.....	91
3.2.5 – Espectroscopia Mössbauer.....	92
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	95
4.1 – Caracterização dos Precursores	95
4.1.1 – Difração de raios X dos acetatos	95
4.1.2 – Análises térmicas dos acetatos.....	98
4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura dos acetatos.....	109
4.1.4 – Espectroscopia Mössbauer dos acetatos de ferro	115
4.1.5 – Caracterização dos acetatos tratados termicamente	117
4.1.5.1 – MEV	117
4.1.5.2 – Difração de Raios X	118
4.1.5.3 – Espectroscopia Mössbauer para as amostras Fe_2O_3 e $^{57}Fe_2O_3$	120
4.2 – Caracterização do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	121
4.2.1 – Difração de raios X do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	122
4.2.2 – MEV do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	127
4.2.3 – Medidas de Magnetização do Sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	130
4.2.3.1 – Magnetização <i>versus</i> Temperatura.....	130
4.2.3.2 – Magnetização <i>versus</i> campo magnético aplicado.....	133
4.2.4 – Espectroscopia Mössbauer do Sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	137
4.3 – Caracterização do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$	153
4.3.1 – Difração de raios X do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$	153
4.3.2 – MEV do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$	161

4.3.3 – Medidas de Magnetização do Sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$	165
4.3.3.1 – Magnetização versus Temperatura.....	165
4.3.3.2 – Magnetização <i>versus</i> campo magnético aplicado.....	172
4.3.4 – Medidas Mössbauer do Sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$	174
Capítulo 5 – Conclusões.....	181
Apêndices	184
Apêndice A - Liofilização.....	184
Apêndice B - Método Rietveld	188
- A equação de Scherrer.....	191
Referências.....	193



Capítulo 1

*O começo da vida é duro
E o fim é bastante triste
Não adianta ter um seguro
Porque a vida não resiste*

Antônio Oliveira de Souza

Capítulo 1 – Introdução

A demanda por dispositivos eletrônicos cada vez menores, mais eficientes, mais econômicos, mais velozes ou com melhores propriedades ópticas, elétricas e magnéticas tem levado ao desenvolvimento de novos materiais semicondutores e magnéticos.

Sabe-se que a eletrônica convencional é baseada somente na manipulação de cargas elétricas, sendo que o momento angular (magnético) intrínseco do elétron, o *spin*, é totalmente ignorado [1]. O *spin* se apresenta em apenas duas projeções em relação a um eixo pré-definido, normalmente conhecidos como *spin up* (*spin* para cima) e *spin down* (*spin* para baixo). Portanto, a possibilidade de agregar à eletrônica convencional o grau de liberdade do *spin* tem despertado nas últimas décadas o interesse de pesquisadores em todo o mundo. Com o desenvolvimento e efetivo uso do *spin* na eletrônica, originou-se uma nova tecnologia: **a spintrônica**.

A spintrônica [1-3] é um novo ramo da eletrônica, onde o *spin* do elétron é o elemento usado para armazenamento e transporte da informação. Enquanto nos sistemas utilizados atualmente os elétrons na corrente elétrica têm *spins* com direções aleatórias, com a spintrônica pretende-se utilizar a duplicidade de estados do *spin* (*up* e *down*) para armazenar, manipular e transferir informações. Dentre as inúmeras vantagens potenciais a serem obtidas com a spintrônica estão a não-volatilidade (i.e., não perder as informações da memória quando a fonte de energia é desligada), o aumento da velocidade de processamento de dados, a diminuição da potência elétrica consumida e o aumento da densidade de integração dos dados alocados [1]. Estas novas propriedades, uma vez consolidadas, possibilitariam dispositivos menores, mais versáteis e mais robustos, em um mercado anual bilionário.

Também, deve ser enfatizado que, os efeitos surpreendentes da spintrônica são inerentemente ligados ao tamanho das estruturas envolvidas. A investigação científica e tecnológica em escala nanométrica, geralmente classificada como situada no intervalo entre **1 e 100 nm**, é comumente denominada **nanotecnologia** [4]. O desenvolvimento nessa área, que é muito

recente, amplo e de caráter multidisciplinar (integra a eletrônica, a optoeletrônica e sistemas magnéticos), se deu devido à criação de novas ferramentas de pesquisa e ao desenvolvimento de melhores modelos teóricos e técnicas experimentais. Nesta escala destaca a relação superfície/volume, em que as propriedades químicas e físicas diferem significativamente do material na escala volumétrica (*bulk*) e, devido a este fator, a aplicação prática da nanotecnologia pode originar novas classes de dispositivos.

A spintrônica pode unir os avanços tecnológicos desenvolvidos a partir de materiais semicondutores e magnéticos, sendo as funções dos novos dispositivos baseados no domínio do movimento dos elétrons por meio do campo magnético externo que atua sobre o *spin dos mesmos*, possibilitando a utilização das propriedades elétricas, ópticas e magnéticas simultaneamente (**Figura 1.1**).

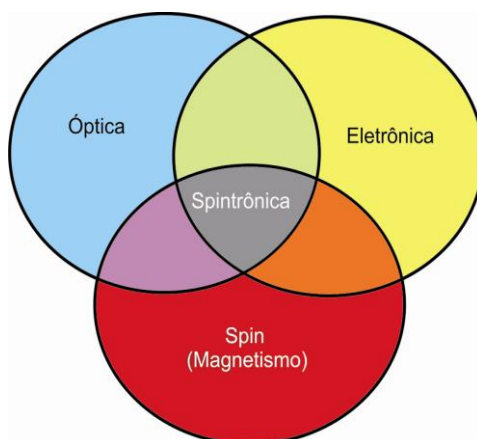


Figura 1.1 – Propriedades elétrica, óptica e magnética, que utilizadas simultaneamente podem resultar na Spintrônica. Adaptada de [5].

Com o aparecimento deste novo ramo da ciência, surge a necessidade de trocar os materiais semicondutores (i.e., silício, germânio, arseneto de gálio, entre outros) frequentemente usados na eletrônica convencional, por outros que apresentem propriedades semicondutoras e magnéticas, simultaneamente.

Vale ressaltar que, o ferromagnetismo e as propriedades semicondutoras coexistem em Semicondutores Ferromagnéticos (SF's), tais como os calcogenetos de európio, os quais têm um conjunto de elementos magnéticos periódicos. A única limitação destes materiais é o fato de exibirem

ferromagnetismo abaixo de 100 K [6], o que torna sua aplicação prática não factível em dispositivos eletrônicos.

Curiosamente, o silício e o arseneto de gálio, por exemplo, que são semicondutores usados extensivamente na atual indústria eletrônica, não possuem íons magnéticos distribuídos em suas estruturas cristalográficas. Por isto, paralelamente à spintrônica, surgiu a necessidade de desenvolver materiais que apresentem altas temperaturas de Curie e, concomitantemente, propriedades semicondutoras e ferromagnéticas.

Assim, uma das dificuldades à implementação de dispositivos com base na spintrônica tem sido a falta, justamente, de materiais que combinem as propriedades de semicondutor e de ferromagneto à temperatura ambiente (~300 K), para que se possa ter uma aplicação prática factível.

Uma estratégia promissora para concluir com êxito a injeção e o transporte de “portadores de *spin*” dentro de materiais semicondutores originalmente não magnéticos é por meio da substituição dos cátions não magnéticos da matriz hospedeira (p.ex., o Zn do ZnO) por íons magnéticos, tais como Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} e $Fe^{+3,+2}$ [7]. De fato, inúmeras pesquisas estão sendo conduzidas com o intuito de incorporar pequenas quantidades de íons magnéticos em materiais semicondutores, que por isso são denominados de **Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD's**, ou do inglês **DMS's: Diluted Magnetic Semiconductors**). Estes novos materiais representam uma outra classe de semicondutores que podem, plausivelmente, exibir ferromagnetismo à temperatura ambiente.

Existem dezenas de métodos e técnicas de dopagem de cátions metálicos em matrizes semicondutoras, para a síntese dos SMD's. Entre esta vasta gama de técnicas de síntese, vale à pena mencionar a epitaxia por feixe molecular (MBE), a reação de estado sólido, a deposição por laser pulsado (PLD) em filmes finos, método sol-gel e a implantação iônica.

O Grupo de Materiais Especiais do DFI já tem trabalhado com o processamento por liofilização para preparar óxidos semicondutores dopados com metais de transição utilizando acetatos como precursores dopantes e

óxidos comerciais como matrizes dopadas [8,9]. A liofilização – etapa fundamental no presente trabalho - tem sido empregada para a desidratação de misturas aquosas, resultando em um produto final esperado para ser quimicamente homogêneo, livre de contaminações e com aumento de sua área superficial, o que o torna altamente reativo [10-12].

No presente trabalho, particularmente, foram investigados os sistemas SMD's do tipo (Zn, Fe)O e (Zr, Fe)O₂, a partir de acetatos dos cátions. As amostras foram preparadas utilizando-se as técnicas de liofilização e tratamento térmico. Considerando os inúmeros estudos nestes materiais por outros métodos de síntese, escolhemos esses sistemas por alguns motivos: efeito de comparação com a literatura; explorar a dopagem em matrizes onde os cátions substituídos têm valências diferentes (i.e., Zn⁺² e Zr⁺⁴) e; possibilidade de síntese de um material SMD monofásico e de alta pureza.

Para obtenção dos SMD's nesta pesquisa utilizamos acetatos metálicos para a construção da matriz hospedeira e também para atuarem como dopantes. Acetatos são sais altamente solúveis em água e podem se decompor facilmente em óxidos ultrafinos por meio de adequados tratamentos térmicos. A decomposição térmica de acetatos, sob diferentes condições de tratamento térmico, tem atraído a atenção de pesquisadores [13-15] devido à grande aplicabilidade envolvendo a síntese de compostos cerâmicos. Essas características os tornam excelentes precursores para a produção de compostos óxidos semicondutores dopados com alta pureza.

Aproveitando-se as características supracitadas dos acetatos, pode-se igualmente processar (i.e., liofilizar e tratar termicamente) uma mistura de dois (ou mais) acetatos, para formar uma cerâmica em escala submicrométrica, de composição estequiométrica ou, eventualmente, com os cátions de um metal em solução sólida na matriz óxida hospedeira de outro metal.

Nos trabalhos de nosso grupo de pesquisa, também temos usado o acetato de ferro para fornecer o cátion magnético, objetivando preparar um material potencialmente tido como um semicondutor magnético diluído e que possa ser caracterizado por Espectroscopia Mössbauer no ⁵⁷Fe, técnica esta

bem consolidada em nosso Laboratório. Seguindo a principal vertente desta área de investigação, as principais matrizes hospedeiras [16-22] (semicondutores usados para serem dopados) são óxidos, arsenetos, nitretos ou teluretos. No entanto, a maioria destes semicondutores são muito blindantes em relação à radiação gama usada no efeito Mössbauer. Aliado a isto, ainda existe o fator da baixa concentração de ferro que, normalmente, é uma condição apontada para, possivelmente, ocorrer ferromagnetismo [17]. Assim, existe uma grande dificuldade na obtenção de espectros Mössbauer de boa estatística e, conseqüentemente, na obtenção confiável e precisa dos parâmetros hiperfinos dos sistemas dopados. Em outras palavras, a rigorosa determinação de quantos sítios de ferro existe no SMD ou se, efetivamente, existe algum grau de ordem magnética, requer medidas por tempos muito longos. Mesmo utilizando amostras com espessuras otimizadas e fontes radioativas de grande atividade, uma medida pode levar vários dias, o que torna muito demorada qualquer investigação sistemática onde se aplique a Espectroscopia Mössbauer.

Um recurso frequentemente utilizado por alguns investigadores – não só da área de SMD – para superar esta dificuldade, é dopar os compostos com ferro enriquecido no isótopo ^{57}Fe . Esta é a sonda nuclear especificamente utilizada para caracterizar compostos contendo ferro. Isto possibilita um aumento na taxa temporal de absorção nuclear ressonante, conferindo espectros Mössbauer de excelente estatística, em tempos de medida ordinários (i.e., 1 ou 2 dias) mesmo em amostras com baixa concentração molar de átomos de ferro [23-26].

Assim, com o intuito de otimizar as medidas de Espectroscopia Mössbauer, obtendo espectros bem resolvidos para SMD's processados pelo método da liofilização, sintetizamos, pioneiramente, o acetato de ferro enriquecido no isótopo ^{57}Fe (título: **Síntese, liofilização e caracterização de acetato de $^{57}\text{Fe(III)}$**) [27]. Neste artigo, reportamos o método desenvolvido para a síntese deste composto isotópico, o qual não está disponível comercialmente.

Vale ressaltar que, a partir do ano 2000, tem-se assistido a um crescente interesse da comunidade científica no tema Semicondutores

Magnéticos Diluídos. Durante todos os anos seguintes muitos resultados positivos pontuais, débeis ou irreprodutíveis foram encontrados. Do grande número de publicações nesta área, alguns dados experimentais apresentam ferromagnetismo fraco e na grande maioria das vezes são irreprodutíveis por outros grupos, quando tentam repetir o mesmo experimento. Aliado a isto, ainda existe o fato que a ordem ferromagnética parece depender da dimensão das amostras, bem como dos métodos de preparação dos materiais.

Além dos problemas relacionados à síntese, também existem dificuldades pautadas na caracterização, no que se refere ao fato dos materiais serem monofásicos. Os semicondutores dopados são monofásicos? Infelizmente, nesta área de investigação os cientistas têm de enfrentar uma questão experimental complicada em relação à formação de sistemas monofásicos. Uma vez que estamos tratando de sistemas diluídos, pequenas frações de fases secundárias, possivelmente magnéticas, podem estar presentes nas amostras, independentemente dos métodos de preparação. Estas fases indesejáveis podem não ser detectadas por métodos comuns como a difração de raios-X, a qual é utilizada para avaliar a estrutura cristalográfica e a pureza das fases formadas. Apesar do pequeno tamanho dos cristalitos ou da baixa quantidade relativa de fases espúrias (por exemplo, uma fase mal estruturada de um óxido), elas podem produzir uma resposta magnética em uma caracterização magnética, forte o suficiente para induzir a interpretações equivocadas sobre as propriedades reais do semiconductor dopado. É por isso que muitos relatos na literatura sobre a ordem ferromagnética para SMD's representam casos duvidosos. Isto significa que muita atenção deve ser dada à identificação de fases das amostras dopadas, antes assertivamente classificando-as como semicondutores magnéticos diluídos.

Outro ponto que intriga os pesquisadores nos sistemas SMD's é a ausência de um modelo global para todos os sistemas semicondutores magnéticos. Qual é o papel das vacâncias e dos portadores de cargas livres (elétrons e buracos eletrônicos) no ferromagnetismo dos semicondutores magnéticos diluídos? Muitos pesquisadores falam que as vacâncias e os portadores são importantes para o ferromagnetismo dos DMS's, mas não

apontam o real papel que desempenham na interação efetiva com os cátions magnéticos. O ferromagnetismo em um SMD é uma realidade ou uma ficção?

Motivados com a indefinição e importância de ser um tema em aberto, propomos no presente trabalho:

(a) processar os Semicondutores Magnéticos Diluídos por uma nova técnica, a liofilização, caracterizando estrutural e magneticamente as amostras monofásicas;

(b) confrontar os resultados de um SMD com um dopante doador negativo (sistema ZnO:Fe) com um outro dopado com dopante aceitador positivo (sistema ZrO₂:Fe);

(c) propor dois modelos de ferromagnetismo para SMD's: um para doadores tipo n (negativo) e outro para doadores tipo p (positivo);

(d) contribuir na elucidação das origens da ordem FM (ou falta dela) em DMS's, pelo menos com os dados experimentais.

Com o intuito de dar subsídios ao leitor deste trabalho, no **Capítulo 2** foi feita uma revisão bibliográfica, onde são apresentadas as propriedades e características pertinentes aos semicondutores magnéticos diluídos e **Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos (OMSD's)**. Ainda foi feita uma breve abordagem dos principais modelos utilizados para descrever o ferromagnetismo observado nestes sistemas. Este tópico é enfático ao fato que não existe um consenso na literatura para um único modelo que explique definitivamente todos os casos observados de magnetismo.

No **Capítulo 3** é feita, a descrição dos procedimentos experimentais e técnicas de preparação das amostras, bem como as especificações dos equipamentos utilizados nas caracterizações.

A apresentação, análise e discussão dos resultados experimentais aqui obtidos estão contidos no **Capítulo 4**.

As conclusões deste trabalho estão desenvolvidas no **Capítulo 5**.

Por fim, nos **Apêndices A e B**, são apresentados sucintamente tópicos como a descrição do processo de liofilização e fundamentos do método de Rietveld, respectivamente.



Capítulo 2

Muitos mortos na ciência precisam ser desenterrados para receberem flores frescas.

Antônio Oliveira de Souza

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Semicondutores intrínsecos

Semicondutores puros - não dopados - são também chamados **intrínsecos**. Semicondutor intrínseco é o semicondutor cujo cristal é perfeito e não existem impurezas na sua estrutura. A característica mais marcante dos semicondutores intrínsecos é que eles satisfazem a condição $n=p$ (negativo=positivo): a concentração de elétrons livres na banda de condução^A é igual de buracos^B na banda de valência^C.

Os semicondutores intrínsecos são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0$ K, separadas por uma banda proibida (*gap*) de energia (E_g) relativamente pequeno (como exposto na **Figura 2.3** adiante). Devido ao pequeno E_g , à temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é apreciável, embora muito menor que o número de elétrons livres em metais [28]. Este fato resulta em uma condutividade intermediária entre a dos materiais isolantes e a dos materiais metálicos condutores, como se pode visualizar na **Figura 2.1**. E é este o motivo do **nome semicondutor**. Entende-se que, a concentração de elétrons livres disponíveis na banda de condução de um semicondutor intrínseco varia exponencialmente com a temperatura, o que faz sua condutividade depender fortemente da temperatura. Esta é uma das razões pelas quais os semicondutores puros, ou intrínsecos, são utilizados em pequena escala na fabricação de dispositivos eletrônicos com aplicação prática factível.

^A Onde ocorre a condução eletrônica devido à presença de elétrons livres.

^B Buracos são estados vazios, no topo da banda de valência, que comportam-se como estados de excitações elementares de energia positiva, com módulo igual ao da carga do elétron e massa efetiva negativa.

^C É uma banda de energia formada por níveis de energia, ocupada por elétrons semilivres, que estão um pouco mais separados do núcleo que os demais.

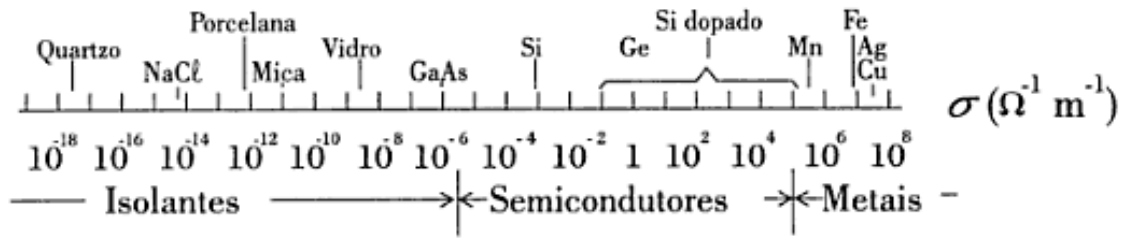


Figura 2.1 – Condutividade (em $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) de uma variedade de materiais à temperatura ambiente [28].

Existem semicondutores intrínsecos constituídos por átomos do mesmo tipo, como os semicondutores do grupo IV (por exemplo, Si e Ge). Por outro lado, existem também semicondutores compostos (binários), constituídos por átomos distintos, por exemplo, semicondutores dos grupos III-V, II-VI e IV-VI, como GaAs, ZnO e SnO₂, respectivamente.

Merece, no entanto, ser salientado que, os semicondutores intrínsecos, em sua maioria, apresentam um comportamento diamagnético.

2.1.1 – Defeitos pontuais em semicondutores intrínsecos

Um defeito pontual em um cristal é um ente que causa uma interrupção na periodicidade da rede cristalina. Isso ocorre durante as seguintes circunstâncias [29]:

- (a)** Um átomo da rede cristalina é removido do seu sítio regular; o defeito criado é uma vacância;
- (b)** Um átomo está em um local diferente ao do sítio regular da rede; o defeito é intersticial. Um defeito intersticial pode ser da mesma espécie química, isto é, um átomo da própria rede (defeito intrínseco, auto-interstício) ou de uma natureza diferente (defeito extrínseco, uma impureza intersticial);
- (c)** Uma impureza ocupando um sítio substitucional.

Vários tipos de defeitos também são formados pela agregação de defeitos intrínsecos ou extrínsecos, substitucionais ou intersticiais. Por

exemplo, uma vacância próxima de um auto-interstício é um par Frenkel; duas vacâncias em sítios vizinhos da rede formam uma divacância, entre outros. Em semicondutores compostos todos os sítios da rede, intersticiais bem como substitucionais, não são equivalentes e, existe uma maior variedade de defeitos intrínsecos bem como extrínsecos.

Por exemplo, em um composto binário II-VI ou III-V, há duas sub-redes diferentes, tendo cada uma a sua própria vacância, o seu próprio interstício e a sua própria impureza substitucional ou intersticial. Um átomo de uma sub-rede colocado na outra sub-rede forma um defeito antissítio.

Todos esses vários tipos de defeitos estão esquematizados na **Figura 2.2**. Eles são defeitos pontuais em contraste com defeitos unidimensionais (discordâncias), defeitos bidimensionais (superfícies, contornos de grão) ou defeitos tridimensionais (volume livre, cavidades). Pequenos agregados de vários defeitos pontuais podem ainda serem considerados como defeitos pontuais. Neste caso, a fronteira entre um defeito pontual e um tridimensional não é bem definida.

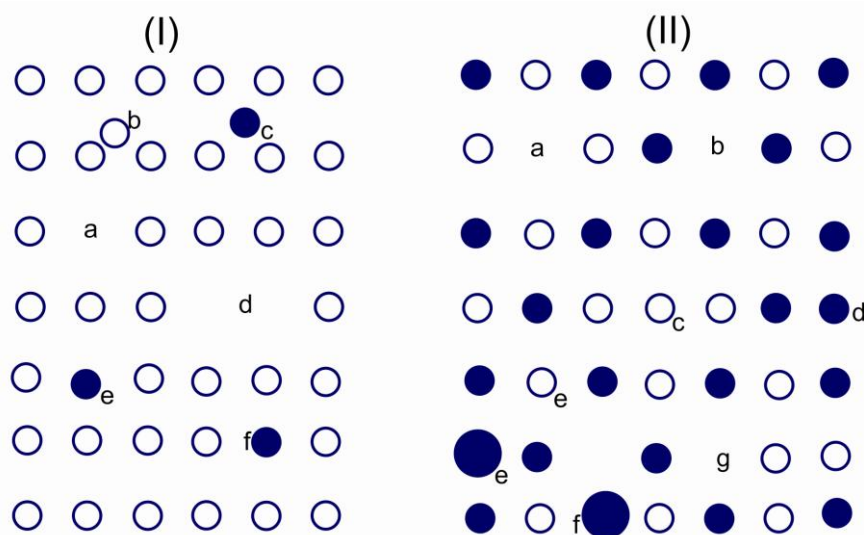


Figura 2.2 – (I) Representação esquemática de defeitos pontuais simples em um semicondutor do grupo IV: (a) vacância; (b) auto-interstício; (c) impureza intersticial; (d) divacância; (e) impureza substitucional; (f) complexo de impureza substitucional-vacância. (II) Representação esquemática de defeitos pontuais simples em um semicondutor binário: (•) átomo da sub-rede A; (○) átomo da sub-rede B; (a) vacância V_A ; (b) vacância V_B ; (c) antissítio B_A ; (d) antissítio A_B ; (e) impureza substitucional I_B ; (f) complexo I_A+V_B ; (g) complexo V_B+B_A . Adaptada de [29].

A noção de defeito pontual implica que a perturbação da rede permanece localizada, ou seja, ela envolve um sítio atômico e poucos vizinhos. Mas, a perturbação eletrônica associada pode se estender para grandes distâncias e ser, no limite, deslocalizada. A definição acima de defeitos pontuais faz referência a um sistema perfeito com periodicidade de translação, a qual é um resultado da ordem de longo alcance. O perfeito arranjo da rede só é quebrado em uma região localizada.

Enfim, pode ser observado que, quando a concentração dos defeitos é grande o suficiente para que eles interagem entre si, surge uma sobreposição das perturbações individuais que eles induzem. Neste caso, eles não podem ser considerados como defeitos pontuais isolados, uma vez que um ordenamento de defeitos pode ocorrer.

2.2 – Dopagem dos Semicondutores

Dopagem é a introdução de forma controlada de impurezas conhecidas na rede cristalina dos sólidos. Os materiais resultantes deste processo chamam-se **semicondutores dopados ou extrínsecos** e as impurezas introduzidas chamam-se **dopantes**.

Desde os primeiros estudos de semicondutores, o principal interesse centrou-se no fabrico destes materiais com diferentes centros de impurezas introduzidas de modo propositado e bem controlado na estrutura cristalina, produzindo níveis eletrônicos localizados próximos dos limites das bandas: chamados **doadores n** (na vizinhança da banda de condução) e **aceitadores p** (na vizinhança da banda de valência).

O método mais comum de dopagem de semicondutores é a difusão em alta temperatura. Os átomos da impureza desejada difundem para o interior do material hospedeiro através de sua superfície. A profundidade da camada superficial que fica dopada e a concentração de dopantes difundidos na rede cristalina dependem fortemente da temperatura e do tempo de exposição [28]. No processo de difusão, a fronteira entre a camada dopada e o material puro

não é bem definida. Devido à natureza térmica do processo, a concentração de dopantes pode variar gradualmente na fronteira.

Apenas para fins didáticos, por exemplo, o P, As ou Sb são elementos do grupo V da tabela periódica que têm uma camada eletrônica interna igual ao do Si ou Ge, mas têm cinco elétrons de valência, ao invés de quatro. Isto não produz grandes deformações na rede cristalina, resultando na formação de impurezas substitucionais, como esquematizado na **Figura 2.3.a**. No caso das impurezas do grupo V dopando os semicondutores Si ou Ge, como As ($3d^{10} 4s^2 4p^3$), quatro de seus cinco elétrons de valência são utilizados na ligação covalente com os átomos vizinhos de Si ou Ge ($3s^2 3p^2$). Neste caso, o quinto elétron fica fracamente ligado ao átomo, o qual pode ser ionizado termicamente em temperaturas relativamente baixas, aproximadamente 50 K [28]. Com o processo de ionização o quinto elétron fica livre para se mover dentro do cristal, o que permite dizer que ele vai para a banda de condução. Para a situação de impurezas do grupo III dopando o Si ou Ge, como o Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), há um elétron a menos dos quatro necessários para completar a ligação covalente com os átomos vizinhos. Neste caso, quando submetidos a temperaturas da ordem de 50 a 100 K, elétrons da banda de valência do cristal poderão ser capturados para completarem as ligações covalentes, deixando buracos na banda de valência.

Neste sentido, é o controle das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos semicondutores, por meio da dopagem, que abre um horizonte de possibilidades em utilização destes materiais para fabricar uma enorme variedade de dispositivos eletrônicos que podem funcionar em temperatura ambiente. Pode-se observar na **Figura 2.3**, a representação esquemática dos níveis de impurezas na energia do *gap* de semicondutores dopados.

Em um **semicondutor tipo n^D** (**Figura 2.3.b**), o nível de energia de Fermi^E introduzido por uma impureza doadora (doa um ou mais elétrons para a banda de condução) está a uma pequena distância **E_d** da banda de condução.

^D O semicondutor tipo n tem um excesso de cargas negativas.

^E A energia de Fermi é o último nível de energia ocupado por elétrons.

Como os elétrons do átomo doador podem ser facilmente excitados para a banda de condução, passam a existir muito mais elétrons nesta banda. O número de buracos na banda de valência se torna ainda menor do que no semiconductor puro, já que alguns buracos se recombinam com elétrons da banda de condução. Em um **semiconductor tipo p^F** (Figura 2.3.c), o nível de energia introduzido por uma impureza aceitadora (aceita um ou mais elétrons da banda de valência) está a uma separação E_a da banda de valência. Como os elétrons da banda de valência podem ser facilmente excitados para o nível dos aceptadores, passam a existir muito mais buracos nesta banda. O número de elétrons na banda de condução se torna ainda menor do que no semiconductor intrínseco, já que alguns elétrons se recombinam com buracos da banda de valência. As diferenças entre os números de elétrons e buracos nos dois casos são muito maiores do que as mostradas na **Figura 2.3** [30].

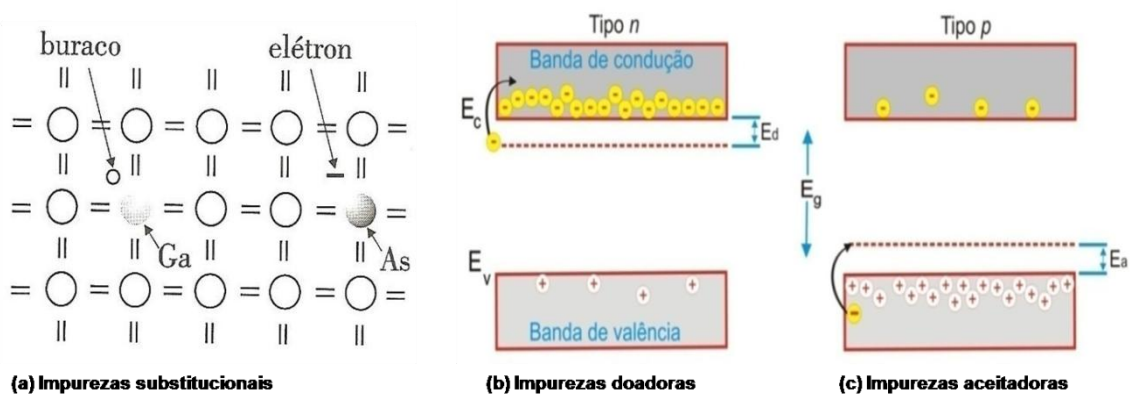


Figura 2.3 – Representação esquemática dos níveis de impurezas na energia do gap de semicondutores dopados. E_c e E_v representam as energias mínimas e máximas das bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptada de [28,30].

Dopantes que adicionam um elétron ao cristal são conhecidos como **doadores** e o semiconductor é chamado de tipo **n**, porque eles têm maior concentração de elétrons do que de buracos. Dopantes que recebem um elétron do cristal são conhecidos como **aceitadores** e este tipo de semiconductor é chamado de tipo **p**.

^F O semiconductor tipo p tem um excesso de cargas positivas.

O semicondutor intrínseco ZnO (ou zircita) possui uma estrutura wurtzita, relativamente aberta [31], o que pode facilitar a incorporação dos dopantes, gerando defeitos na estrutura.

Por exemplo, a dopagem tipo **n** no ZnO é relativamente fácil em comparação com dopagem tipo **p**. A dificuldade em se obter uma dopagem tipo **p** no ZnO atribui-se à grande energia de *gap* (~3,4 eV) deste semicondutor. Portanto, um dos pontos extraordinários para o avanço na utilização do semicondutor ZnO é o controle da dopagem deste óxido. A fim de atingir o potencial oferecido pelo ZnO, ambas dopagens tipo **n** ou **p** de alta qualidade são indispensáveis neste material [32]. Uma vez que, o modo mais simples de fornecer propriedades elétricas, magnéticas e até de alterar a estrutura cristalina original dos semicondutores é por intermédio da **dopagem**.

Devido à exigência para materiais SMD's com aplicação factível em spintrônica serem monofásicos, as técnicas de dopagem devem oferecer uma distribuição homogênea dos íons magnéticos nas redes semicondutoras hospedeiras, para evitar a formação de fases secundárias espúrias. A dopagem desejável deve ser do tipo substitucional, em que os íons magnéticos sejam introduzidos na rede do semicondutor substituindo os íons não magnéticos. Tal procedimento ameniza as grandes mudanças estruturais da fase estável do semicondutor intrínseco. No entanto, não é fácil ter esse controle sobre a dopagem, uma vez que durante o processo de dopagem é possível ter vários tipos de defeitos pontuais como vacâncias, átomos intersticiais, átomos antissítios, entre outras possibilidades.

É bastante conhecido que as características químicas e físicas dos semicondutores intrínsecos são controladas por átomos estranhos ou defeitos no cristal, situados na rede cristalina do semicondutor. Na representação do diagrama do nível de energia (**Figura 2.3**), esses átomos podem formar níveis discretos de energia e estão localizados dentro da banda proibida (energia do *gap*) [31,33]. Estes níveis discretos formados na banda proibida, dependendo do tipo de defeito pontual, são chamados de níveis rasos ou níveis profundos. Os defeitos podem ser introduzidos no crescimento, por meio da atmosfera e

temperatura de crescimento ou ainda depois de crescidos, via difusão, implantação iônica, entre outros.

Além da dopagem normal supracitada, encontram-se na literatura muitos trabalhos teóricos e experimentais que preveem e descrevem, respectivamente, a **codopagem** como um meio para aumentar o número de portadores de cargas livres (elétrons ou buracos eletrônicos).

2.3 – Níveis rasos e níveis profundos

Na dopagem por introdução de impurezas, átomos de outros elementos químicos ocupam de forma, preferencialmente, substitucional alguns átomos da rede cristalina hospedeira do semiconductor, mas podem possuir estados de cargas diferentes dos átomos originais.

Assim, durante o processo de dopagem dos semicondutores intrínsecos, os átomos dopantes dão origem aos níveis rasos de energia (E_d e E_a), os quais encontram-se muito próximos ($\sim 0,1$ eV) da borda de mobilidade (limites inferior e superior da banda proibida) das bandas de valência e de condução, como indicado na **Figura 2.4**. Os níveis rasos de energia E_d e E_a são originados por elétrons e buracos eletrônicos, respectivamente.

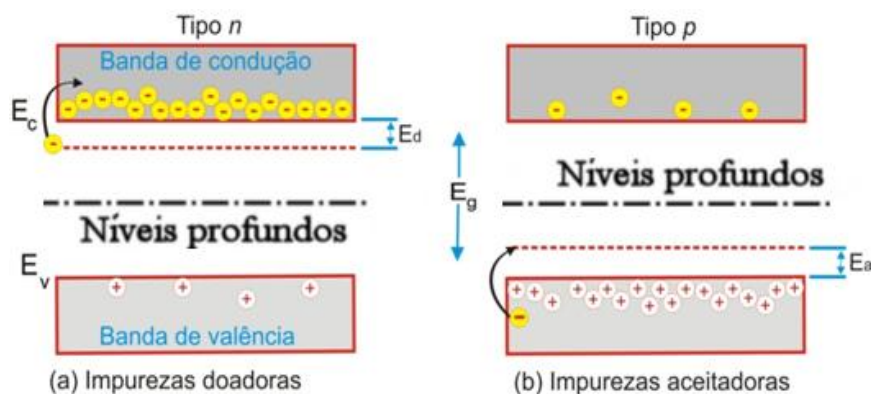


Figura 2.4 – Visualização de níveis rasos e profundos. Adaptada de [28,30].

O outro tipo de estado de impureza criado dentro da banda proibida é o nível profundo, o qual é devido a impurezas ou defeitos na rede do semiconductor. O nível profundo está localizado entre $0,1$ eV (em relação a E_a ou E_d) e o meio da banda proibida, como indicado na **Figura 2.4**. O fato dos

níveis profundos se encontrarem próximos ao meio do *gap*, implicam em serem os estados que necessitam de uma energia relativamente alta para que possam ser ionizados. Os níveis profundos de energia são gerados por vacâncias catiônicas ou aniônicas, átomos intersticiais, deslocamentos, falhas de empilhamento, contornos de grão, entre outros.

2.4 – Concentração de defeitos e energia de formação

2.4.1 – Concentração de defeitos

A concentração c de um defeito, impureza ou complexo em um cristal, em condições de equilíbrio termodinâmico e desprezando as interações defeito-defeito no regime diluído, pode ser dada pela expressão [34-37]

$$c = N_{\text{sítios}} N_{\text{config}} e^{-\frac{E_f}{K_B T}} \quad (2.1)$$

onde: $N_{\text{sítios}}$ é o número de sítios da rede cristalina nos quais os defeitos podem ser incorporados, E_f é a energia de formação do defeito, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Aqui N_{config} é o número de configurações equivalentes onde os defeitos podem ser incorporados. Para defeitos do tipo vacâncias, antissítios ou substitucionais tem-se $N_{\text{config}}=1$, se não houver quebra de simetria. A Equação (2.1) mostra que a concentração de defeitos decai exponencialmente com o aumento da energia de formação [34].

Estritamente falando, a expressão para a concentração de defeitos em função da energia de formação, Eq.(2.1), só é válida em condições de equilíbrio termodinâmico. Porém, o crescimento de semicondutores é naturalmente um processo de não equilíbrio termodinâmico. Como então justificar o uso da Eq. (2.1) com relevância para energias de formação? A justificativa baseia-se no argumento de que muitas situações de crescimento dos semicondutores estão próximo o suficiente do equilíbrio termodinâmico, o que pode justificar o uso da abordagem de equilíbrio [37]. Uma consideração importante é que nem todos os aspectos do processo precisam estar em

equilíbrio, o que também pode justificar o uso de expressões de equilíbrio para os defeitos e impurezas. Segundo Van de Walle *et al.* [37], o que é necessário é uma mobilidade suficientemente elevada das impurezas relevantes e defeitos pontuais para lhes permitir equilibrar nas temperaturas de interesse.

2.4.2 – Energia de formação

Pode-se inferir que a energia de formação de defeitos é a energia necessária para formar o defeito. A energia de formação de defeitos não é constante, mas depende das condições de crescimento do cristal [37]. Neste sentido, a energia de formação de um defeito pode ser calculada por

$$E_f = E_{total}(defeito) - E_{total}(bulk) + \mu_{átomo} + qE_F \quad (2.2)$$

onde: $E_{total}(defeito)$ é a energia total de uma supercélula que contém o defeito desejado, $E_{total}(bulk)$ é a energia total de um cristal perfeito, $\mu_{átomo}$ é o potencial químico do átomo relativo ao defeito e q é a carga relativa do defeito. É oportuno dizer que os potenciais químicos dependem das condições experimentais de crescimento dos materiais [36,37]. Como constatamos da **Eq. (2.2)**, a energia de formação depende do estado de carga do defeito [37]. Neste sentido, a energia de formação deve ser calculada para cada estado de carga relevante. Vale a pena ressaltar que, o estado de carga estável é aquele que possui a menor energia de formação para um dado nível de Fermi [37].

A energia de formação de um defeito ou uma impureza e, portanto, a sua concentração podem ser calculados inteiramente a partir de métodos de primeiros princípios, não precisando recorrer aos dados experimentais [34]. A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional Theory* – DFT) permite calcular a energia total, para o estado fundamental, de sistemas de elétrons sujeitos a um potencial externo, ou seja, o potencial de Coulomb dado pelos núcleos ou íons.

Por exemplo, segundo Kohan *et al.* [35], a energia de formação, teórica, para o ZnO é – 4,01 eV/ZnO. Este valor é comparável ao valor experimental de – 3,61 eV, obtido pela entalpia de formação [38].

2.5 – Semicondutores Ferromagnéticos

É bastante conhecido da literatura científica que, o ferromagnetismo em semicondutores e isolantes é um fenômeno raro, sendo que a família dos Semicondutores Ferromagnéticos (SF's) [6] engloba os calcogenetos semicondutores EuX ($X = \text{O}, \text{S}$ e Se) [39] e isolantes CdCr_2X_4 ($X = \text{S}$ e Se) [40] com estrutura de sal de rocha e espinélio, respectivamente. A única exceção entre os calcogenetos, conhecida na literatura, é o fato do CrO_2 apresentar acoplamento ferromagnético [39]. Os SF's são compostos que constituem em uma fonte potencial de elétrons polarizados em relação ao *spin* e, seriam de fácil integração em dispositivos que usem semicondutores, caso não apresentassem Temperaturas de Curie (T_C) inferiores a 100 K [6].

Nestes semicondutores ferromagnéticos, que foram extensivamente estudados a partir do início dos anos 60 até o início da década de 70 do século XX, as interações de troca entre os elétrons nas bandas proibidas dos semicondutores e os elétrons localizados nos íons magnéticos conduzem a propriedades interessantes, quando o ordenamento ferromagnético é observado.

2.6 – Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos são compostos sintetizados a partir de semicondutores não magnéticos (**Figura 2.5 (X)**), como o ZnO e o GaAs, por exemplo, dopados com pequenas concentrações de cátions dos metais de transição como $\text{Fe}^{+3,+2}$, Mn^{+2} ou Co^{+2} , os quais são íons magnéticos. Os íons magnéticos são diluídos na rede do material semiconductor (**Figura 2.5 (Y)**), de forma aleatória, substituindo cátions da matriz hospedeira do semiconductor originalmente não magnético.

Em consequência, o ordenamento ferromagnético pode ocorrer devido à introdução na rede cristalina de um cátion magnético de metal de transição [49].

Os SMD's são fortes candidatos para confecção de dispositivos a serem utilizados em spintrônica. A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e os momentos magnéticos dos íons (magnéticos) que dopam os SMD's. Essa interação de troca possibilita o controle de propriedades elétricas e ópticas por meio de campos magnéticos externos, em regimes dificilmente alcançados em outros materiais [41].

A **Figura 2.5 (Z)** apresenta os semicondutores ferromagnéticos, que são compostos formados por dois tipos de íons: um magnético e outro não magnético [42].

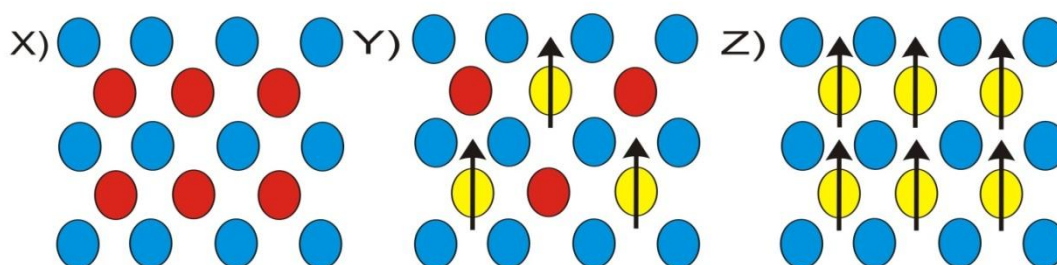


Figura 2.5 – Três tipos de semicondutores: **(X)** semicondutor não magnético, o qual não contém íons magnéticos; **(Y)** semicondutor magnético diluído, uma liga de um semicondutor não magnético e íons magnéticos e; **(Z)** semicondutor ferromagnético, em que uma matriz periódica de íons magnéticos está presente. Adaptada de [42].

A fabricação de materiais que combinam o magnetismo com o comportamento semicondutor tem sido por muito tempo uma idealização da física de materiais. Os primeiros esforços para se obter SMD's foram feitos no final da década de 70, por Jaczynski *et al.* [43] e Gaj *et al.* [44]. No entanto, pode-se dizer que o grande incentivo das pesquisas dos novos semicondutores magnéticos (i.e., os diluídos) se deu a partir de 1998, pelo trabalho de Ohno *et al.* [42], com a descoberta que semicondutores de GaAs dopados com Mn (preparados por Epitaxia de Feixe Molecular - MBE) apresentavam ferromagnetismo, com temperatura de Curie de 110 K. Esta temperatura estava muito abaixo da temperatura ambiente, porém este valor ainda era muito maior do que os valores de T_c encontrados até então para outros SMD's.

Atualmente, verifica-se que os semicondutores mais utilizados para produção dos SMD's são dos grupos II-VI e III-V da tabela periódica. A observação de transições ferromagnéticas em semicondutores II-VI e III-V em alta temperatura ($T_c > 100$ K) por Ueda *et al.* [45] tem atraído muita atenção nos últimos anos. O principal obstáculo na obtenção de SMD's do segundo grupo pode ser a baixa solubilidade dos íons magnéticos (como p. ex., o manganês) nestes compostos.

Dentre os mais pesquisados para a confecção dos SMD's do primeiro grupo, o ZnO dopado com metais de transição merece distinção. O interesse no ZnO para o desenvolvimento destes SMD's teve seu impulso maior com o trabalho teórico de Dietl *et al.* [46,47], o qual previu um comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 5% de Mn e com uma concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A **Figura 2.6** exibe a previsão teórica para temperaturas de Curie em semicondutores, como proposto por Dietl *et al.*

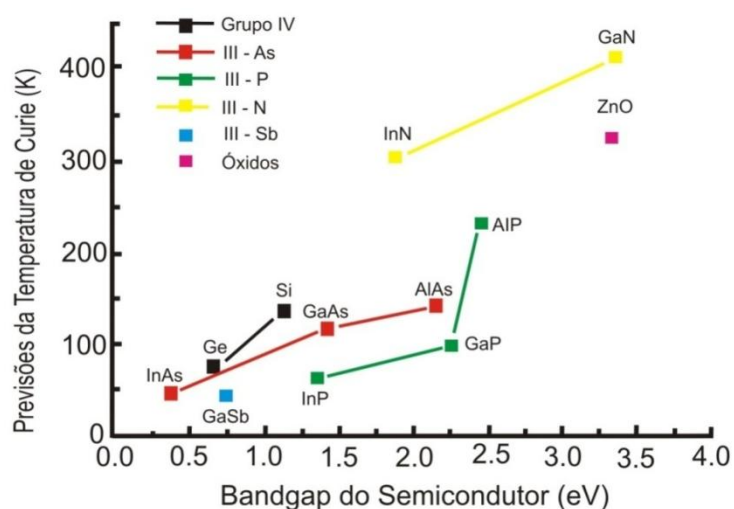


Figura 2.6 – Temperatura de Curie avaliada para vários semicondutores dos grupos III-V bem como IV e II-VI contendo 5% de Mn e com uma concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Adaptada de [46,47,48].

O SMD apresenta grande vantagem em relação às outras abordagens por ser naturalmente um material semicondutor, eliminando assim o problema de transporte de *spin* entre contatos de camadas magnéticas e não magnéticas, como já estudado em experimento de injeção de *spin* [49].

Também, os semicondutores dopados têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo valor é controlado pela concentração de dopantes [28].

2.7 – Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos

O mais interessante grupo entre os novos materiais semicondutores magnéticos a surgir nos últimos anos são os **Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos (OSMD's)**. Os óxidos semicondutores, em geral, possuem um largo *gap* de energia e quando dopados com cátions magnéticos podem, plausivelmente, apresentar temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente [50]. São classificados como OSMD's os monóxidos, dióxidos e sesquióxidos, a saber ZnO, CuO, ZrO₂, TiO₂, SnO₂, CeO₂, In₂O₃, Nb₂O₅, entre outros. Particularmente, os OSMD's dopados com cátions magnéticos dos metais de transição (MT) como Fe, Co, Ni, Mn etc., também são fortes candidatos para a obtenção de SMD's, capazes de viabilizar a spintrônica em temperatura ambiente.

Extensos estudos, experimentais e teóricos, ao longo das últimas décadas apontaram os SMD's e os OSMD's como materiais ferromagnéticos, os quais formam dois grupos distintos: a primeira categoria compreende semicondutores tipo **p** baseados, por exemplo, no Mn, em que o ferromagnetismo está associado com a presença de buracos [51], enquanto que a segunda categoria enquadra os óxidos semicondutores tipo **n**. Ressalte-se que, enquanto classificação, os SMD's são mais gerais, uma vez que englobam os compostos óxidos e os não óxidos (como GaN, GaAs, InAs etc).

A **Tabela 2.1** mostra alguns óxidos semicondutores magnéticos diluídos, bem como seus respectivos *gaps* de energia (E_g), dopagem, momento (μ_B) e T_c (K). Como se observa na **tabela**, praticamente todos os óxidos semicondutores apresentam uma temperatura T_c satisfatória para efeitos de aplicações práticas.

Tabela 2.1 – Parâmetros de interesse para alguns óxidos semicondutores magnéticos diluídos. Adaptada de [50].

Material	E_g (eV)	Dopagem	Momento	T_c (K)
TiO ₂	3,2	V – 5%	4,2	> 400
		Co 1 – 2%	0,3	>300
		Co – 7%	1,4	>650
		Fe – 2%	2,4	300
SnO ₂	3,5	Fe – 5%	1,8	610
		Co – 5%	7,5	650
ZnO	3,3	V –15%	0,5	>350
		Mn – 2,2%	0,16	>300
		Fe – 5%	0,75	550
		Cu – 1%	-	-
		Co – 10%	2,0	280-300
Cu ₂ O	2,0	Ni – 0,9%	0,06	>300
		Co – 5%	0,2	>300
		Al – 0,5%	-	-
In ₂ O ₃	3,7	Mn – 0,3%	0,6	>300
		Fe – 5%	1,4	>600
(In _{1-x} Sn _x) ₂ O ₃	3,5	Cr – 2%	1,5	900
		Mn – 5%	0,8	>400
CeO ₂	3,4	Co – 3%	6,0	~800
(LaSr)TiO ₃	-	Co – 2%	3,0	>400

Conforme apresenta a **Figura 2.7**, observa-se um interesse crescente de pesquisas nos SMD's, certamente impulsionado pelo trabalho teórico de Dietl *et al.* [47] publicado no ano 2000. Segundo Pan *et al.* [52], o fato dos OSMD's estarem atraindo interesse crescente, também é devido às aplicações promissoras em spintrônica, bem como às excelentes propriedades físicas dos materiais formados.

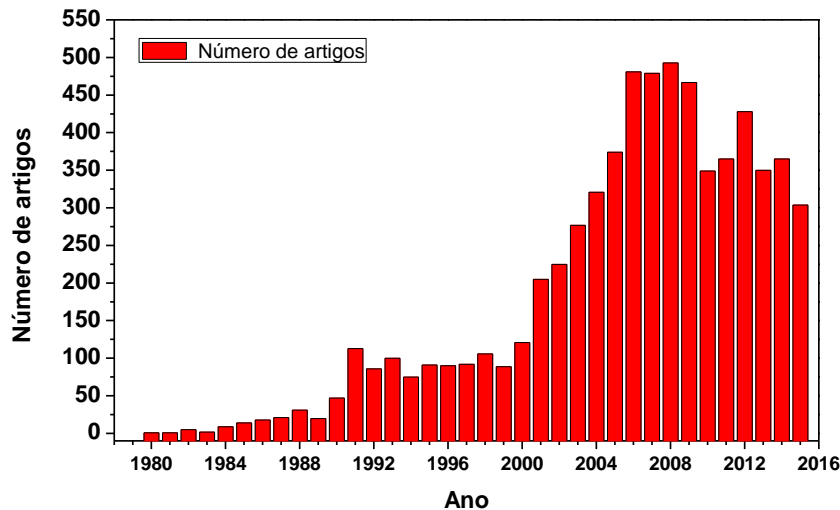


Figura 2.7 – Publicações por ano sobre os SMD's e os OSMD's de acordo com a *Web of Science* <http://apps.webofknowledge.com/>.

2.8 – Modelos de Ferromagnetismo em SMD's

O estudo dos SMD's originou-se no final de 1970 e se desenvolveu fortemente na década de 1980 com trabalhos em semicondutores dos grupos II-VI [53], quando foi percebido que uma pequena porcentagem de impurezas magnéticas não deteriorava as propriedades ordinárias de transporte ópticas e eletrônicas do semicondutor hospedeiro. No entanto, introduzia simultaneamente grandes efeitos magnéticos, quando submetidos a um campo magnético [54] e estes efeitos passaram a ser objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo.

Embora diferentes teorias tenham sido propostas, o mecanismo responsável pelo ferromagnetismo em SMD's e OSMD's ainda não é plenamente compreendido e explicado. A maioria dos modelos recentes se divide em correlações entre o ferromagnetismo e os defeitos pontuais, bem como as interações indiretas. Citaremos aqui alguns dos principais modelos teóricos, isto é, que têm sido aqueles mais comumente usados para explicar o ferromagnetismo em SMD's e OSMD's.

2.8.1 – Modelo original de Zener

A primeira teoria proposta para explicar a interação de troca (em metais) entre os *spins* localizados de íons magnéticos foi a troca mediada por portadores de cargas livres, por Clarence Zener, em 1951 [55]. Ele interpretou o magnetismo dos elementos de transição, seguindo um princípio muito simples: o *spin* de um íon com camada **d** incompleta está fortemente acoplado ao *spin* dos elétrons de condução.

O acoplamento entre os íons, por meio dos elétrons de condução, tende a alinhar os *spins* da camada **d** incompleta numa ordem ferromagnética. No entanto, somente quando o acoplamento indireto domina sobre o acoplamento direto se torna possível observar o ferromagnetismo.

Uma vez que os elétrons de condução levam junto seus próprios *spins* inalterados, quando eles transitam de um átomo para outro na rede cristalina, eles são capazes de se mover dentro de um ambiente de *spins* paralelos, somente se os *spins* dos momentos magnéticos atômicos estão apontando na mesma direção [56]. Este acoplamento indireto, via elétrons de condução, baixará, entretanto, a energia do sistema quando os *spins* dos momentos magnéticos atômicos são todos paralelos. Assim, o modelo de Zener contém características localizadas e itinerantes.

De acordo com Zener [55,57], três tipos de acoplamentos de *spin* governam as propriedades magnéticas entre íons e portadores livres.

O primeiro acoplamento surge da interação de troca direta entre as camadas **d** incompletas dos vizinhos mais próximos. Se estivermos interessados na variação dessa energia de troca, apenas com o grau de ordenação dos *spins* líquidos das camadas **d**, podemos representar esta energia como $\frac{1}{2}\alpha \cdot S_d^2$ por átomo. Aqui S_d é a componente média por átomo, em unidades de magnétons de Bohr (μ_B), dos *spins* líquidos das camadas **d** ao longo da direção de magnetização. O Coeficiente α é positivo para todas as circunstâncias. Sua magnitude irá, no entanto, diminuir rapidamente com uma

quantidade decrescente de sobreposição das camadas d dos átomos adjacentes.

O segundo acoplamento surge a partir da interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons d internos. A energia de acoplamento pode ser representada como $-\beta \cdot S_d S_c$ por átomo. Aqui S_c é a magnetização líquida dos elétrons de condução, expressa em μ_B . O coeficiente β (com ordem de magnitude 1 eV) é sempre positivo.

O terceiro acoplamento surge da energia cinética de Fermi dos elétrons de condução. Esta energia cinética é um mínimo quando o mesmo número de elétrons de condução têm *spins* apontando ao longo bem como contra a direção de magnetização. Sob estas condições S_c é zero. O aumento da energia cinética de Fermi, associada a uma distribuição desequilibrada dos elétrons de condução, deve ser uma função de S_c , de forma que o aumento de energia cinética por átomo será representado como $\frac{1}{2} \gamma \cdot S_c^2$, considerando um desequilíbrio pequeno. A magnitude de γ é de vários elétrons-volts.

Em consequência, combinando os três tipos de acoplamentos de *spins* acima, obtemos para a energia total de *spin*

$$E_{spin} = \frac{1}{2} \alpha S_d^2 - \beta S_d S_c + \frac{1}{2} \gamma S_c^2 \quad (2.3)$$

Uma vez que a contribuição dos elétrons de condução para a entropia do sistema é desprezível, o valor de equilíbrio de S_c é o que minimiza (

$\frac{dE_{spin}}{dS_c} = 0$) a energia total de spin E_{spin} . Assim, obtemos

$$S_c = \left(\frac{\beta}{\gamma}\right) S_d \cdot \quad (2.4)$$

Após a inserção da Eq. (2.4) na Eq. (2.3), encontramos

$$E_{spin} = \frac{1}{2}\alpha S_d^2 - \frac{1}{2}\frac{\beta^2}{\gamma} S_d^2 \therefore E_{spin} = \frac{1}{2}\left[\alpha - \frac{\beta^2}{\gamma}\right] S_d^2. \quad (2.5)$$

O coeficiente $\{\alpha - \beta^2/\gamma\}$ corresponde ao campo interno de Weiss. (Na teoria do campo molecular de Weiss, ele argumentou que os materiais eram formados por moléculas magnéticas, pequenos ímãs, os quais produziam um campo magnético interno, onde cada molécula se alinhava com o campo magnético externo e com o campo magnético médio produzido pelas demais moléculas da amostra, de forma que se o campo magnético externo fosse desligado, as moléculas magnéticas permaneciam alinhadas com o campo magnético interno, deixando a amostra magnetizada [57]).

Na concepção de Zener, o tipo de comportamento magnético será determinado unicamente pelas magnitudes relativas de β^2 e $\alpha\gamma$. Diante desta consideração, teremos

$$\beta^2 > \alpha\gamma \text{ para o ferromagnetismo} \quad (2.6.a)$$

$$\beta^2 < \alpha\gamma \text{ para o antiferromagnetismo.} \quad (2.6.b)$$

O ferromagnetismo será observado em todos os sistemas para os quais a primeira desigualdade da **Eq. (2.6)** é satisfeita, ou seja, na qual os vizinhos das camadas d incompletas estão suficientemente afastados, de modo que o acoplamento ferromagnético indireto por meio dos elétrons de condução domina sobre o acoplamento de troca antiferromagnético.

2.8.2 – Modelo de campo médio de Zener

No ano 2000, as ideias de Zener para explicar o ferromagnetismo de SMD's foram retomadas por alguns pesquisadores. O modelo de campo médio de Zener, como proposto por Dietl *et al.* [47], por exemplo, tem sido bem sucedido para explicar as temperaturas de transição ferromagnética observadas para SMD's do grupo III-V tipo p, como (Ga,Mn)As e SMD's II-VI como o (Zn,Mn)Te.

O modelo de campo médio de Zener considera que uma ordem ferromagnética entre os *spins* dos cátions isolados do metal de transição é mediada por buracos na banda de valência. Supõe-se, por exemplo para o GaMnAs, que os momentos residem essencialmente nos íons Mn^{+2} , que são acoplados a buracos itinerantes na banda de valência 4p (As).

Macdonald *et al.* [58] consideraram o modelo de Dietl *et al.* para o sistema GaMnAs (**Figura 2.8**). Por exemplo, o íon magnético Mn^{+2} , o qual substitui o cátion Ga^{+3} na sub-rede *zinc-blende* do $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [59], fornece um *spin* localizado e ao mesmo tempo age como um aceitador (aceita elétrons da rede), introduzindo, neste caso, estados aceitadores pouco acima da banda de valência. Estes átomos de Mn^{+2} aceitadores compensam os doadores profundos antissítios (fora do sítio original), comumente presentes em GaAs crescidos em baixa temperatura ($T_{substrato} \approx 250^\circ C$) [58] por Epitaxia de Feixe Molecular e produzem uma condução do tipo p [60].

A **Figura 2.8** mostra a estrutura da célula unitária do $Ga_{1-x}Mn_xAs$ com defeitos: As_{Ga} é um As antissítio (que age como um aceitador) e Mn_i representa um átomo de Mn intersticial (com carga +2, que age como um doador). Os As antissítios e os Mn intersticiais [61] devem atuar como doadores duplos, compensando uma fração significativa dos buracos livres.

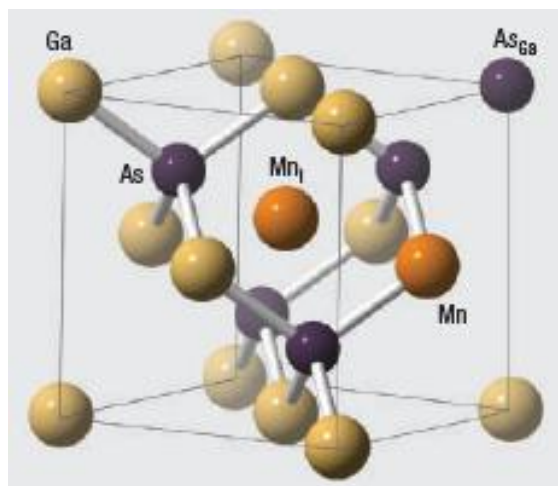


Figura 2.8 – Célula unitária do GaAs com defeitos [58].

Vale a pena lembrar que o modelo de Zener [55], proposto em 1951, foi posteriormente abandonado, uma vez que, nem as características itinerantes dos elétrons, nem as oscilações quânticas de Friedel (oscilações da densidade eletrônica que surgem em torno de impurezas, as quais decaem com a distância) dos elétrons polarizados em torno ao *spin* localizado foram considerados. No entanto, no caso de semicondutores o efeito das oscilações médias de Friedel vai à zero, porque as distâncias médias entre os portadores são maiores do que aquelas entre os *spins*.

Retomando ao modelo proposto por Dietl *et al.*, o mesmo determina que o funcional da energia livre (F) de Ginzburg-Landau depende da magnetização M dos *spins* localizados. No caso dos buracos residindo na banda de valência Γ_8 (ver **Figura 22.10.a**), considera-se um forte acoplamento *spin*-órbita e a interação kp , isto é, a mistura dos estados angulares associados com a deslocalização dos orbitais atômicos [62].

O modelo propõe que a temperatura de Curie seja determinada por uma competição entre as interações ferromagnéticas (T_F) e antiferromagnéticas (T_{AF}), tal que $T_c = T_F - T_{AF}$. A temperatura ferromagnética normalizada (T_F^{nor}), da qual se obtém a magnitude esperada da temperatura de Curie, é mostrada para o (Ga,Mn)As e (Zn,Mn)Te tipo p na **Figura 2.9**. A estrutura de banda de valência foi utilizada para determinar os valores de campo médio, com a T_F^{nor} , para os sistemas $Ga_{0.95}Mn_{0.05}As$ e $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Te$ do tipo p. Nesse modelo, em particular, $T_c = 300K$ é esperada para uma concentração $x = 0,125$ e uma concentração de buracos $p = 3,5 \times 10^{20} cm^{-3}$.

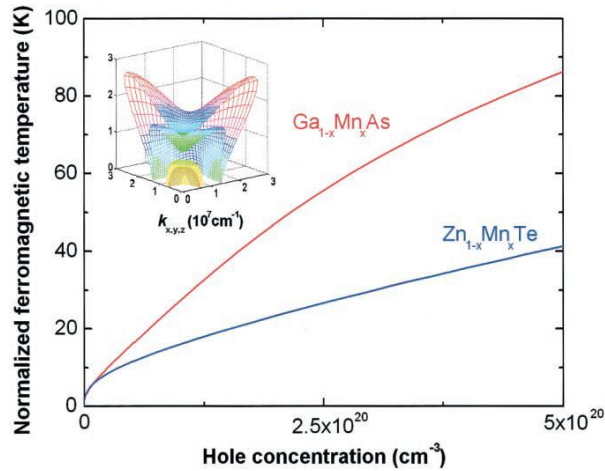


Figura 2.9 – Temperatura ferromagnética normalizada T_F^{nor} como função da concentração de buracos [47].

Os resultados teóricos confirmaram a forte dependência de T_C com a concentração x e o número de buracos p . A um dado p , a magnitude de T_F^{nor} é substancialmente maior, no caso do (Ga,Mn)As tipo p. Isto é causado, principalmente, pelo menor valor da interação *spin*-órbita entre as bandas Γ_8 e Γ_7 , em arsenetos [63] com valor de interação *spin*-órbita $\Delta_0 = 0.34eV$, em comparação com $\Delta_0 = 0.91eV$ dos teluretos. Esta situação possibilita inferir que o maior valor de Δ_0 para o ZnMnTe pode significar “*spins* mais presos”.

A **Figura 2.10.a** mostra a estrutura de bandas (tridimensional) para o arseneto de gálio. Na **Figura 2.10.b** temos a representação da interação *spin*-órbita na estrutura de bandas para materiais do grupo III-V.

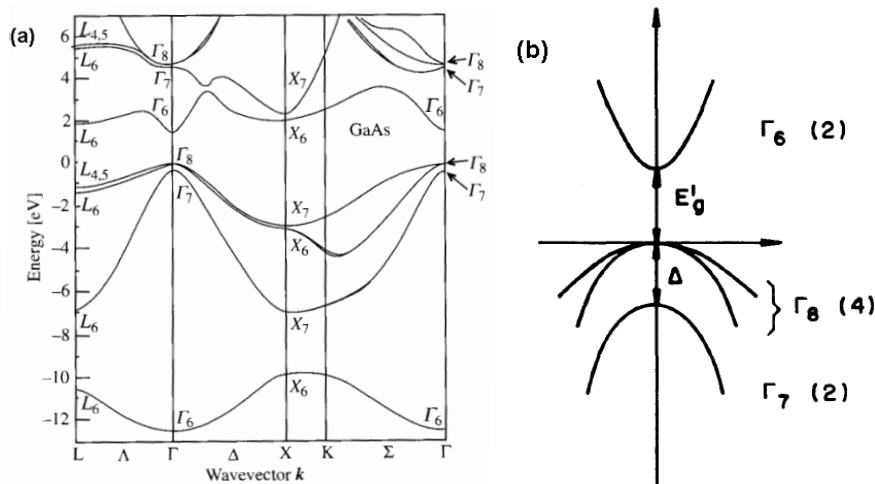


Figura 2.10 – Estrutura de bandas do arseneto de gálio. Em parênteses estão indicadas as degenerescência das bandas [63].

A **Figura 2.11** mostra a previsão teórica para temperaturas de Curie em óxidos e semicondutores dos grupos III-V e II-VI, tipo p, contendo 5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ buracos por cm^3 , como proposto por Dietl *et al.*. Assumiu-se que o Mn permanece na configuração d^5 em todos os compostos, embora pareça que outras situações são possíveis, tais como a configuração d^4 no GaP. Também foram incluídos os dados para estruturas do diamante C, Si e Ge, todos dopados com 2,5% de Mn no estado de oxidação +2. O resultado mais notável é o forte aumento de T_C para materiais constituídos por elementos mais leves. Na verdade, T_C excedendo a temperatura ambiente é esperado para o C, GaN, InN e ZnO para as concentrações supracitadas de Mn e de buracos.

No modelo aplicado por Dietl *et al.*, a ordem ferromagnética coletiva, requer que, no mínimo, 2% dos cátions originais da rede sejam substituídos por cátions dopantes, para fornecer uma alta densidade de portadores [58].

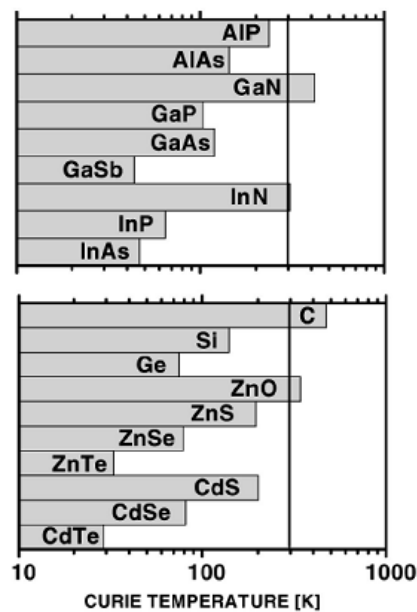


Figura 2.11 – Valores calculados da temperatura Curie T_C para vários semicondutores tipo p, contendo 5% ou 2,5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ buracos por cm^3 [46,47].

Com o intuito de comprovar a validade do modelo de campo médio de Zener, Macdonald *et al.* em 2005 [58] apresentaram medidas experimentais da temperatura de Curie como uma função da densidade de buracos p, para um conjunto de amostras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0,02 < x < 0,085$) tratadas termicamente, **Figura 2.12**.

As densidades de buracos foram obtidas das medidas de espalhamento Raman e a temperatura de Curie da magnetometria em um *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID). Os dados experimentais mostram uma relação do tipo $T_C \approx p^{1/3}$, aparentemente independente de outros parâmetros físicos, como o teor de Mn e espessura da amostra. A barra de erro representa a incerteza estimada na determinação da densidade de portadores.

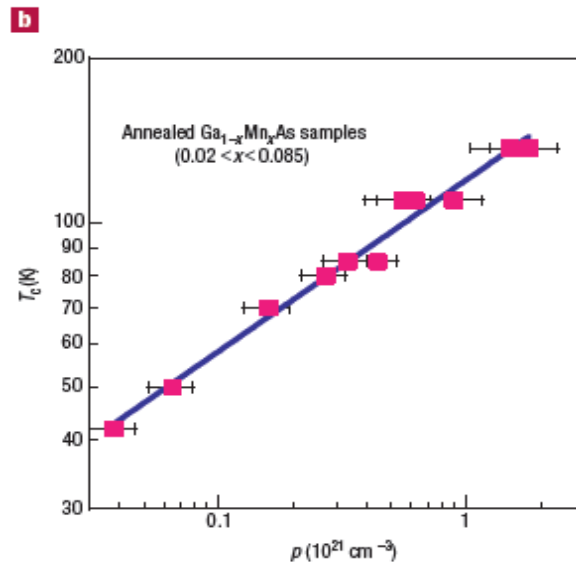


Figura 2.12 – Medidas experimentais da temperatura de Curie como uma função da densidade de buracos para o sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0,02 < x < 0,085$), com espessuras entre 300 nm e 1200 nm [58].

Macdonald *et al.* ainda apresentaram uma explicação para o ferromagnetismo induzido por portadores em semicondutores, **Figura 2.13**. Segundo a proposição dos autores, para a maioria dos semicondutores (II,Mn)VI, as impurezas de Mn substitucionais têm estados de valência Mn^{+2} . A menos que os semicondutores sejam dopados com os buracos, as interações entre a maioria desses momentos são fracas e eles tendem a não ordenar. Assim, as orientações de *spin* tendem a ser aleatórias, como indicado pelas setas na **Figura 2.13.a**.

Quando os cátions de manganês têm um estado de valência Mn^{+2} , como acontece nos semicondutores (III,Mn)V, as impurezas substitucionais de Mn atuam como aceitadoras, as quais localizam um buraco na banda de valência, sugerido pela região hachurada na **Figura 2.13.b**. Neste caso, um único buraco pode orientar uma série de momentos de Mn, por meio da criação de um

polaron magnético (ver seção 2.8.3). A energia do sistema é reduzida, quando os níveis desocupados estão próximos do topo da banda de valência, tendo a mesma orientação do *spin* dos orbitais *d* do Mn, que é quando os *spins* totais da banda de valência são opostos aos dos íons de Mn. A densidade de *spins* na banda de valência, próximo de cada impureza de Mn, tende a ter uma orientação oposta à do íon de Mn, por causa da hibridização e repulsão de *spin* entre orbitais do mesmo nível. Os buracos da banda de valência, então, tendem a alinhar alguns dos momentos de Mn com os quais se sobrepõem, como sugerido pela **Figura 2.13.b**. O número de buracos na banda de valência pode ser diferente do número de impurezas de Mn, devido a defeitos de compensação, incluindo íons de Mn intersticiais, presentes em grande número nos materiais.

Se os buracos são suficientemente próximos e espalhados em toda a rede cristalina, eles podem mediar interações efetivas entre quase todos os momentos de Mn vizinhos, como sugerido pela **Figura 2.13.c**. Esta é a situação em que pode ocorrer o ferromagnetismo homogêneo com elevadas temperaturas de transição.

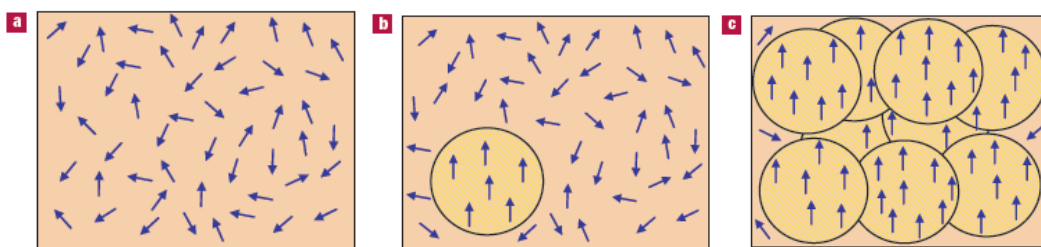


Figura 2.13 – Representação pictórica para o ferromagnetismo induzido por portadores em semicondutores [58].

Embora o modelo de Zener/Dietl seja simplificado, suas propriedades ainda são complexas por causa da influência combinada de interações e desordem. Para facilitar a compreensão, segundo Macdonald *et al.*, pode ser mais fácil analisar quando os íons de Mn são diluídos, modelados como um contínuo magnético, uma vez que flutuações espaciais na orientação da magnetização não são levados em conta. A teoria de campo médio resultante, ilustrado na **Figura 2.14**, sugere uma estratégia que pode ser utilizada na busca de materiais com alta T_C : olhar para sistemas com interações de troca

fortes e uma grande densidade de estados na banda de valência. Uma grande densidade de estados na banda de valência implica uma grande massa efetiva e isso também leva a níveis aceitadores mais localizados.

Na **Figura 2.14** tem-se uma Ilustração esquemática de duas aproximações simplificadoras que são válidas para sistemas com acoplamento de longo alcance entre *spins* de Mn. A primeira aproximação substitui a distribuição aleatória de íons de Mn na rede hospedeira por um contínuo com a mesma densidade, substituindo, assim, na liga de forma aleatória para um cristal perfeito (aproximação de cristal virtual ou VCA). A segunda aproximação assume que flutuações nas orientações relativas dos íons de Mn, em diferentes partes do sistema, não têm uma grande influência na temperatura crítica (teoria de campo médio ou MFT.)

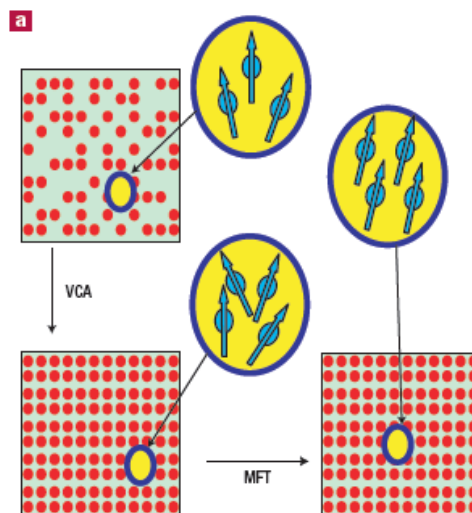


Figura 2.14 – A teoria do ferromagnetismo induzido por portadores em semicondutores [58].

É digno de nota que, no modelo de Dietl *et al.*, por exemplo, o Mn^{+2} fornece ambas dopagens: eletrônica e magnética quando dopa o GaAs. Mas quando dopa o ZnO é preciso uma dopagem eletrônica adicional, uma vez que o Mn^{+2} é isovalente com o Zn^{+2} e portanto é uma fonte de spins localizados, mas não de portadores itinerantes.

O modelo de campo médio de Zener, mesmo com algumas limitações, foi o grande marco na criação de modelos para explicar o surgimento do ferromagnetismo nos SMD's. Depois da sua publicação, no ano 2000, muitos

grupos de pesquisas experimentais começaram a tentar reproduzir as suas previsões e com isso houve uma onda crescente de pesquisas sobre estes sistemas. Como já mencionado, esse modelo prevê altos valores de T_C para semicondutores do tipo p (III-V), contendo uma grande quantidade de defeitos e íons magnéticos. Porém, esse modelo não explica os resultados teóricos e experimentais em óxidos nanoparticulados, onde é observado um alto ferromagnetismo com pequenas quantidades de dopantes. O modelo também não faz menção do ferromagnetismo originado em sistemas com semicondutores óxidos do tipo n [64]. Devido a essas limitações pontuais, abordaremos modelos que tentam contornar essas dificuldades.

2.8.3 – Ferromagnetismo de óxidos semicondutores magnéticos diluídos

– Tipos de polarons

Os óxidos semicondutores compostos, geralmente, apresentam ligações químicas com caráter iônico e neles é possível a formação de polarons. Os polarons são quase partículas constituídas pelo portador (**Figura 2.15.a**) e uma nuvem de polarização elétrica que o rodeia (**Figura 2.15.b**).

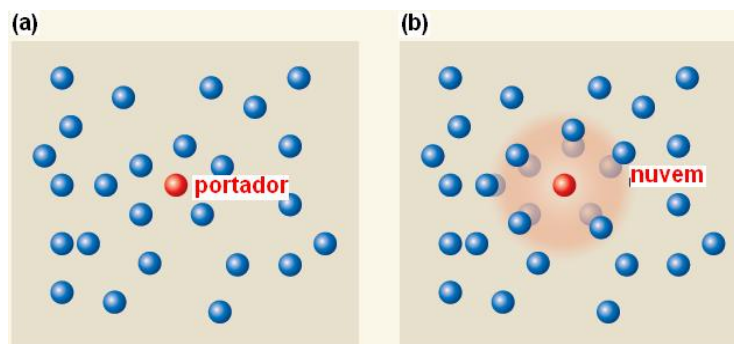


Figura 2.15 – Formação de uma nuvem (polaron) por meio de um portador de cargas livres [65].

O fato de existir semicondutores ferromagnéticos (ex.: EuO, EuTe etc.) em baixas temperaturas (~69 K), é possível ainda definir o polaron magnético (PM). Os PM's são quasipartículas formadas por um portador e uma nuvem de polarização magnética incrementada que se gera ao redor.

Em geral, a interação de troca entre o *spin* do portador e os *spins* localizados faz com que os *spins* localizados, próximos ao portador, tendam a se alinhar antiparalelamente ao *spin* do portador e, paralelamente entre eles, conforme a **Figura 2.16.a**. Quando ocorre o alinhamento dos *spins* localizados, cria-se uma região de polarização FM incrementada em torno do portador, a qual funciona como poço de potencial magnético e diminui a energia do portador (**Figura 2.16.b**).

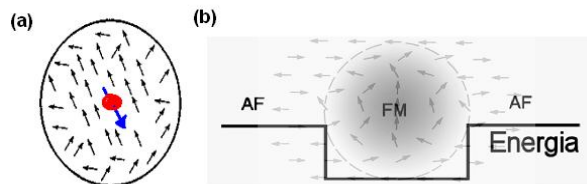


Figura 2.16 – Representação esquemática do poço de energia gerado pelo alinhamento dos *spins* na região em torno do portador, quando se forma um polaron magnético. Adaptada de [66].

Vale evidenciar que, há dois tipos de polarons magnéticos. O tipo mais simples é o livre, o qual é formado por um portador livre, preso num poço de potencial magnético, que ele mesmo induz ao alinhar os *spins* localizados na região a seu redor.

O outro tipo de polaron são os Polarons Magnéticos Ligados (PML's), como o par de polarons indicado na **Figura 2.17**. Os PML's originam-se a partir de portadores ligados a impurezas, defeitos, flutuações de composição, entre outros. A característica comum aos PML's é que o portador que induz a região de polarização incrementada está espacialmente localizado, ligado a algum tipo de assimetria do cristal.

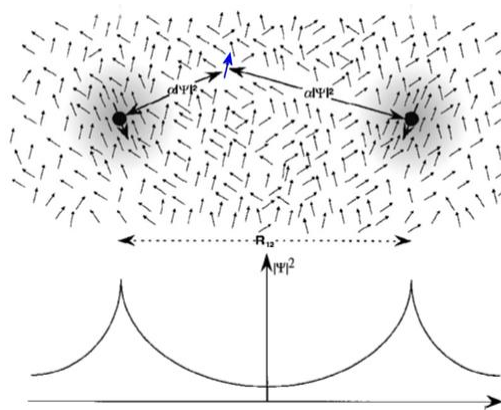


Figura 2.17 – Esquema do sistema par de polarons [67]. Os símbolos α , Ψ e R_{12} representam a constante de troca, a função de onda do portador e a distância entre portadores, respectivamente.

Nos PML's pode acontecer um alinhamento significativo dos *spins*, mesmo quando a energia de troca é menor do que a necessária para estabilizar os PM's livres. Por consequência, os PML's são mais comuns do que os PM's livres. Uma diferença fundamental entre os dois tipos de PM's é a mobilidade: os PM's livres têm uma mobilidade bem maior do que os PML's.

2.8.3.1 – Modelo do polaron magnético ligado

Para explicar a alta temperatura de Curie (T_C) obtida experimentalmente em OSMD's do tipo n, Coey *et al.* [64] propuseram um modelo para tentar explicar o magnetismo nestes materiais, baseando-se na formação de Polarons Magnéticos Ligados.

O modelo propõe que a interação de troca ferromagnética em óxidos semicondutores magnéticos diluídos, é mediada pelos elétrons doados rasos (localizados em uma banda de impureza, próxima à banda de condução) que formam polarons magnéticos ligados, os quais se sobrepõem para criar uma banda de impureza de *spin* desdobrado [64].

Assume-se que elétrons itinerantes (também chamados de portadores de carga) são armadilhados em uma vacância de oxigênio, ou em outro defeito na estrutura do material, têm um orbital semelhante ao do átomo de hidrogênio, com energia de ligação de 13,6 eV. A profundidade destas armadilhas de elétrons é, portanto, da ordem de alguns décimos de *um elétron-volt*. Com o aumento da concentração de doadores os orbitais 1s se sobrepõem para formar uma banda de impureza. Em baixas concentrações, os elétrons permanecem localizados numa banda de impureza estreita. Quando a concentração é aumentada acima de uma concentração crítica, os elétrons da banda de impureza ficam deslocalizados e surge uma condução metálica.

Considerando a interação de cátions magnéticos com os elétrons hidrogênicos presentes na banda de impureza, há a possibilidade de formar polarons magnéticos ligados, acoplando os momentos dos íons 3d dentro de suas órbitas. A ideia básica é ilustrada na **Figura 2.18**. Como o raio da órbita dos PML's é suficientemente grande, a sobreposição entre um elétron hidrogênico e os cátions dentro de sua órbita levam ao acoplamento de troca

ferromagnética entre eles [67]. Esta interação pode ser escrita em termos do parâmetro de troca $(s-d) J_{sd}$ como

$$\Delta E_{ex} = -J_{sd} S \cdot s |\psi(r)|^2 \Omega \quad (2.7)$$

onde S é o *spin* dos cátions 3d com volume Ω , e s é o *spin* do elétron doado.

Na **Figura 2.18** temos uma representação, não só dos PLM's, mas também dos polarons magnéticos. Um elétron doador na sua órbita hidrogênica tem seu *spin* acoplado aos *spins* de impurezas 3d. As pequenas circunferências sem preenchimento representam cátions de uma matriz semicondutora (SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , p.ex.). Pequenos círculos com preenchimento em negrito representam a ocupação de cátions por íons magnéticos (Fe^{+3} , Mn^{+2} , p.ex.), os quais estão representados pelas setas em vermelho. Regiões representadas por pequenos retângulos identificam as vacâncias de oxigênio. Os oxigênios não são mostrados. Círculos maiores em azul representam a região abrangente de um PLM, o qual é formado a partir do elétron doado armadilhado na vacância de oxigênio, interagindo com os íons magnéticos vizinhos através do seu orbital hidrogênico. Íons magnéticos fora das órbitas dos PLM's, os quais podem sofrer interação de dupla troca ou supertroca, também são mostrados. A sobreposição de PLM's indica um acoplamento ferromagnético [64].

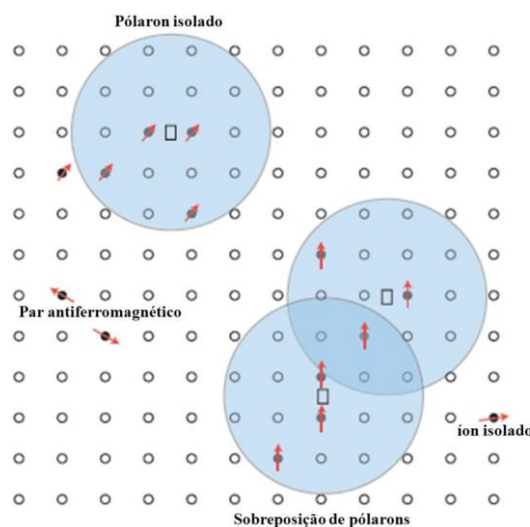


Figura 2.18 – Representação dos polarons magnéticos. A medida que a densidade de defeitos aumenta, os orbitais hidrogenóides associados com os defeitos posicionados aleatoriamente se sobrepõem [64].

Neste caso, a interação de troca pode ser representada por um campo molecular agindo nos elétrons doados, que serão localizados para fornecer uma banda de impureza suficientemente estreita. O elétron será quase completamente *spin*-polarizado no estado magneticamente ordenado, isto se ele interage com muitos cátions magnéticos. O sistema é semelhante a um ímã de Néel de duas sub-redes, onde uma sub-rede é composta por cátions dopantes, e a outra por elétrons doados.

Especificamente no caso de um íon $3d^5$ como o Fe^{+3} ou o Mn^{+2} , os únicos orbitais 3d desocupados e disponíveis são *spins down* (\downarrow). Portanto, o elétron doado é \downarrow , e o acoplamento efetivo entre duas impurezas magnéticas que se inserem no mesmo orbital doador é ferromagnético. De modo mais geral, o acoplamento entre o cátion e o elétron doado é ferromagnético quando a camada 3d está com menos da metade preenchida, e antiferromagnético quando a camada 3d está preenchida até a metade ou mais.

Na tentativa de justificar uma alta ou baixa temperatura de Curie com o modelo, Coey *et al.* [64], fez um diagrama de bandas de energia em que dispõe cada estrutura eletrônica, **Figura 2.19**. Ao passar ao longo da série 3d, do Ti para o Cu, os níveis d *spin-split* (*spin* desdobrado) movem-se para baixo em energia, para o topo da banda 2p do oxigênio. Portanto, há duas regiões onde se espera uma alta T_C : uma perto do início da série, onde os estados $3d^\uparrow$ cruzam o nível de Fermi na banda de impureza e uma no final, onde os estados $3d^\downarrow$ cruzam o nível de Fermi. No meio da série não existe sobreposição com os níveis 3d e a interação de troca é fraca [68]. A provável origem da banda de impureza em filmes de ZnO são defeitos na rede, tais como vacâncias de oxigênio, as quais podem aprisionar um ou dois elétrons [68,64].

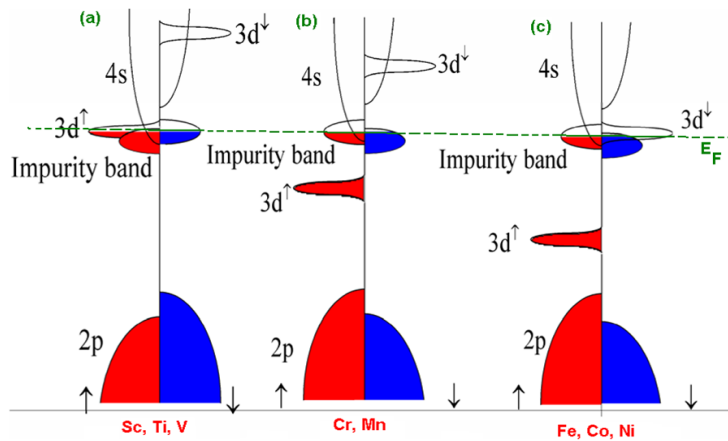


Figura 2.19 – Densidade de estados esquemática para: **(a)** M=Ti, **(b)** M=Mn e **(c)** M=Co. O nível de Fermi está em uma banda de impureza doadora de *spin-split* [68].

Vale ressaltar que, a banda de impureza poderia desdobrar (dividir) espontaneamente se fosse estreita o suficiente, ou ser polarizada por troca com cátions 3d quando estes estão presentes. Esse modelo é necessário em concentrações baixas de dopantes, $x \leq 1\%$.

Em uma análise experimental, também feita por Coey *et al.* [64], foi verificado o momento magnético em função da concentração, para o sistema $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ (M=Sc-Zn), conforme a **Figura 2.20**. Os dois picos distintos são pronunciados do Ti ao V e no Co. Os momentos estão perto de zero para Cr, Mn e Cu. Aqui o momento magnético é obtido de filmes finos do ZnO dopados com cada elemento da série 3d de Sc para o Zn, produzidos a partir de deposição por laser pulsado, medido em temperatura ambiente.

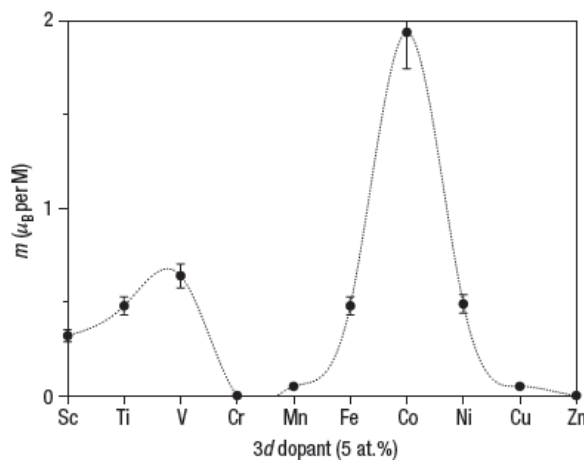


Figura 2.20 – O momento magnético de filmes finos produzidos a partir do sistema $(Zn_{0.95}M_{0.05})O$, para M=Sc-Cu, por deposição de laser pulsado, medido em temperatura ambiente [64].

2.8.3.2 – Ferromagnetismo por transferência de carga em nanopartículas de óxidos

Em 2008, Coey *et al.* [69] propuseram um modelo para o ferromagnetismo associado com defeitos em *bulk* ou superfícies de nanopartículas de óxidos: **ferromagnetismo por transferência de carga**. O ferromagnetismo por transferência de carga é do tipo percolação de Stoner (elétrons itinerantes), em vez de um tipo percolação de Heisenberg (elétrons localizados) como em um SMD.

O modelo qualitativo baseia-se na teoria da banda de *spin* desdobrado, com elétrons itinerantes, ao invés da interação de troca de Heisenberg, para spins localizados. Enfatiza-se que, a característica que permite a dopagem dos óxidos semicondutores com metais de transição é que os cátions 3d podem coexistir em diferentes estados de valência e não porque têm um momento magnético. Neste sentido, os cátions dopantes podem promover o ferromagnetismo, fornecendo elétrons, localmente, dentro da banda de condução. É, portanto, a capacidade dos cátions 3d para apresentar valência mista, ao invés de sua posse de um momento localizado, que é a chave para o magnetismo neste modelo. Além disso, o ferromagnetismo não é uniforme ao longo das amostras, mas é restrita a algumas regiões ricas em defeitos, tais como a superfície das nanopartículas de óxidos.

A ideia básica é que os cátions com valência mista (p. ex., o $\text{Fe}^{+2,+3}$) fornecem um reservatório de elétrons, a partir do qual, elétrons podem ser transferidos para a densidade de estados dos defeitos com um baixo custo energético. Então, pode ser possível a transferência de elétrons itinerantes para elevar o nível de Fermi, para um pico na densidade local de estados $N(E)$, levando ao desdobramento Stoner do $N(E)$. O ferromagnetismo espontânea de Stoner pode surgir na percolação de regiões ricas em defeitos, tais como a superfície das nanopartículas, onde a densidade local de estados apresenta uma estrutura fortemente pontiaguda.

Segundo os autores, se os cátions magnéticos dopantes forem distribuídos aleatoriamente nos sítios (dos cátions) dos materiais óxidos, os

íons isolados, pares e pequenos aglomerados (*clusters*) formará em concentrações de dopantes x abaixo do limiar de percolação x_p (i.e., $x < x_p$), conforme a **Figura 2.21.a**. O acoplamento entre cátions que compartilham uma ligação com o oxigênio é a supertroca, que é geralmente antiferromagnética, com uma susceptibilidade Curie-Weiss, **Figura 2.21.b**. Íons isolados e pequenos *clusters* dão uma contribuição para a suscetibilidade de Curie. Segundo a **Figura 2.21.a**, não existe ordem magnética de longo alcance. Acredita-se que em OSMD's bem cristalizados seria observado um comportamento paramagnético. Logo, para esse modelo não pode existir ordem magnética de longo alcance, porque as interações de supertroca decaem exponencialmente com a distância e acopla só os cátions de primeiros vizinhos [69].

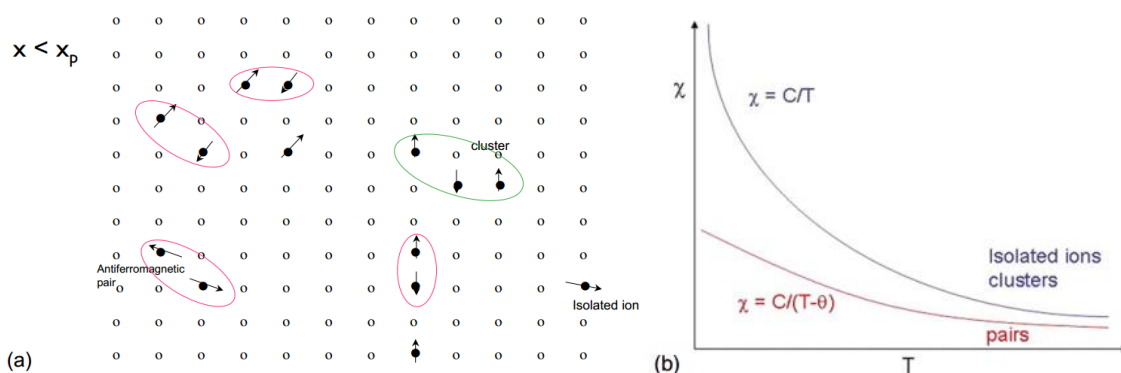


Figura 2.21 – Ilustração esquemática: **(a)** da distribuição dos cátions magnéticos de um óxido magnético diluído e **(b)** susceptibilidade magnética resultante [69].

O ponto de partida para uma discussão do ferromagnetismo por transferência de carga, em OSMD's nanoparticulados, é que estes materiais possuem algum tipo de banda de condução. Esta banda não precisa ser ocupada, mas deve estar perto do nível de Fermi. Os elétrons existentes podem ser itinerantes ou localizados, quando existir uma borda de mobilidade devido à desordem.

A densidade de estados neste modelo depende do número de vizinhos mais próximos. Este número é reduzido na superfície ou na vizinhança de certos defeitos, o que tem o efeito de reduzir a largura da banda e aumentar a densidade local de estados. A **Figura 2.22** mostra a energia (E) em função da densidade de estados $N(E)$, evidenciando o nível de Fermi na densidade local

de estados. É improvável que o nível de Fermi E_F irá coincidir com um máximo acentuado na densidade de estados.

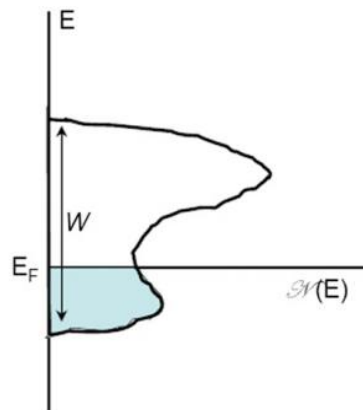


Figura 2.22 – Estrutura na densidade de estados de superfície para uma nanopartícula ou filme fino. O W é a largura da banda da densidade local de estados [69].

Portanto, a transferência de elétrons para os estados de defeitos nas nanopartículas poderiam elevar o nível de Fermi (E_F) para um pico na densidade local de estados, onde o critério de Stoner para o aparecimento de magnetismo pode ser satisfeito. Este critério é $N(E_F) > \frac{1}{I}$, em que $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e I é o parâmetro de Stoner, que é de aproximadamente 1 eV.

A transferência de carga em óxidos dopados pode ser produzida pela valência mista dos cátions dopantes. Por exemplo, a conversão de um íon Fe^{+2} em um íon Fe^{+3} fornece um elétron, o qual pode ser desviado para a densidade local de estados dos defeitos, se isso é energeticamente favorável.

No modelo de nanopartículas, considerando uma nanopartícula esférica, a superfície da casca está ordenada ferromagneticamente, enquanto que o núcleo das nanopartículas permanece paramagnético, conforme mostra a **Figura 2.23**. Na **Figura 2.23.a** a carga é transferida a partir do corpo da partícula para uma camada superficial. Já na **Figura 2.23.b** existem apenas as flutuações de cargas local, na dimensão da célula unitária. Pode-se inferir que a transferência de carga é muito menos trabalhosa na **Figura 2.23.b**.

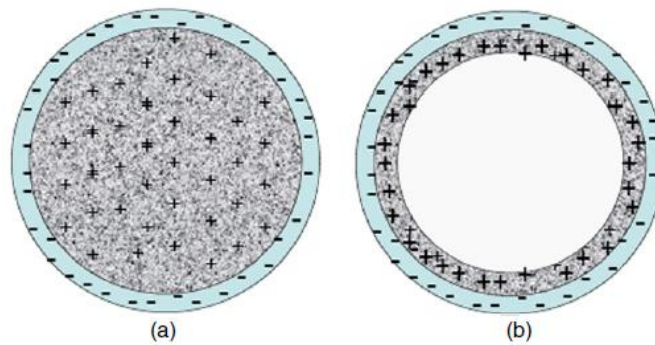


Figura 2.23 – Dois modelos de transferência de carga em uma nanopartícula. Em **(a)** a carga é transferida a partir do corpo da partícula para uma camada superficial, enquanto que em **(b)** existem apenas as flutuações de cargas local, na dimensão da célula unitária [69].

O princípio do ferromagnetismo por transferência de carga está ilustrado na **Figura 2.24**. Se um cátion está exclusivamente em seu máximo ou mínimo estado de carga, será ineficaz para a transferência de carga. Da mesma forma, se o custo da transferência de elétrons dado pela reação $M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + e$ excede o ganho de energia, a partir do desdobramento de Stoner para a densidade local de estados, a reação de transferência de carga não ocorre e o nível de Fermi na densidade local de estados permanece inalterado.

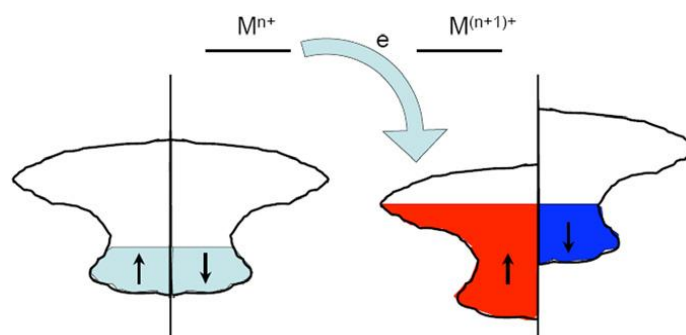


Figura 2.24 – A transferência de carga envolvida em um sistema com uma instabilidade magnética [69].

No modelo em discussão, um limite para o momento magnético deverá ser $1\mu_B$ por cátion 3d, uma vez que a transferência de carga no estado de valência mista não pode exceder um elétron. Momentos maiores podem ser previstos se o *spin* desdobrado, nos estados de defeitos, acoplar com os *spins* nucleares na vizinhança 3d.

O sinal do acoplamento de elétrons, com cátions, dependerá da ocupação 3d. Nos sistemas considerados, o momento ferromagnético

corresponde a polarização do *spin* de apenas alguns poucos por cento de elétrons na banda de condução. Além disso, a maioria dos cátions dopantes não estão envolvidos e permanecem paramagnéticos para baixíssimas temperaturas, contribuindo para a susceptibilidade Curie-Weiss como íons isolados. O modelo para o ferromagnetismo por transferência de carga pode ser aplicável a uma vasta gama de nanopartículas e filmes finos de óxidos magnéticos diluídos.

Além do modelo teórico, Coey *et al.* [69] também fizeram medidas experimentais de alguns óxidos dopados com metais de transição. Por exemplo, os espectros Mössbauer mostram ferros paramagnéticos coexistindo nos estados de valência Fe^{+2} e Fe^{+3} . Foram estas observações que levaram os autores a sugerirem o modelo de ferromagnetismo por transferência de carga para óxidos nanoparticulados.

Em suma, é possível inferir que o ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos é explicado e justificado por diferentes mecanismos, mas ainda não há consenso na literatura científica sobre qual é o mecanismo predominante ou mais plausível para o ferromagnetismo observado. Os modelos estudados aqui não têm validade geral e só explicam o comportamento magnético de alguns poucos sistemas de SMD's.

2.9 – O ZnO intrínseco

O óxido de zinco (**ZnO**) é um sólido que cristaliza com estrutura hexagonal, como a wurtzita, com parâmetros de rede $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,12 \text{ \AA}$ [70]. Também é conhecido como zincita e possui grupo espacial $P63mc$. A zincita é um típico semicondutor do grupo **II-VI** da tabela periódica, possuindo um *gap* de energia largo, aproximadamente igual a 3,4 eV, sendo, por isto, transparente à luz visível. A **Figura 2.25** ilustra a estrutura tipo wurtzita do ZnO. Esta possui um arranjo tetragonal, onde um átomo de zinco é rodeado por quatro átomos de oxigênio, ocorrendo hibridização dos elétrons **s** do zinco com os elétrons **p** do oxigênio. A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta e, portanto, torna-se mais ou menos fácil incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu reticulado [71].

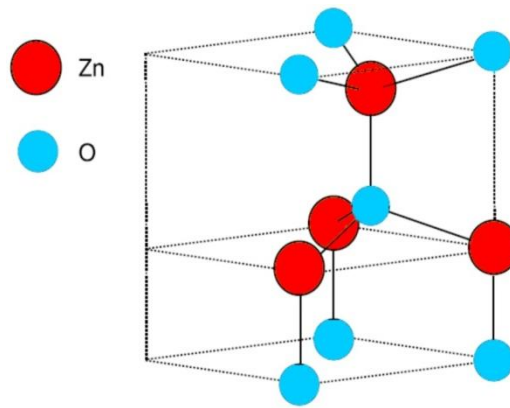


Figura 2.25 – Célula primitiva do ZnO, na sua forma estável. Adaptada de [72].

A estrutura wurtzita do ZnO é composta por duas sub-redes hexagonais compactas [72], onde os sítios tetraédricos ocupados por átomos de zinco alternam com os sítios tetraédricos ocupados por átomos de oxigênio, ambos em torno do eixo c [72]. Em cada sub-rede estão inclusos quatro átomos por célula unitária e todos os átomos de cada átomo do Zn (grupo II) está coordenado por quatro átomos do O (grupo VI) e vice-versa, então, 50% dos sítios tetraédricos são ocupados pelos átomos de Zn e 50% pelos átomos de O.

Na sua estrutura estável (i.e., a wurtzita), a zincita exibe-se como semicondutor do tipo **n** (presença de portadores negativos) em função de um desvio da estequiometria. Este desvio é consequência da presença de defeitos intrínsecos do material, como vacâncias de oxigênio (V_o) e átomos de zinco intersticiais (Zn_i).

Magneticamente falando, o ZnO puro, isto é, livre de dopagens, é bem conhecido por exibir um comportamento diamagnético, com susceptibilidade em temperatura ambiente de -1.62×10^{-7} emu/(g x Oe) [73]. A **Figura 2.26** mostra o diamagnetismo apresentado pelo óxido de zinco.

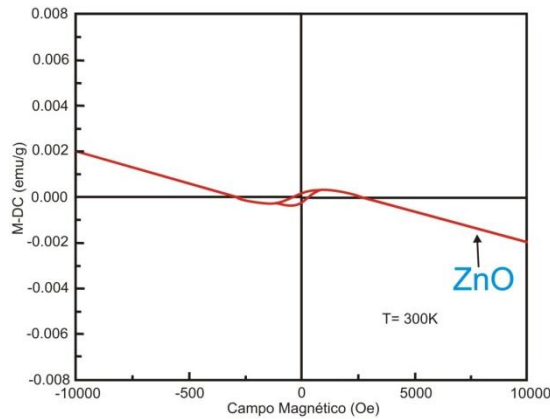


Figura 2.26 – Magnetização vs. campo, para o óxido de zinco. Adaptada de [73].

2.10 – Defeitos nativos (na rede) do ZnO

O controle e o entendimento da geração de defeitos pontuais, nativos ou induzidos intencionalmente, na estrutura cristalina do óxido de zinco é bastante estudado na literatura científica [33-38,74,75]. Os defeitos nativos neste óxido são bastante discutidos em conexão com sua não estequiometria e com sua condutividade tipo n [74].

Dentre os defeitos pontuais que geram níveis na banda proibida da zincita estão as vacâncias de oxigênio monopositivas (V_o^+) e dipositivas (V_o^{+2}), vacâncias de zinco (V_{Zn}^0, V_{Zn}^- e V_{Zn}^{-2}), zínco intersticiais ($Zn_i^0, Zn_i^{+1}, Zn_i^{+2}$), oxigênios intersticiais ($O_i^0, O_i^{-1}, O_i^{-2}$), antissítio de zinco (Zn_o) e antissítio de oxigênio (O_{Zn}), como ilustra a **Figura 2.27** [33].

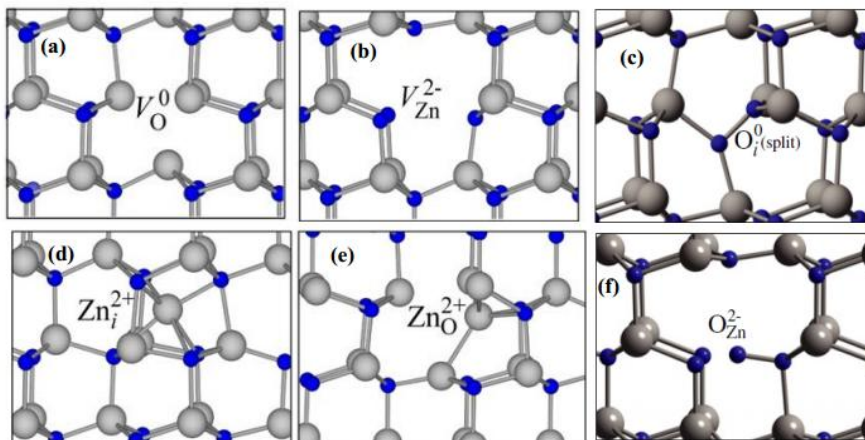


Figura 2.27 – Principais defeitos pontuais no ZnO: **(a)** vacância de oxigênio, **(b)** vacância de zinco, **(c)** oxigênio intersticial, **(d)** zinco intersticial, **(e)** antissítio de zinco e **(f)** antissítio de oxigênio [34].

Entende-se como vacâncias de oxigênios (V_o) no óxido de zinco a ausência de átomos de oxigênio na rede cristalina deste semiconductor. Como consequência, ao retirar um átomo de oxigênio da rede cristalina, provoca-se a quebra de quatro ligações na vizinhança do átomo de zinco. As quatro ligações pendentes contribuem cada uma com 1/2 elétron para uma vacância neutra (V_o^0). A interação dessas ligações pendentes resulta em um estado totalmente simétrico na banda proibida, ocupado com dois elétrons, e outros três estados com alta energia (ressonante na banda de condução), praticamente degenerados [75]. A energia de formação de vacâncias de oxigênios é a menor de todos os defeitos [74], o que lhe confere baixa concentração em condições de equilíbrio. Enfatiza-se que, a V_o é um doador profundo porque não pode ser ionizado à temperatura ambiente, uma vez que tem nível de energia ~ 1 eV abaixo da banda de condução [33,35].

Analogamente, as vacâncias de zinco são a ausência de átomos de zinco na rede cristalina do ZnO. Ao remover um átomo de zinco, há a quebra de ligação com quatro átomos de oxigênio e isso introduz estados parcialmente preenchidos na banda proibida, relativamente próximos à banda de valência. Esses estados podem aceitar elétrons adicionais, o que faz com que sejam aceitadores profundos. A energia de formação desse defeito é baixa para o ZnO tipo n e alta para o tipo p. Neste último caso, sua formação é mais favorável em condições ricas de oxigênio [33,36].

Entende-se que na estrutura cristalina wurtzita existem dois sítios principais para se encontrar um átomo de zinco intersticial: zinco intersticial (Zn_i) no sítio tetraedral e Zn_i no sítio octaedral [35,76]. Os átomos de zinco intersticial são estáveis no sítio octaédrico. O Zn_i tetraédrico é 0,9 eV mais elevado em energia, portanto, instável e pode relaxar espontaneamente para o sítio octaédrico. Acreditam-se que os defeitos Zn_i doam seus elétrons para a banda de condução do material, o que lhes conferem a característica de doadores rasos. O defeito Zn_i possui alta energia de formação para a zincita tipo n e não deve ser responsável pela condutividade tipo n do óxido de zinco.

Por outro lado, a energia de formação do Zn_i^{+2} diminui rapidamente quando o nível de Fermi diminui para o máximo da banda de valência [36,33].

De maneira semelhante, os átomos de oxigênio intersticiais podem se acomodar na rede cristalina nos sítios tetraédricos ou octaédricos, além de formar um defeito chamado interstício *split*. Os átomos de oxigênios intersticiais localizados no sítio tetraédrico são instáveis e relaxam para a configuração interstício *split*. Um defeito O_i *split* se forma quando um átomo de oxigênio quebra uma ligação da rede do ZnO entre um átomo de oxigênio e um átomo de zinco vizinho e se liga a eles. Esses defeitos não possuem transições eletrônicas associadas, são eletricamente inativos. Também, os O_i posicionados nos sítios octaédricos são aceitadores profundos, eletricamente ativos, gerando estados na parte inferior da banda proibida, os quais podem aceitar dois elétrons [36,33].

O defeito denominado antissítio de zinco ($Zn_{O^{-2}}^{+2}$) forma-se quando átomos de zinco ocupam o sítio de um átomo de oxigênio na rede cristalina da zincita. O defeito $Zn_{O^{-2}}^{+2}$ forma um estado na banda proibida, ocupado por dois elétrons, os quais podem ser transferidos para a banda de condução à temperatura ambiente, uma vez que esse defeito atua como um doador raso. A criação de um antissítio de zinco envolve alta energia de formação, por isso, em condições de equilíbrio, só ocorre em baixa concentração [33]. O antissítio de zinco é também esperado para compensar os buracos no ZnO do tipo p, particularmente em condições pobre de oxigênio em que sua energia de formação pode ser negativa [74].

Ao contrário, se átomos de oxigênio ocupam sítios na rede do ZnO, onde deveriam ser ocupados por átomos de zinco, há a formação do defeito de antissítio de oxigênio ($O_{Zn^{+2}}^{-2}$). O $O_{Zn^{+2}}^{-2}$ é um defeito pontual tipo aceitador profundo, o qual requer alta energia de formação para ser criado. Também, sua formação é mais favorável em ambiente rico em oxigênio [36,33].

A **Tabela 2.2** exhibe as energias de formação, calculadas no nível de Fermi igual a zero ($E_F = 0$), para os defeitos pontuais nativos do óxido de

zinco, sob condições ricas em oxigênio e zinco. Como se observa na referida **tabela** os defeitos pontuais e impurezas podem ocorrer em múltiplos estados de carga [37].

Tabela 2.2 – Energias de formação para os defeitos pontuais nativos do óxido de zinco. As nomenclaturas $E^{f.LDA}$, $E^{f.LDA+U}$ e $(CB/VB)(\%)$ estão definidas na ref. [37].

Defeito	q	n	$E^{f.LDA}$	$E^{f.LDA+U}$	E^f	$(CB/VB)(\%)$
V_o	+2	0	-0,37	-0,60	-0,60	62/38
	+	1	0,64	0,81	1,91	
	0	2	0,69	1,34	3,72	
V_{Zn}	0	4	5,94	6,39	7,38	13/87
	-	5	6,02	6,49	7,55	
	-2	6	6,31	6,94	8,43	
Zn_i	+2	0	-0,10	-0,45	-0,45	87/13
	+	1	1,32	1,56	3,20	
	0	2	2,76	3,62	6,95	
$O_i(oct)$	0	4	6,36	6,83	8,54	23/77
	-	5	6,63	7,22	9,26	
	-2	6	7,49	8,28	10,86	
$O_i(split)$	+2	2	5,13	5,12	5,25	03/97
	+	3	5,01	5,02	5,24	
	0	4	4,93	4,97	5,24	
Zn_o	+4	0	0,14	-0,31	-0,31	89/11
	+3	1	0,48	0,44	1,57	
	+2	2	0,22	0,53	2,59	
	+	3	1,81	2,74	6,49	
	0	4	3,43	4,98	10,47	
O_{Zn}	0	4	9,94	10,04	13,15	41/59
	-	5	10,53	10,88	14,68	
	-2	6	11,08	11,76	16,45	

A **Figura 2.28** mostra uma simulação da energia de formação (E_f) de um defeito nativo em função da energia do nível de Fermi (E_F) para um cristal de ZnO, levando em conta ambientes de síntese com elevada concentração de oxigênio e zinco. A energia de Fermi varia de zero até E_g , onde $E_F = 0$ corresponde ao máximo da banda de valência [33].

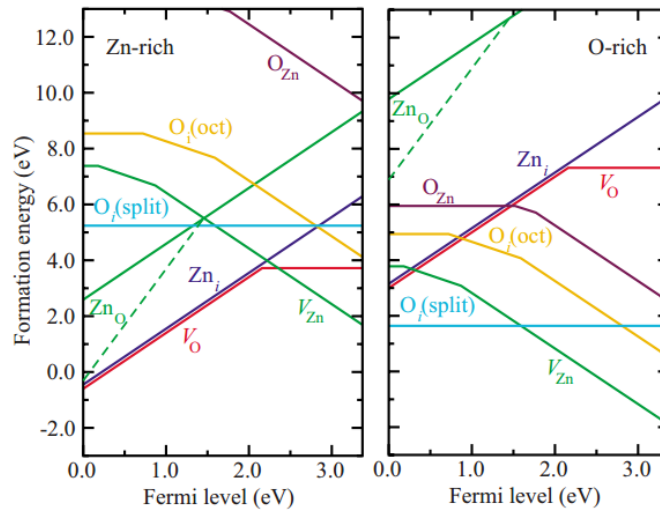


Figura 2.28 – Energia de formação dos defeitos nativos no óxido de zinco em função da energia de Fermi em condições de abundância de zinco (esquerda) e abundância de oxigênio (direita) [33].

Na **Figura 2.29** é apresentado, esquematicamente, um diagrama de bandas, indicando alguns dos possíveis locais de defeitos pontuais encontrados na banda proibida do ZnO.

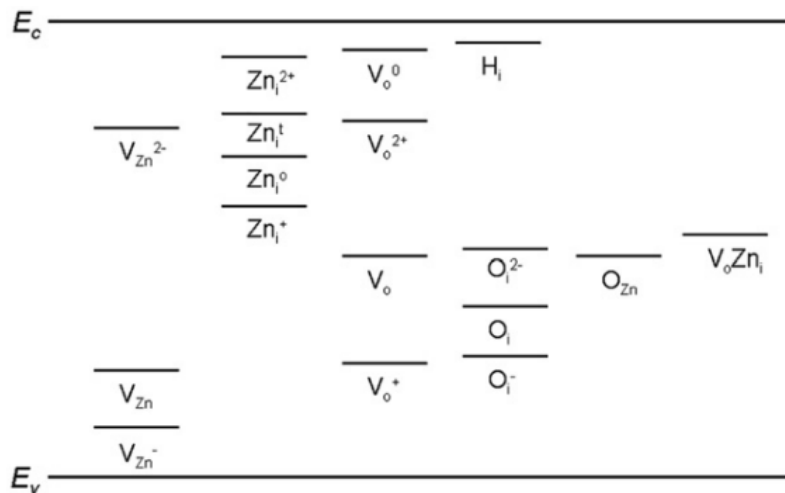


Figura 2.29 – Os símbolos sobrescritos representam a “carga efetiva” dos elementos na sub-rede (sítio) considerada. Aqui Zn_i^o e Zn_i^t é o zinco intersticial octaedral e tetraedral, respectivamente.

2.11 – Barreira de migração de defeitos

Vale lembrar que, para compreender a dinâmica de defeitos – nativos ou induzidos por dopagem – quando cristais perfeitos de ZnO (ou outro material) são submetidos a tratamentos térmicos é importante analisar a barreira de

migração dos defeitos. A barreira de migração é a energia E_b (**Figura 2.30.c**) na qual um defeito pontual precisa ultrapassar para se tornar móvel pela rede cristalina de um determinado material. Por exemplo, um átomo próximo de uma vacância pode se mover para essa posição (**Figura 2.30**) ou mesmo um sítio intersticial pode se mover para outro sítio intersticial, vencendo a barreira (E_b) supracitada, com uma frequência Γ [33]. A relação matemática que descreve esse fenômeno é descrita por

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{E_b}{K_B T}} \quad (2.8)$$

onde Γ_0 é uma razão entre a frequência vibracional na configuracional inicial e no ponto de mais alta energia (ponto de sela), $K_B T$ é a energia térmica.

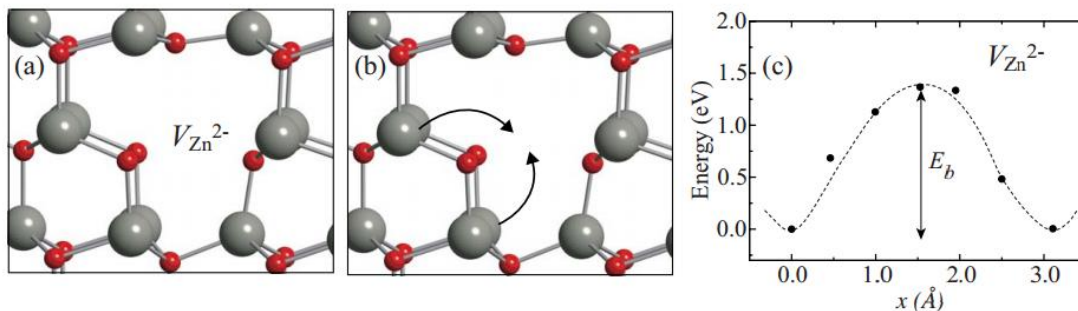


Figura 2.30 – (a) Geometria atômica local da vacância de zinco no estado de carga -2 (V_{Zn}^{2-}). (b) Possíveis caminhos de migração da V_{Zn}^{2-} : um átomo de zinco move a partir de um plano basal adjacente ou a partir do mesmo plano basal para a vacância. (c) Barreira de energia de migração calculada para o caminho onde um átomo de zinco move-se para uma vacância local a partir de um plano basal adjacente. Os dois caminhos de migração, dados pela barreira energética, diferem em menos de 0,1 eV [33].

Em um criterioso trabalho teórico feito por Janotti *et al.* [33] para estimar a frequência Γ de vibração dos defeitos, admitiu-se que em uma dada temperatura T – na qual tem interesse em saber com que energia térmica um defeito se torna móvel – ocorra um salto (*jump*) de defeito por segundo (s^{-1}). Com esta consideração, Γ_0 foi aproximado a frequências de fônons (*quantum* de vibração) na rede cristalina, isto é, 10^{13} Hz. Assim, usou-se $\Gamma = 1$ Hz, $\Gamma_0 = 10^{13}$ Hz e os valores calculados de E_b para cada defeito para estimar a temperatura de tratamento térmico, fazendo uso da Eq. (2.8). Como

apresentado na **Tabela 2.3**, a partir desses dados, os autores obtiveram as temperaturas na qual os defeitos em cristais de ZnO se tornariam móveis.

Tabela 2.3 – Valores estimados de temperatura de tratamento térmico, na qual vacâncias e intersticiais se tornam móveis em cristais de ZnO [33]. O defeito $O_i^{-2}(oct)$ se refere ao oxigênio intersticial octaedral e o $O_i^0(split)$.

Defeito	B_b (eV)	$T_{tratamento}$ (K)
Zn_i^{+2}	0,57	219
V_{Zn}^{-2}	1,40	539
V_o^{+2}	1,70	655
V_o^0	2,36	909
$O_i^0(split)$	0,87	335
$O_i^{-2}(oct)$	1,14	439

2.12 – O ZnO dopado com metais de transição

Lu *et al.* investigaram filmes cristalinos de (Zn,Co)O, preparados por epitaxia por feixe molecular (MBE) em substrato de safira, com ampla variação de concentração de portadores [16]. Segundo os autores, geralmente, a origem ferromagnética do ZnO dopado com Co é diferente para diferentes regimes de condutividade. No regime metálico, em que a maioria dos portadores está fracamente localizada, a interação de troca entre os portadores livres seria dominante. Todavia, no regime isolante, os portadores tendem a ser localizados, o que favorece a formação dos polarons magnéticos ligados, levando ao ferromagnetismo.

Ainda com relação ao ZnO dopado com Co, Lee *et al.* [77] descreveram que o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ com $0 \leq x \leq 0,25$, fabricado pelo método de sol-gel, mostra interação ferromagnética para $x = 0,25$, com T_c acima de 350 K. Os filmes mostraram-se isolantes do tipo n para amostras com concentração de portadores $x > 20\%$ de Co, e o aumento na concentração dos portadores aumentou a magnetização.

Os resultados obtidos na difração de raios X para estes sistemas mostram, com $x \leq 0,2$, apenas a estrutura wurtzita do ZnO; no entanto, para $x = 0,25$, uma fase secundária (não identificada pelos autores) foi detectada.

Entretanto, Lu *et al.* [78], utilizando a técnica *magnetron sputtering*, caracterizaram filmes de ZnO dopados com Ni ($Zn_{1-x}Ni_xO$, $x = 0, 0,03; 0,06$ e $0,11$). Neste estudo, foi constatado que as amostras (**Figura 2.31**) com concentrações $x = 0,06$ e $x = 0,11$ mostraram sinal ferromagnético em temperatura ambiente, com magnetizações de saturação $0,33$ e $0,39 \mu_B/Ni$, respectivamente. A curva de magnetização para a amostra com $x = 0,03$ por outro lado, exibiu um comportamento paramagnético característico. Análises de DRX mostraram que para todas as dopagens, a estrutura wurtzita do óxido de zinco manteve-se inalterada.

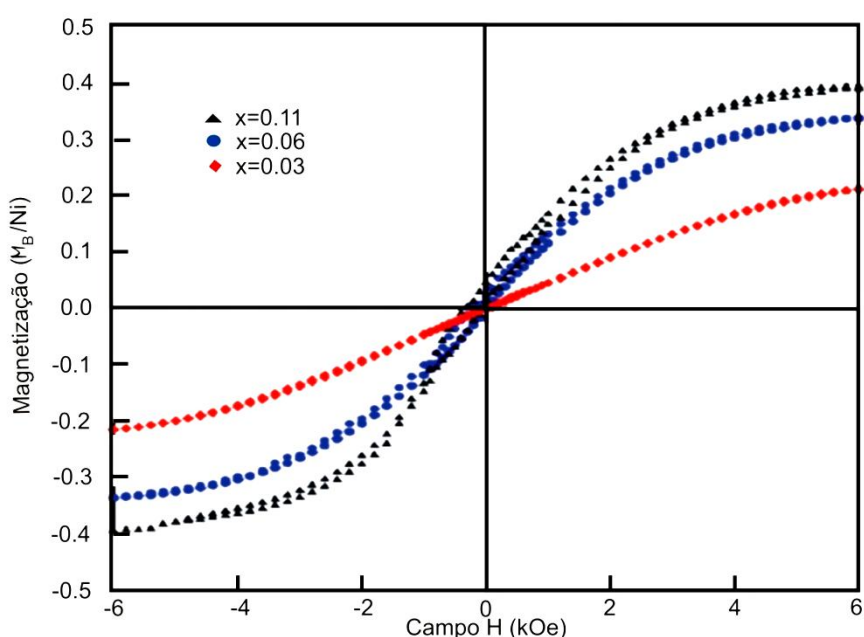


Figura 2.31 – Curvas de histerese magnética em 300K para filmes de ZnO dopado com Ni. Adaptada de [78].

Também, Liu *et al.* [79] obteve, em temperatura ambiente, um sinal ferromagnético para filmes policristalinos e pós de $Zn_{1-x}Cr_xO$, preparados pelos métodos *co-sputtering* e sol-gel, respectivamente. Para as amostras dopadas com até 3% de Cr, não houve formação de fases secundárias, mesmo havendo mudanças estruturais (**Figura 2.32**); no entanto, para $x \geq 0,05$, surgiu a fase $ZnCr_2O_4$. A caracterização por fotoluminescência nos filmes constatou Zn_i e vacâncias de zinco (V_{Zn}), os quais, juntamente com o dopante, podem ser fundamentais na origem do ferromagnetismo do sistema ZnO:Cr.

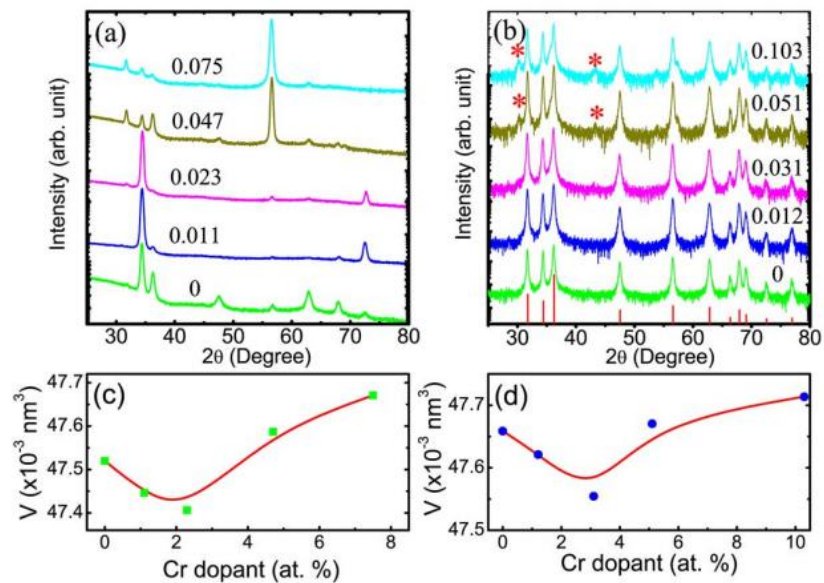


Figura 2.32 – Ambos os padrões do ZnO dopado com Cr: **(a)** filme fino e **(b)** pó; e o volume da rede: **(c)** filme fino e **(d)** pó. Está apresentado em **(b)** o padrão da estrutura wurtzita hexagonal do ZnO (PDF número 79-2205). Aqui o “*” representa o pico da fase secundária $ZnCr_2O_4$ [79].

2.13 – O ZnO dopado com ferro

O sistema ZnFeO tem sido amplamente investigado, com o intuito de verificar se esta liga ternária é um Semicondutor Magnético Diluído, com ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente. Muitos dos estudos realizados para verificarem a ordem magnética, deram ênfase, somente, nas medidas macroscópicas de magnetização [80-99], a qual é um método global para quantificar esse fenômeno. Para avaliar o comportamento magnético local do sistema supracitado, por espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , alguns pesquisadores investigaram o ZnO dopado com ferro enriquecido no isótopo 57 [23-26,100-110] por diversas técnicas de preparação. Ainda neste sistema, muitas pesquisas foram geridas com o ferro natural [111-122]. Destes trabalhos, poucos pesquisadores realizaram medidas Mössbauer em baixa temperatura [111-113], enquanto que os demais conduziram suas medidas em temperatura ambiente [114-122].

Em uma abordagem para o ZnO dopado com ferro natural, Ahn *et al.* encontraram um dubleto no espectro Mössbauer (**Figura 2.33**), obtido em 4,2

K, para o sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ monofásico, preparado por reação de estado sólido [111].

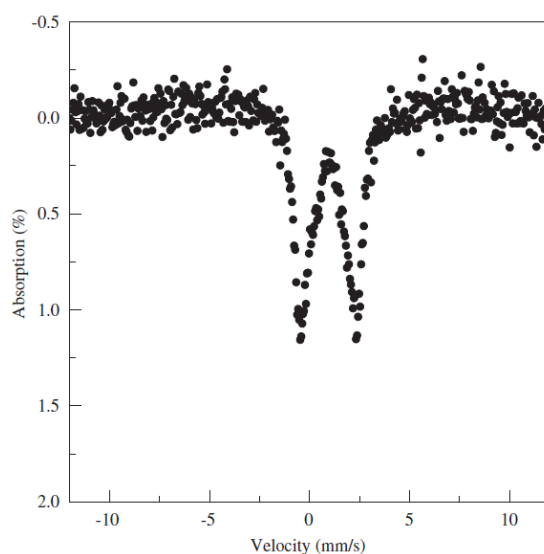


Figura 2.33 – Espectro Mössbauer $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ obtido em 4,2 K [111].

Ainda com a dopagem com o Fe natural, Sharma e colaboradores [116] investigaram as propriedades magnéticas e estruturais do ZnO. Neste trabalho, são apresentados os espectros Mössbauer para amostras medidas em temperatura ambiente, a fim de sondar o comportamento magnético local ao redor dos sítios dos íons de ferro, determinando o estado de oxidação dos íons de ferro na matriz de ZnO. Os autores observaram um comportamento paramagnético em temperatura ambiente, para amostras contendo até 20%at. de ferro. Como visto na **Figura 2.34**, a única componente paramagnética possui deslocamento isomérico (δ) variando entre 0,30 e 0,34 mm/s e o desdobramento quadrupolar (ΔE_q) entre 0,68 – 0,77 mm/s.

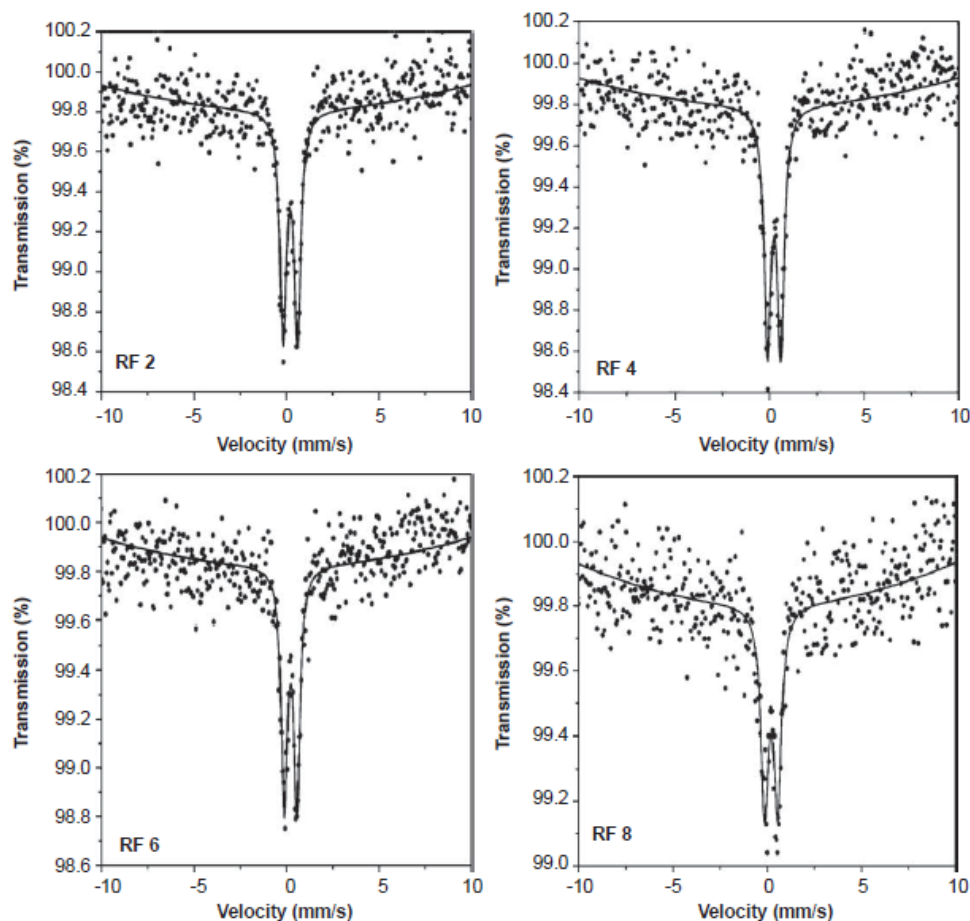


Figura 2.34 – Espectros Mössbauer em temperatura ambiente das amostras ZnO:Fe de diferentes concentrações de ferro [116].

2.13.1 – Medidas Mössbauer em baixas temperaturas no Zn⁵⁷FeO

Dos diversos sistemas Zn⁵⁷FeO estudados até o momento, poucos apresentaram medidas de Mössbauer em baixa temperatura.

Ahn *et al.* apresentaram um estudo bastante sistemático para o composto ternário Zn_{1-x}⁵⁷Fe_xO (x = 0,01; 0,02 e 0,03), preparado por reação em estado sólido [25]. O pó da cerâmica ZnO junto com o óxido de ⁵⁷Fe foram misturados e tratados termicamente em 1200 °C durante 6 horas, em atmosfera de argônio. A difração de raios X mostra uma fase única para a estrutura da zincita após a dopagem supracitada. As medidas de Mössbauer (**Figura 2.35**) foram obtidas no intervalo de 13 K até 295 K. Os espectros de Mössbauer para o sistema Zn_{0,97}⁵⁷Fe_{0,03}O, medidos em 13 K, mostraram as

fases ferromagnética (sexteto) e paramagnética (dubleto), mas só a fase paramagnética é observada em temperaturas superiores a 20 K. Ainda para 3% at. Fe, os ciclos de histerese abaixo de 77 K indicam a coexistência de fases ferromagnética e paramagnética. Os autores sugerem que a diferença entre os resultados das medidas de magnetização e Mössbauer pode ser explicada pela relaxação paramagnética *spin-rede*. Neste estudo, encontrou-se os estados de oxidação Fe^{+3} e Fe^{+2} nos espectros de Mössbauer em baixa temperatura, mas o Fe^{+2} desapareceu com o aumento da temperatura.

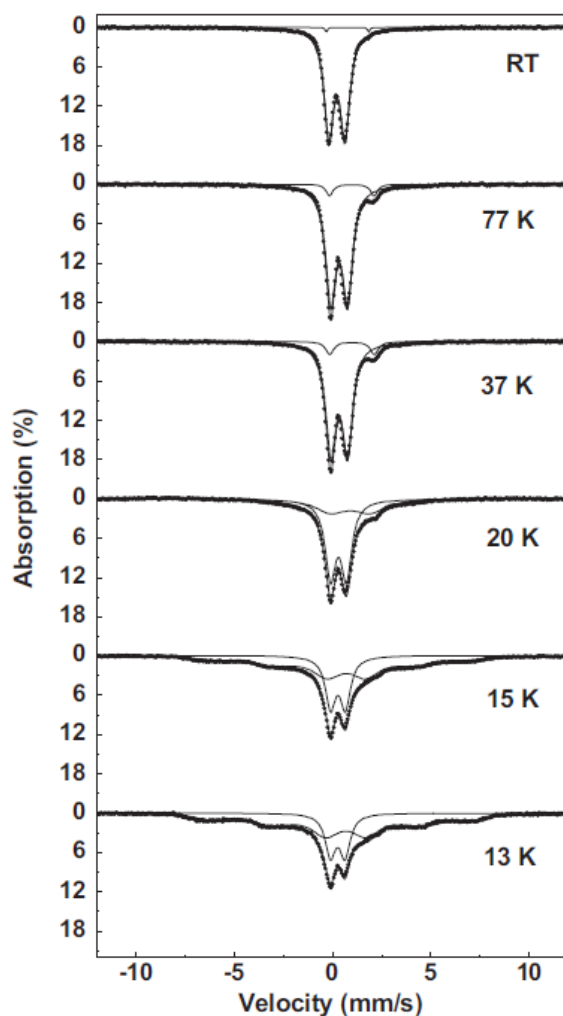


Figura 2.35 – Espectros Mössbauer do $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ em várias temperaturas [25].

Com os mesmos sistemas e nas mesmas condições de síntese, apresentados no parágrafo anterior, Ahn *et al.* [26] realizaram medidas de Mössbauer (**Figura 2.36**) no intervalo de 4,2 K até 295 K. Neste caso, os espectros de Mössbauer para o sistema $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$, medidos em 4,2 K, apresentaram apenas a fase ferromagnética (sexteto), porém, coexistem as

fases ferromagnética e paramagnética em 13 K. Também, para este teor de ferro, os ciclos de histerese em 77 K indicam a coexistência de fases ferromagnética e paramagnética.

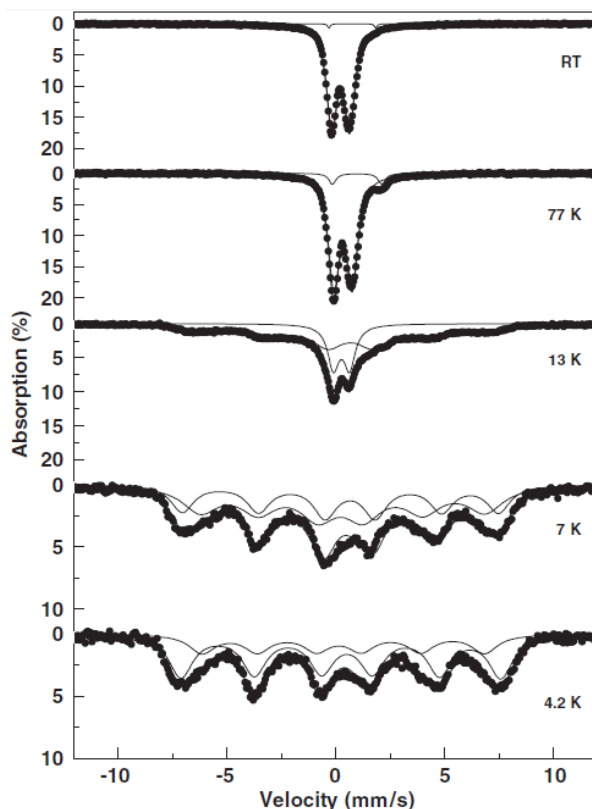


Figura 2.36 – Espectros Mössbauer do $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ para várias temperaturas [26].

Outro trabalho referente ao sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ com medidas de Mössbauer em baixas temperaturas, é o de Park *et al.* [100], preparado pelo método sol-gel (aquecido em 650 °C por cinco horas em atmosfera de H_2 5%/Ar). O padrão de difração de raios X exibiu apenas a estrutura cristalográfica do ZnO. As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) mostraram um comportamento ferromagnético muito fraco. Os espectros Mössbauer, **Figura 2.37**, foram registrados em várias temperaturas, no intervalo de 4,2 K a 295 K. Segundo os autores, o campo magnético hiperfino (B_{hf}) e o desdobramento quadrupolar elétrico (ΔE_Q), no estado ferromagnético fraco em 4,2 K, foram analisados, obtendo-se os seguintes resultados: $B_{\text{hf}} = 37,8$ kOe, $\theta = 67,5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $\eta = 0,75$, $\Delta E_Q = 2,06$ mm/s e $R = 7,4$, respectivamente. Para esse estudo, os valores de deslocamento isomérico (δ), em todas as temperaturas, são característicos do estado ferroso (Fe^{+2}).

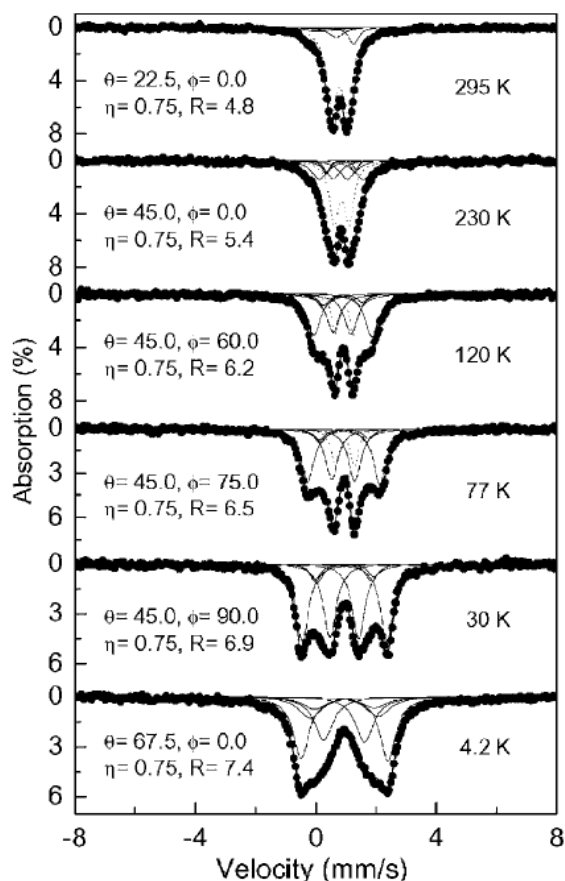


Figura 2.37 – Os espectros Mössbauer do $\text{Zn}_{0,95}^{57}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ em várias temperaturas [100].

2.13.2 – Medidas Mössbauer, em 300 K e acima, no Zn^{57}FeO

Lin *et al.* [23] descreveram ferromagnetismo em temperatura maior que a ambiente para pós do sistema $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$, preparados por moagem de alta energia, com concentrações nominais $x = 0,0306; 0,0509; 0,0708$ e $0,0989$. Entretanto, observou-se que os momentos magnéticos diminuem com o aumento da concentração de ferro, o que pode evidenciar que a magnetização não é devido a precipitação de fases secundárias, tais como, aglomerados de Fe, Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 . O ferromagnetismo observado, segundo suposição dos pesquisadores, pode ser mediado por portadores. Até o teor de $0,0708$ Fe% at., os difratogramas mostraram a fase única do óxido de zinco e os espectros Mössbauer (**Figura 2.38**) consistem de dois subespectros paramagnéticos (dubletos A e B) com ferros nos estados Fe^{+3} e Fe^{+2} . Por outro lado, a maior concentração exibiu o pico do α -Fe no difratograma e um sexteto no espectro Mössbauer, com $B_{\text{hf}} = 30,18$ T.

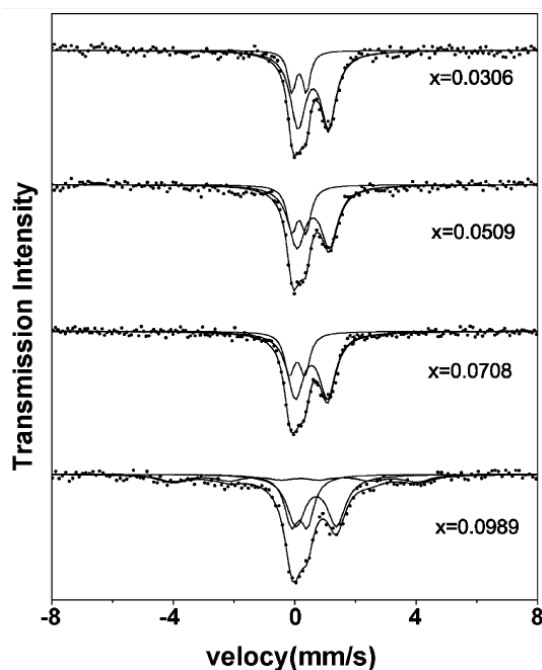


Figura 2.38 – Os espectros Mössbauer do $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ em temperatura ambiente [23].

Fan *et al.* investigaram amostras massivas de $Zn_{0,9282}^{57}Fe_{0,0718}O$, preparadas por moagem de alta energia e também tratadas termicamente em 400 °C por 3 h em ar, vácuo e hidrogênio, separadamente [24]. As curvas de magnetização $M \times H$, **Figura 2.39**, feitas em temperatura ambiente, exibem comportamento ferromagnético para todas as amostras. É possível notar um aumento no comportamento ferromagnético para o material tratado em hidrogênio, o que pode estar associado ao acréscimo das vacâncias de oxigênio. As inserções, na **Figura 2.39**, mostram o momento magnético em função da temperatura, com um campo de 1000 Oe: **(a)** a amostra como moída alcança T_c em torno de 600 K; **(b)** a amostra como tratada, em H_2 , tem uma T_c ao redor de 700 K.

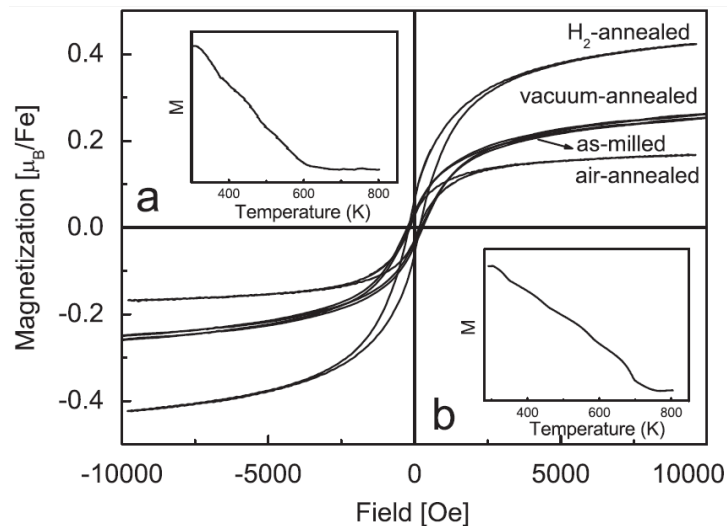


Figura 2.39 – Curvas de histereses magnéticas $M \times H$. As inserções mostram a dependência do momento magnético com a temperatura, sobre um campo de 1000 Oe: **(a)** a amostra como moída, **(b)** a amostra como tratada em H_2 [24].

Os espectros Mössbauer da **Figura 2.40**, tanto para o material moído como tratado em H_2 , foram ajustados com dois dubletos separados, com deslocamentos isoméricos típicos dos cátions Fe^{+3} e Fe^{+2} . Mesmo após o tratamento em hidrogênio, não aparece sexteto nos espectros. Portanto, as medidas magnéticas vão de encontro aos resultados de Mössbauer. Diante destes resultados controversos e tendo em vista a ampla largura dos dubletos, os autores concluíram que a diferença é causada pela relaxação.

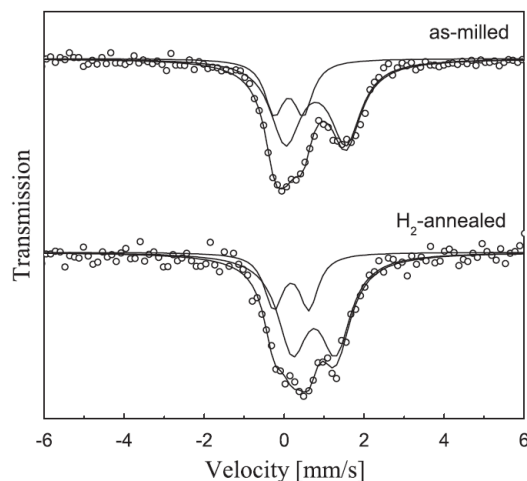


Figura 2.40 – Os espectros Mössbauer do $Zn_{0,9282}^{57}Fe_{0,0718}O$ moído e tratado em H_2 , em temperatura ambiente [24].

Como os autores não encontraram fases secundárias espúrias, devido à dopagem, atribuíram-se as propriedades ferromagnéticas, em temperatura ambiente, à substituição do Zn pelo Fe na rede do ZnO.

2.13.3 – Medidas Mössbauer, em 300 K e acima, no Zn⁵⁷FeO via implantação iônica

Vale destacar que, até o momento, o maior número de estudos realizados, teórico ou experimentalmente, com o sistema Zn_{1-x}⁵⁷Fe_xO, foram conduzidos com o método de implantação iônica [101-110].

Numa abordagem para a implantação iônica do ⁵⁷Fe na matriz óxida hospedeira do semiconductor ZnO, Potzger *et al.* [101] conduziram um dos estudos precursores com esta técnica, o qual aponta ferromagnetismo em temperatura ambiente. A implantação do Fe dentro do ZnO, em uma temperatura de 623 K, levou a formação de nanopartículas α -Fe ferromagnéticas. Por outro lado, quando a temperatura foi de 253 K, os íons de Fe foram diluídos na rede do óxido e, neste caso, formou-se um acoplamento ferromagnético.

Num criterioso trabalho, o qual merece ênfase porque propõe um modelo empírico para explicar o ferromagnetismo no sistema Zn⁵⁷FeO, para a implantação iônica do ⁵⁷Fe no ZnO, Weyer *et al.*, analisaram o decaimento dos íons radiativos ⁵⁷Mn⁺ ($t_{1/2} = 1,5 \text{ min.}$) para o ^{57m}Fe ($t_{1/2} = 100 \text{ ns}$), durante o processo de implantação [102]. Os autores apontaram que a implantação dos íons ⁵⁷Mn⁺ produz um grande número de defeitos na rede deste semiconductor, da ordem de 10³/íon.

A **Figura 2.41** mostra os espectros Mössbauer obtidos em 462 K, onde os cinco diferentes subespectros são identificados com um diagrama de barras. Três componentes magnéticos: duas distribuições e um sexteto, a parte central foi analisada com dois componentes com desdobramento de quadrupolo paramagnético D₂ (singleto) e D₃ (dubleto).

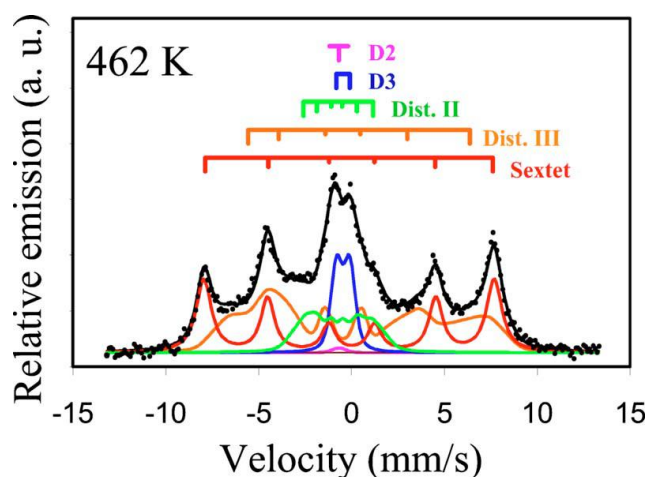


Figura 2.41 – Os espectros Mössbauer obtidos em 462 K [102].

Os espectros Mössbauer, obtidos em várias temperaturas e para uma implantação $\leq 10^{12} \text{ } ^{57}\text{Mn}^+ \text{ cm}^{-2}$, são indicados na **Figura 2.42**. O aparente singlete (D_2) praticamente desaparece do espectro em 462 K, mas reaparece em altas temperaturas. Em 462 K, $\approx 90\%$ da área espectral consiste de componentes magnéticos: sexteto, dist. II (δ de Fe^{+2}) e dist.III (δ de Fe^{+3}) e, o restante da contribuição é do componente D_3 . Acima de 600 K, o componente D_2 , é inequivocamente atribuído ao Fe^{+2} . Já em ≈ 600 K, onde a distribuição domina, o δ médio da área espectral total muda de valores típicos do Fe^{+3} para o Fe^{+2} , indicando a existência de dois diferentes componentes dentro da distribuição. Os componentes sexteto e a dist. III, atingem seus máximos em, respectivamente, 462 e 600 K, e ambos diminuem em diferentes temperaturas mais altas.

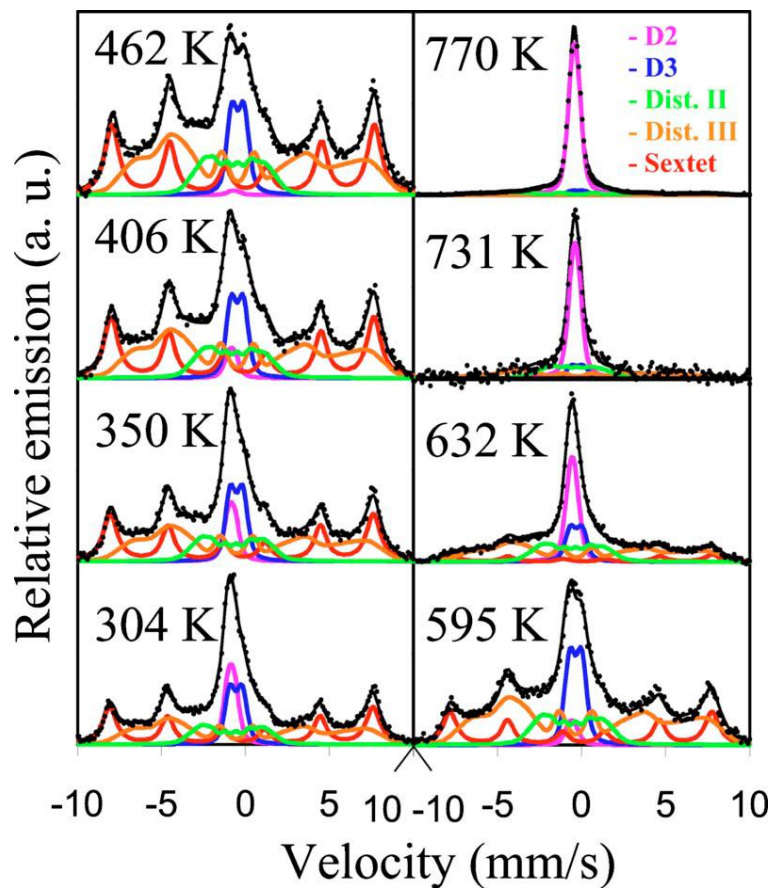


Figura 2.42 – Os espectros Mössbauer obtidos em várias temperaturas [102].

Observa-se, na **Figura 2.43**, a evolução das áreas espectrais dos componentes com a temperatura. Constata-se que o componente D_2 é o único que aumenta sua área em maiores temperaturas.

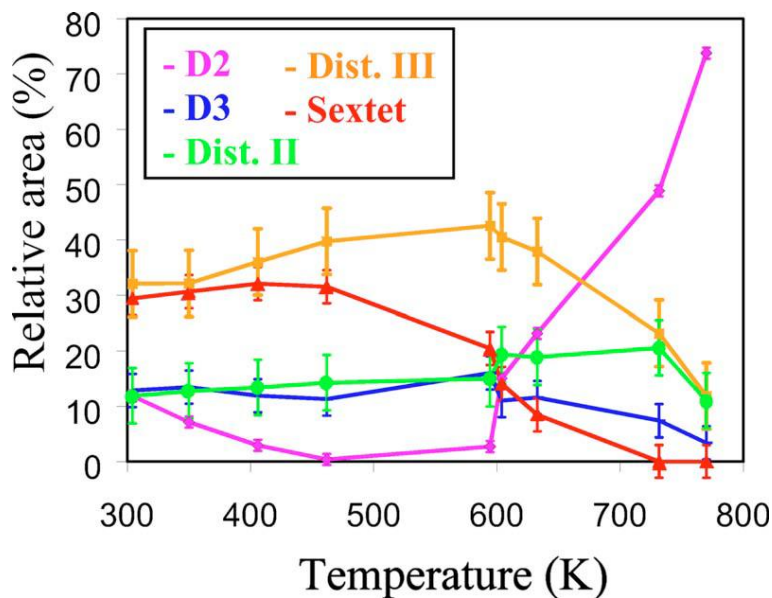


Figura 2.43 – Áreas espectrais relativas com a evolução da temperatura [102].

A **Tabela 2.4** apresenta os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer obtidos por Weyer *et al.*. Os números entre parênteses representam os erros (1σ) nos últimos dígitos. B_{hf} é o campo magnético hiperfino (médias das distribuições), δ é o deslocamento isomérico em temperatura ambiente e ΔE_q é o desdobramento quadrupolar do dubleto e deslocamento quadrupolar (2ϵ) do sexteto.

Tabela 2.4 – Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer [102].

Componente	Designação	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)
D ₂	Subst. Fe _{Zn}	-	0,80(1)	0,3(2)
D ₃	Inters. Fe _i	-	0,55(2)	0,73(3)
Sextet	Fe _{Zn} –O–V _{Zn}	48,3(2)	0,20(2)	0,13(3)
Dist. III	Complexo	37(2)	0,13(4)	-0,83(5)
Dist. II	Inters. Fe _i	12(3)	0,82(5)	-0,11(8)

De acordo com os dados da **tabela**, o δ e o grande valor de B_{hf} do sexteto são típicos do estado alto *spin* Fe⁺³, como observados em óxidos de ferro [123]. Ainda, o desdobramento quadrupolar pequeno é compatível com um gradiente de campo elétrico (GCE), em um núcleo Fe_{Zn}, devido à rede não cúbica da estrutura wurtzita do ZnO. Com base nestes argumentos, é muito pouco provável que um defeito, por exemplo, V_O ou Zn_i, poderia estar presente no interior da camada vizinha mais próxima (nn) destes átomos de Fe.

A intensidade da área espectral de D₂ decresce, tornando insignificante no intervalo de 400-600 K, mas domina o espectro nas temperaturas mais altas. Nesta situação, o seu δ implica em um estado alto *spin* Fe⁺² [123], enquanto um Fe⁺³ adicional é indicado em torno de 300 K. O singlete (D₂) é atribuído a um comportamento paramagnético, substituição isolada de Fe_{Zn}, com a vizinhança localmente imperturbável. Também, o valor do δ de D₃ é similar para àquele observado no Fe em sítios intersticiais (quasi)tetraédricos em outros semicondutores [124].

Vale destacar que, adotando que o Mn está localizado 100% substitucionalmente após a implantação, o efeito de recuo – criado durante a expulsão dos átomos filhos ^{57m}Fe do seu sítio substitucional original Mn_{Zn} –

pode produzir grandes frações intersticiais Fe_i e V_{Zn} . No entanto, estes podem recombinar se V_{Zn} (ou Fe_i) é móvel em temperatura ambiente. Todas as outras frações são devido a substituição aleatória de Fe_{Zn} , onde o sítio da rede é herdado do ^{57}Mn .

Na sequência, a diminuição do sexteto foi comprovada por medidas isotérmicas dependentes do tempo, em 604 e 632 K. A **Figura 2.44** mostra o espectro medido em 632 K, em três intervalos de tempo consecutivos, após a implantação do ^{57}Mn . É possível inferir a conversão do componente sexteto para o componente singleto. As frações que apresentam alterações significativas são apresentadas na **Figura 2.45**.

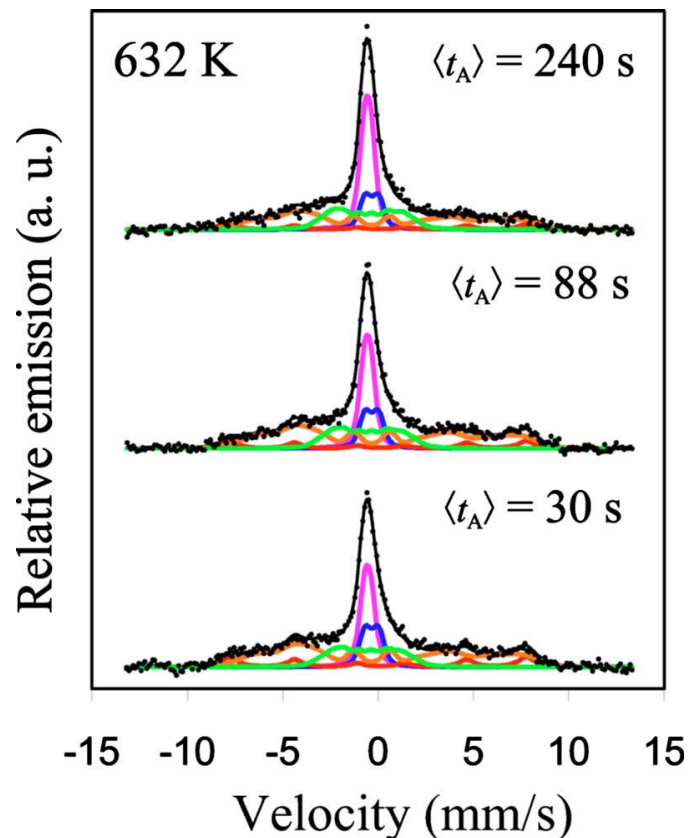


Figura 2.44 – Espectros Mössbauer obtidos em tempos diferentes, após implantação em 632 K [102].

Este comportamento dependente da temperatura é, então, mais facilmente explicado pela associação de um (ou vários) defeitos(s) para a substituição Mn_{Zn}/Fe_{Zn} , no intervalo de 300 - 460 K e a separação dos complexos ocorrerá em temperaturas ≥ 600 K. Por exemplo, a vacância de

oxigênio V_O é estável até ≈ 600 K e a vacância de zinco V_{Zn} provavelmente em torno de 300 K.

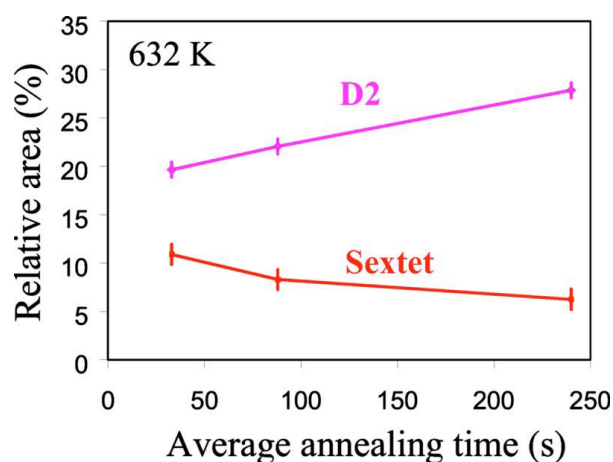


Figura 2.45 – Mudanças nas frações espectrais dos componentes sexteto e D_2 [102].

Esse modelo simples, então, implica a associação de alguns defeitos pontuais móveis, específicos para substituições Mn_{Zn}/Fe_{Zn} , induzindo o ordenamento magnético local. Ainda, diferentes complexos são formados, como evidenciado pelos diferentes parâmetros hiperfinos e a estabilidade térmica dos componentes sexteto e dist.III. Os auto-interstícios, para ambas as espécies da rede, são conhecidos por serem bastante móveis abaixo de 300 K.

Uma vez que o componente sexteto é improvável que tenha um defeito na camada vizinha mais próxima (nn), o ordenamento ferromagnético poderia surgir de um simples complexo do tipo $Fe_{Zn}-O-V_{Zn}$, com V_{Zn} no próximo vizinho mais próximo (nnn), **Figura 2.46**. O complexo, que dá origem ao componente dist. III, muito provavelmente tem um defeito (adicional) na camada nn ou um segundo defeito na camada nnn. Uma vacância V_O aparece como uma possível candidata, por exemplo, se este complexo é realmente formado pelo aprisionamento de divacâncias móveis, da forma $V_{Zn}-V_O$. Mas infelizmente não há dados sobre divacâncias existentes na literatura. Em seguida, a energia de ligação do complexo $Fe_{Zn}-V_O-V_{Zn}$ é consideravelmente maior do que para o $Fe_{Zn}-O-V_{Zn}$, explicando a maior estabilidade térmica.

Alternativamente, uma segunda V_{Zn} pode ser presa no Fe_{Zn} em uma camada nnn, o que também aumenta a estabilidade. Esta hipótese se baseia

nos dados obtidos em 462-600 K, em que a probabilidade para a formação do sexteto está diminuindo, ao passo que para a dist. III ainda aumenta, i.e., mais V_{Zn} são necessárias estarem disponíveis para a sua formação. A dependência da temperatura e do tempo, legitimam uma natureza complexa aos componentes magneticamente ordenados, incluindo, provavelmente, defeitos na rede, onde a V_{Zn} aparece como a única candidata plausível.

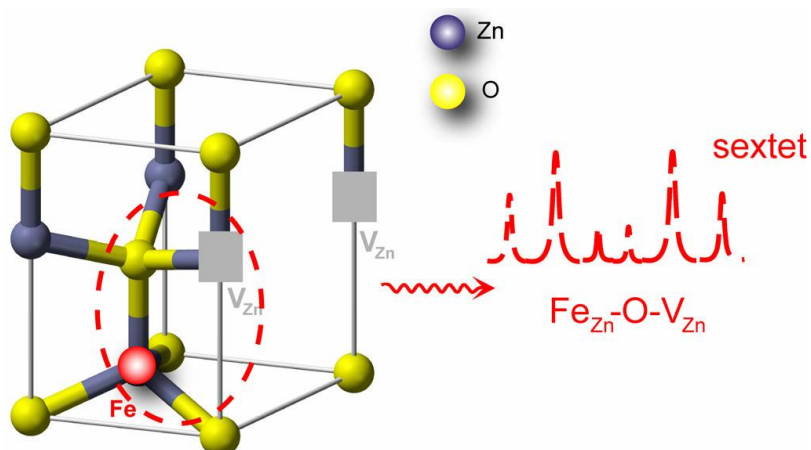


Figura 2.46 – Formação do complexo $Fe_{Zn}-O-V_{Zn}$.

Os resultados atuais indicam fortemente que o magnetismo ocorre após a formação do complexo, por exemplo, quando são formados os pares próximos $Fe_{Zn}-O-V_{Zn}$. Neste caso, a ordem local, dos momentos magnéticos induzidos (nos vários átomos mais circundantes) pela V_{Zn} ocorre como uma consequência da formação de pares.

A presença de diferentes configurações na rede, seja de pares $Fe_{Zn}-O-V_{Zn}$ ou complexos com defeitos adicionais podem, então, explicar a ocorrência de diferentes valores de ΔE_q e B_{hf} , para os componentes sexteto e dist. III. Algum suporte para um ordenamento magnético, vem dos menores campos B_{hf} , mas persistentes para o componente dist.II, se for produzido um recuo intersticial Fe_i^{+2} perto da V_{Zn} criada no processo. O pequeno valor de ΔE_q sugere um sítio intersticial Fe_i (quase)tetraédrico, com uma camada n imperturbável. O fato de que esta fração persiste até as mais altas temperaturas, resulta em paramagnética. Isto indica que uma única V_{Zn} em sua vizinhança pode ser suficiente para induzir um ordenamento magnético,

também com um único intersticial Fe_i^{+2} . Por outro lado, o dubleto paramagnético D_3 , de igual modo, é produzido pelo Fe_i .

Para outros estudos com implantação do ^{57}Fe no ZnO, foram obtidos vários resultados distintos, por exemplo: **(a)** Zhou *et al.* [103] encontraram um comportamento ferromagnético devido ao espinélio invertido $ZnFe_2O_4$ e nanocristais de α -Fe, bem como fases secundárias [104]; **(b)** Mølholt *et al.* [105] atribuíram o sinal magnético, observado nos espectros Mössbauer, à mobilidade de defeitos, principalmente a vacância de zinco; **(c)** Gunnlaugsson *et al.* [106] afirmam que a estrutura magnética identificada nos espectros Mössbauer, em um campo magnético externo de 0,6 T, é atribuível ao acoplamento fraco do Fe^{+3} com a rede do ZnO. Em um outro trabalho de Gunnlaugsson *et al.* [107], os autores inferiram que a fluência de implantação pode interferir nos interstícios; **(d)** Naidoo *et al.* [108] observaram, nos espectros Mössbauer, a predominância do Fe^{+3} exibindo um lento estado de relaxamento paramagnético.

Em uma abordagem teórica, para a implantação iônica do ^{57}Fe no ZnO, Abreu *et al.* [109] sugeriram algumas possíveis configurações, utilizando simulação Monte Carlo e cálculos de estrutura eletrônica, dentro da teoria do funcional da densidade. Vários ambientes de implantação foram propostos e estudados considerando a presença de defeitos. Conforme a **Figura 2.47**, considerando o raio atômico do Fe e as distâncias de ligação na estrutura cristalina do ZnO, três sítios de implantação foram avaliados: cátion magnético no sítio substitucional (Fe_{sub}), sítio intersticial tetragonal (Fe_{tet}) e sítio intersticial octaedral (Fe_{oct}). Os parâmetros hiperfinos, obtidos para o ^{57}Fe , mostram uma boa concordância com os valores experimentais divulgados por outros autores, para algumas configurações propostas. Os autores suportam a possibilidade de formação de pares de Fe, assim como uma estabilização do sítio da vacância de Zn entre o segundo e o terceiro vizinho do sítio de implantação.

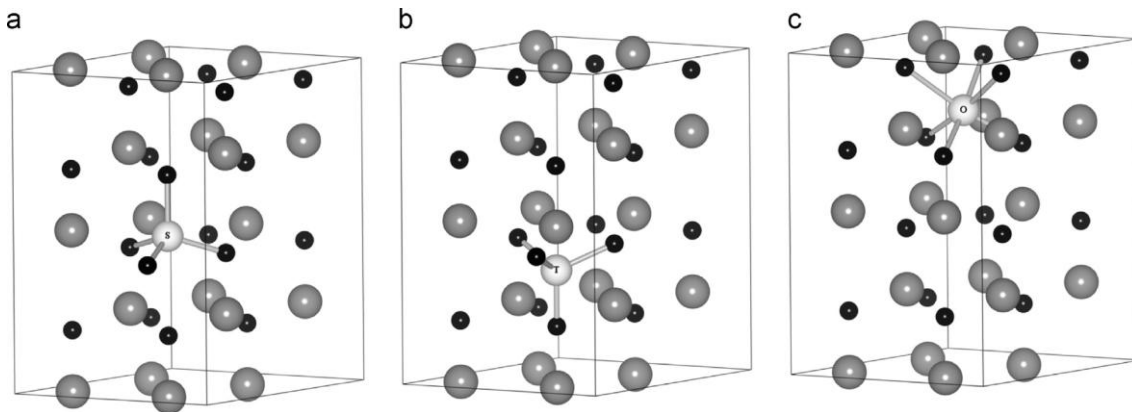


Figura 2.47 – Representação da implantação do ^{57}Fe em alguns sítios do óxido de zinco: **(a)** cátion no sítio substitucional, **(b)** sítio intersticial tetragonal e **(c)** sítio intersticial octaédrico. As bolas cinzas indicam os cátions Zn, as brancas a localização do ^{57}Fe na rede do ZnO e as pretas os sítios aniônicos [109].

Muito recentemente, Öztürk *et al.* [110] reportaram uma natureza ferromagnética de filmes finos de ZnO, depositados em substrato de silício, implantados com ^{57}Fe . Segundo estes autores, o ferromagnetismo observado em temperatura ambiente, nos sextetos dos espectros Mössbauer, é atribuído aos átomos de ferro que ocupam sítios da rede cristalina do ZnO. Foi possível ainda, por meio de medidas de magnetização em função da temperatura, observar que a fase ferromagnética é estável até altas temperaturas, com uma transição ferromagnética/paramagnética em 850 K.

Diante do exposto é salutar dizer que, a presença de um íon de Fe^{+3} na rede do ZnO gera um desequilíbrio eletrônico, e, para restaurar este equilíbrio, é necessário a criação de um defeito ou uma vacância dos íons de Zn^{+2} na estrutura cristalina. Em outros termos, a conservação da neutralidade de carga requer que: **(i)** íons de Fe^{+3} nos sítios do Zn^{+2} ($\text{Fe}_{\text{Zn}^{+2}}^{+3}$) transportam uma carga positiva, extra, para dentro do cristal do ZnO e **(ii)** a incorporação de dois íons de Fe^{+3} está associada com uma vacância em um sítio de Zn (V_{Zn}^{-2}) transportando duas cargas negativas [125].

2.14 – O ZrO_2 intrínseco

Muitos estudos anteriores apontaram que o dióxido de zircônio (ZrO_2), ou zircônia, pode apresentar três formas cristalográficas distintas em pressão atmosférica, a saber: cúbica, tetragonal e monoclinica (**Figura 2.48**) [126-148],

as quais se formam de acordo com a temperatura de tratamento térmico a que está submetido os materiais. Nas situações de altas temperaturas e pressões ou também após o resfriamento rápido (*quenching*) até temperaturas próximas ou inferiores a 77 K, pode-se observar a formação da estrutura ortorrômbica. Naturalmente a zircônia se apresenta com simetria monoclinica, a qual é estável até temperaturas em torno de 1170 °C . No entanto, entre 1170 °C e 2370 °C a zircônia se estabiliza na estrutura tetragonal. Ainda, acima de 2370 °C e até a fusão (~2680), a zircônia se encontra na fase cúbica, com estrutura cristalina do tipo fluorita [149].

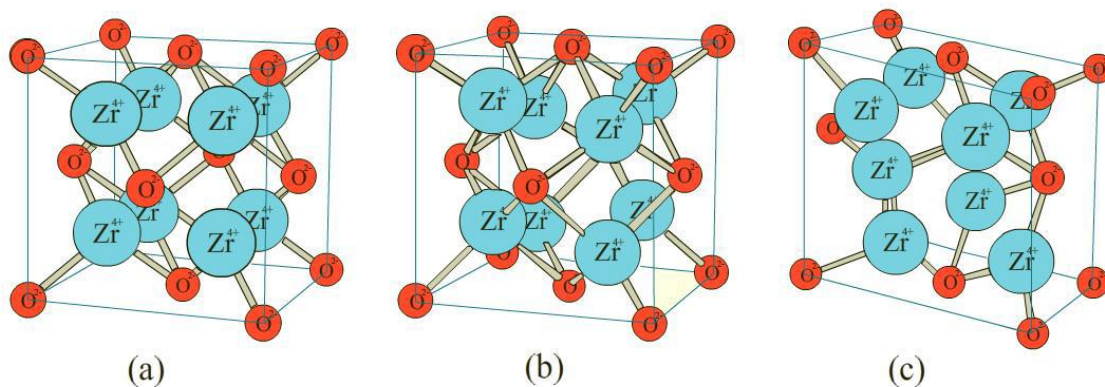


Figura 2.48 – Representação dos polimorfos do dióxido de zircônio: **(a)** cúbica, **(b)** tetragonal e **(c)** monoclinica.

É digno de ênfase que, na fase monoclinica os cátions Zr^{4+} apresentam um número de coordenação igual sete com os ânions O^{2-} da rede cristalina, enquanto que nas formas cristalográficas tetragonal e cúbica o número de coordenação é igual a oito. A diferença está no fato de que na fase tetragonal os oito eixos de coordenação do Zr^{4+} apresentam uma distorção e na fase cúbica essa coordenação é perfeita [150,151].

A cerâmica ZrO_2 é um semicondutor tipo n [152,149] que pode ter uma estabilidade na fase cúbica [153], com parâmetros de rede $a=b=c=5,1359 \text{ \AA}$ [154]. Devido ao seu largo *gap* de energia, aproximadamente 6,1 eV na estrutura cúbica, quando dopada com cátions magnéticos dos metais de transição, são promissores óxidos semicondutores magnéticos diluídos (OSMD's), e podem, inclusive, apresentar ferromagnetismo em temperatura ambiente, com possíveis aplicações em spintrônica [134,155]. Um estudo, para os OSMD's com as fases monoclinica e tetragonal foi feito e discutido por

Okabayashi *et al.* [134]. Segundo estes autores, a maior parte das propriedades do ZrO_2 dependem fortemente da fase a qual ocorreu a estabilização. Já Sahoo e colaboradores [133], fizeram um estudo bastante sistemático para investigar o ferromagnetismo global (com a magnetização) e local (com a espectroscopia Mössbauer) no ZrO_2 cúbico dopado com ferro natural.

O ZrO_2 intrínseco apresenta um comportamento diamagnético em temperatura ambiente [133], como se pode observar na **Figura 2.49**.

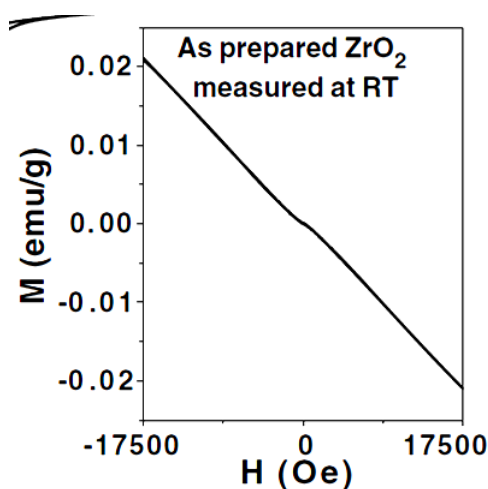


Figura 2.49 – Comportamento diamagnético do ZrO_2 , medido em 300 K [133].

2.15 – O ZrO_2 dopado com metais de transição

Pucci *et al.* reportaram a natureza magnética e estrutural do sistema cúbico $Zr_{1-x}(Mn, Cr)_xO_2$ (com $0,01 \leq x \leq 0,15$), sintetizado pelo método sol-gel não aquoso, no caso em álcool benzílico [156]. Medidas magnéticas revelaram um comportamento paramagnético para a dopagem com ambos metais. No entanto, foi observada uma fase ferromagnética abaixo de 43 K, atribuída ao comportamento intrínseco do SMD.

Outro estudo para a zircônia cúbica do tipo $Zr_{1-x}Mn_xO_2$ (com $x = 0,05; 0,1$ e $0,3$), foi realizado por Hong e coautores [157], utilizando os métodos sol-gel e a deposição de laser pulsado (DLP) para construir os filmes finos. O ferromagnetismo observado, apenas as amostras de filmes finos, foi atribuído ao fato do Mn atuar como um reservatório de elétrons.

Entretanto, Hong *et al.* [158], utilizaram um estudo unindo prática (método sol-gel e DLP) e teoria (teoria do funcional da densidade - DFT) para sintetizarem e fazerem previsões do sistema $Zr_{1-x}M_xO_2$ (com $M=Fe, Co, Ni, Mn$ e $x=0,05$). A difração de raios X dos sistemas, a qual exhibe padrões monofásicos para as amostras de filmes finos, para os metais Fe, Co, Ni e também para o ítrio, após a concentração supra é apresentada na **Figura 2.50**.

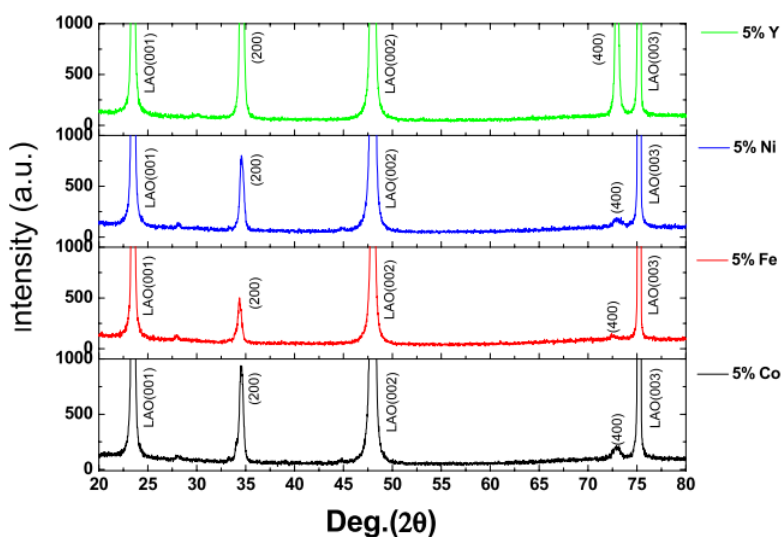


Figura 2.50 – Difratogramas para (a) Y; (b) Ni; (c) Fe e (d) Co dopando filmes finos de ZrO_2 ($M=5\%$; espessura: 100 nm, substrato: $LaAlO_3$). O espectro do ítrio foi inserido penas para guia visual [158].

Caracterizações magnéticas em 300 K (**Figura 2.51**) e previsões por DFT mostraram que os momentos magnéticos nos filmes finos de $Zr(Mn,Ni)O_2$ são maiores do que em $Zr(Co,Fe)O_2$, o que pode favorecer um estado fundamental ferromagnético na primeira situação e um estado fundamental antiferromagnético na segunda.

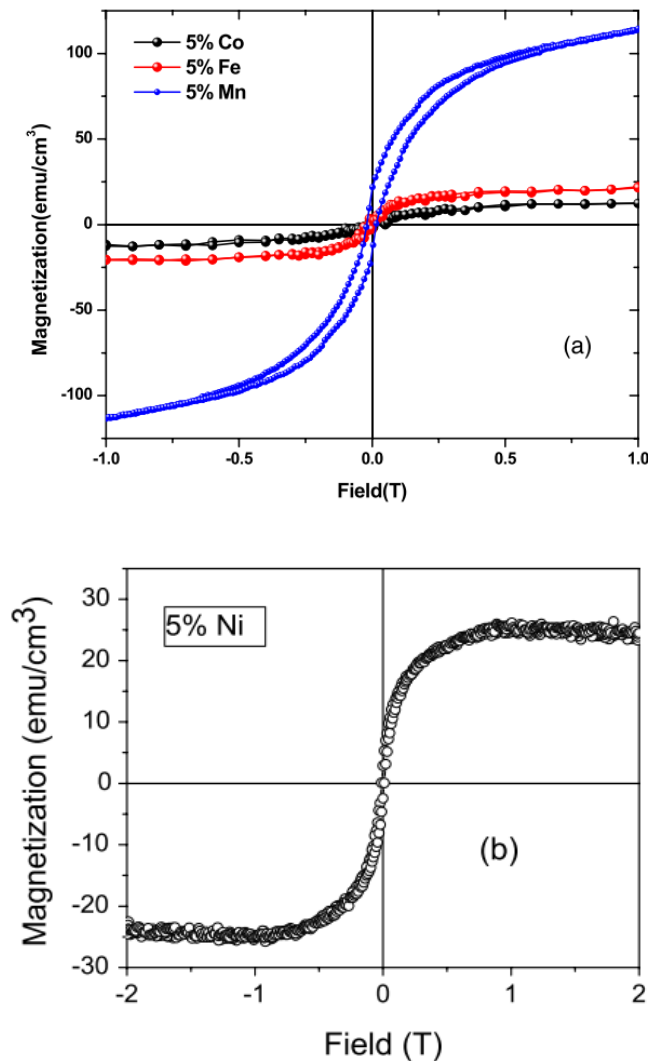


Figura 2.51 – Medidas de magnetização *versus* campo magnético em 300 K para: **(a)** Co/Fe/Mn e **(b)** Ni dopando os filmes finos de ZrO₂ [158].

2.15.1 – O ZrO₂ dopado com ferro

Alguns dos estudos realizados com o sistema ZrFeO₂ não exploraram o caráter óxido semicondutor magnético diluído, mesmo que a maioria deles investigaram as propriedades magnéticas do sistema [126-132,137-140].

Em um interessante artigo sobre os OSMD's, Archer *et al.* [141] fizeram um estudo teórico, usando a teoria do funcional da densidade, para momentos magnéticos dos metais de transição (V, Cr, Mn, Fe e Co) substituindo o Zr no dióxido de zircônio. Segundo a **Figura 2.52**, o maior momento magnético, em magnéton de Bohr (μ_B), está associado ao Co_{Zr}.

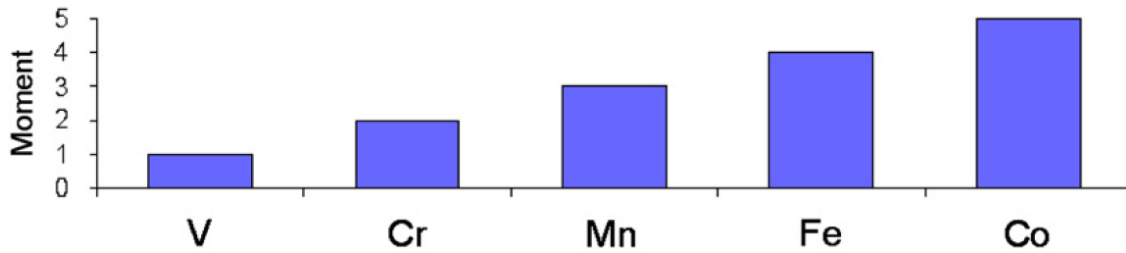


Figura 2.52 – Momento magnético (em μ_B) por íon de metal de transição, obtido a partir de uma super célula de ZrO_2 com 96 átomos, em que um átomo de Zr é substituído de forma substitucional por um cátion de metal de transição [141].

Cálculos da energia de troca, $\Delta E = E_{\downarrow\uparrow} - E_{\uparrow\uparrow}$, para defeitos vizinhos próximos, mostraram uma diminuição na força da interação magnética do V até o Mn, enquanto que o Fe apresentou o maior valor (**Figura 2.53**). Conforme interpretação dos autores, esse comportamento está associado com o preenchimento de uma das duas bandas d, dividida pelo campo elétrico cristalino. Ainda, o mínimo da interação de troca corresponde ao preenchimento completo, resultando em uma interação magnética nula para o Co. Isto sugere um mecanismo de dupla-troca para a interação magnética através das estreitas bandas d, localizadas no *gap* do ZrO_2 nativo.

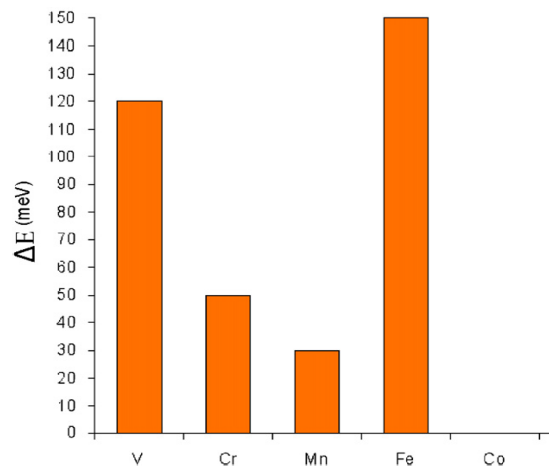


Figura 2.53 – Interação magnética $\Delta E = E_{\downarrow\uparrow} - E_{\uparrow\uparrow}$ para defeitos de metais de transição substituídos em sítios vizinhos mais próximos do ZrO_2 [141].

Yu *et al.* [141] não observaram nenhum ordenamento ferromagnético de longo alcance, entre 5 e 300 K, nos sistemas $Zr_{1-x}M_xO_2$ (com $x=0,15 - 0,40$) cúbicos, sendo $M=Fe, Mn$, preparados pelo método de coprecipitação. Os pesquisadores atribuíram a ausência de ferromagnetismo ao excesso de vacâncias de oxigênio na estrutura do semicondutor. Esta conclusão vai de encontro ao trabalho teórico-experimental realizado por Sangalli *et al.* [144], o

qual afirma que na configuração mais estável, os átomos de ferro Fe^{+3} têm sua carga compensada pela presença de vacâncias de oxigênio; uma vacância a cada dois átomos de ferro.

Sahoo *et al.* reportaram a natureza estrutural e magnética do sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (com $0,03 \leq x \leq 0,09$), sintetizado pela rota de combustão via micro-onda [133]. A **Figura 2.54** mostra a difração de raios X dos sistemas, a qual exhibe padrões monofásicos para a estrutura cúbica da zircônia, antes e após a dopagem citada.

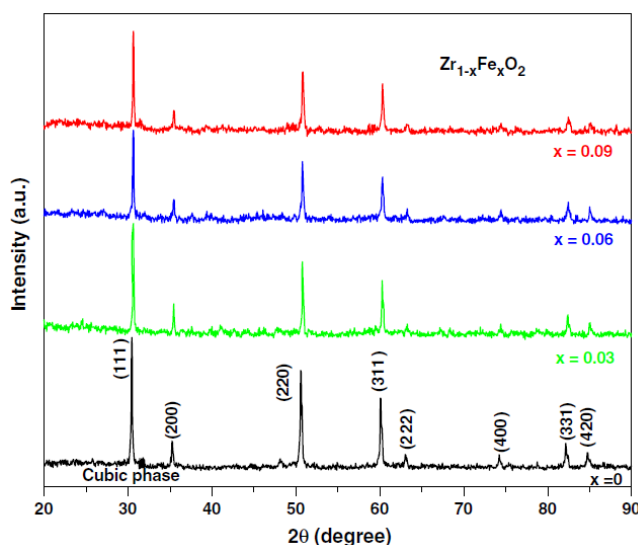


Figura 2.54 – Padrão de difração de raios X do ZrO_2 como-preparado e dopado com Fe, onde os índices de Miller referem-se à estrutura do ZrO_2 cúbico [133].

Os ciclos de histerese obtidos em 300 K, para as mesmas concentrações de ferro supracitadas, indicam a existência de um aumento da magnetização de saturação com o acréscimo do teor de Fe, conforme se observa na **Figura 2.55**. A inserção desta figura aponta um comportamento diamagnético para o ZrO_2 .

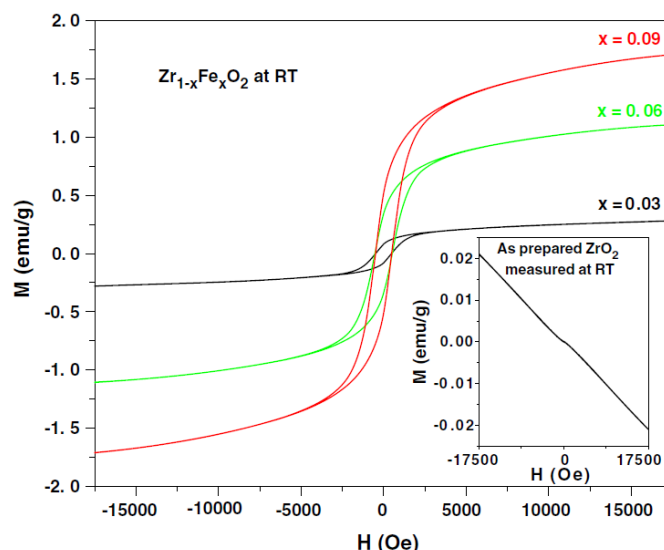


Figura 2.55 – Comparação entre as histereses para as várias concentrações de ferro dopando o ZrO_2 [133].

Segundo a **Figura 2.56**, os espectros Mössbauer foram adquiridos nas temperaturas de 300 K (**Fig. 2.56.a**) e 77 K (**Fig. 2.56.b**). As medidas com concentração de 3%at.Fe foram ajustadas com dubletos, em ambas temperaturas, enquanto que 6% e 9%at. Fe apresentaram sobreposição de dubletos e sextetos. Com base nos valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, os autores inferiram que os sítios do Fe são atribuídos ao estado de oxidação Fe^{+3} , ocupando diferentes sítios octaédricos, associados com uma certa quantidade de desordem.

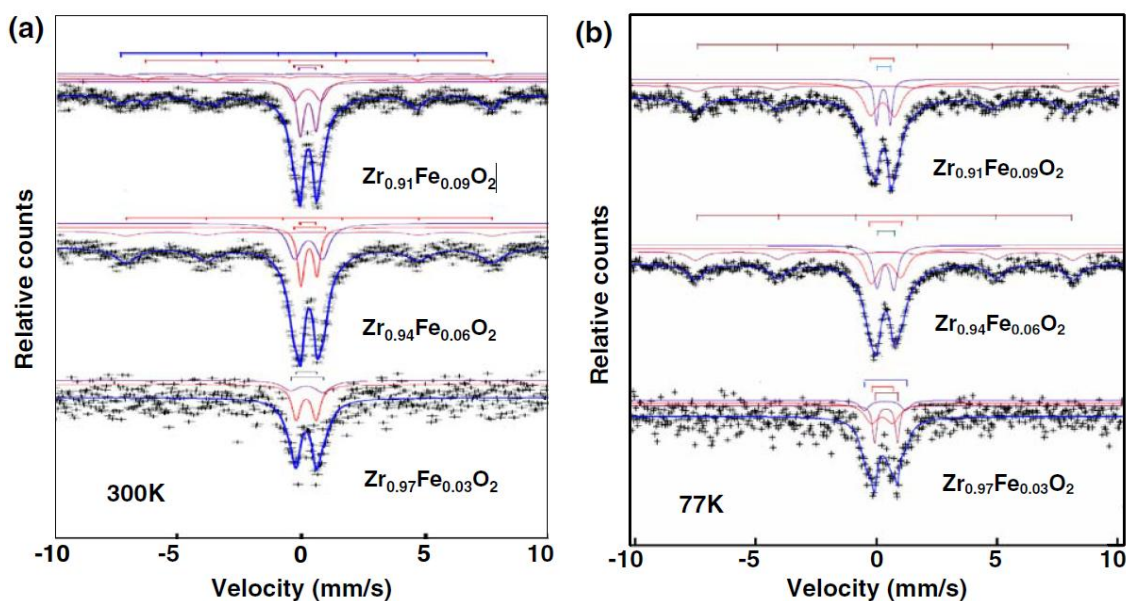


Figura 2.56 – Espectros Mössbauer do sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, adquiridos nas temperaturas: **(a)** 300 K e **(b)** 77 K [133].

Em um estudo com codopagem, Okabayashi *et al.* [134], descreveram ferromagnetismo no $Zr_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01}O_2$, preparado pelo método sol-gel, devido à transição da fase tetragonal para a monoclinica. Os difratogramas feitos em diferentes tratamentos térmicos, apresentados na **Figura 2.57** evidenciam que a mudança estrutural da fase tetragonal para monoclinica inicia em torno de 700 °C e se estabiliza em 900 °C.

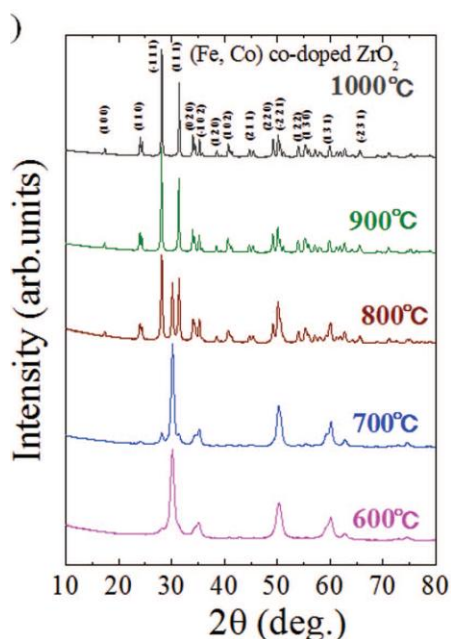


Figura 2.57 – Padrões de difração de raios X do $Zr_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01}O_2$ tratado em 600, 700, 800, 900 e 1000 ° C [134].

Caracterizações magnéticas (i.e., magnetização vs. campo aplicado) nas amostras codopadas (**Figura 2.58.a**) e apenas dopadas com 1% de Fe (**Figura 2.58.b**) mostraram comportamento ferromagnético só nas primeiras, com histerese em temperatura ambiente.

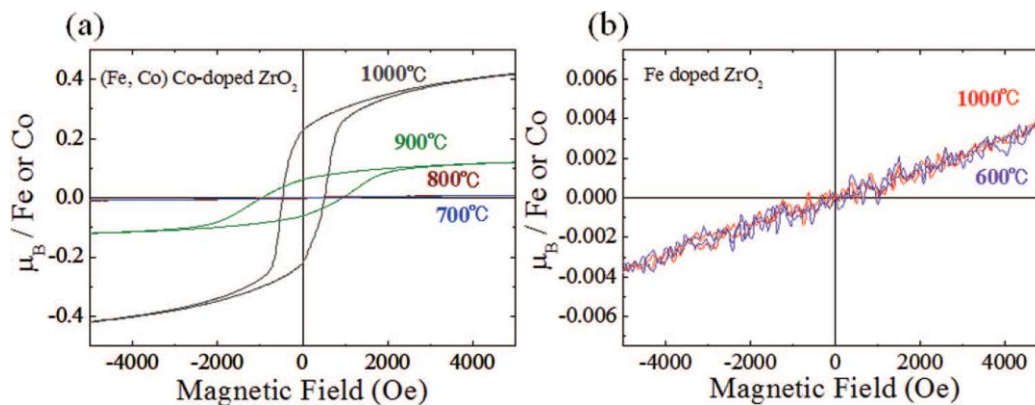


Figura 2.58 – Magnetização vs. campo magnético em 300 K para: **(a)** $Zr_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01}O_2$ tratado termicamente em 700, 800, 900 e 1000 ° C e **(b)** $Zr_{0,99}Fe_{0,01}O_2$ tratado termicamente em 600 e 1000 ° C [134].

Analogamente aos resultados da magnetização, os espectros Mössbauer mostraram um comportamento magnético apenas para o sistema $Zr_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01}O_2$ com estrutura monoclinica, **Figura 2.59**. Os dubletos D_1 e D_2 , atribuídos ao Fe cercado por átomos de oxigênio e a existência de vacâncias de oxigênio, respectivamente, são típicos do Fe^{+3} .

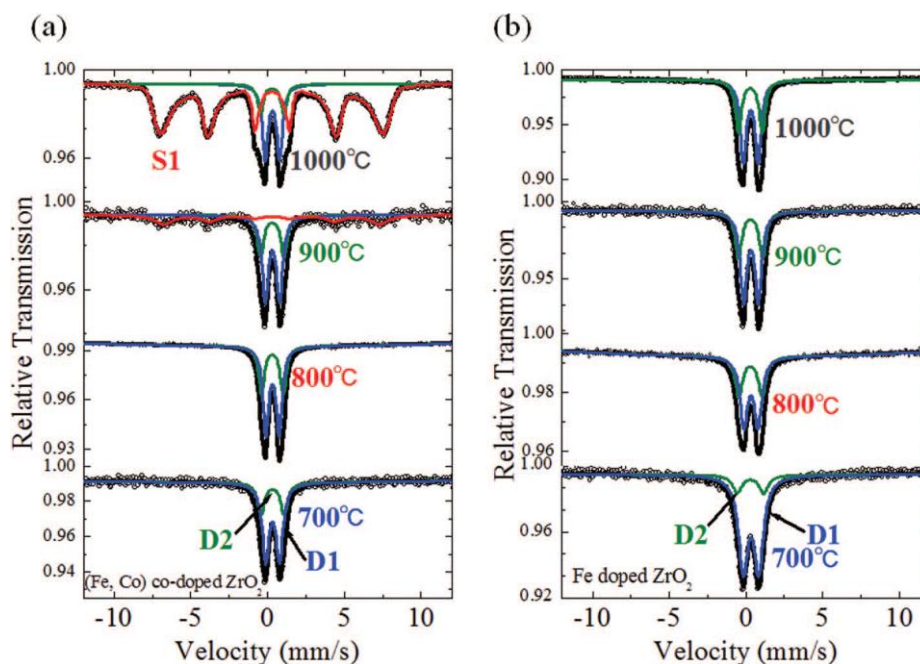


Figura 2.59 – Espectros Mössbauer para várias temperaturas de tratamento térmico dos sistemas: (a) $Zr_{0,98}Fe_{0,01}Co_{0,01}O_2$ e (b) $Zr_{0,99}Fe_{0,01}O_2$ [134].

Um outro trabalho que reporta codopagem, do tipo $ZrFeMnO_2$, foi realizado por Alhassan *et al.* [145], o qual usa como precursores sais de metais de transição.

Entre os trabalhos publicados ultimamente, ano de 2015, destaca-se a abrangente pesquisa teórica-prática de Xiao *et al.*, a qual combina a teoria do funcional da densidade e um método *template* para sintetizar as nanoestruturas do $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ (com $x = 0,034, 0,073$ e $12,7\%$), em baixa temperatura [146]. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, **Figuras 2.60.a e .b**, mostram uma morfologia tipo esferas ocas, para os sistemas ZrO_2 e $ZrO_2:(12,7\%Fe)$, nessa ordem. Os difratogramas de raios X, representados pela **Figura 2.60.c**, apresentam uma transição da fase monoclinica para a fase cúbica, conforme aumenta o teor de Fe. Os autores inferem que a fase cúbica formada em 400 °C foi devido a morfologia em escala nano do material e a dopagem com íons de Fe.

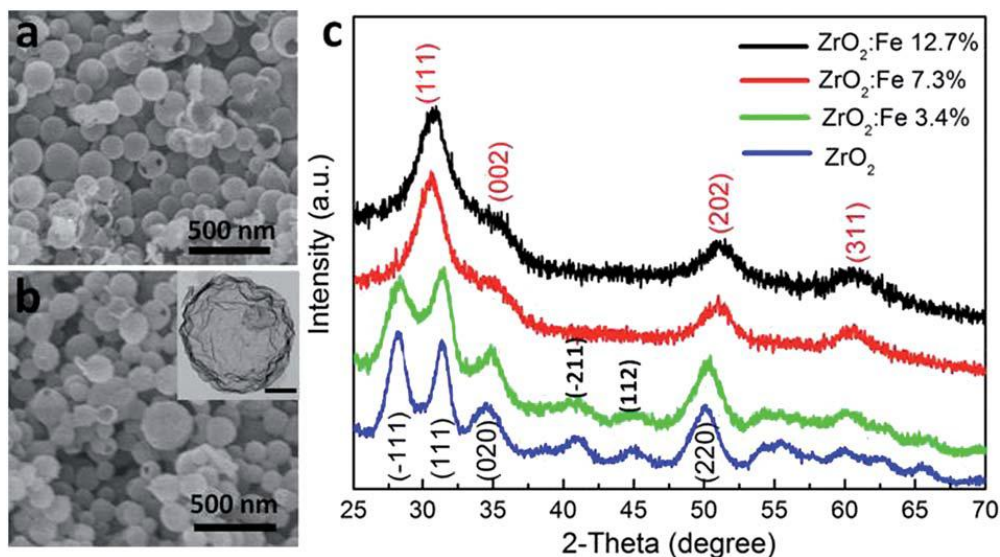


Figura 2.60 – Microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas: **(a)** ZrO₂, **(b)** ZrO₂:(12,7%Fe) e **(c)** padrões de raios X do ZrO₂ dopado com diferentes teores de Fe [146].

A abordagem teórica aplicou cálculos de primeiros princípios, em estruturas cristalinas, para os átomos de Fe localizados em sítios substitucionais (**Figura 2.61.a**, ZrO₂:Fe_s) e intersticiais (**Figura 2.61.b**, ZrO₂:Fe_i) na zircônia cúbica. A densidade total de estados, calculados para o ZrO₂ puro e ZrO₂:Fe_s (**Figura 2.61.c**), indica que os ferros substitucionais produzem uma pequena banda de impureza (de cauda localizada), perto da borda da banda de valência do ZrO₂:Fe_s e uma nova banda de condução no *gap* de energia do ZrO₂. Neste caso, a estreita energia do *gap* do ZrO₂:Fe_s foi produzido por redução (de -1,0 a 1,5 eV) do mínimo de sua banda de condução. Por outro lado, para o sistema intersticial (**Figura 2.61.d**), também observa-se um estreitamento na banda proibida do ZrO₂:Fe_i comparado ao ZrO₂ não dopado. Nesta situação, criou-se uma nova banda de valência dentro do *gap* de energia do ZrO₂:Fe_i.

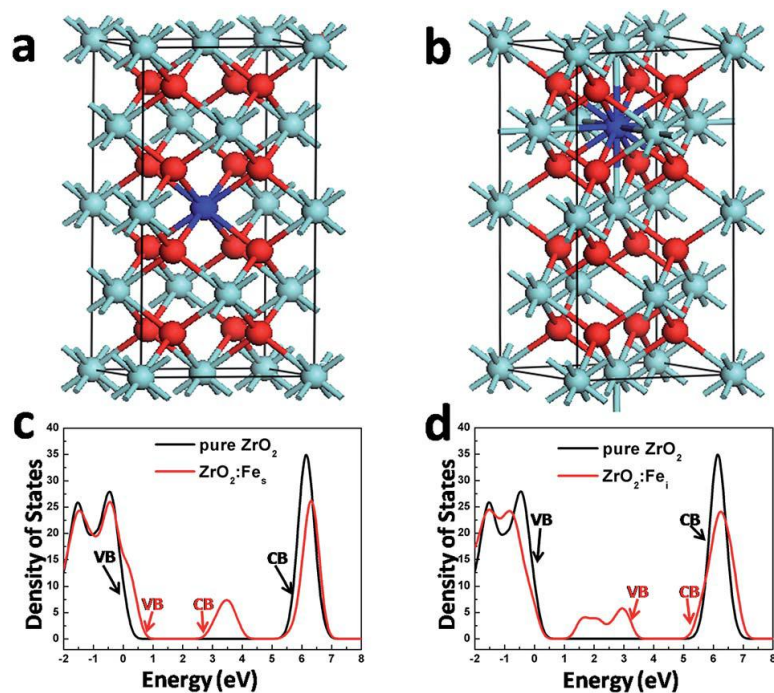


Figura 2.61 – Estruturas cristalinas calculadas considerando: **(a)** $\text{ZrO}_2:\text{Fe}_s$ e **(b)** $\text{ZrO}_2:\text{Fe}_i$. **(c)** e **(d)** densidade total de estados calculados para $\text{ZrO}_2:\text{Fe}_s$ e $\text{ZrO}_2:\text{Fe}_i$, respectivamente [146]. A esfera azul representa os Fe_s e Fe_i .

Kumar e colaboradores [147] também fizeram um trabalho combinado, teoria (DFT) e experimento (método sol-gel), para o $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ tetragonal (com $0 \leq x < 0,1$), obtido em 400 °C por 3h. A caracterização por espectroscopia UV-Vis sugeriu e permitiu calcular uma diminuição da energia do *gap* óptico (de 5,4 para 4,5 eV) em função do acréscimo do conteúdo de Fe, em consonância com Xiao *et al.* [146]. Esta técnica revelou, ainda, que a dopagem com Fe na matriz do ZrO_2 não introduziu qualquer nível de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do ZrO_2 , como previsto em outro estudo [146]. Segundo os autores, a redução no valor do *gap* não pode ser explicada em termos do nível de impurezas entre BV e BC, introduzido pela dopagem de Fe, uma vez que o seu valor ainda é muito alto. No entanto, a redução pode ser atribuída a efeitos de interação de muitos corpos, quer entre portadores livres ou entre portadores livres e impurezas ionizadas [148]. Quando se eleva o teor de Fe na rede do ZrO_2 , a interação de muitos corpos domina entre portadores de cargas livres e impurezas ionizadas, o que provoca a diminuição no valor da energia do *gap* [148].

Caracterizações magnéticas, $M \times H$, surpreendentemente, detectaram ferromagnetismo em temperatura ambiente para o ZrO_2 puro. Porém, o ZrO_2

dopado com Fe mostrou um comportamento paramagnético para todas as concentrações. O ferromagnetismo em 300 K, para o ZrO_2 , foi explicado pela presença de vacâncias de oxigênio, as quais foram constatadas nos espectros de fotoluminescência, com bandas de emissão em 390 nm. A natureza paramagnética no ZrFeO_2 nanoestruturado foi explicada pela realização de cálculos DFT, empregando uma abordagem chamada quebra de simetria. Com as considerações, concluíram-se que, o acoplamento antiferromagnético entre Zr-Fe e Fe-Fe, na presença de vacâncias de oxigênio, pode ser a razão mais provável para a natureza paramagnética das nanoestruturas de ZrO_2 dopado com Fe.

Ainda recentemente Kuryliszyn-Kudelska e coautores [136] não encontraram uma fase única, nos resultados obtidos na difração de raios X, para o $\text{Zr}_{0,972}\text{Fe}_{0,028}\text{O}_2$ (tetragonal + monoclínica) e $\text{Zr}_{0,74}\text{Fe}_{0,26}\text{O}_2$ (cúbica + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), preparados pelo método hidrotérmico. Para os sistemas 2,8 e 26% at. Fe, estudos Mössbauer e magnetometria mostram, paramagnetismo e antiferromagnetismo, respectivamente.



Capítulo 3

A teoria é assassinada mais cedo ou mais tarde pela experiência.

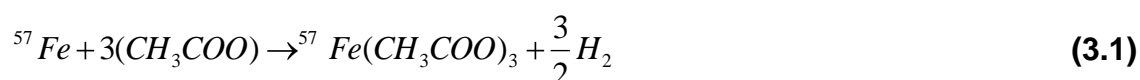
Albert Einstein

Capítulo 3 – Descrição Experimental

3.1 – Preparação das Amostras

3.1.1 – Síntese do acetato de ^{57}Fe

O método aplicado na preparação do acetato de ferro ^{57}Fe foi aquele proposto por Nandi na obtenção do acetato de ferro natural, para síntese do composto em sua forma anidra, representado pela equação abaixo [159]:



Os precursores da reação foram o ferro metálico em pó, enriquecido a 96% no isótopo ^{57}Fe – adquirido da empresa *Isoflex* – e o ácido acético glacial concentrado ($\geq 99\%$), CH_3COOH (P.A.). Para a síntese em questão, foi usado um aparelho de refluxo acoplado a um balão de fundo redondo. Pesou-se 20 mg do pó de ferro metálico enriquecido no isótopo ^{57}Fe e transferiu-se o mesmo para o balão. A esse material sólido, adicionou-se 0,5 ml do ácido acético glacial. Montado o sistema, manteve-se a temperatura em torno de 120 °C (i.e., aproximadamente a temperatura de ebulição do ácido acético) por 6 h, sem nenhum controle especial da atmosfera da reação. A secagem do material foi conduzida em um forno (tipo mufla), na temperatura de 60 °C, até a secagem completa (aproximadamente 6 horas). O produto final foi um líquido vermelho-acastanhado que, quando seco ou desidratado, resultou em um pó, da mesma cor do líquido.

Vale ressaltar que, o acetato de ferro enriquecido no isótopo ^{57}Fe foi sintetizado pioneiramente no Laboratório de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá.

3.1.2 – Precursores utilizados

Nesta pesquisa as amostras foram preparadas a partir de acetatos para obtenção da matriz hospedeira do óxido a ser dopado, a saber, o acetato de

zinco (AcZn) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ e o acetato de zircônio (AcZr) $Zr(CH_3COO)_4$ (em solução de ácido acético diluído, 15–16% Zr), tendo como precursores para a dopagem com cátions magnéticos os acetatos (anidros): acetato de ferro enriquecido no isótopo ^{57}Fe (Ac ^{57}Fe) com fórmula química $[^{57}Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]CH_3COO$ [27] e acetato de ferro(II) natural (AcFe-II) $Fe(CH_3COO)_2$. A fórmula química do Ac ^{57}Fe foi obtida analiticamente e confirmada por análise de termogravimetria e Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As marcas e purezas dos materiais precursores utilizados na preparação das amostras estão especificadas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 – Materiais precursores utilizados na preparação das amostras.

Material	Fórmula Química	Fabricante	Pureza
Acetato de Zinco	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Synth	99,99
Acetato de zircônio anidro	$Zr(CH_3COO)_4$	Aldrich	-
Acetato de ^{57}Fe (III)	$[^{57}Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]CH_3COO$	*LabMat	-
Acetato de ferro(II)	$Fe(CH_3COO)_2$	Alfa Aesar	Fe 29,5% min

*Acetato de ferro enriquecido fabricado no Laboratório de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá

3.1.3 – Liofilização

Respeitando a estequiometria molar pré-determinada de cada precursor, os materiais foram pesados individualmente em uma balança analítica. Para o sistema Zn ^{57}Fe O, em particular, devido às limitações técnicas de fundo de escala da balança para lidar com a massa, converteu-se a massa em volume e utilizou-se uma pipeta automática de precisão para obter os valores fracionários do acetato.

Em seguida, os acetatos metálicos AcZn + Ac ^{57}Fe e AcZr + AcFe foram dissolvidos completamente em água destilada e deionizada num béquer,

obtendo-se uma mistura homogênea (porque os acetatos são altamente solúveis em água), a temperatura ambiente.

Imediatamente depois de pronta esta mistura homogênea, foi colocada num frasco de vidro próprio do equipamento de liofilização, congelada em nitrogênio líquido e secada por liofilização, como descrito no **Apêndice A**. O equipamento utilizado para a liofilização foi um liofilizador da Liotop, modelo L101 (**Figura 3.1**), do Laboratório de Materiais Especiais do DFI-UEM. Durante o estágio da liofilização, a amostra congelada foi sublimada sob baixas pressão ($\sim 250 \mu\text{mHg}$) e temperatura ($-58 \text{ }^\circ\text{C}$). O tempo para secagem completa das amostras durou, aproximadamente, 24 horas, após o qual a amostra retornou naturalmente à temperatura ambiente. Os pós resultantes da liofilização (pós de baixa densidade e com aparência amorfa, como se observa no *zoom* da **Figura 3.1**) foram peneirados em uma peneira com abertura de malha de $53 \mu\text{m}$ e na sequência, armazenados em frascos de plástico, devidamente lacrados para evitar o contato com o ar.

Posteriormente, todos os pós foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera livre, em diferentes temperaturas e tempos. Fez-se uso de barquinhas de alumina para suportar as amostras durante os tratamentos térmicos, tratamentos estes conduzidos em um forno resistivo (tipo mufla marca EDG, EDG10P – S, modelo 3000), com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, nas temperaturas de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para o sistema $\text{AcZn} + \text{Ac}^{57}\text{Fe}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para o sistema $\text{AcZr} + \text{AcFe}$, durante 3 horas. Ao fim do patamar isotérmico o forno foi desligado automaticamente e as amostras resfriadas lentamente no interior do forno, até a temperatura ambiente ($\sim 27 \text{ }^\circ\text{C}$).

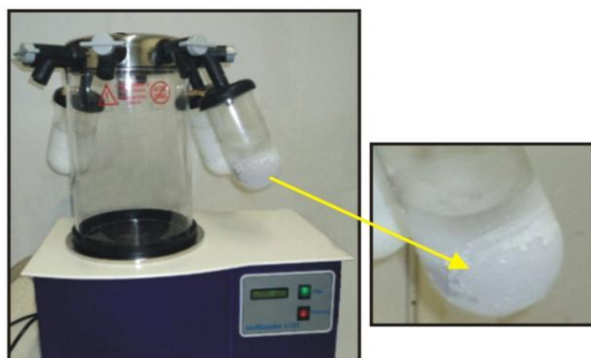


Figura 3.1 – Liofilizador utilizado no processamento dos acetatos metálicos.

Na **Tabela 3.2** são apresentadas todas as composições e as respectivas condições de tratamento térmico com que foram preparadas as amostras (indicadas por x) dos dois sistemas.

Tabela 3.2 – Concentrações e condições de síntese das amostras preparadas.

Sistema	Temperatura/Tempo	Sistema	Temperatura/Tempo
$Zr_{1-x}Fe_xO_2$	600°C / 3h	$Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	400°C / 3h
$Zr_{0,95}Fe_{0,05}O_2$	X	$Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$	x
$Zr_{0,93}Fe_{0,07}O_2$	X	$Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$	x
$Zr_{0,91}Fe_{0,09}O_2$	X	$Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$	x
$Zr_{0,85}Fe_{0,15}O_2$	X	$Zn_{0,94}Fe_{0,06}O$	x
$Zr_{0,80}Fe_{0,20}O_2$	X	$Zn_{0,90}Fe_{0,10}O$	x
$Zr_{0,75}Fe_{0,25}O_2$	X	-	-
$Zr_{0,70}Fe_{0,30}O_2$	X	-	-
$Zr_{0,65}Fe_{0,35}O_2$	X	-	-
$Zr_{0,60}Fe_{0,40}O_2$	X	-	-

3.2 – Técnicas de Caracterização

Uma vez concluídos os tratamentos térmicos dos materiais obtidos na forma de pós, todas as amostras foram caracterizadas por Análises Térmicas (Termogravimetria – TG e Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC) somente para o AcZn e o AcZr liofilizados, Difração de Raios X (DRX) em temperatura ambiente, Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV), Magnetização e Espectroscopia Mössbauer, em temperatura ambiente e baixa temperatura. Foram feitas medidas de magnetização, apenas das amostras que acreditamos serem soluções sólidas monofásicas.

3.2.1 – Termogravimetria / Calorimetria Exploratória Diferencial

A decomposição térmica dos acetatos AcZn e AcZr foi estudada pelas técnicas de TG/DSC (amostras com massa de ~9 mg, contidas em um cadinho de alumina), realizadas em um analisador térmico, da marca Netzsch, modelo STA (Sistema de Análise Térmica Simultânea) 409 PG/4/G Luxx, em atmosfera de ar sintético ($N_2 = 80\%$, com fluxo 40 ml/min; $O_2 = 20\%$, com fluxo 10 ml/min), pertencente à Central Analítica da UEM (COMCAP). Para a referência da linha de base (tanto para TG como para DSC) foi usada a medida do cadinho vazio.

A temperatura dinâmica foi elevada da ambiente até 1200 °C com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

3.2.2 – Difração de Raios X

A estrutura/cristalinidade dos materiais obtidos neste trabalho foram determinadas por medidas de Difração de Raios X (DRX). As medidas de DRX foram conduzidas em um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando na geometria convencional θ - 2θ , do Laboratório de Difração de Raios-X do Grupo de Materiais Especiais (DFI - UEM). A radiação utilizada foi a K_{α} do tubo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e corrente de filamento 30 mA. Os espectros de difração foram tomados num intervalo de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$, com passo de 0.02° e tempos de 4 s (para as amostras submetidas ao refinamento) e 2 s (para as demais).

Para algumas amostras foram realizados refinamentos Rietveld (ver **Apêndice B**) com o programa *Fullprof* e os difratogramas refinados serão apresentados como usualmente especificados na literatura.

Em outros casos, os difratogramas estão dispostos verticalmente ao longo das abscissas (eixo 2θ), com barras coloridas que indicam as posições angulares dos planos respectivos às fases evidenciadas nestas amostras preparadas (i.e., para os difratogramas não refinados). Ainda nestes difratogramas, a intensidade dos picos é indicada pela altura das barras), de acordo com o banco de dados do **ICDD (International Center For Diffraction Data)**.

A **Tabela 3.3** especifica as estruturas de algumas das fases encontradas neste estudo, como reportado no **ICDD** (incluindo as fichas), para análise e comparação com os resultados cristalográficos aqui obtidos experimentalmente.

Por exemplo, para o óxido de zinco (ZnO) obtido com o tratamento térmico em 400 °C por 3 horas do AcZn liofilizado, os picos foram identificados de acordo com os dados da ficha da zincita (089-7102). Esta mesma ficha foi usada para o ZnO dopado com as diferentes concentrações de ferro.

Tabela 3.3 - Especificações sobre as fases identificadas de acordo com o banco de dados do ICDD.

Nome do Composto	Fórmula Química	Estrutura	Número da Ficha
Óxido de Zinco	ZnO	Hexagonal	089-7102
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	Cúbica	027-0997
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	Tetragonal	079-1763
Hematita	Fe ₂ O ₃	Rhombohedral	073-0603
Óxido de ferro zinco	ZnFe ₂ O ₄	Cúbica	089-4926

3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto morfológico dos materiais produzidos foi analisado por MEV, em um microscópio *Shimadzu (SS 550 Superscan)*, através da imagem formada por elétrons secundários.

Todas as amostras (indicadas por x) na **Tabela 3.4** foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Tabela 3.4 – Amostras dopadas e caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Sistema	Temperatura/Tempo	Sistema	Temperatura/Tempo
Zr _{1-x} Fe _x O ₂	600°C / 3h	Zn _{1-x} ⁵⁷ Fe _x O	400°C / 3h
Zr _{0,95} Fe _{0,05} O ₂	x	ZnO	X
Zr _{0,93} Fe _{0,07} O ₂	x	Zn _{0,99} Fe _{0,01} O	X
Zr _{0,91} Fe _{0,09} O ₂	x	Zn _{0,97} Fe _{0,03} O	X
Zr _{0,85} Fe _{0,15} O ₂	x	Zn _{0,95} Fe _{0,05} O	X
Zr _{0,80} Fe _{0,20} O ₂	x	Zn _{0,94} Fe _{0,06} O	-
Zr _{0,75} Fe _{0,25} O ₂	x	Zn _{0,90} Fe _{0,10} O	-
Zr _{0,70} Fe _{0,30} O ₂	x	-	-
Zr _{0,65} Fe _{0,35} O ₂	-	-	-
Zr _{0,60} Fe _{0,40} O ₂	-	-	-

3.2.4 – Magnetização

Para a caracterização das propriedades magnéticas macroscópicas das amostras, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante, em um Sistema de Medição de Propriedades Físicas (*Physical Properties Measurement System* - PPMS) fabricado pela Quantum Design (modelo Evercool II), instalado no laboratório de nanoestrutura para sensores (LANSEN) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Curvas de magnetização *versus* temperatura foram realizadas nos procedimentos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*), com um campo magnético externo aplicado de 500 Oe. No procedimento ZFC, a amostra é resfriada na ausência de campo magnético externo aplicado, até atingir a temperatura mínima esperada. O campo magnético externo é, então, ligado e a medida acontece durante o aumento da temperatura. Já no procedimento FC, o campo magnético externo fixo é aplicado, em uma temperatura seguramente acima da transição crítica [160]. Enquanto a amostra é resfriada, realizam-se as medidas. Curvas de magnetizações como função do campo magnético aplicado foram obtidas em temperaturas de 10 K e 300 K para os dois sistemas estudados.

As medidas em temperaturas acima de 300 K foram realizadas em um equipamento VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Todas as amostras indicadas por x na **Tabela 3.5** foram caracterizadas por magnetização, lembrando que as demais não o foram porque não é o objetivo deste trabalho, medir ferromagnetismo em fases espúrias indesejadas.

Tabela 3.5 – Amostras dopadas e caracterizadas por magnetização.

Sistema	Temperatura/Tempo	Sistema	Temperatura/Tempo
Zr _{1-x} Fe _x O ₂	600°C / 3h	Zn _{1-x} ⁵⁷ Fe _x O	400°C / 3h
Zr _{0,95} Fe _{0,05} O ₂	x	ZnO	X
Zr _{0,93} Fe _{0,07} O ₂	x	Zn _{0,99} Fe _{0,01} O	X
Zr _{0,91} Fe _{0,09} O ₂	x	Zn _{0,97} Fe _{0,03} O	X
Zr _{0,85} Fe _{0,15} O ₂	x	Zn _{0,95} Fe _{0,05} O	x
Zr _{0,80} Fe _{0,20} O ₂	x	Zn _{0,94} Fe _{0,06} O	-
Zr _{0,75} Fe _{0,25} O ₂	x	Zn _{0,90} Fe _{0,10} O	-
Zr _{0,70} Fe _{0,30} O ₂	-	-	-
Zr _{0,65} Fe _{0,35} O ₂	-	-	-
Zr _{0,60} Fe _{0,40} O ₂	-	-	-

3.2.5 – Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer do ⁵⁷Fe para os sistemas estudados foram obtidos em temperatura ambiente, em baixa temperatura (criostato a He/ciclo fechado) e alta temperatura (forno *homemade*) utilizando-se um espectrômetro

convencional, com os raios gama emitidos por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, movimentada na horizontal com aceleração constante. Os absorvedores foram preparados para conterem cerca de 20 mg/cm^2 do ZrFeO_2 e 65 mg/cm^2 do Zn^{57}FeO de material dos sistemas dopados. Para calibração do equipamento foi utilizado um espectro de $\alpha\text{-Fe}$, tomado à temperatura ambiente.

Todas as amostras (marcadas com x) na Tabela 3.6 foram caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer.

Tabela 3.6 – Amostras dopadas e caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer.

Sistema	Temperatura/Tempo	Sistema	Temperatura/Tempo
$\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	600°C / 3h	$\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$	400°C / 3h
$\text{Zr}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_2$	x	$\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$	x
$\text{Zr}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_2$	x	$\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$	x
$\text{Zr}_{0,91}\text{Fe}_{0,09}\text{O}_2$	x	$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$	x
$\text{Zr}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_2$	x	$\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{O}$	x
$\text{Zr}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_2$	x	$\text{Zn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$	x
$\text{Zr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_2$	x	-	-
$\text{Zr}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{O}_2$	x	-	-
$\text{Zr}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_2$	x	-	-
$\text{Zr}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_2$	x	-	-

Capítulo 4

Nós não sabemos direito as coisas; o que vemos são reflexos trêmulos e obscuros num espelho mal polido.

Apóstolo Paulo

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais referentes às técnicas de caracterização utilizadas e simultaneamente será desenvolvida uma análise acerca dos resultados observados.

4.1 – Caracterização dos Precursores

4.1.1 – Difração de raios X dos acetatos

Na **Figura 4.1.a** está o difratograma de raios X pertencente ao acetato de zinco como-recebido (AcZn), o qual apresenta picos de baixa intensidade que podem ser atribuídos ao acetato di-hidratado $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ficha 033-1464 do *ICDD*). Na **Figura 4.1.b** temos o espectro do AcZn liofilizado (AcZn-L) e novamente expõe um padrão único, referente ao acetato di-hidratado. As diferenças são o surgimento de um pico (indicado por ♣) de baixa intensidade em $2\theta=6,5^\circ$ e uma pequena amorfização do material, indicado nos picos de altos ângulos.

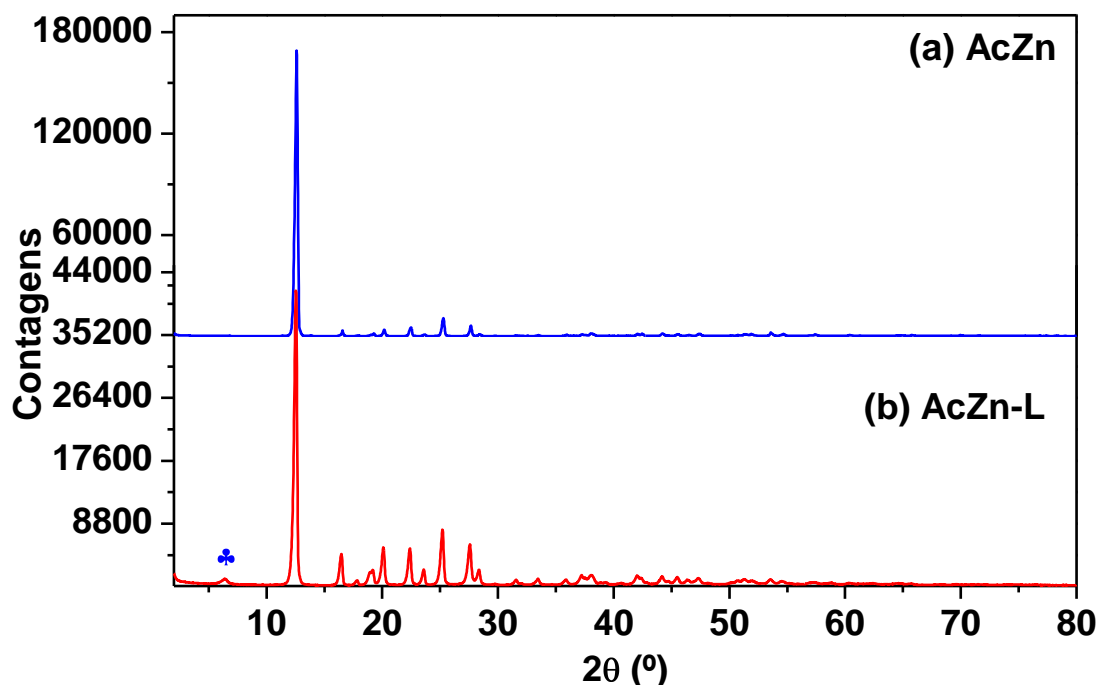


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X dos sais precursores utilizados: (a) AcZn e (b) AcZn-L.

Na **Figura 4.2.a** apresenta-se a difração de raios X para o acetato de zircônio (AcZr), após secar em temperatura ambiente, uma vez que o mesmo estava diluído em ácido acético. A **Figura 4.2.b**, por sua vez, refere-se ao AcZr liofilizado (AcZr-L) e, como pode ser observado, não houve mudança estrutural em relação ao AcZr.

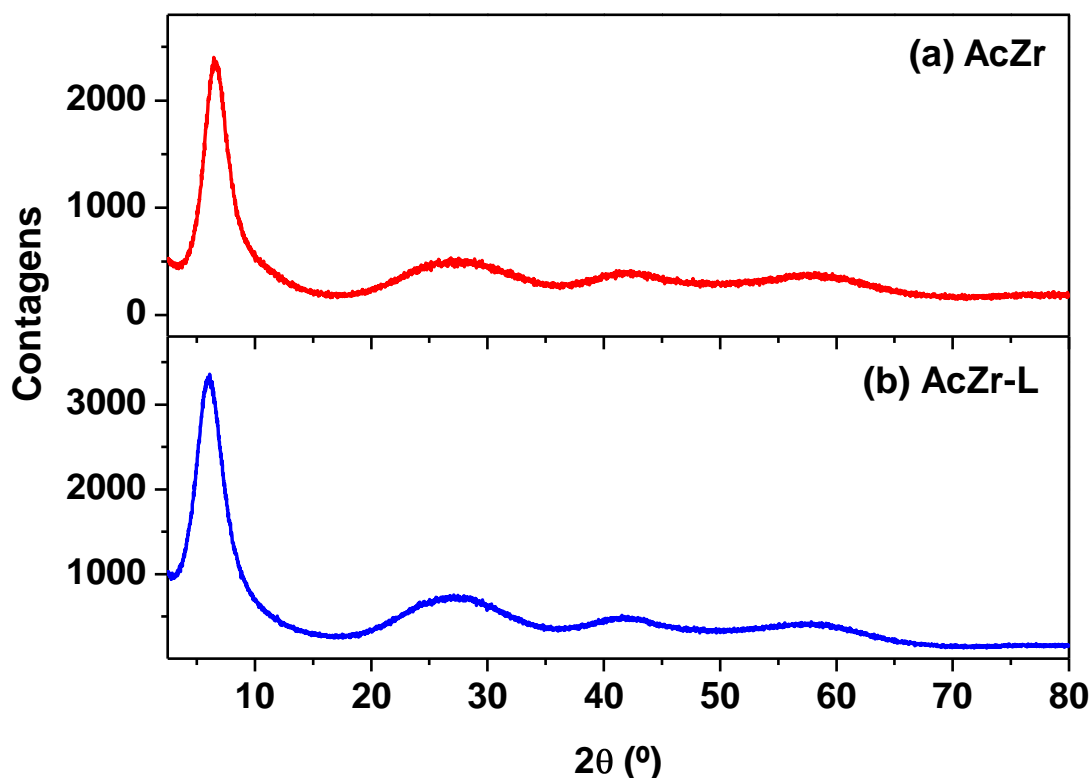


Figura 4.2 – Difratogramas de raios X para: **(a)** AcZr e **(b)** AcZr-L.

A **Figura 4.3** exibe os difratogramas de raios X para o acetato de ferro(III) enriquecido, como-sintetizado (Ac^{57}Fe) e como processado por liofilização ($\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$). Ambos os difratogramas apresentam os picos mais intensos em baixos ângulos; característico deste tipo de composto [161]. O $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ revela um padrão de difração (**Fig. 4.3.b**) muito parecido com o anterior (**Fig. 4.3.a**), diferindo na largura, relativamente maior, de alguns picos. Isto indica uma redução na cristalinidade do acetato liofilizado, quando comparado à do acetato como sintetizado.

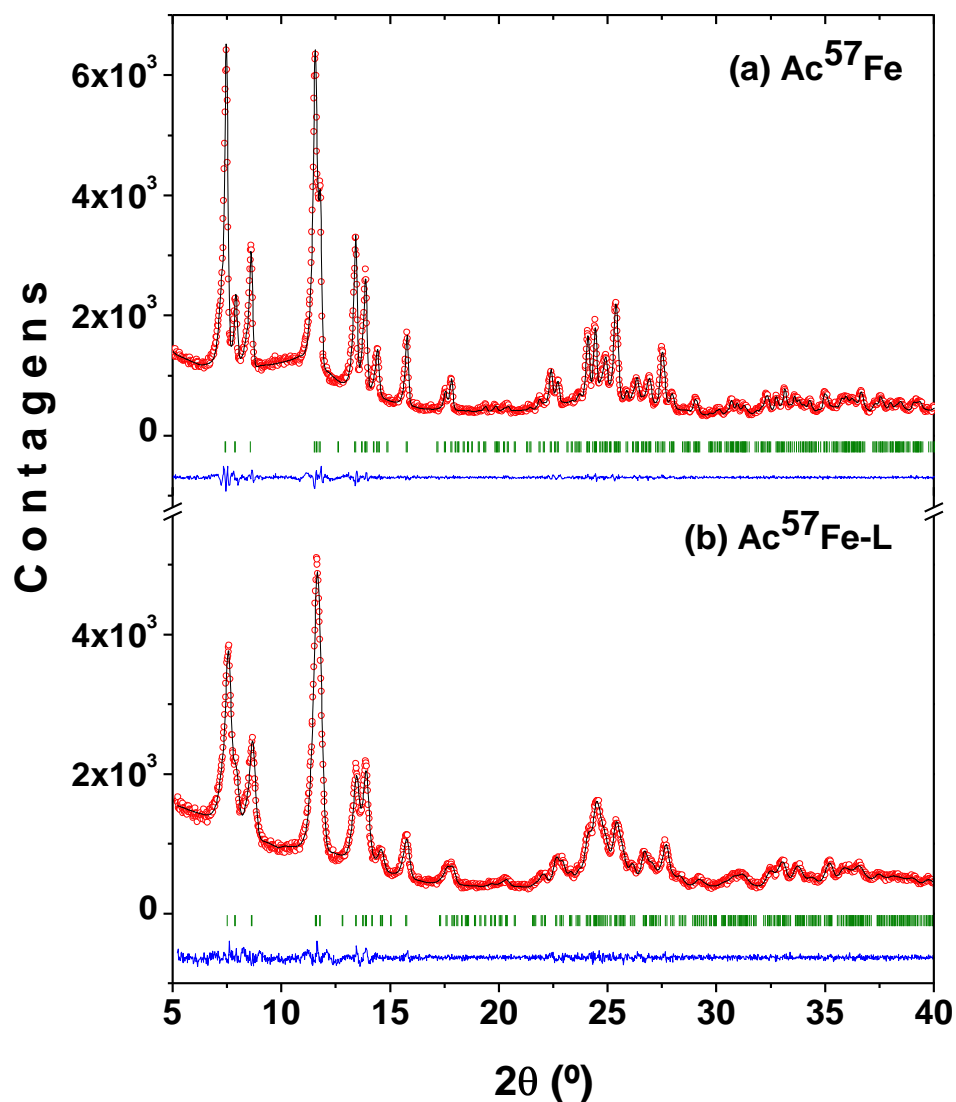


Figura 4.3 – Difratomogramas refinados dos acetatos de ferro sintetizados no laboratório: **(a)** Ac^{57}Fe e **(b)** $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$. \circ obs, $-$ cal, $-$ obs-cal, $|$ posição de Bragg dos acetatos.

Embora seja conhecido que o acetato de ferro(III) possui uma estrutura trinuclear oxocentrada [162], não se encontram catalogadas nos mais acessados bancos de dados de difração de raios X, como o *ICDD*, ficha(s) *PDF* (*Powder Diffraction File*) para este acetato. Isto impossibilita a comparação direta entre as medidas da **Figura 4.3** com um padrão difratométrico reportado na literatura. Assim, estes difratogramas foram analisados e refinados pelo método de Rietveld (i.e., programa *FullProf* [163]/rotina de *Le Bail* [164]). Concluiu-se que o grupo espacial que melhor refina o difratograma do composto é o *C2/c*. Até onde é do nosso conhecimento, este resultado é inédito. Os resultados obtidos nos refinamentos estão listados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais para os acetatos Ac^{57}Fe e $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$, obtidos por meio de refinamento Rietveld pelo método *Le Bail*, para os padrões de difração de raios-X. R_{wp} e R_{B} são os resíduos ponderados do perfil e de Bragg, respectivamente.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	R_{wp} (%)	R_{B} (%)
Ac^{57}Fe	26,817	14,054	15,256	122,9	4,77	3,69
$\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$	26,943	13,848	15,282	123,2	4,52	3,50

O difratograma do acetato de ferro(II) como recebido (AcFe-II) de fórmula química $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, **Figura 4.4.a**, apresenta picos cristalinos bem definidos em baixos ângulos. Já o AcFe-II liofilizado (AcFe-II-L) revela um padrão de difração (**Figura 4.4.b**) muito diferente do anterior. Este indica um padrão de difração típico de um material nanoparticulado e possível mudança estrutural do acetato liofilizado.

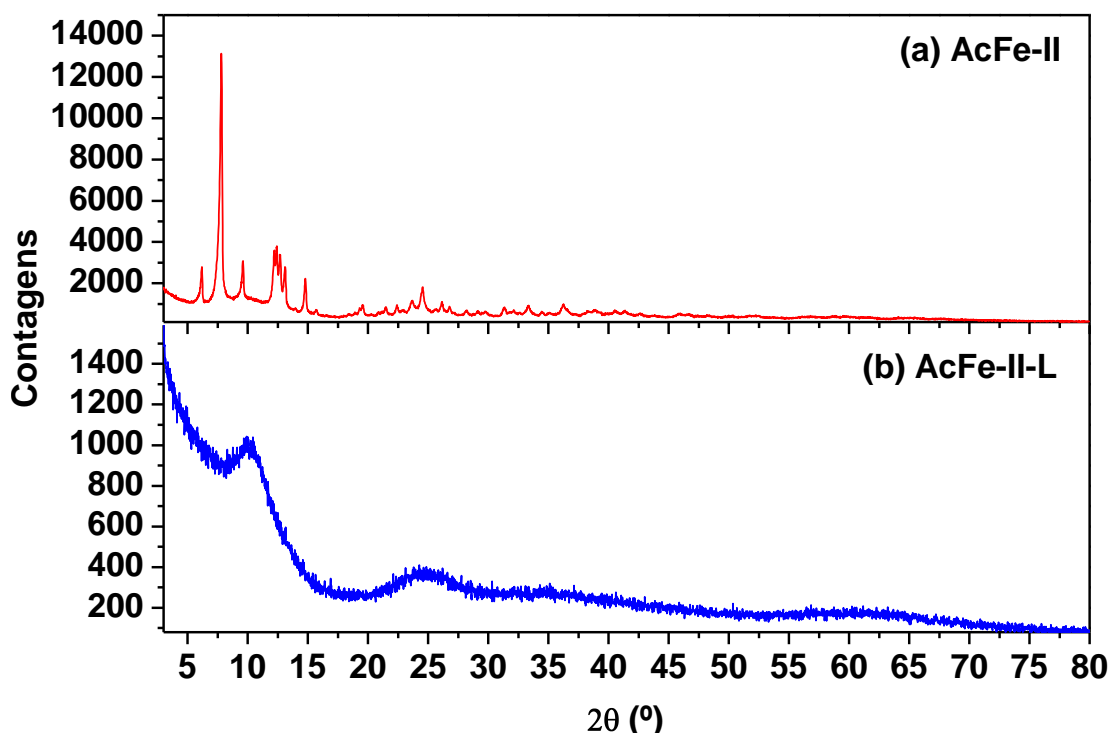


Figura 4.4 – Difratogramas dos acetatos de ferro: (a) AcFe-II e (b) AcFe-II-L.

4.1.2 – Análises térmicas dos acetatos

As medidas de TG/DSC foram feitas simultaneamente para o AcZn-L, realizadas sob fluxo de ar sintético, estão apresentadas na **Figura 4.5**. Análises

das curvas de TG/DSC indicam a presença de dois importantes eventos térmicos (I-II).

Observando a **Figura 4.5.a**, verifica-se que o evento I (27– 200 °C) está associado à desidratação e evolução de gases adsorvidos. Após o evento I, a perda de massa de desidratação, medida em 200 °C, foi de 17,2%, o qual está consistente com o valor teórico 16,4% [165]. O fato de obtermos uma maior perda de massa para o AcZn-L pode estar relacionada com uma adsorção de água no AcZn, adquirida durante o armazenamento deste material no laboratório.

A **Figura 4.5.b** exibe as curvas de DSC, onde o evento I (27– 200 °C) envolve transições endotérmicas, com dois picos (96 e 256 °C) para o AcZn-L. Esses picos endotérmicos correspondem ao processo de desidratação para esses materiais.

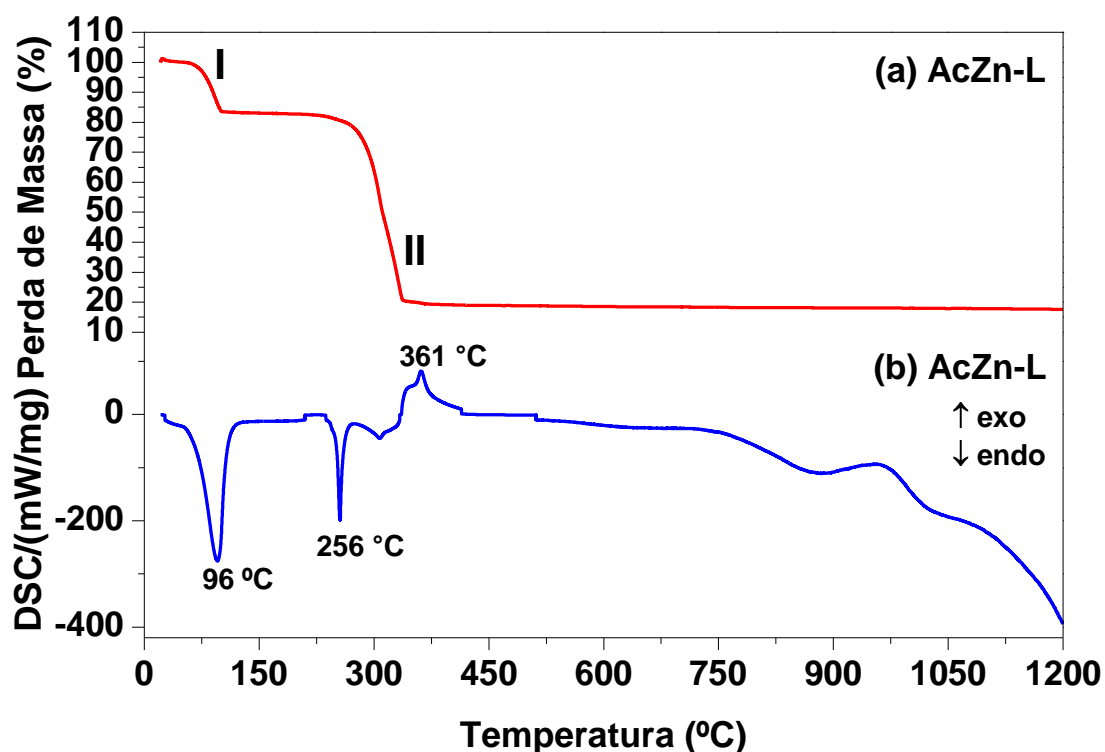


Figura 4.5 – Curvas de TG (a) e DSC (b) para os pós de AcZn-L.

Dado de TG da **Figura 4.5.a** indica que o evento II (200 – 400 °C) com 80,1 % de perda de massa total, medido em 400 °C, representa a decomposição térmica do AcZn-L. A diferença entre a perda de massa total e a perda de massa para a decomposição foi de 62,9%. Teoricamente, a

decomposição do acetato de zinco dihidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leva a formação do ZnO , com uma perda de massa de 62,92%. Esse valor está muito próximo do dado experimental de ~ 62,90% obtido a partir de TG. Portanto, a fase ZnO corresponde ao produto sólido formado da decomposição do AcZn-L .

Dado de DSC da **Figura 4.5.b** indica que o evento II (200–440 °C) envolve múltiplas etapas sendo as duas primeiras endotérmicas e uma exotérmica em 361 °C. Isso indica que o acetato desidratado se decompõe totalmente no óxido de zinco.

A **Figura 4.6** apresenta os resultados de TG/DSC para os acetatos Ac^{57}Fe (**Fig.4.6.a**) e $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ (**Fig.4.6.b**). Infere-se que os eventos endotérmicos (no DSC), ocorridos na faixa de 22°C – 250°C estão associados com a decomposição do Ac^{57}Fe . O evento exotérmico, com picos agudos bem definidos (no DSC), ocorridos na faixa de 250°C – 600°C, corresponde à decomposição térmica do composto, o qual, posteriormente, leva à formação da hematita.

Uma inspeção das curvas de TG/DSC da **Figura 4.6** indica, ainda, que os picos se deslocam para temperaturas mais altas, quando aumenta a taxa de aquecimento, o que está de acordo com a lei de taxa geral [166]. Esse deslocamento para a direita, conforme a taxa de aquecimento aumenta, é observado, também, nas curvas de TG.

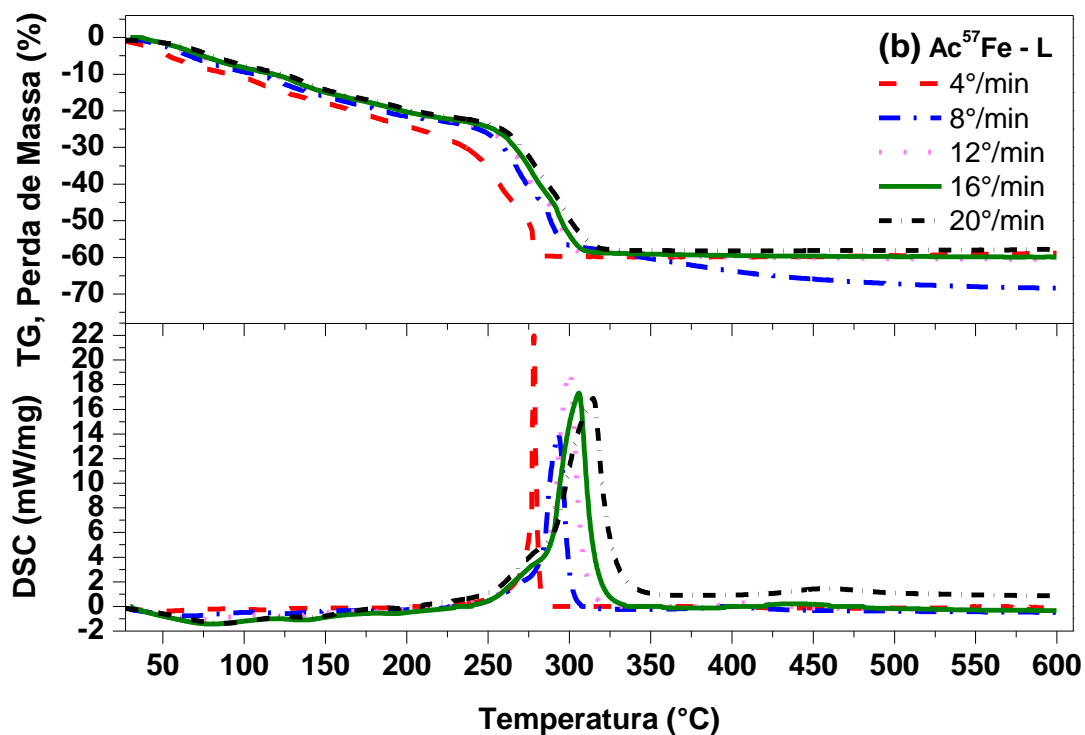
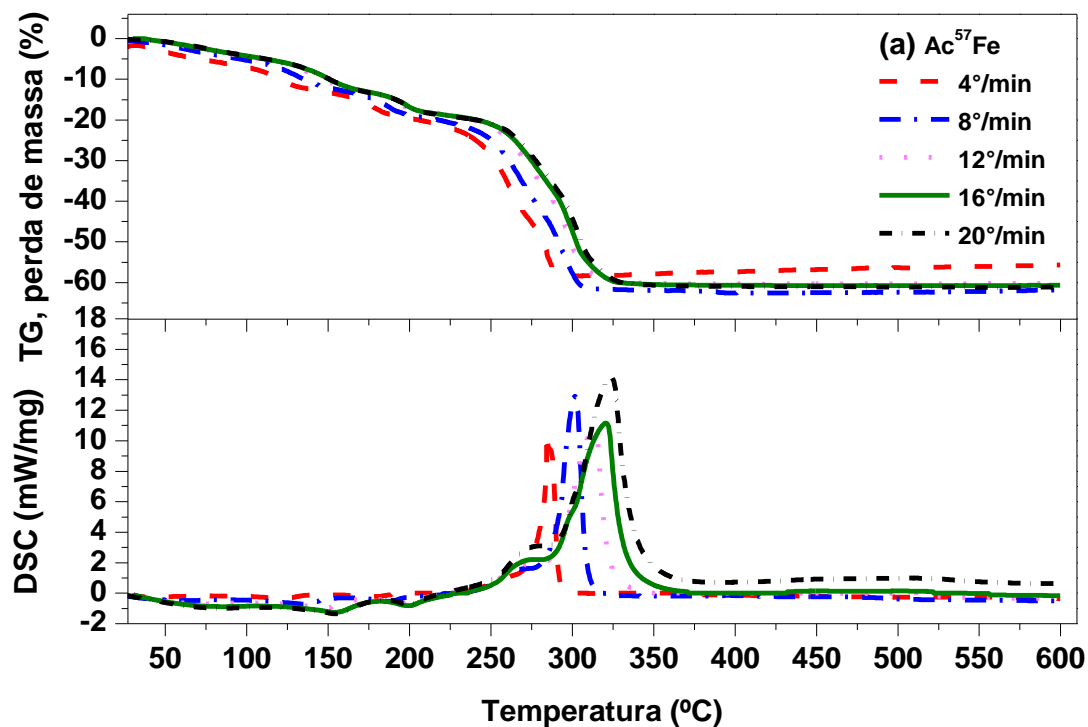


Figura 4.6 – Curvas de TG/DSC obtidas com diferentes taxas de aquecimento, para os acetatos: (a) Ac^{57}Fe e (b) $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$.

Especificamente, para as taxas de aquecimento de 4, 8, 12, 16 e 20°C/min, o evento exotérmico para o Ac^{57}Fe apresentou picos máximos em $T_{\beta} = 285^{\circ}\text{C}$, 302°C , 313°C , 320°C e 324°C , respectivamente. Para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$,

caracterizado com as mesmas taxas de aquecimento, os picos máximos ocorreram em $T_{\beta} = 278^{\circ}\text{C}$, 293°C , 300°C , 306°C e 315°C , respectivamente. As temperaturas de pico para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$, para os eventos exotérmicos, foram sempre menores em comparação com o Ac^{57}Fe , independentemente da taxa de aquecimento. Isso pode ser atribuído à maior energia de superfície [167] do $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$, o que levaria a uma progressiva estruturação de partículas menores de óxido de ferro (Fe_2O_3) em mais baixas temperaturas.

A perda de massa observada em 500°C na curva de TG do Ac^{57}Fe foi de 63% (**Fig. 4.6.a**). Considerando-se um acetato de ferro(III) anidro estequiométrico, $^{57}\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, decompondo-se para a hematita [168] a perda teórica de massa seria de 66%. Por outro lado, considerando-se um acetato hidratado do tipo $[^{57}\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ também decompondo-se para hematita, chega-se ao valor de 62%. Portanto, pode-se inferir que o Ac^{57}Fe não é o acetato de ferro(III) anidro, mas, sim, o acetato de ferro(III) hidratado, que tem o CH_3COO^- como contra-íon. Este resultado foi confirmado com espectros de FTIR, obtidos para as amostras Ac^{57}Fe e $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ [27].

Assim, conclui-se que a reação química efetivamente ocorrida na síntese do Ac^{57}Fe é dada por:



Fatores como excesso de ácido acético disponível para a reação e umidade do ar, dentre outros, podem ter favorecido a formação deste acetato hidratado, ao invés do acetato anidro previsto pela Equação 3.1.

O dado de TG da **Figura 4.6.b**, medido em 500°C , mostra que o evento de decomposição térmica ($225^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$) ocorreu com uma perda de massa de 58% para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$. Este valor é menor que o determinado para a amostra Ac^{57}Fe , o que pode ser atribuído à menor quantidade de água adsorvida na amostra liofilizada, comparativamente à amostra como-preparada.

Na **Figura 4.7** apresenta-se as retas que permitem calcular a energia de ativação (E_a) dos acetatos, respectiva à transformação em hematita. As

energias de ativação calculadas para os eventos exotérmicos apresentados, segundo a norma ASTM E698-11[163], foram obtidas usando os valores dos coeficientes angulares, com o auxílio da equação de Arrhenius [169]. O valor obtido para a energia de ativação do Ac^{57}Fe foi de $E_a = 100,9$ kJ/mol. Este valor é próximo do obtido por Jewur e Kuriacose [168] para o acetato férrico ($E_a = 94,98$ kJ/mol). Para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ a energia de ativação obtida foi $E_a = 114,7$ kJ/mol. O fato da energia de ativação para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ ser maior do que para o Ac^{57}Fe poderia significar uma maior sensibilidade da constante de velocidade a mudanças de temperatura [169].

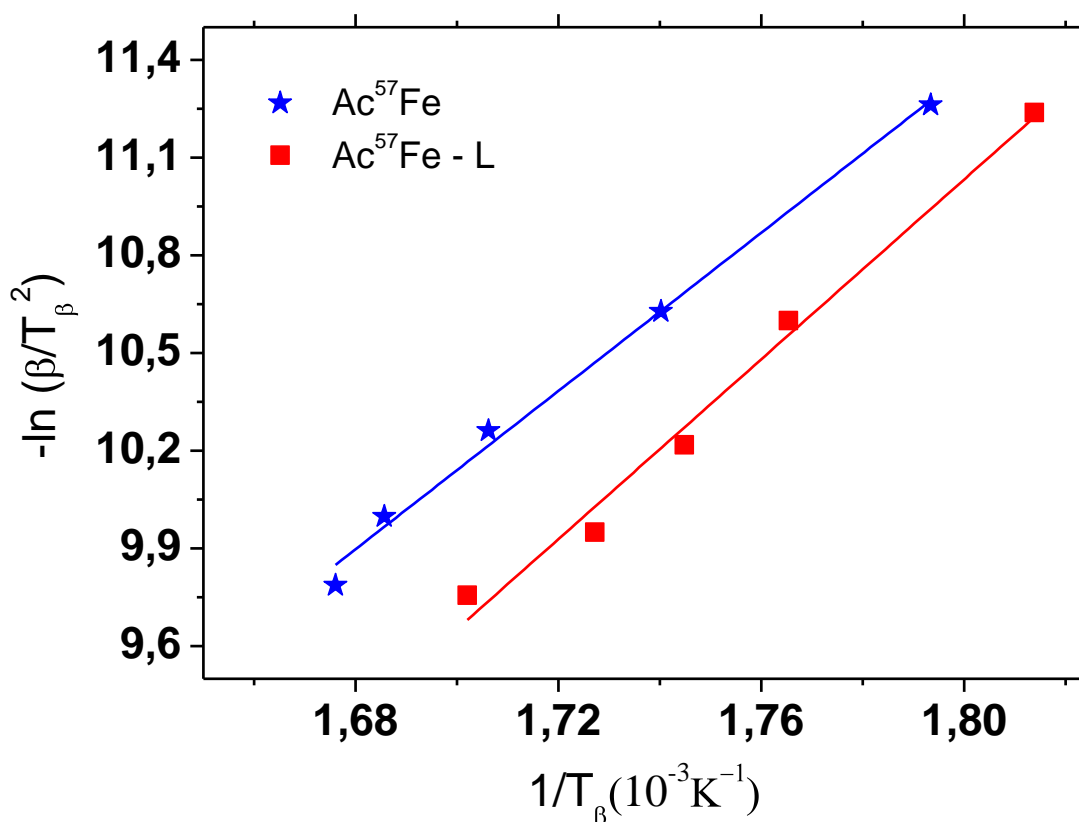


Figura 4.7 – Gráfico de Arrhenius da equação $K = Ae^{-E_a/RT_\beta}$, onde $K = \beta$ é a constante de velocidade, $A = T_\beta^2$ é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T_β é a temperatura dos picos exotérmicos expressa na escala Kelvin. As retas são ajustes numéricos dos pontos experimentais, obtidas por regressão linear.

Esta constatação está de acordo com os resultados observados para os picos exotérmicos do DSC: para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ foram observadas transformações de fase em mais baixas temperaturas, as quais geralmente ocorrem sem variação de massa. Comprova-se, assim, que o material liofilizado é mais

reativo [10], para conversão dos produtos que surgem ao longo da excursão de temperatura.

Comparando-se as energias de ativação obtidas para ambos os acetatos percebe-se que, embora E_a seja calculada apenas para o evento exotérmico [163], os eventos endotérmicos que precedem o evento exotérmico podem ter influência no resultado final do cálculo da energia de ativação. Os eventos endotérmicos observados até 250°C, para o Ac^{57}Fe (**Fig. 4.6.a**), são mais pronunciados do que para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ (**Fig. 4.6.b**), o que indica que o Ac^{57}Fe absorveu mais energia do que o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$. Logo, pode-se deduzir que, o composto intermediário formado até 250°C, para o Ac^{57}Fe , precisa de uma energia de ativação menor para a sua decomposição para o óxido de ferro. Esta constatação também indica que o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ é mais reativo, porque o material não absorveu energia em eventos endotérmicos anteriores e está em um estado de desequilíbrio maior (baixa cristalinidade ou amorfização), o que faz com que as temperaturas de início da transformação exotérmica sejam menores do que para o Ac^{57}Fe .

Na **Figura 4.8** apresenta-se os resultados de TG/DSC, também com taxas de aquecimento $\beta = (4, 8, 12, 16 \text{ e } 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min})$, para os acetatos AcFe-II e AcFe-II-L . Deduz-se que os eventos endotérmicos (no DSC), ocorridos na faixa de 22 °C – 260 °C estão associados à decomposição do AcFe-II . O evento exotérmico, com picos agudos bem definidos (no DSC), ocorridos na faixa de 260 °C – 600 °C, corresponde à decomposição térmica do composto, a qual, leva à formação do óxido de ferro. Analogamente ao caso do Ac^{57}Fe , uma verificação das curvas de TG/DSC da **Figura 4.8** indica, que os picos se deslocam para temperaturas mais altas, quando aumenta a taxa de aquecimento, o que está de acordo com a lei de taxa geral [163]. Esse deslocamento para a direita, quando a taxa de aquecimento aumenta, também é observado, nas curvas de TG.

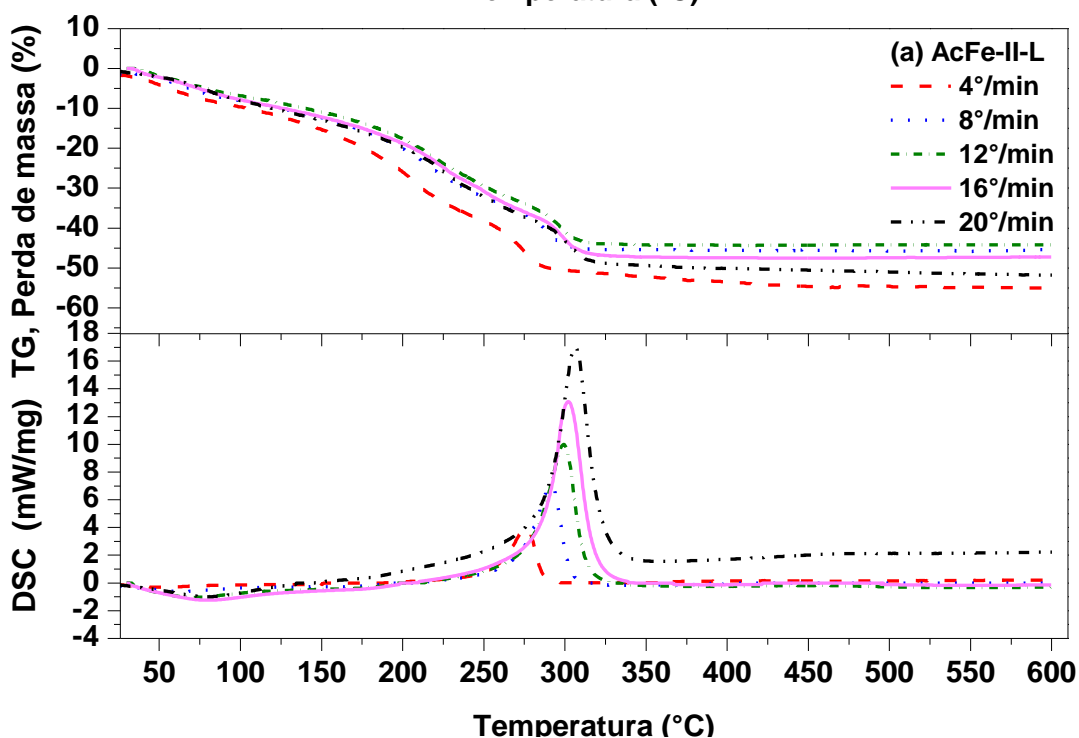
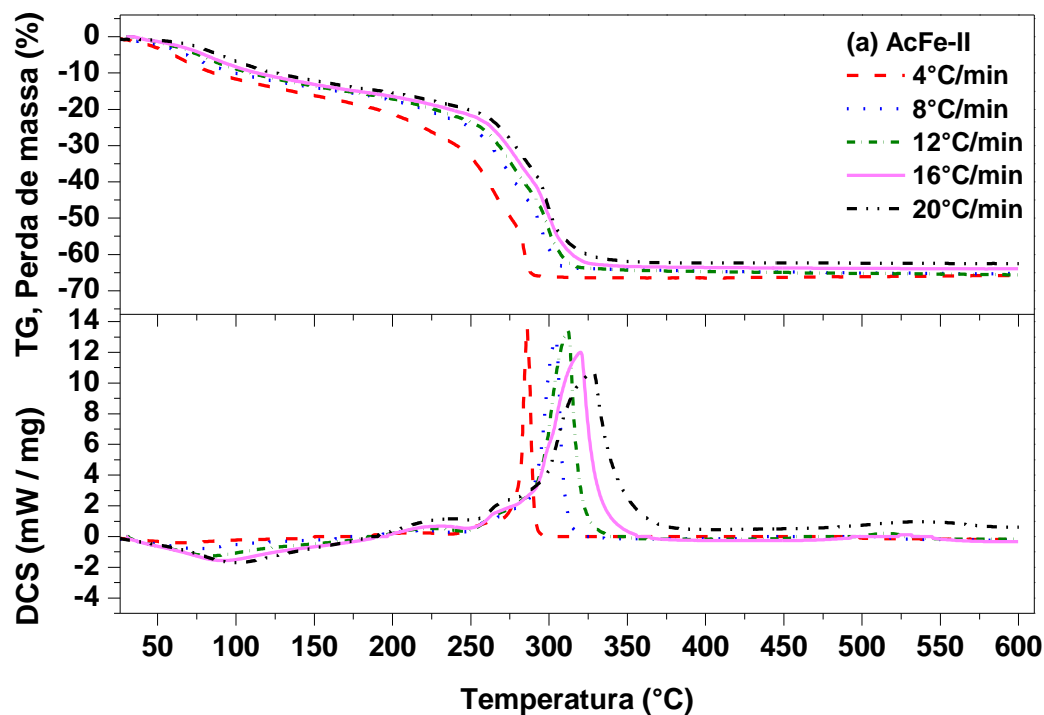


Figura 4.8 – Curvas de TG/DSC obtidas com diferentes taxas de aquecimento, para os acetatos: (a) AcFe-II e (b) AcFe-II-L.

Especificamente, para as taxas de aquecimento 4, 8, 12, 16 e 20 °C/min, o evento exotérmico para o AcFe-II apresentou picos máximos aproximadamente em $T_{\beta} = 286$ °C, 304 °C, 312 °C, 320 °C e 328 °C, respectivamente. Para o evento exotérmico do AcFe-II-L, caracterizado com as mesmas taxas de aquecimento, os picos máximos ocorreram

aproximadamente em $T_{\beta} = 275 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $292 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $299 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $302 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $306 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Consta-se que, as temperaturas de pico para o AcFe-II-L, para os eventos exotérmicos, foram sempre menores em comparação com o AcFe-II, independentemente da taxa de aquecimento.

Apresenta-se na **Figura 4.8.a** que a perda de massa total observada em $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (na taxa $\beta = 12 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) na curva de TG do AcFe foi de aproximadamente 61%. Considerando-se um acetato de ferro(II) anidro estequiométrico, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, decompondo-se para a hematita, a perda teórica de massa seria de 54%. Como vemos, há uma nítida divergência entre o resultado experimental e o resultado teórico. Diante deste impasse, foi feito cálculos com os resultados experimentais e constatou-se que o AcFe-II não deve ter a fórmula estrutural $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ anidra, mas uma mistura de acetatos com Fe^{+2} e Fe^{+3} do tipo $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. A perda, teórica, de massa da mistura de acetatos é $\sim 61\%$, o que se ajusta ao valor experimental obtido. Este resultado indica que o acetato ferroso, obtido comercialmente, na verdade apresenta dois estados de oxidação, i.e., Fe^{+2} e Fe^{+3} , ao invés de apenas Fe^{+2} .

O dado de TG da **Figura 4.8.b**, medido em $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $\beta = 12 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mostra que o evento de decomposição térmica ($200 \text{ }^{\circ}\text{C} - 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorreu com uma perda de massa de 44,3% para o AcFe-II-L. Este valor é bem menor do que o observado para a amostra AcFe-II, o que pode ser atribuído à menor quantidade de água adsorvida na amostra liofilizada, comparativamente à amostra como-recebida.

Como pode ser observado nos gráficos de DSC, os acetatos liofilizados se decompõem em mais baixas temperaturas, o que pode estar relacionado com a morfologia dos pós. Para o AcFe-II (**Fig. 4.8.a**) vê-se uma diminuição dos picos exotérmicos com o aumento de temperatura dinâmica, o que pode estar associado com partículas maiores do material. Para o AcFe-II-L (**Fig. 4.8.b**) vemos um aumento dos picos exotérmicos com o aumento de temperatura dinâmica, o que pode estar associado com as pequenas partículas. Estes resultados podem representar uma maior formação de hematita conforme diminui o tamanho das partículas [170].

A **Figura 4.9** exibe as retas que permitem calcular a energia de ativação (E_a) dos acetatos AcFe-II e AcFe-II-L. As energias de ativação calculadas para os eventos exotérmicos obtidos, segundo a norma ASTM E698-11[163] foram obtidas usando os valores dos coeficientes angulares, com o auxílio da equação de Arrhenius [169]. O valor obtido para a energia de ativação do AcFe-II foi $E_a = 100,2$ kJ/mol. Também, este valor é próximo do obtido por Jewur e Kuriacose [168] para o acetato férrico ($E_a = 94,98$ kJ/mol). Para o AcFe-II-L a energia de ativação obtida foi $E_a = 127,8$ kJ/mol. O fato da energia de ativação para o AcFe-II-L ser maior do que para o AcFe poderia significar uma maior sensibilidade da constante de velocidade a mudanças de temperatura [169]. Esta verificação está de acordo com os resultados observados nos picos exotérmicos do DSC, uma vez que, para o AcFe-II-L, foram obtidos produtos em mais baixas temperaturas, indicando que o material liofilizado é mais reativo.

Os valores de energia de ativação encontrados aqui, para o AcFe-II e AcFe-II-L, estão bem abaixo dos valores encontrados na literatura científica para os acetatos de alguns metais [170]. Embora a energia de ativação seja calculada apenas com o evento exotérmico, como já foi dito, o evento endotérmico influencia na energia total do sistema, o que nos dá uma energia de ativação menor para o AcFe-II, devido à energia que foi absorvida no evento endotérmico. Este fato pode indicar, juntamente com os outros resultados, que o AcFe-II-L pode estar numa condição de maior reatividade.

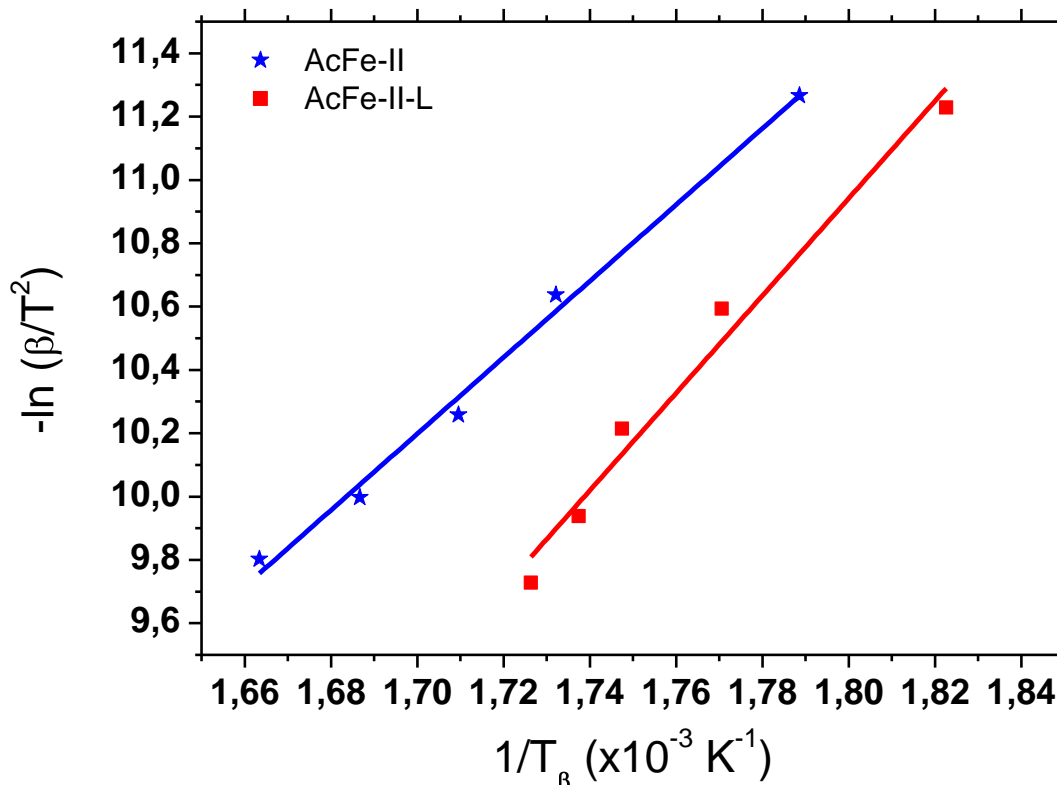


Figura 4.9 – Gráfico de Arrhenius da equação $K = Ae^{-\frac{E_a}{RT_\beta}}$, onde $K = \beta$ é a constante de velocidade, $A = T_\beta^2$ é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T_β é a temperatura dos picos exotérmicos expressa na escala Kelvin. As retas são ajustes numéricos dos pontos experimentais, obtidas por regressão linear.

Apresenta-se na **Figura 4.10** os resultados de TG/DSC para o AcZr-L, também realizados sob fluxo de ar sintético. Verifica-se na **Figura 4.10.a** que a perda de massa total, observada em 500 °C, foi de 44%. Considerando-se um acetato de zircônio(IV) anidro estequiométrico, $Zr(CH_3COO)_4$, decompondo-se para o dióxido de zircônio, a perda teórica de massa seria de 44,4%. Portanto, há uma nítida convergência entre o resultado experimental e o resultado teórico.

Infere-se da **Figura 10.b** que o evento endotérmico, ocorrido em 78 °C, está associado à decomposição dos grupos orgânicos (H₂O, acetona, CO₂, entre outros) [171] contidos no acetato de zircônio liofilizado. O evento exotérmico, com um único pico agudo bem definido em 361 °C, corresponde à decomposição térmica do composto, a qual, leva à formação da zircônia.

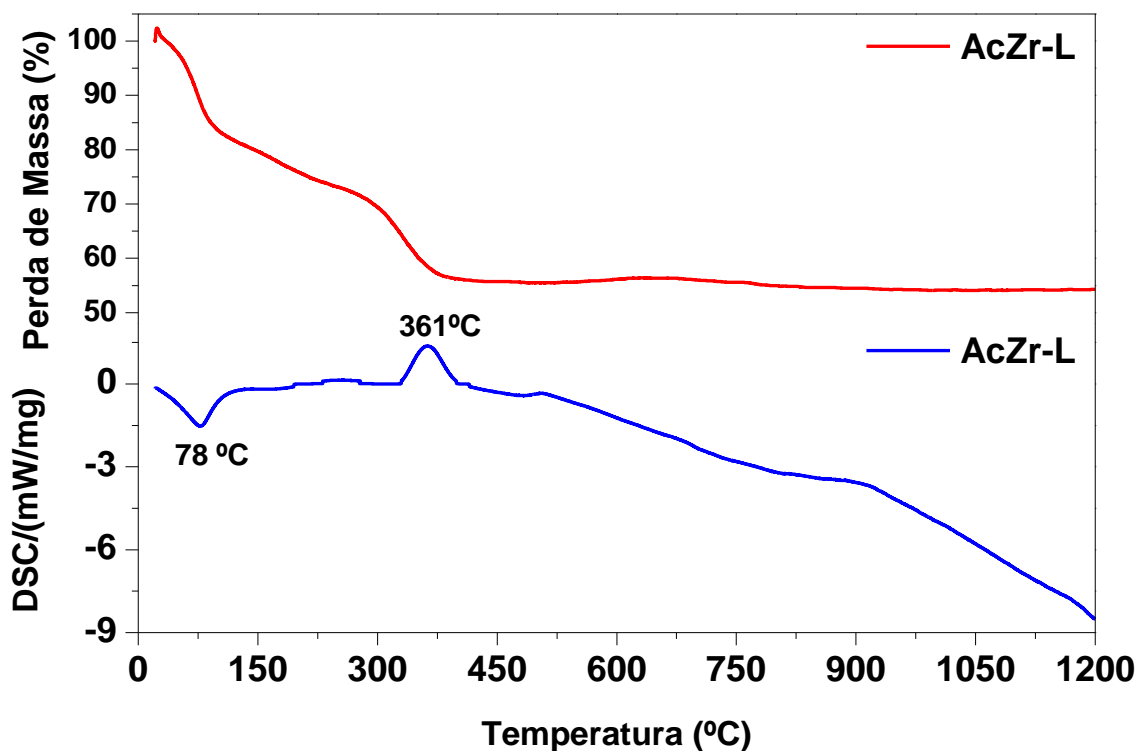


Figura 4.10 – Curvas de TG (a) e DSC (b) para os pós de AcZr-L.

4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura dos acetatos

Na Figura 4.11 apresenta-se microfotografias dos acetatos AcZn (Fig. 11.a) e AcZn-L (Fig. 11.b). Nota-se que a microestrutura de ambas as amostras apresenta um aspecto bastante distinto, i.e., na forma de folhas [172,173], com espessuras em escala nanométrica (~78,1 nm) para o acetato AcZn-L e morfologia com aglomerados em escala micrométrica para o AcZn.

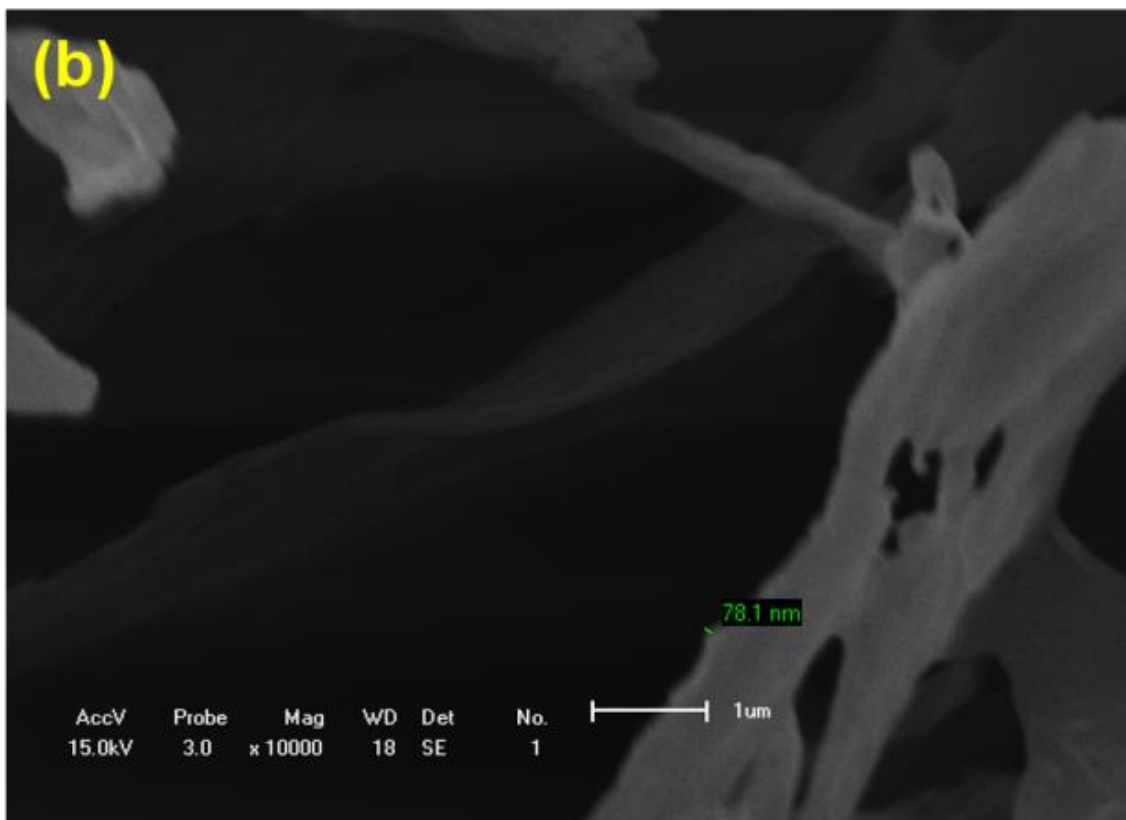
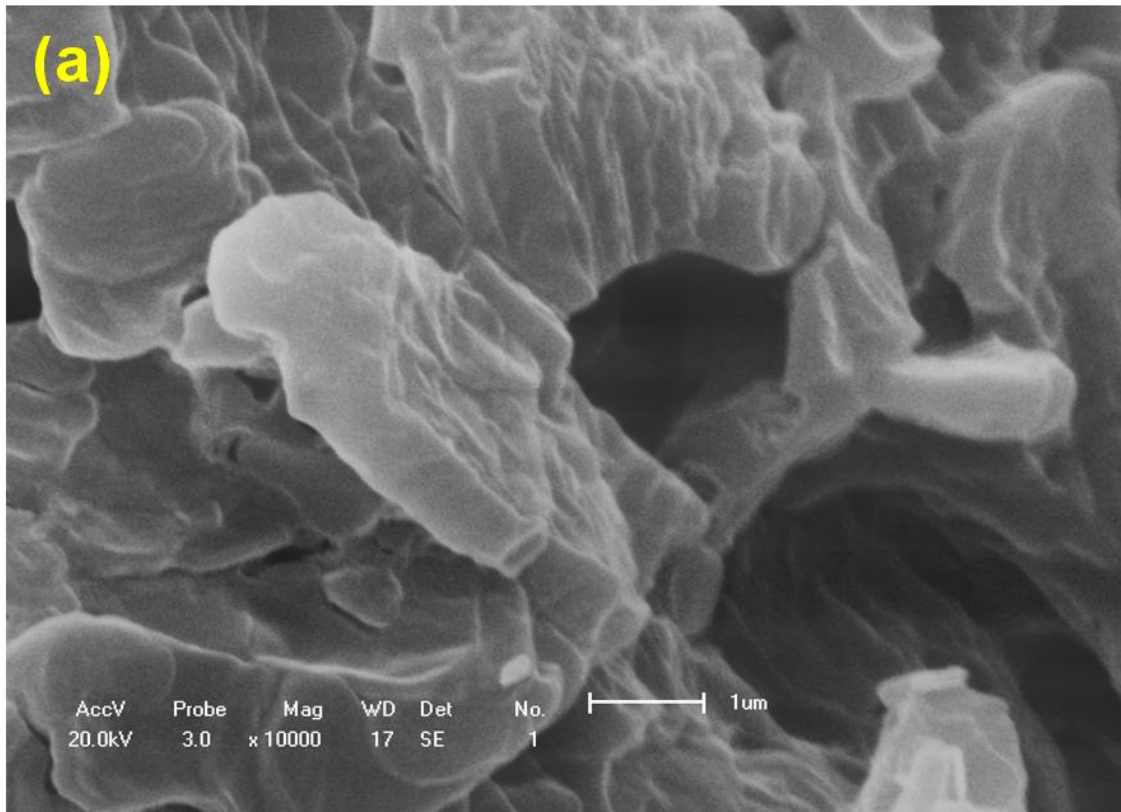


Figura 4.11 – Microestrutura dos acetatos:(a) AcZn e (b) AcZn-L.

A imagem de MEV para o AcZr está apresentada na **Figura 4.12.a**, a qual, também, mostra um aspecto de flocos irregulares. Por outro lado, a

micrografia do AcZr-L, **Figura 4.12.b**, tem uma forma característica de flocos em escala submicrométrica.

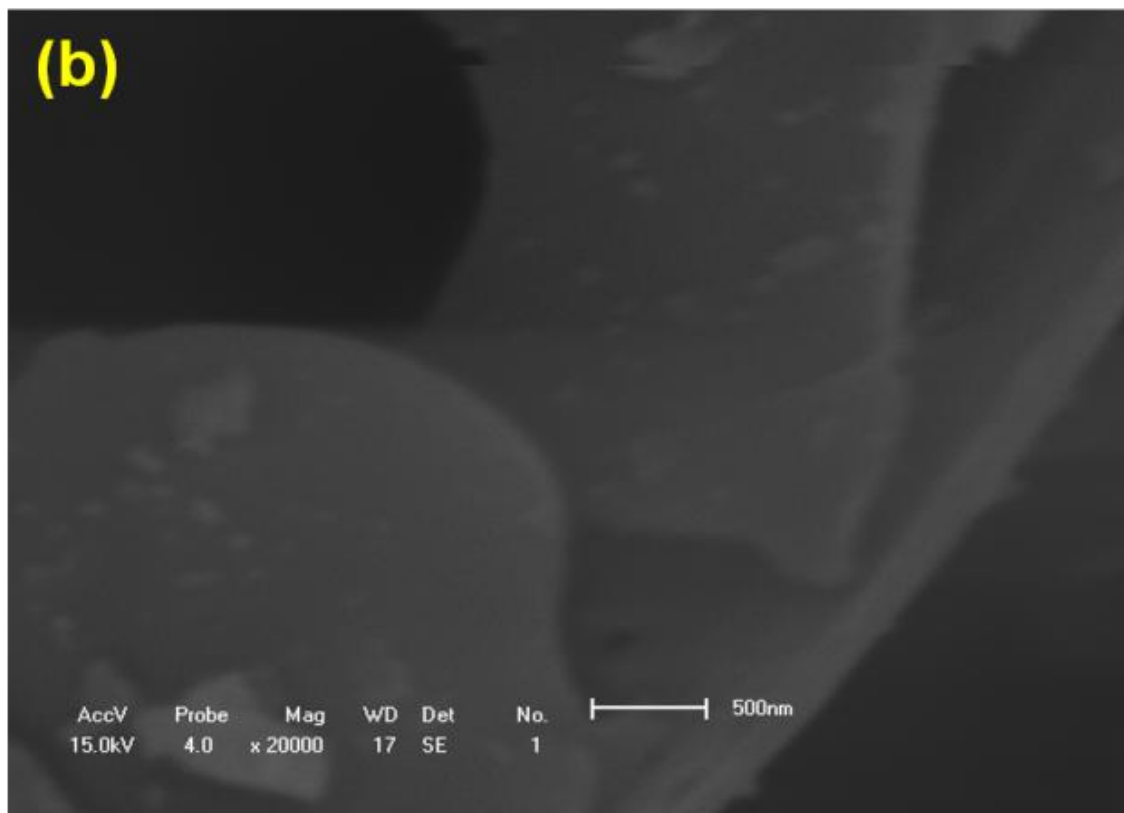
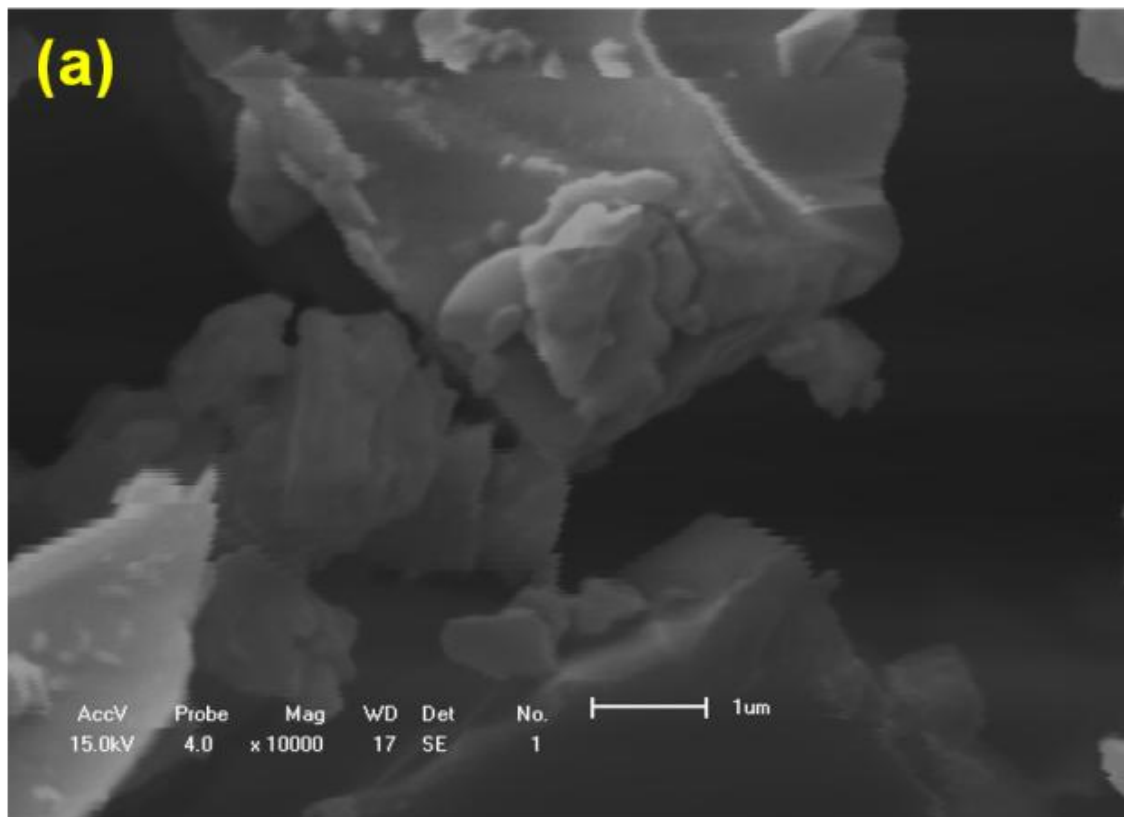


Figura 4.12 – Microestruturas dos acetatos: **(a)** AcZr e **(b)** AcZr-L.

A **Figura 4.13** reúne micrografias nas mesmas magnificações dos acetatos Ac^{57}Fe (**Fig. 4.13.a**) e $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ (**Fig. 4.13.b**). É possível observar que a microestrutura de ambas as amostras apresenta um aspecto bastante irregular, i.e., na forma de flocos [174,175], com espessuras em escala micrométrica para o acetato Ac^{57}Fe e escala sub-micrométrica para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$.

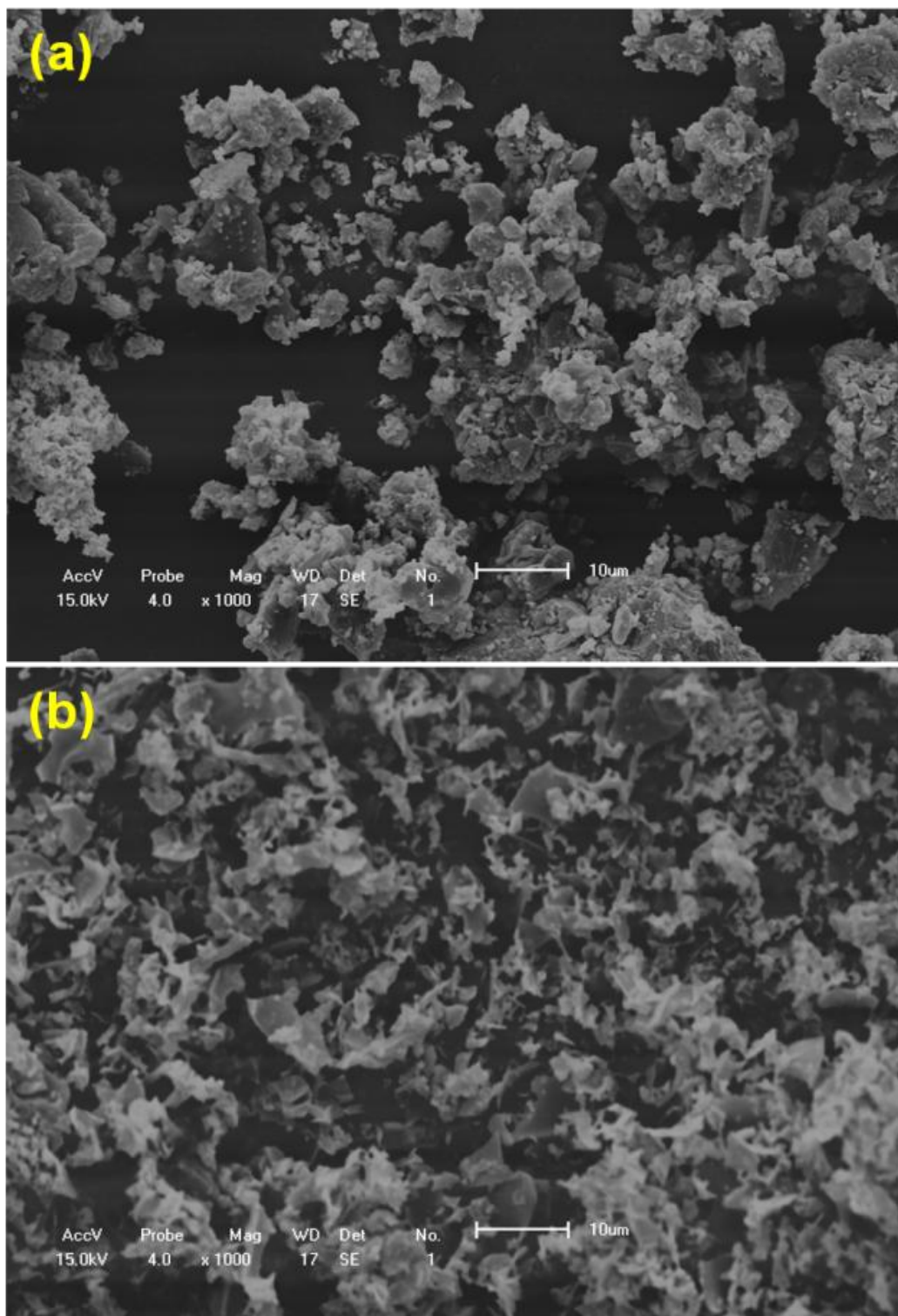


Figura 4.13 – Microestrutura dos acetatos: (a) Ac^{57}Fe e (b) $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$.

Na **Figura 4.14** apresenta-se a microestrutura dos acetatos de ferro AcFe-II(4.14.a) e AcFe-II-L (4.14.b) em uma mesma ampliação. É possível observar, por inspeção visual, que o AcFe-II como recebido apresentou uma morfologia preferencialmente cilíndrica, com diâmetros no intervalo de 1 a 15 μm . No entanto, para o AcFe-II-L, é possível visualizar uma morfologia preferencialmente em forma de nanofolhas [172,173], com espessura média de aproximadamente 80 nm.

Por esses resultados, pode-se inferir que o processamento por liofilização diminuiu o tamanho médio e a forma das partículas dos precursores, inserindo-as na escala submicrométrica, o que pode levar a uma alteração das propriedades químicas e físicas dos mesmos, tornando-os possivelmente mais reativos. Uma vez que no material liofilizado existe menos água disponível entre as ligações do acetato, esta alteração na forma e no tamanho pode ser justificada considerando que a área da superfície do produto sólido formado é dependente da disponibilidade de água durante o processo de desidratação [176,177]. Neste contexto, a vantagem da liofilização é a possibilidade de preparação de amostras submicroscopicamente homogêneas [178].

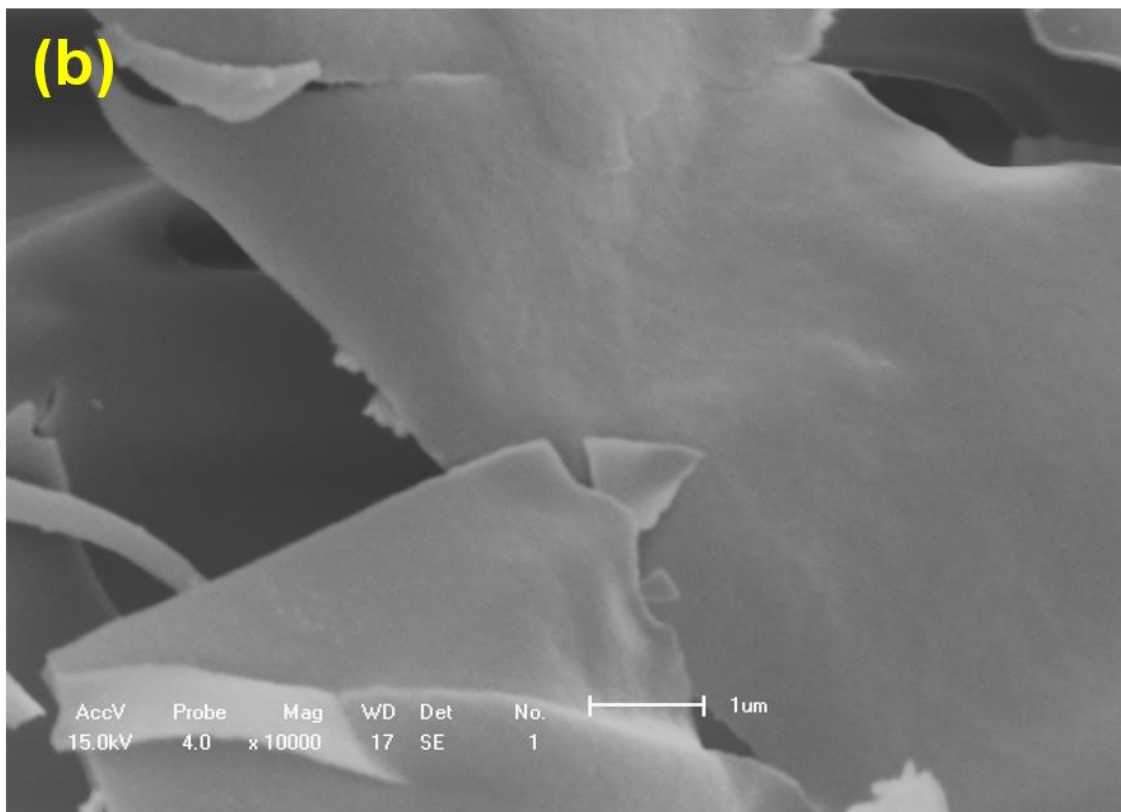
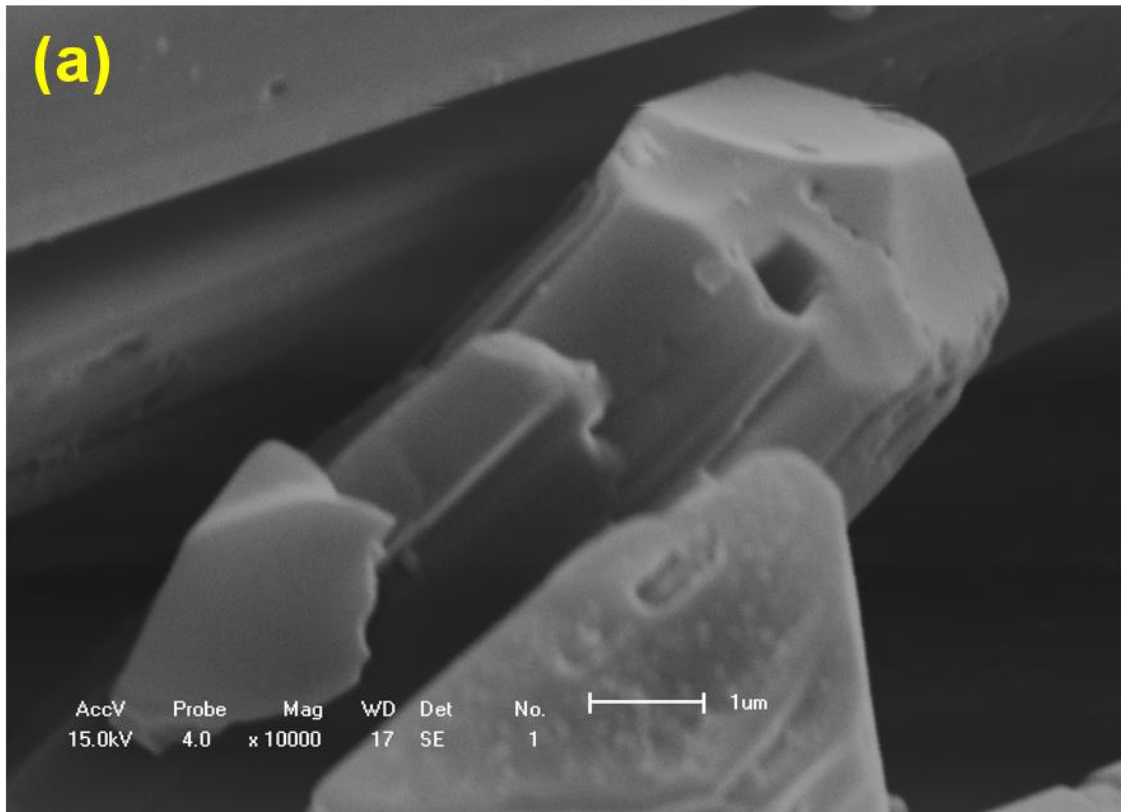


Figura 4.14 – Microestruturas dos acetatos: **(a)** AcFe-II e **(b)** AcFe-II-L.

4.1.4 – Espectroscopia Mössbauer dos acetatos de ferro

Os espectros Mössbauer correspondentes aos acetatos Ac^{57}Fe e $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ estão apresentados nas **Figuras 4.15.a** e **4.15.b**. Os parâmetros hiperfinos respectivos a essas e outras amostras estão relacionados na **Tabela 4.2**. Tanto para o Ac^{57}Fe (**Fig.4.15.a**) como para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ (**Fig.4.15.b**), os ajustes dos espectros Mössbauer foram feitos considerando um dubleto com linhas de absorção relativamente estreitas. A boa qualidade estatística dos ajustes confirma a existência de apenas um sítio (paramagnético) para o ferro e, indiretamente, a homogeneidade dos compostos como-sintetizado e liofilizado, quanto a fases contendo ferro. Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar são característicos do Fe^{+3} e reproduzem, aproximadamente, os valores obtidos para acetatos de ferro(III) comerciais (i.e., não-enriquecidos no ^{57}Fe) [168]. Os aumentos relativos ocorridos na largura de linha e no desdobramento quadrupolar para o $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$ podem estar associados – como indicado pelos resultados de MEV, DRX, TG/DSC - com o menor tamanho de partícula do material e, conseqüentemente, com maior área superficial e desequilíbrio na coordenação dos cátions férricos, após o processamento por liofilização.

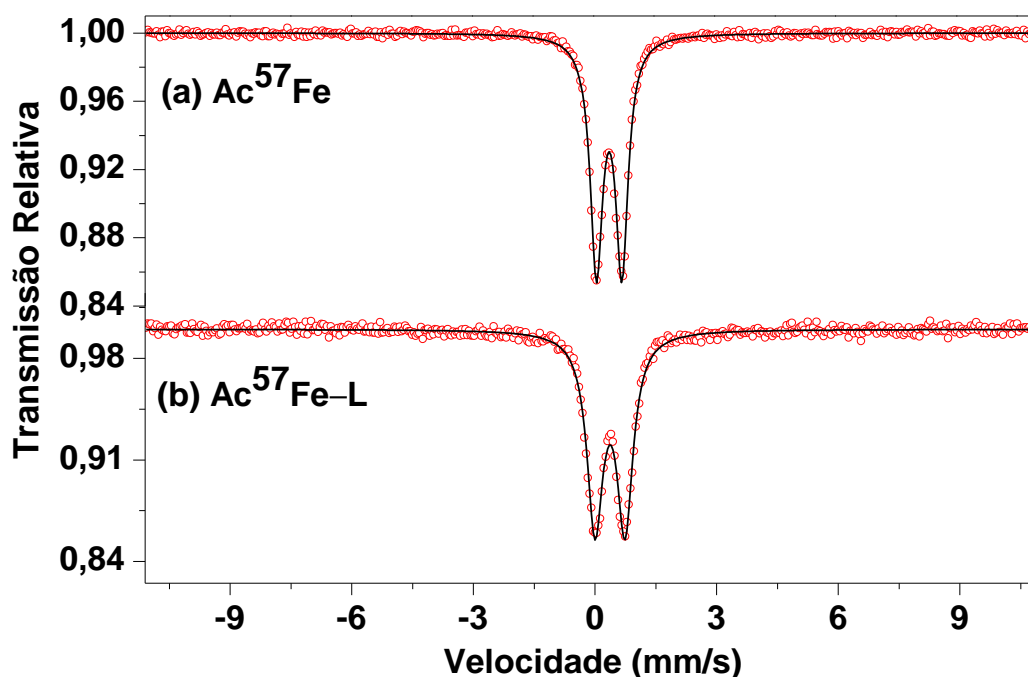


Figura 4.15 – Espectros Mössbauer: (a) Ac^{57}Fe e (b) $\text{Ac}^{57}\text{Fe-L}$.

Tabela 4.2 – Parâmetros hiperfinos dos acetatos.

Amostra	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)
Ac ⁵⁷ Fe	0,39	0,63	0,37
Ac ⁵⁷ Fe–L	0,37	0,73	0,48
AcFe–II	-	-	-
AcFe–II–L	0,37	0,75	0,47

δ = Deslocamento isomérico em relação ao α -Fe; Γ =Largura de linha à meia altura;
 ΔE_q = Desdobramento quadrupolar;

O espectro Mössbauer do acetato AcFe–II–L, obtido em 300 K, está apresentado na **Figura 4.16** e os respectivos parâmetros hiperfinos arrolados na **Tabela 4.2**. O espectro do AcFe–II–L foi ajustado com um dubleto típico do Fe⁺³. Não foi possível ajustar o espectro Mössbauer da mostra AcFe–II, o que foi atribuído ao fato do arquivo de saída do equipamento Mössbauer está corrompido. Isto seria uma confirmação da não homogeneidade do Fe(CH₃COO)₂, mostrando que na verdade existe uma mistura de acetatos, contendo ferro nos estados ferroso e férrico, como já discutido na análise DSC/TG.

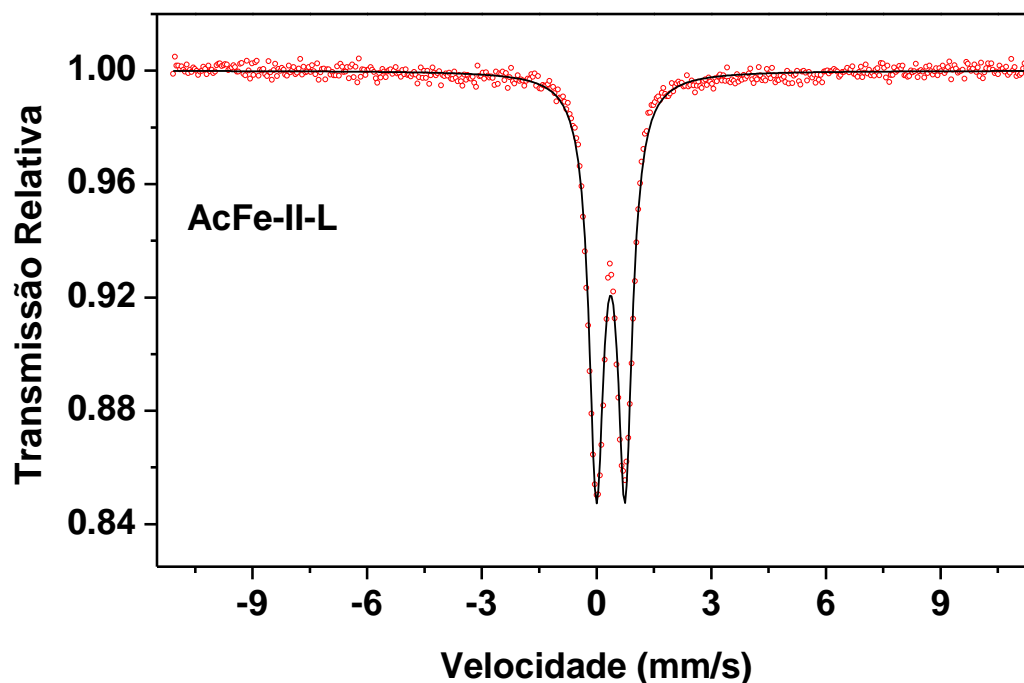
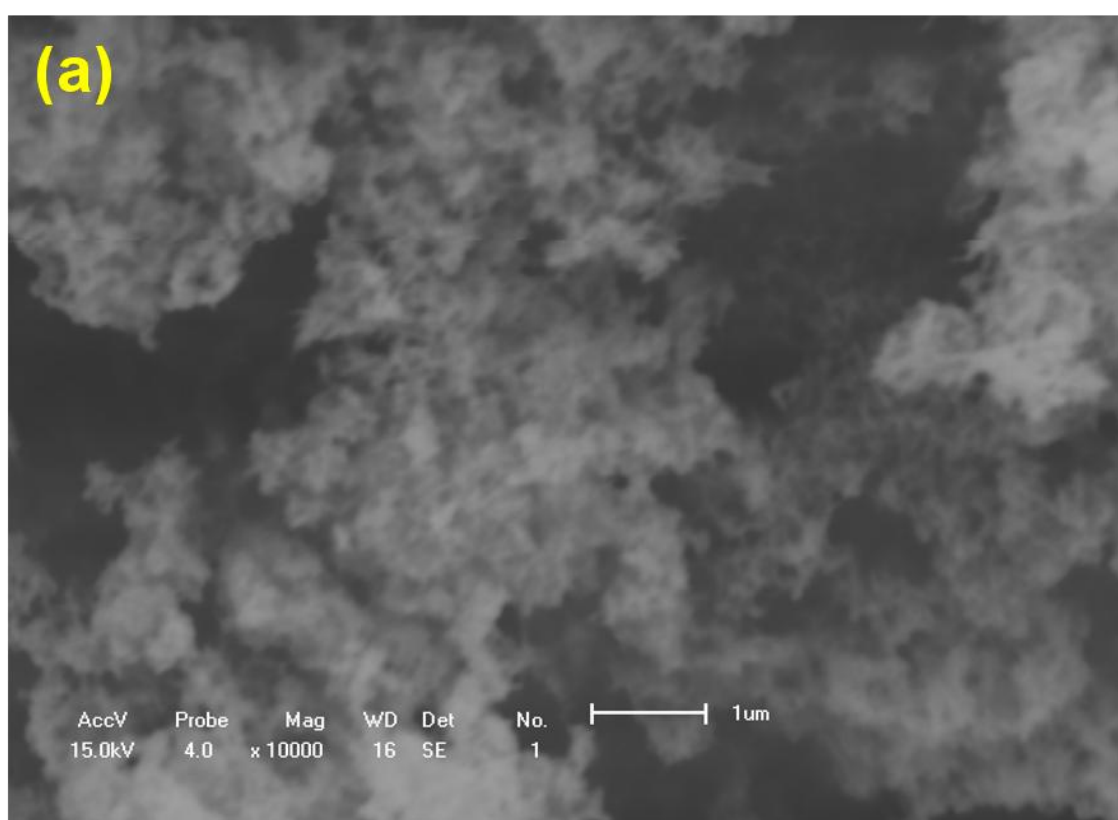


Figura 4.16 – Espectros Mössbauer do AcFe–II–L obtido em 300 K.

4.1.5 – Caracterização dos acetatos tratados termicamente

4.1.5.1 – MEV

A imagem de MEV, com pouca resolução, para o ZnO como-sintetizado (i.e., obtido por tratamento térmico do AcZn-L em 400 °C por 3 horas) está apresentada na **Figura 4.17.a**, da qual, não possibilita ter uma definição da forma das partículas formadas. No entanto, a micrografia do ZrO₂ como-sintetizado (obtido por tratamento térmico do AcZr-L por 3h em 600 °C), **Figura 4.17.b**, tem uma forma característica de flocos em escala nanométrica (~ 98 nm).



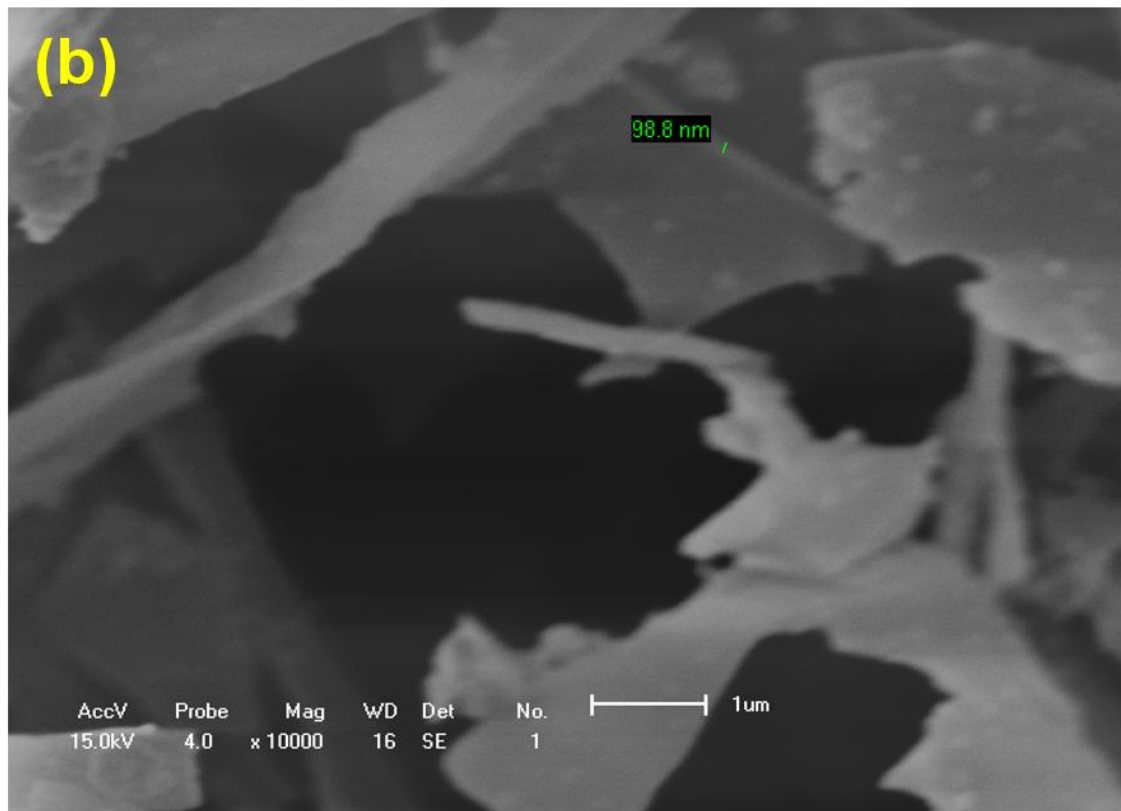


Figura 4.17 – Microestruturas dos semicondutores: **(a)** ZnO e **(b)** ZrO₂.

4.1.5.2 – Difração de Raios X

Na **Figura 4.18.a** está o difratograma refinado de raios X pertencente ao ZnO como-sintetizado. Verifica-se que apresenta um único padrão, relativo à estrutura hexagonal compacta (wurtzita), com grupo espacial P₆₃mc. Na **Figura 4.18.b**, tem-se o espectro do ZrO₂ tetragonal como-sintetizado, o qual também expõe um padrão único, referente à zircônia, com grupo espacial P₄₂/nmc.

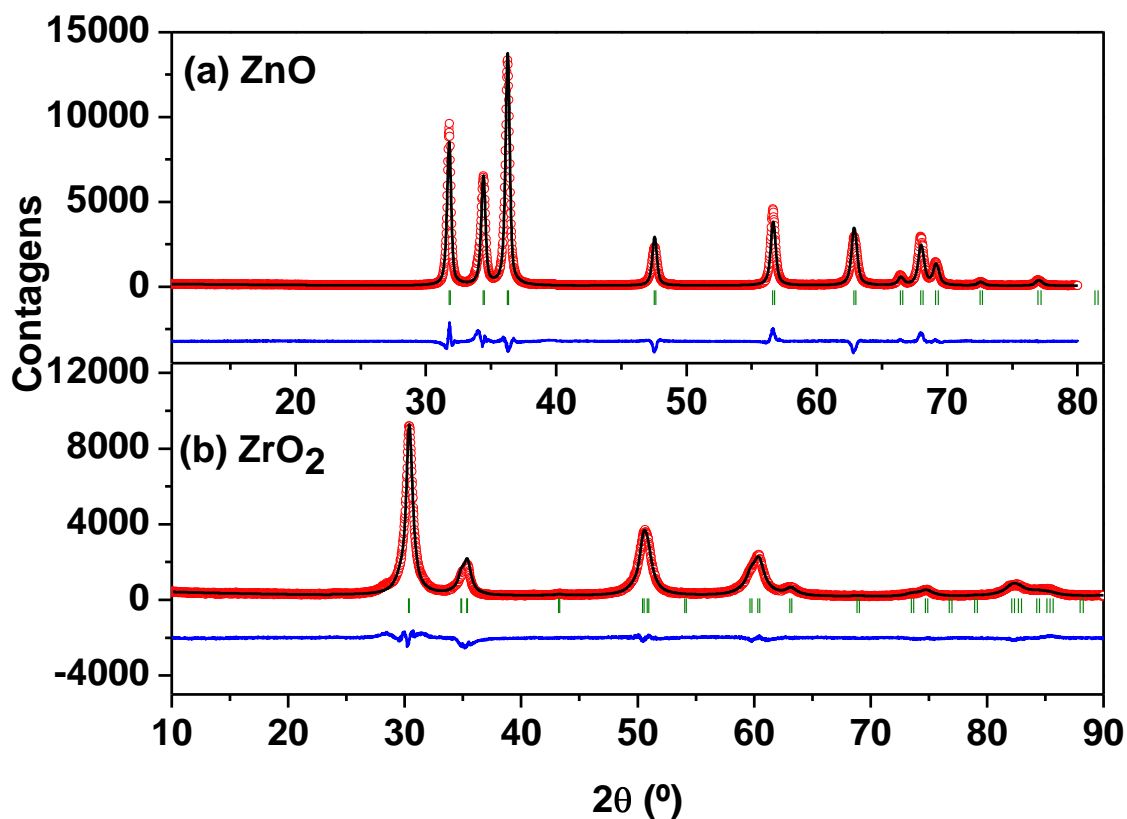


Figura 4.18 – Difratoformas de raios X das cerâmicas como-sintetizadas: **(a)** ZnO e **(b)** ZrO₂.

Apresenta-se nas **Figuras 4.19.a** e **4.19.b** os difratogramas das amostras resultantes do tratamento térmico dos acetatos AcFe-II e Ac⁵⁷Fe, em 500 °C por 3 horas (amostras aqui designadas por Fe₂O₃ e ⁵⁷Fe₂O₃, respectivamente). A fase majoritária identificada em ambos os difratogramas foi a hematita (α-Fe₂O₃), revelando uma completa transformação dos acetatos em um composto inorgânico.

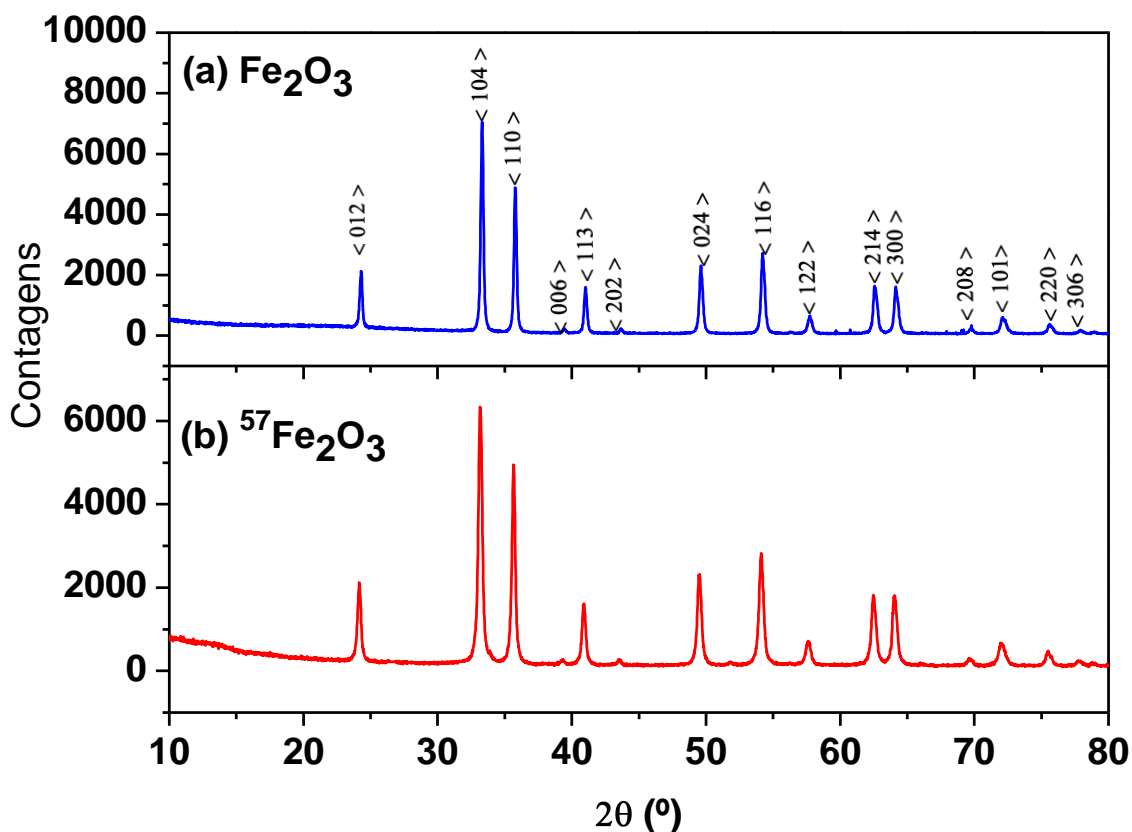


Figura 4.19 – Difractogramas de raios X para as amostras de acetatos AcFe-II e Ac⁵⁷Fe tratados termicamente em 500 °C por 3 horas: **(a)** Fe₂O₃ e **(b)** ⁵⁷Fe₂O₃. Em **(a)** encontram-se indexados os picos de difração para a hematita (α-Fe₂O₃), de acordo com a ficha PDF 084-0307 do ICDD.

4.1.5.3 – Espectroscopia Mössbauer para as amostras Fe₂O₃ e ⁵⁷Fe₂O₃

Apresenta-se nas **Figuras 4.20.a** e **4.20.b** os espectros Mössbauer para as amostras Fe₂O₃ e ⁵⁷Fe₂O₃, respectivamente. Ambos os espectros revelam um sexteto discreto bem definido, com parâmetros hiperfinos consistentes com os reportados para a hematita. Este resultado comprova qual é, especificamente, o composto resultante da decomposição térmica do acetato de ferro, na ausência de suporte ou matriz para reação química com tratamentos térmicos em de 500 °C por 3 horas.

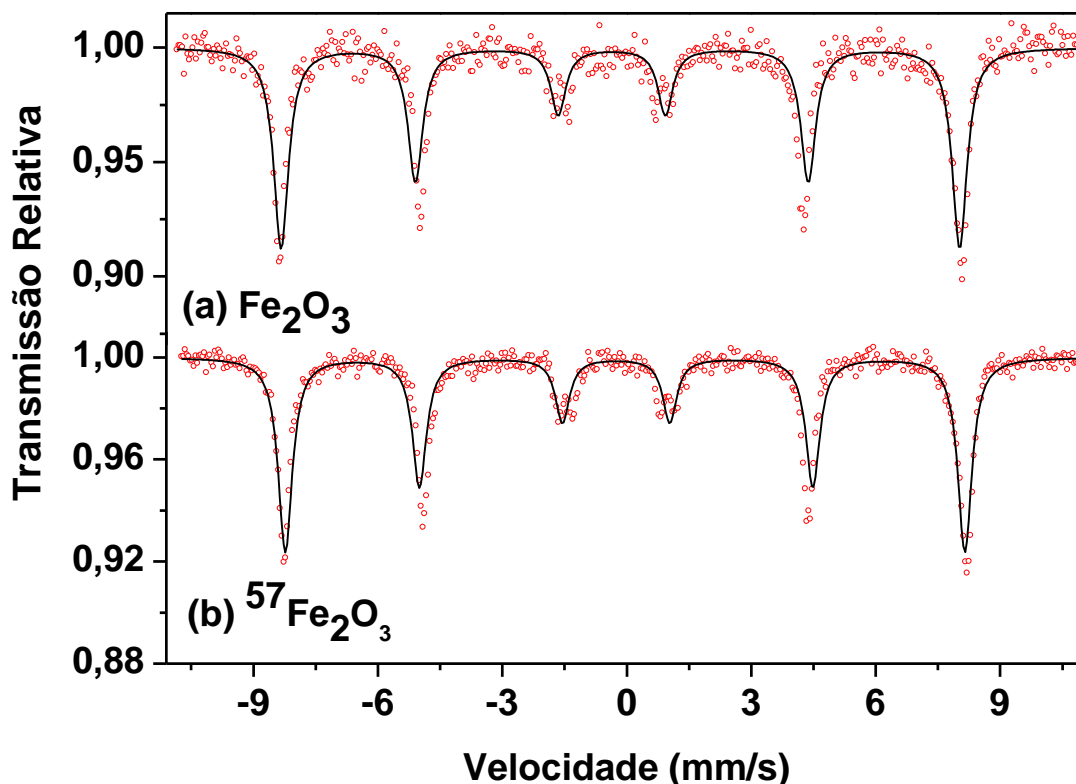


Figura 4.20 – Espectros Mössbauer em 300 K: (a) Fe_2O_3 e (b) $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Os respectivos parâmetros hiperfinos dessas amostras estão introduzidos na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3 – Parâmetros hiperfinos dos acetatos.

Amostra	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (Tesla)
Fe_2O_3	0,37	-0,21	0,41	50,8
$^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,20	0,43	50,7

B_{hf} = campo magnético hiperfino

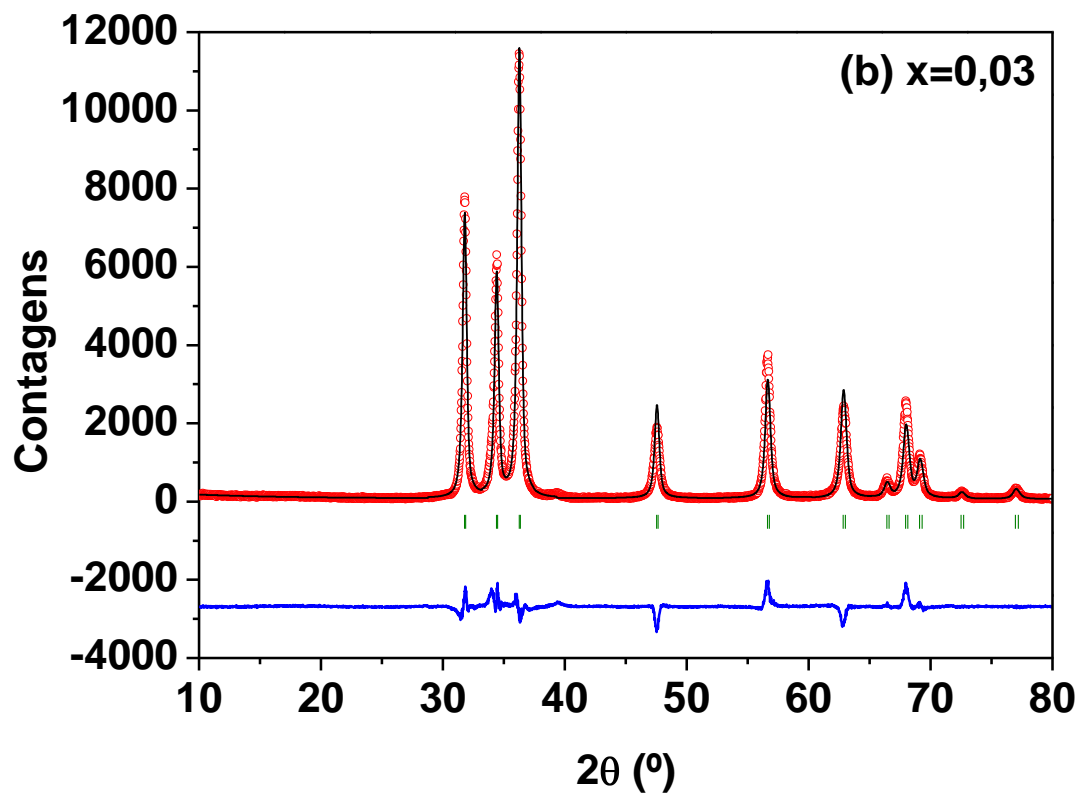
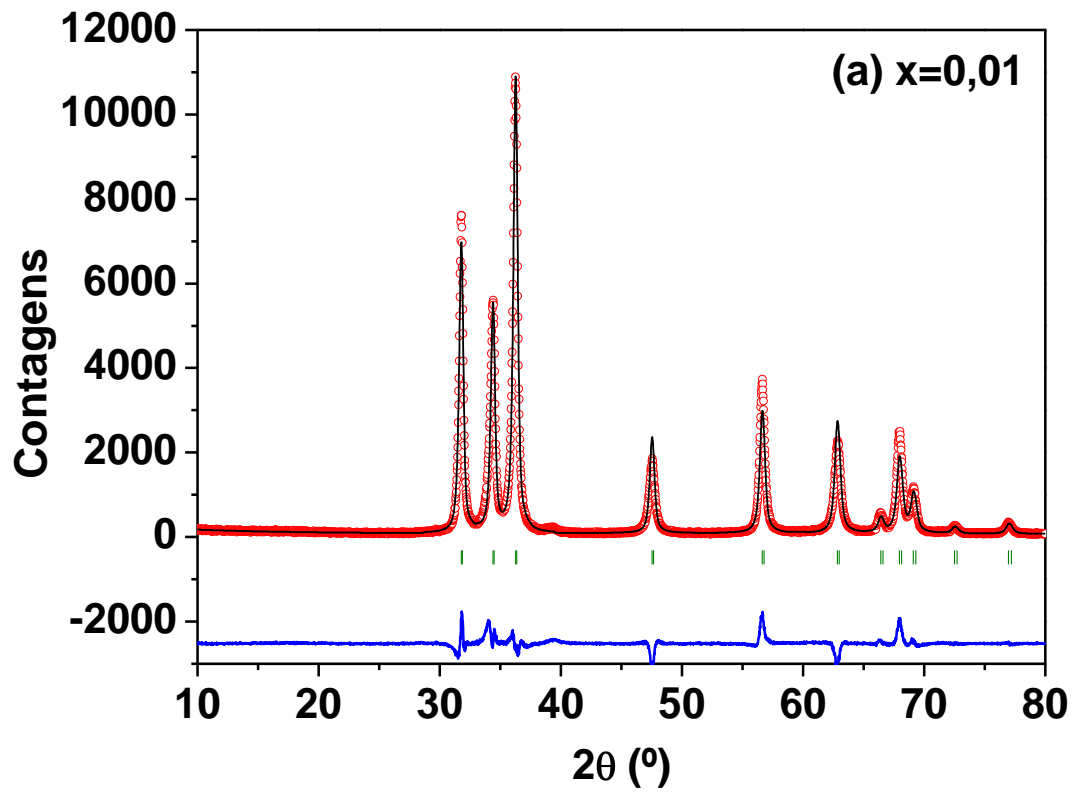
4.2 – Caracterização do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$

Até aqui estudamos os acetatos precursores separadamente, vamos misturá-los na intenção de obtermos as cerâmicas semicondutoras dopadas magneticamente. Nas subseções seguintes, iremos caracterizar as cerâmicas semicondutoras dopadas, obtidas por meio de misturas dos acetatos de ^{57}Fe e zinco.

4.2.1 – Difração de raios X do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$

Os padrões de raios X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ ($x=0,01$; $0,03$; $0,05$ e $0,06$) estão apresentados na **Figura 4.21**. Os padrões de DRX para as concentrações 1, 3 e 5% estão em excelente acordo com a estrutura hexagonal compacta (HCP) do ZnO. No entanto, para a amostra dopada com 6% at. Fe (**Figura 4.21.d**), o DRX revela uma segunda fase: o espinélio $ZnFe_2O_4$. A fase dominante encontrada no difratograma ainda é a zincita, mas alguns picos de espinélio, em baixa porcentagem (~1%), podem ser inequivocamente identificados. A existência de uma única fase para 1, 3 ou 5% at. de dopagem com Fe indica a faixa de solubilidade dos íons de Fe^{+3} na rede do semicondutor ZnO, obtido por este método de síntese. Isto pode ser explicado pelo fato do raio iônico do Fe^{+3} (0,63 Å) ser maior do que o raio iônico do Zn^{+2} (0,60 Å) para coordenação 4 [179,180], o que dificulta a formação de uma solução sólida monofásica de $(Zn,Fe)O$ com altas concentrações deste dopante.

Este resultado sugere o limite de solubilidade para os íons de ferro na estrutura de ZnO, pelo menos, pelo método de síntese utilizado neste trabalho. O limite de solubilidade para esse sistema parece depender do método de síntese, uma vez que outros investigadores obtiveram valores diferentes para o limite de solubilidade do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ [113-115,119]. Neste sentido, não há consenso na literatura a respeito do limite de solubilidade do ferro em zincita, uma vez que cada método de síntese obtém um valor diferente para a solubilidade do ferro neste semicondutor.



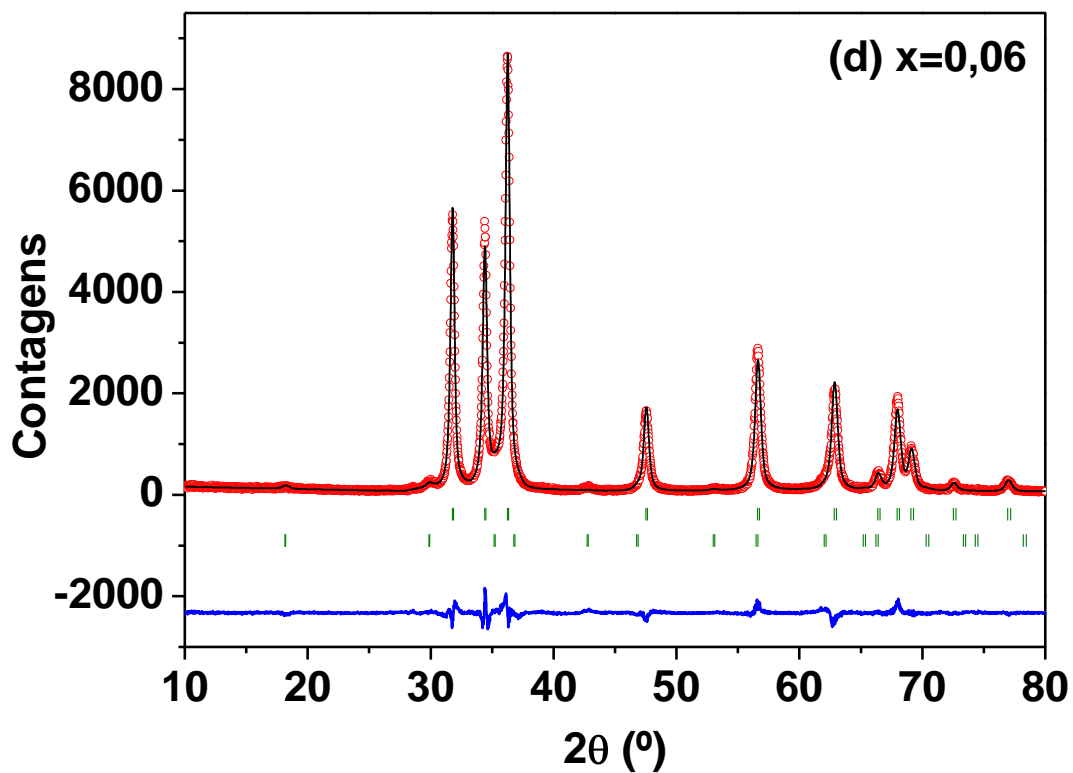
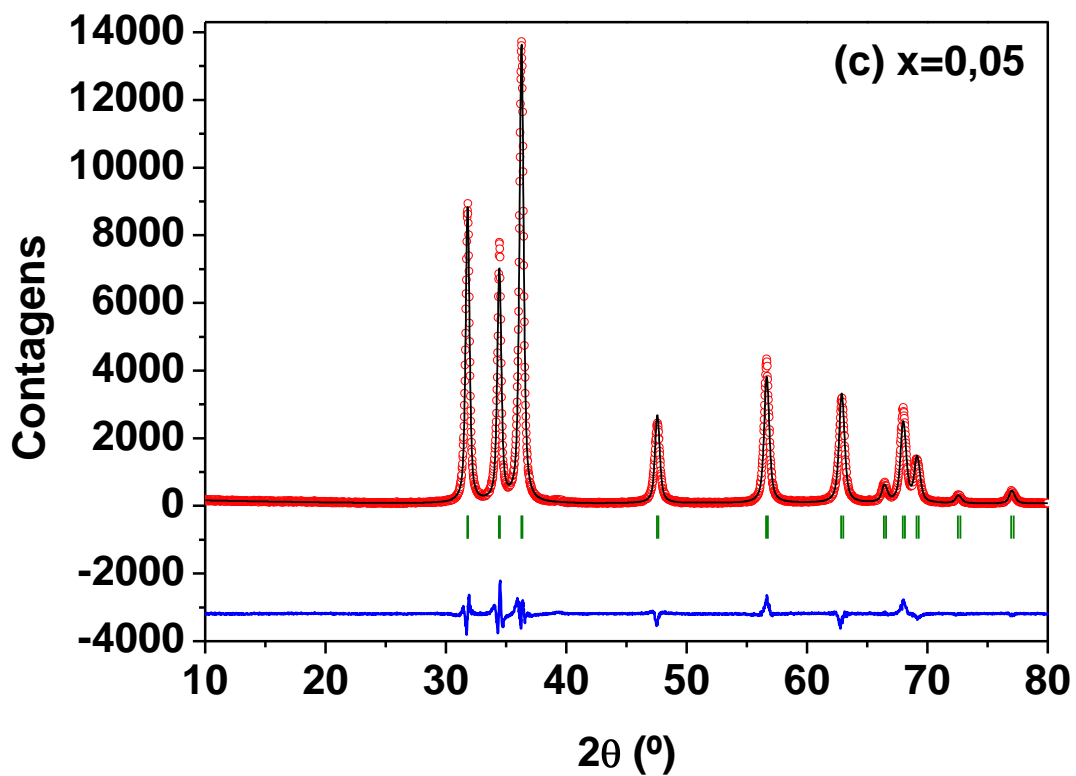


Figura 4.21 – Difractogramas refinados do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$: (a) $x=0,01$, (b) $x=0,03$, (c) $x=0,05$ e (d) $x=0,06$. \circ obs, $-$ cal, $-$ obs-calc, $|$ posições de Bragg do ZnO e do espinélio $ZnFe_2O_4$.

É interessante lembrar que vários trabalhos sobre o sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ são encontrados na literatura reportando a formação da fase espinélio como fase intermediária, quando a concentração de ferro excede o limite de solubilidade no ZnO [113,115,119].

Para as soluções sólidas $(Zn,Fe)O$ e para o ZnO como-preparado, especificamente, obteve-se (por refinamento) os parâmetros estruturais. É possível constatar a ocorrência de uma suave variação nos parâmetros de rede (**Tabela 4.4**), evidenciando que, realmente, houve uma efetiva dopagem. Essa mudança nos parâmetros de rede é, assim, uma consequência da diferença entre os raios iônicos dos dois átomos. Geralmente, estas variações nas constantes de rede, satisfazem à Lei de Vegard [181]; de acordo com a qual os parâmetros devem mudar linearmente com a composição. Entretanto, na prática, esta regra pode ser apenas aproximadamente obedecida, havendo desvios na linearidade prevista. Na **Tabela 4.4** estão os valores referentes aos parâmetros de rede de cada fase para a série de amostras dopadas no intervalo $0,0 \leq x \leq 0,05$, como obtido no refinamento Rietveld. Também se encontram os valores referentes ao tamanho médio de cristalitos e os seus respectivos resíduos para cada amostra. Os resíduos mais importantes são: (a) ponderados do perfil (R_{wp}) e (b) valor esperado (R_{exp}). De um modo geral, observamos que os resíduos R_{wp} apresentam valores aceitáveis para um refinamento. Os valores para R_{wp} considerados bons resultados são de 2-10%, enquanto que os valores típicos (para simples observações estruturais) obtidos variam de 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste, dividiu-se o valor final de R_{wp} pelo valor do erro esperado R_{exp} . Esta operação resultou no valor de S (índice de qualidade do refinamento), que deve satisfazer ao intervalo $1 \leq S \leq 2$ para um bom ajuste.

Tabela 4.4 – Dados das estruturas cristalinas para as amostras $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$, tal como obtido a partir de refinamento Rietveld dos respectivos padrões de difração de raios-X. Os valores entre parêntesis representam a incerteza.

$Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	Resíduos (%)		Volume (10^6 pm^3)	R_{wp}/R_{exp}	Parâmetros de rede (Å)	Tamanho médio do cristalito (nm)
	R_{wp}	R_{exp}		s		
x=0,00	11,8	4,79	47,612	2,46	a=3,248(5)* c=5,208(2)	36,4
x=0,01	12,6	4,91	47,621	2,57	a=3,248(7) c=5,209(3)	38,0
x=0,03	11,8	4,88	47,629	2,42	a=3,249(5) c=5,210(2)	39,9
x=0,05	9,03	4,65	47,641	1,94	a=3,249(6) c=5,211(5)	40,5

* incerteza

A **Figura 4.22** exibe as constantes de rede (**Figura 4.22.a**) e o volume da célula unitária (**Figura 4.22.b**) como função da concentração de Fe, com os dados expostos na **Tabela 4.4**. Percebe-se que os parâmetros de rede, bem como o volume, aumentam quase que linearmente com o aumento da concentração de Fe, mostrando, assim, certa consistência com a Lei de Vegard e com alguns trabalhos da literatura [114,115,117,119]. Em comparação, especificamente com a Ref. [115], vemos que os valores do parâmetro *c* aumentaram em baixas concentrações e diminuíram em altas, enquanto que o valores de *a* só aumentaram, diferindo apenas o parâmetro *c* de nossos resultados.

Sobre o tamanho médio dos cristalitos na **Tabela 4.4**, obtidos pela equação de Scherrer [182,183] conforme **Apêndice B**, constata-se um leve aumento dos mesmos com o aumento da concentração de Fe. O tamanho médio do cristalito obtido para o ZnO como-sintetizado foi de 36,4 nm. Os valores obtidos para $x = 0,01; 0,03$ e $0,05$ estão consistentes com valores obtidos por alguns pesquisadores [23,113]. Os resultados obtidos em nosso trabalho são devido aos altos valores das larguras de linhas observadas nos difratogramas de raios X.

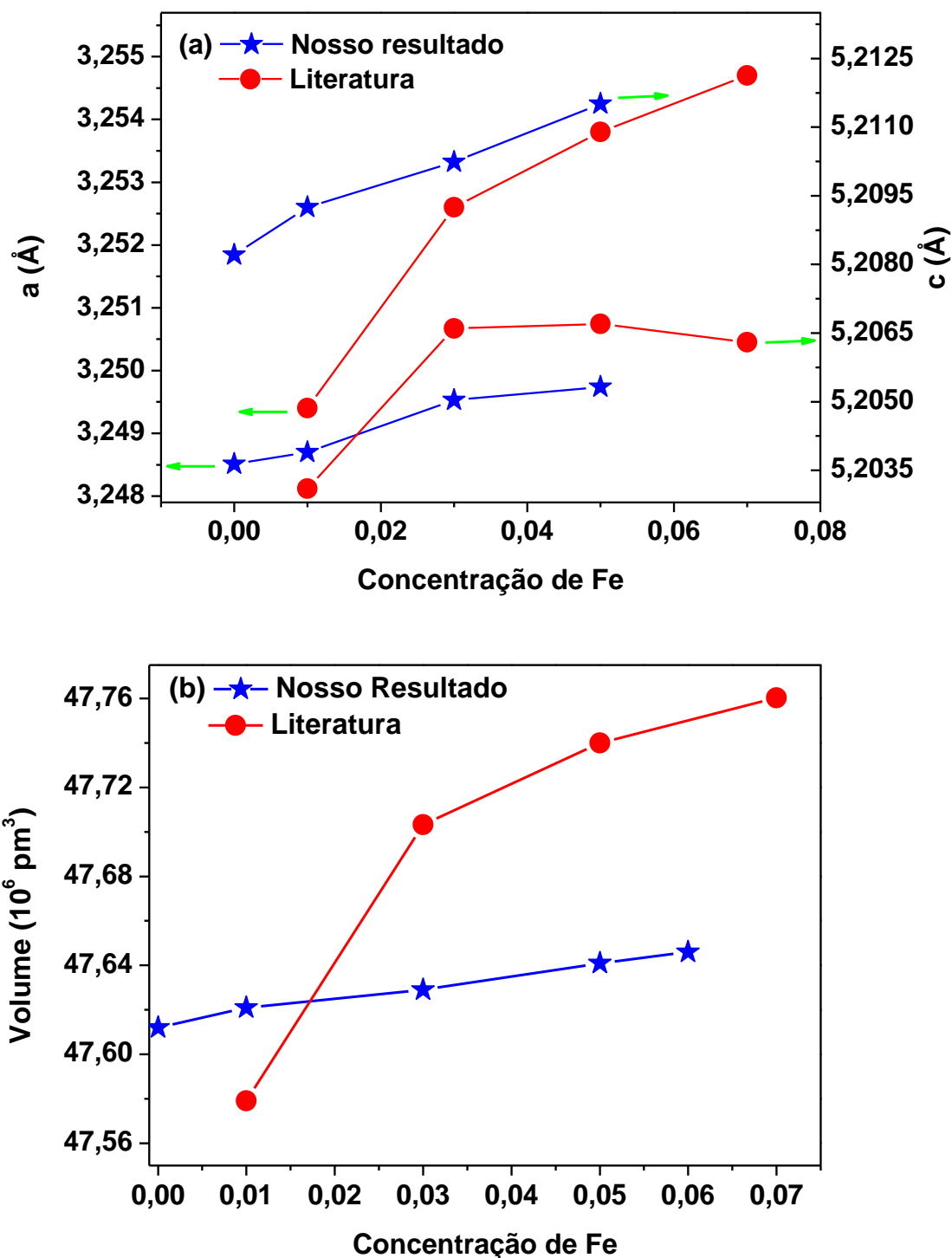
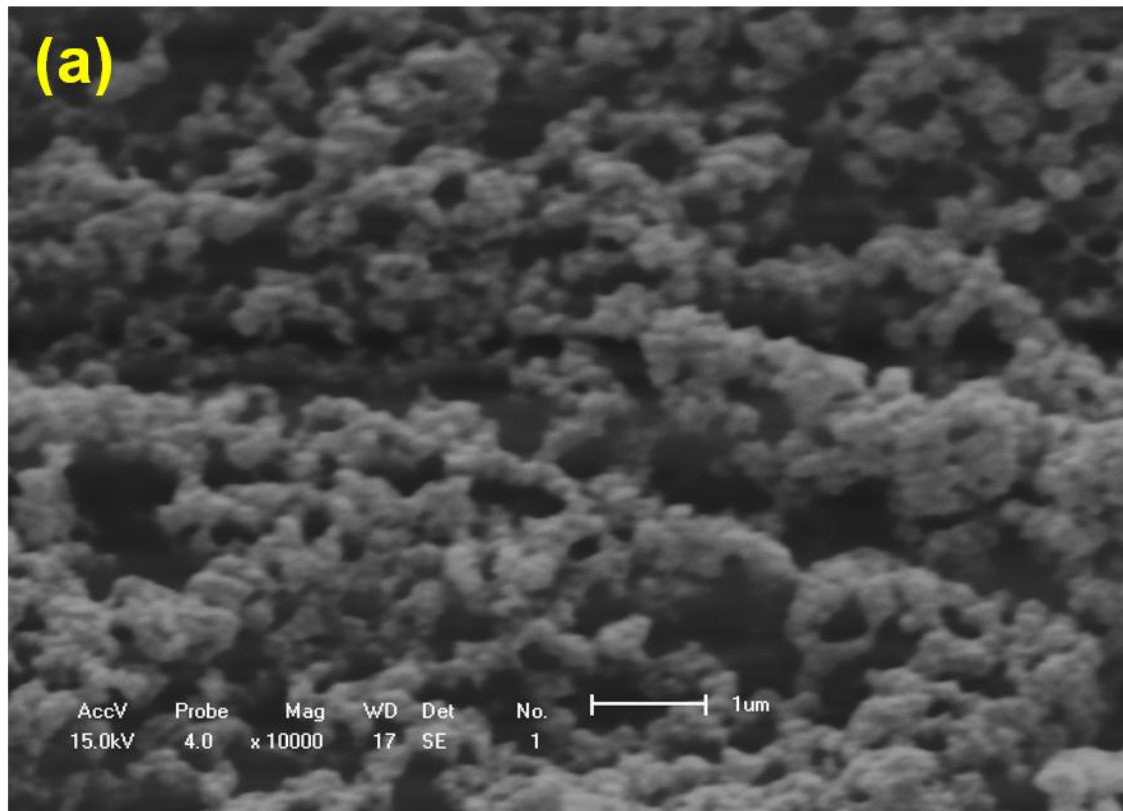


Figura 4.22– Parâmetros de rede e volume da solução sólida (Zn,Fe)O em função da concentração de Fe. Os dados retirados da Ref. [115] são indicados com uma esfera (vermelha), enquanto que nossos dados são indicados com uma estrela (azul).

4.2.2 – MEV do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$

A **Figura 4.23** mostra as imagens de MEV do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ monofásico, registradas em apenas uma ampliação. As **Figuras 4.23 (a),(b)** e

(c) representam os teores de Fe iguais a 1, 3 e 5 %at., respectivamente. As imagens, mesmo com baixa resolução, mostram bem o comportamento quase esférico das nanopartículas (nano esferas) em aglomerados maiores, as quais aparentam ter as mesmas dimensões. Vale destacar que, mesmo após a dopagem com Fe, o ZnO como-sintetizado manteve seu aspecto morfológico de esferas em escala submicrométrica.



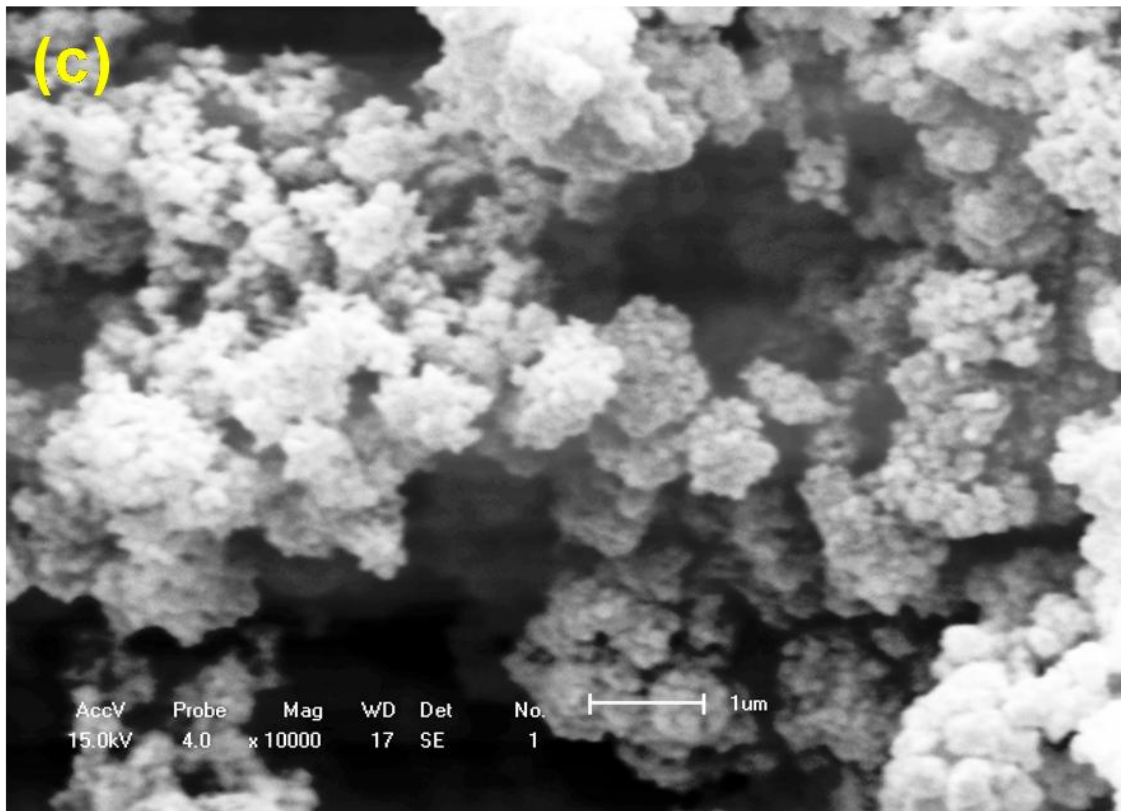
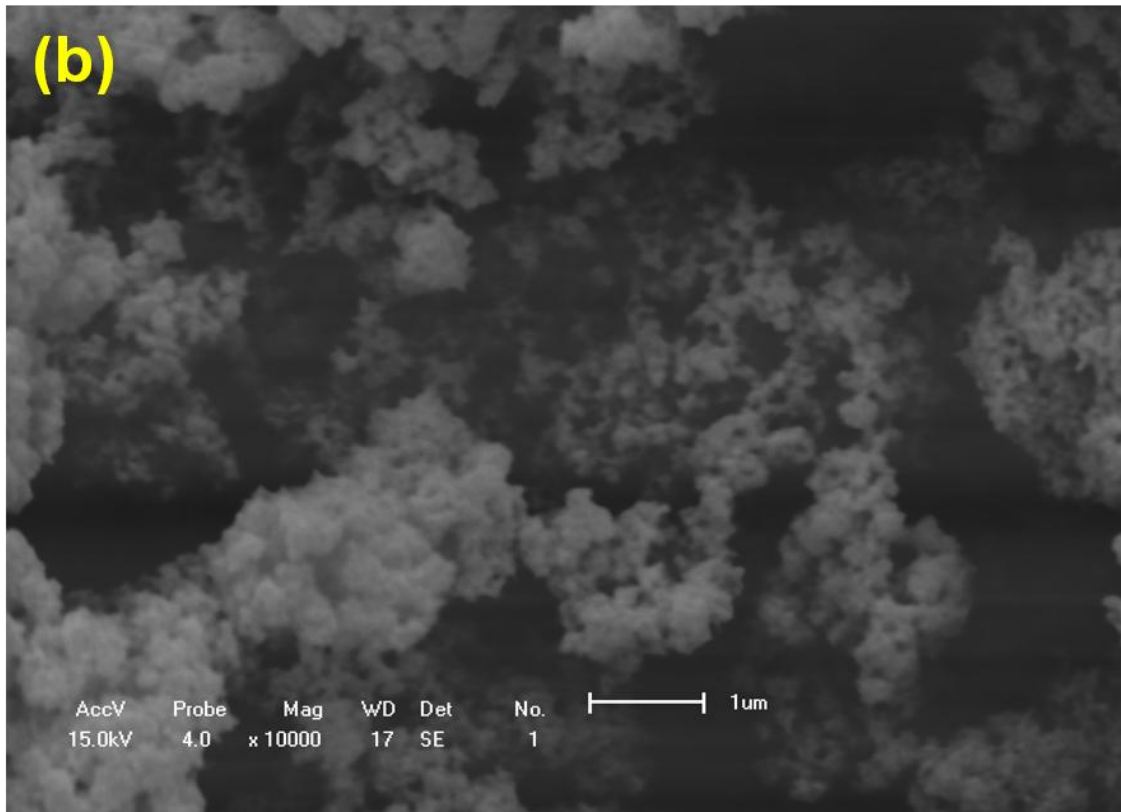
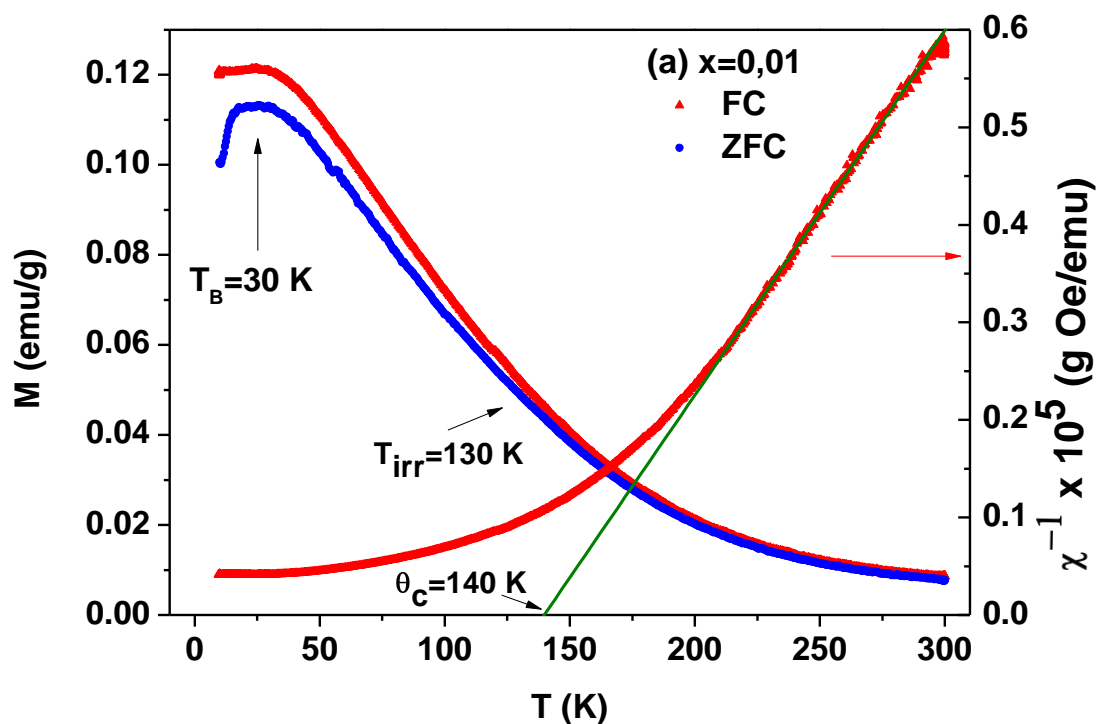


Figura 4.23 – Microestruturas do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$: **(a)** $x=0,01$; **(b)** $x=0,03$ e **(c)** $x=0,05$.

4.2.3 – Medidas de Magnetização do Sistema $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$

4.2.3.1 – Magnetização versus Temperatura

As medidas de magnetização do $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$, realizadas segundo os procedimentos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*) com um campo magnético aplicado de 500 Oe (**Figura 4.24**) possibilitam acompanhar qualitativamente a evolução magnética das amostras em função da temperatura. Pode-se observar que, para os teores molares $x=0,01$ (**Fig.4.24.a**) e $x=0,03$ (**Fig. 4.24.b**), as curvas FC e ZFC separam-se na temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) umas das outras em temperaturas mais elevadas, 130 e 170 K, respectivamente. A amostra com 5%at. de Fe apresentou uma $T_{\text{irr}}=31$ K, muito próxima do pico máximo. Este comportamento é semelhante aos sistemas com nanopartículas magnéticas [184] e pode indicar um aumento efetivo na barreira de energia [185]. No entanto, para nanopartículas magnéticas a curva FC aumenta de forma constante sem saturação, diferentemente do que ocorreu aqui: uma saturação da curva FC com uma conseqüente diminuição.



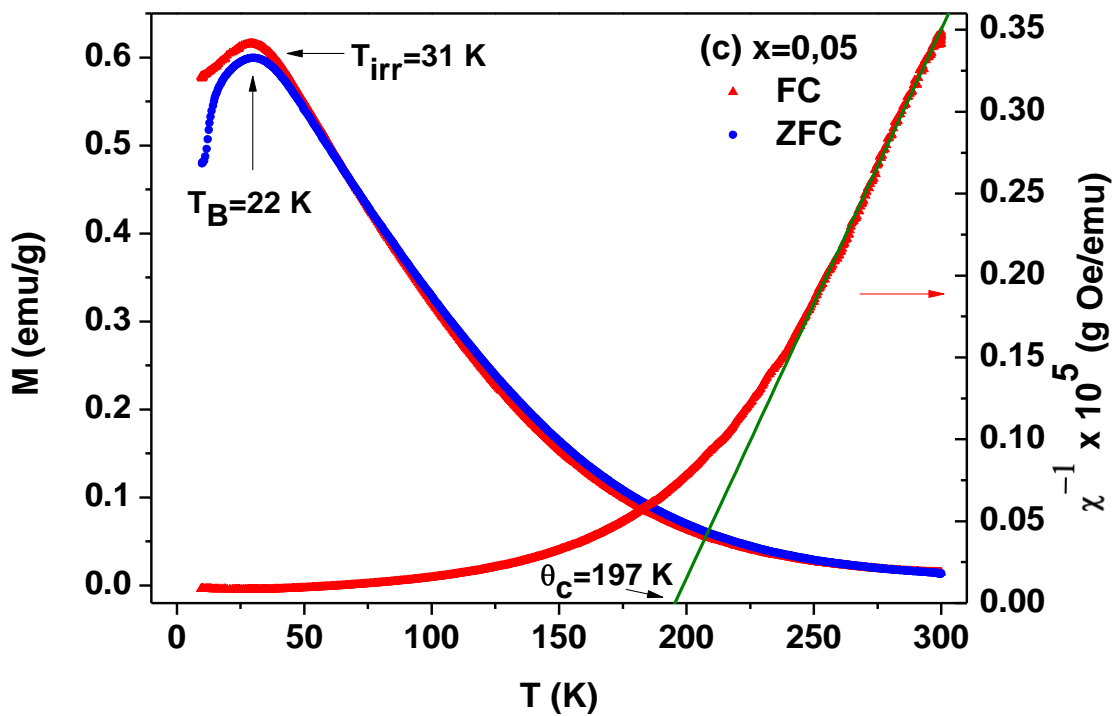
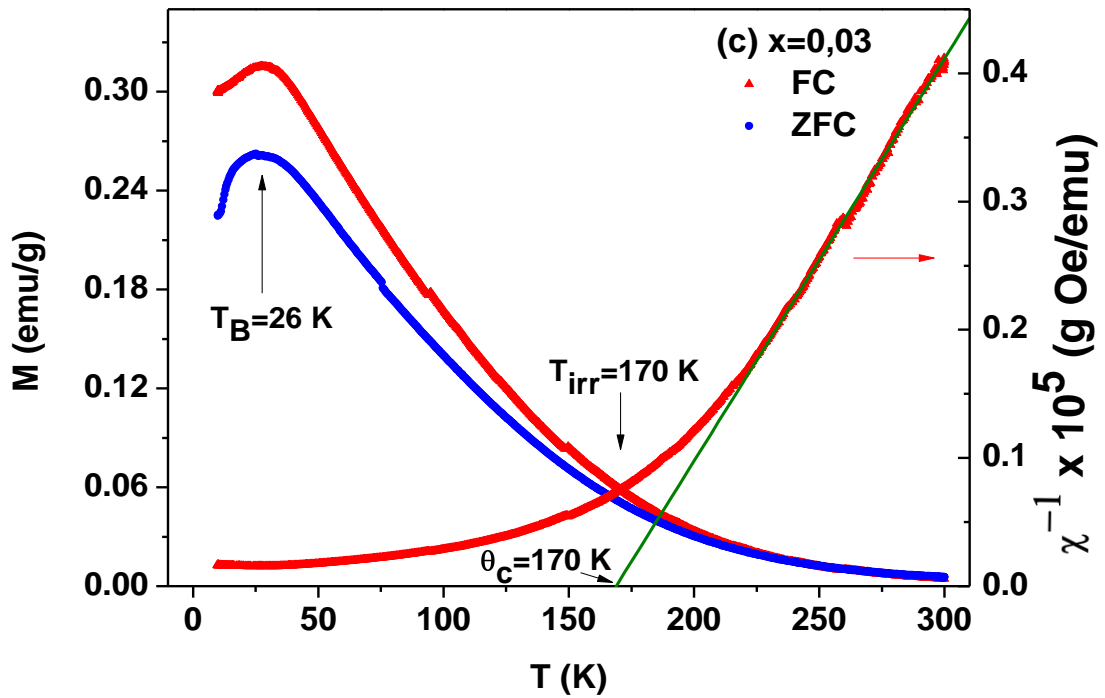


Figura 4.24 – Medidas de magnetização versus temperatura segundo os procedimentos ZFC e FC, sob um campo de 500 Oe, para o sistema $\text{Zn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}$: (a) $x=0,01$; (b) $x=0,03$ e (c) $x=0,05$.

Em baixas temperaturas, próximo de 30 K, as curvas FC e ZFC dos sistemas $x=0,03$ e $0,05$ mostram um máximo e decrescem sensivelmente, indicando a temperatura de bloqueio (T_B) desses sistemas. Tal comportamento não pode ser atribuído a um sistema vidro de *spin*, uma vez que para estes sistemas a curva FC deveria saturar, mas não decresceria com a diminuição da temperatura [186]. Os picos alargados na T_B podem ser atribuídos a uma distribuição homogênea de tamanho de partículas, uma vez que nos sistemas canônicos vidros de *spin* os picos são pontiagudos [187]. Outra ocorrência que negaria a existência de vidro de *spin* nestes sistemas é o fato das curvas FC e ZFC separarem muito antes de T_B [187]. Esses argumentos são apenas características típicas necessárias (mas não suficientes) dos vidros de *spin*, por isso, por si só não provam a ausência de comportamento vidro de *spin*. No entanto, o decréscimo na curva FC, em mais baixas temperaturas, pode sugerir a presença de uma fase antiferromagnética [188]. Nota-se em todas as concentrações que as curvas ZFC's saturam e ainda diminuem a temperaturas menores, tal comportamento não é típico de um sistema paramagnético simples, mas pode aparecer em um material com correlações antiferromagnéticas. Estes resultados podem indicar sistemas com uma correlação antiferromagnética ou ainda a presença de uma fase secundária, não detectada nos difratogramas de raios X [189]. Carvalho *et al.* [119] encontraram um resultado semelhante ao obtido aqui e atribuíram o pico máximo nas curvas FC e ZFC ao espinélio $ZnFe_2O_4$ [190-195].

Por outro lado, a concentração de 1 %at. Fe mostra uma saturação na curva FC, mas não há diminuição após T_B e neste caso, pode haver um comportamento típico de vidro de *spin*.

É importante registrar que alguns autores realizaram medidas de M vs. T (FC e ZFC) em nanopartículas de alguns óxidos de ferro como a hematita [196-204] ou a magnetita [205] e obtiveram uma curva diferente da curva FC encontrada neste trabalho. Constata-se nos resultados destes autores que a curva FC nunca satura, enquanto que a curva ZFC satura e continua a diminuir com o decréscimo da temperatura. Aliado a isto, ainda temos a questão da

magnetita e da hematita apresentarem temperatura de Curie em torno de 851 K (578 °C) e 948 K (675 °C), respectivamente [206-209].

A **Figura 4.24** também mostra o inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) como função da temperatura T, avaliado com a curva do procedimento FC. Os *plots* de χ^{-1} vs. T são quase lineares nas regiões de altas temperaturas e exibem alguma curvatura nas regiões de baixa temperatura. A parte de alta temperatura (entre 220 e 300 K) mostra um comportamento Curie-Weiss e os dados podem ser ajustados pela lei de Curie-Weiss, $\chi = C/(T - \theta)$ [210]. Os resultados da regressão linear estão relacionados na **Tabela 4.5**. Como podemos observar, em todas as **figuras** e dados da **tabela**, as regressões lineares mostram um comportamento ferromagnético (FM) [188] em temperaturas superiores a 140 K, enquanto que para temperaturas inferiores a esta os sistemas parecem apresentar flutuações antiferromagnéticas. Observa-se que T_c (K), para a contribuição FM, aumenta com o aumento da dopagem.

Tabela 4.5 – Os valores dos parâmetros C e θ_C , para o sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$, foram determinados a partir de ajustes com a lei de Curie-Weiss.

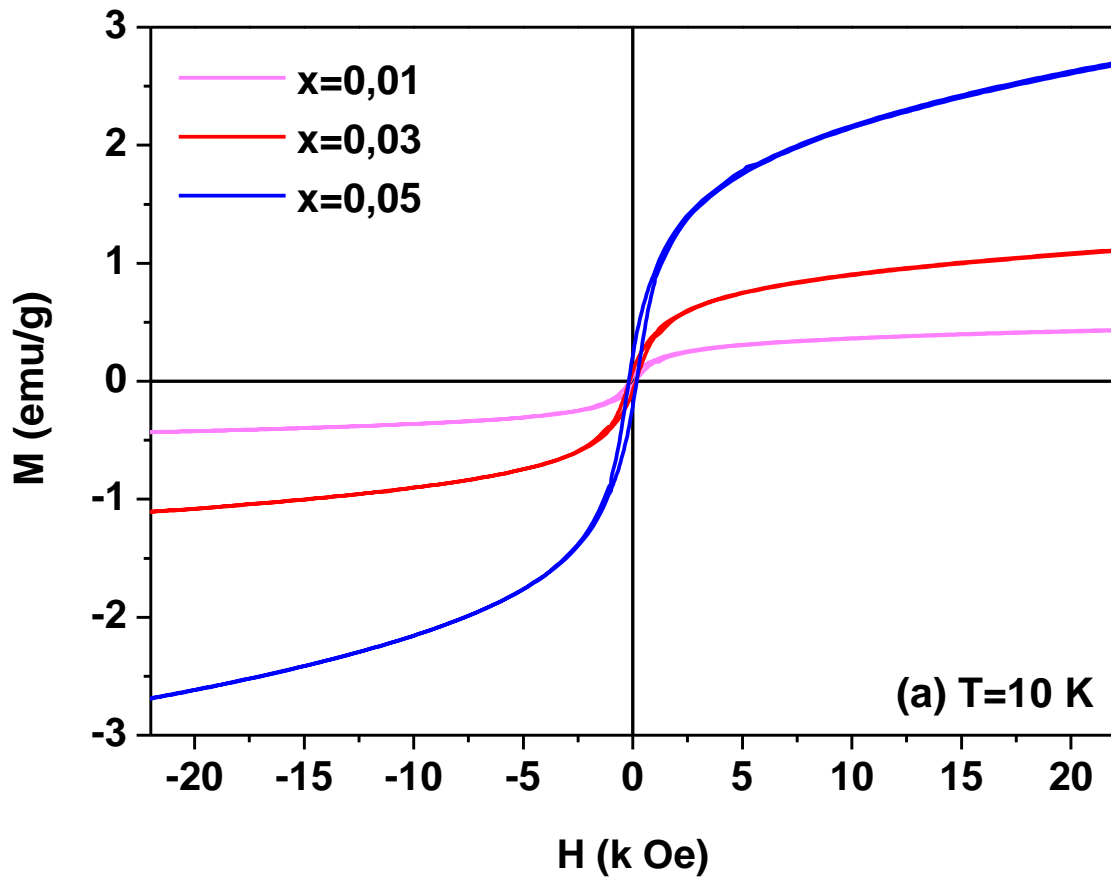
$Zn_{1-x}^{57}Fe_xO_2$			
x	0,01	0,03	0,05
C (K·emu/g·Oe)	267,38	318,47	298,51
θ_C (K)	140,00	170,00	197,00

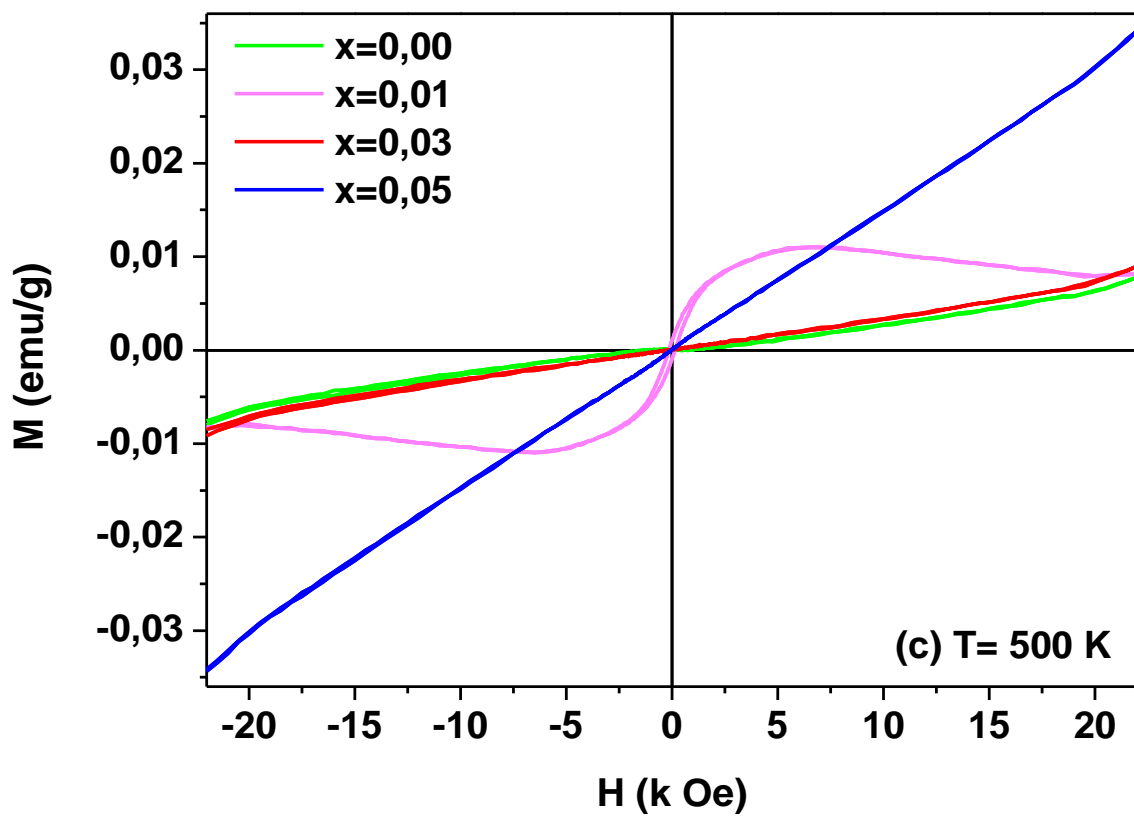
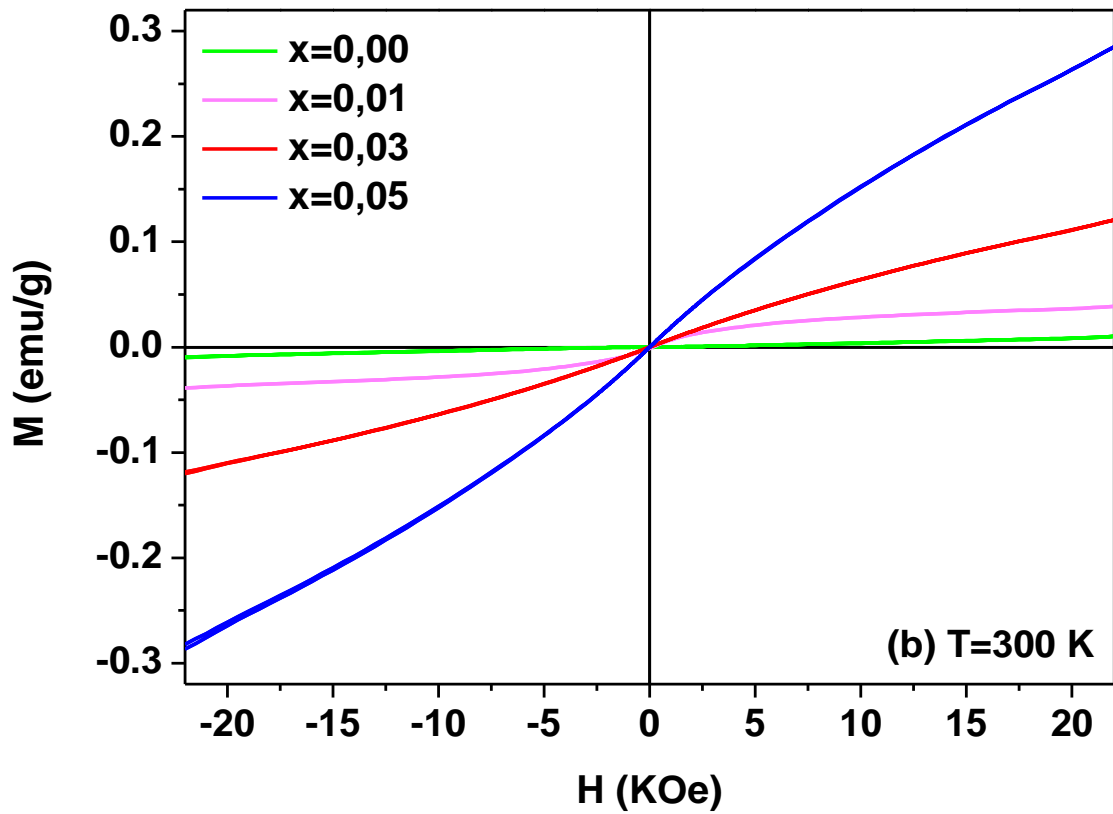
4.2.3.2 – Magnetização versus campo magnético aplicado

Apresenta-se na **Figura 4.25** as medidas de magnetização versus campo magnético aplicado para o sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$, com $x=0,0$; 0,01; 0,03 e 0,05, em 10 K (exceto para $x=0,0$), 300, 500 e 600 K. Em 10 K (**Figura 4.25.a**) percebe-se que a magnetização aumenta quase que linearmente com o aumento da concentração de Fe, mostrando, assim, certa coerência devido a maior quantidade de cátions magnéticos adicionados na rede hospedeira da zinicita. Nesta situação é possível afirmar que existe uma pequena histerese nas curvas.

Em temperatura ambiente, **Figura 4.25.b**, todos os sistemas dopados apresentam um comportamento semelhante ao paramagnético e não existe

histerese magnética. A partir da **Figura 4.25.b** tem-se a medida do ZnO como-sintetizado, para a qual sugere-se um comportamento diamagnético. Em altas temperaturas, 500 e 600 K, **Figuras 4.25.c e 4.25.d**, respectivamente, também observamos um comportamento paramagnético para 3 e 5 %at. de Fe. Em contrapartida, a amostra com $x=0,01$ apresenta um comportamento típico de um material ferromagnético.





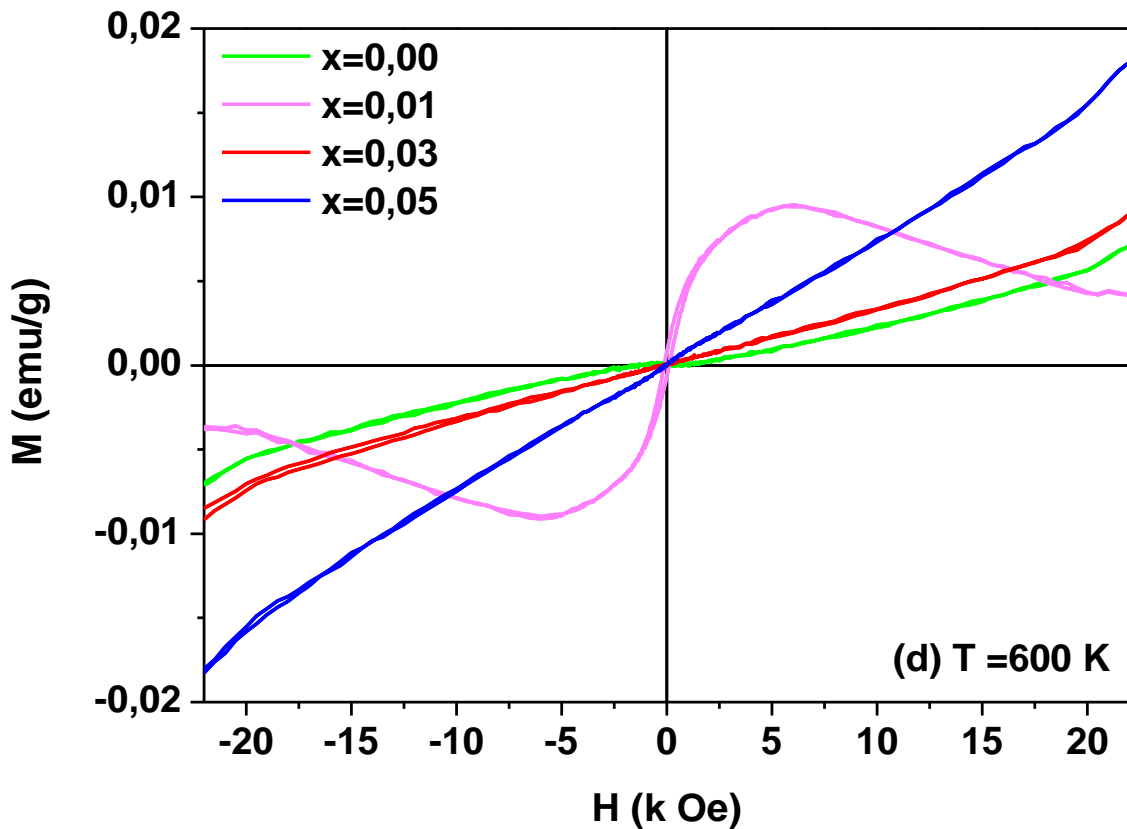


Figura 4.25 – Medidas de magnetização *versus* campo aplicado para $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ ($x=0,0, 0,01, 0,03$ e $0,05$): **(a)** medidas em 10 K, exceto para $x=0,00$, **(b)** medidas em 300 K, **(c)** medidas em 500 K e **(d)** medidas em 600 K.

Nas **Figuras 4.25.b a 4.25.d** o ZnO como-sintetizado apresenta um comportamento diamagnético, como encontrado por Jiang *et al.* [73] em temperatura ambiente.

Os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercivo (H_c), para todas as temperaturas e concentrações, estão incluídos na **Tabela 4.6**. Como se verifica na **tabela**, os valores dessas grandezas não apresentaram muita consistência quanto á linearidade da variação de dopagem ou da temperatura de medida.

Tabela 4.6 – Os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) para o sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$.

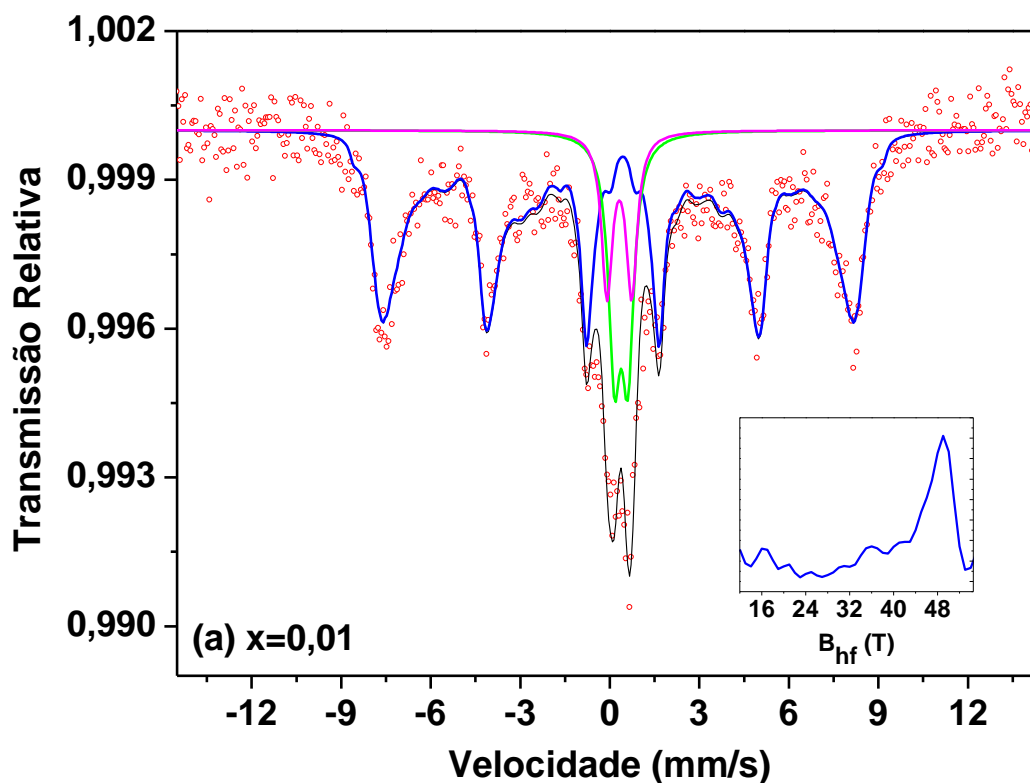
$Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$				
x	0,00	0,01	0,03	0,05
10 K				
M_s (emu/g)	-	0,49	1,35	3,21
M_r (emu/g)	-	0,04	0,08	0,23
H_c (Oe)	-	128,61	148,54	178,48
300 K				
M_s (emu/g)	0,010	0,04	0,12	0,29
M_r (10^{-3} emu/g)	6,80	1,19	0,09	0,06
H_c (Oe)	2,33	135,45	10,01	2,94
500 K				
M_s (10^{-3} emu/g)	7,88	11,00	9,08	30,00
M_r (10^{-3} emu/g)	0,02	1,00	3,65	0,02
H_c (Oe)	110,03	140,17	50,84	5,53
600 K				
M_s (10^{-3} emu/g)	7,09	9,33	9,09	20,00
M_r (10^{-4} emu/g)	0,55	7,13	3,07	0,41
H_c (Oe)	70,53	114,75	47,01	23,04

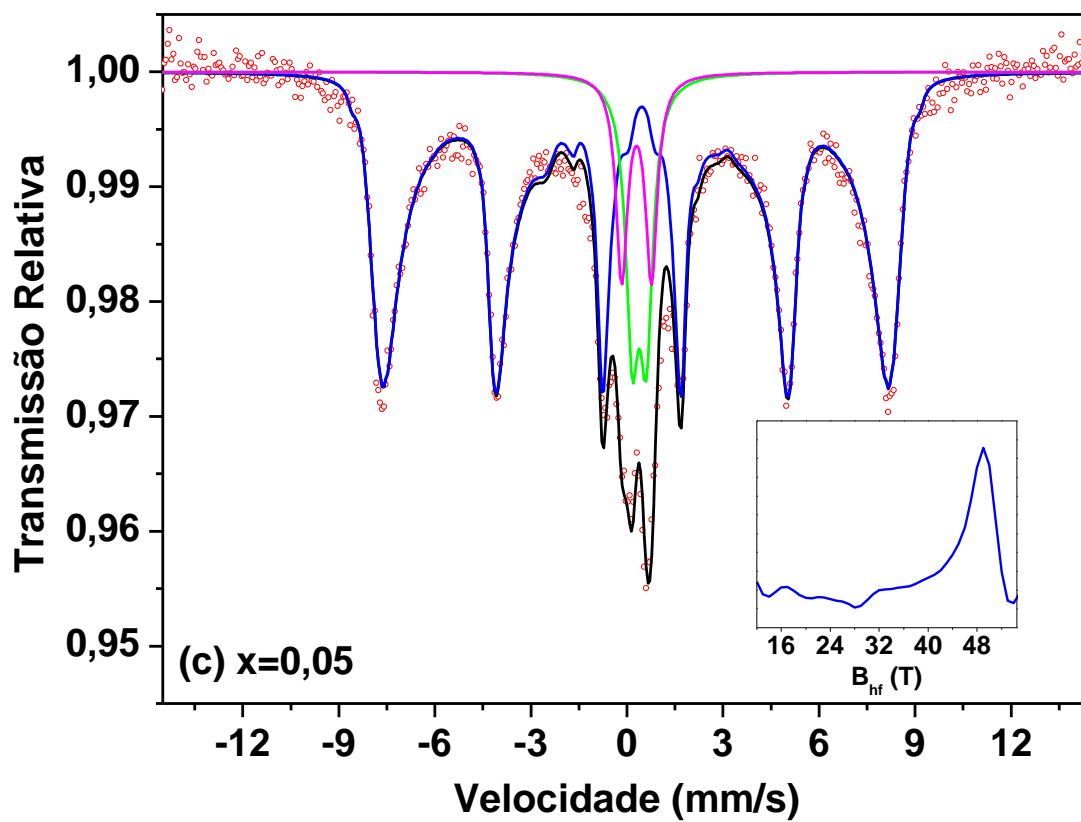
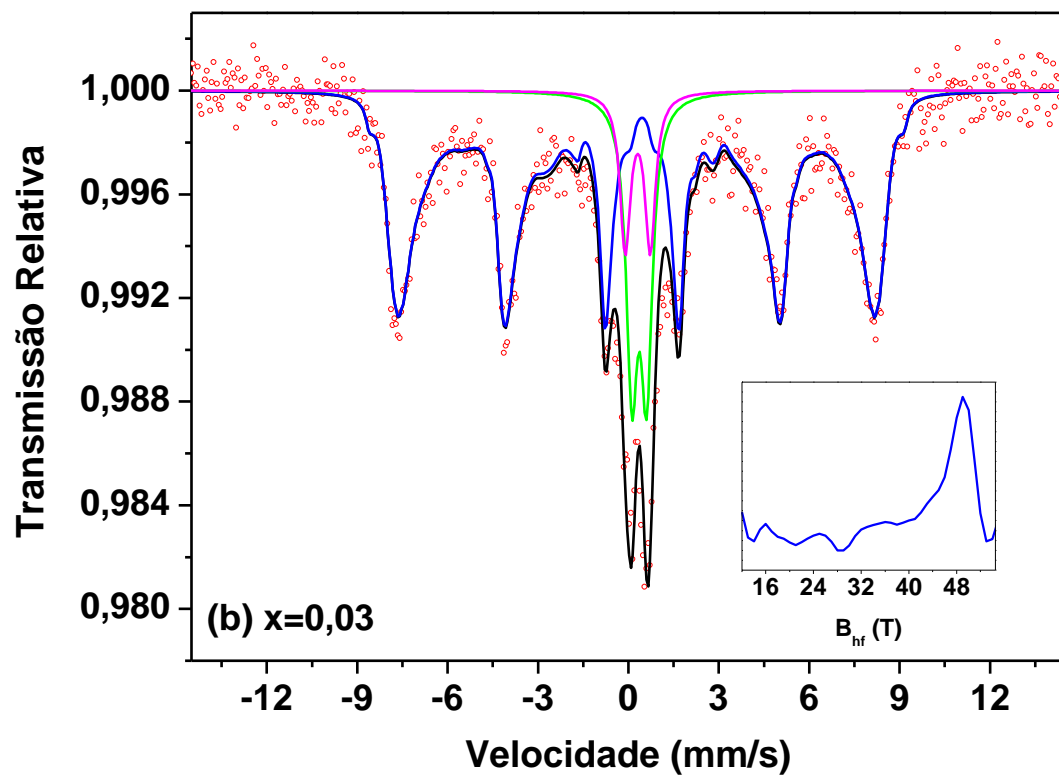
4.2.4 – Espectroscopia Mössbauer do Sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$

Os espectros Mössbauer em temperatura ambiente (i.e., 300 K) para todas as amostras, monofásicas ou não, são mostradas na **Figura 4.26**. Os espectros foram melhor ajustados com dois dubletos minoritários e uma distribuição magnética dominante para o sexteto. Com base nos valores do deslocamento isomérico (δ) e no desdobramento quadrupolar (ΔE_q), o ferro local dos dubletos pode ser atribuído ao estado de oxidação do Fe^{+3} . Também observa-se uma distribuição de campo magnético hiperfino na forma de inserção em todas as **Figuras 4.26**.

O dubleto A pode ser devido a um cátion de Fe^{+3} clusterizado em um defeito complexo (como discutido à frente) e com ligações enfraquecidas, as quais são quebradas facilmente com o aumento da temperatura. O dubleto B pode ser devido a um cátion de Fe^{+3} substitucional e isolado, o qual é estável até em altas temperaturas.

As distribuições de sextetos apresentaram campos magnéticos hiperfinos com picos máximos de distribuição entre 48,8 e 50,2 T. Os valores médios ponderados de B_{hf} da distribuição foram de 40,4; 41,1 e 41,4 T para 1, 3 e 5% at. Fe, respectivamente. Por outro lado, os valores médios ponderados de B_{hf} da distribuição foram de 46,8 e 47,1 T para 6 e 10% at. Fe, respectivamente. Os valores encontrados para os sistemas monofásicos estão distantes de valores reportados para os óxidos de ferro mais comuns [211-216], mas os valores encontrados para a mistura de fases podem estar associados com a formação de um óxido, devido à sua proximidade ao campo hiperfino de óxidos de ferro.





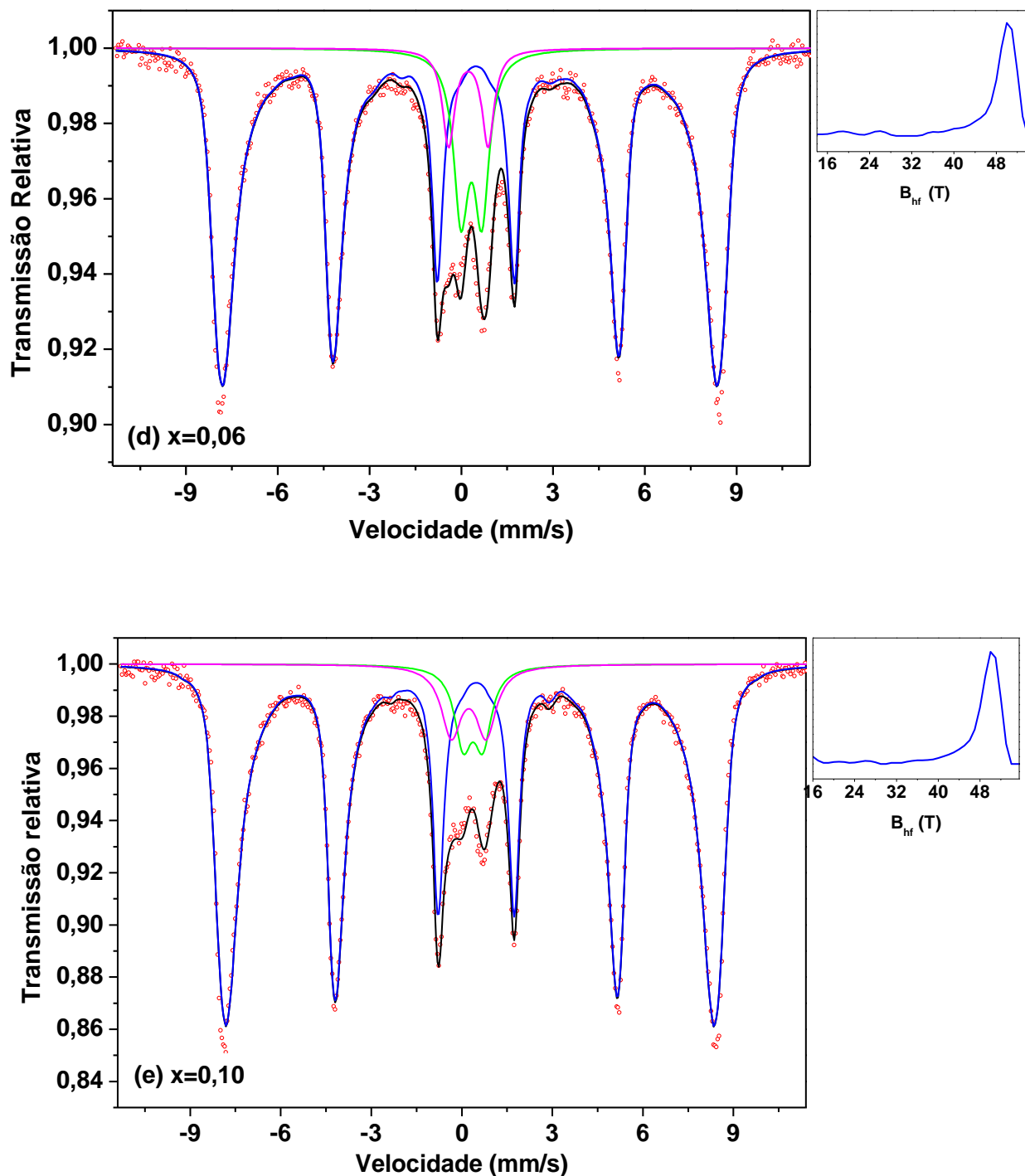


Figura 4.26 – Espectros Mössbauer, em 300 K, para o sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$: (a) $x=0,01$, (b) $x=0,03$, (c) $x=0,05$, (d) $x=0,06$ e (e) $x=0,10$. — Dubleto A; — dubleto B; — distribuição.

Os respectivos parâmetros hiperfinos para os sistemas supracitados podem ser visualizados na **Tabela 4.7**.

Tabela 4.7 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para o sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$, medido em 300 K.

Zn _{1-x}	Site	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área
x=0,01	Dubleto	0,38	0,45	-	0,49	14,6
	Dubleto	0,32	0,83	-	0,44	9,6
	B_{hf} Dist.	0,36	- 0,15	40,36	0,30	75,8
x=0,03	Dubleto	0,36	0,49	-	0,46	15,9
	DubletoB	0,31	0,83	-	0,42	8,1
	B_{hf} da	0,36	-0,18	41,13	0,30	75,9
x=0,05	Dubleto	0,39	0,44	-	0,49	12,0
	Dubleto	0,30	0,93	-	0,44	8,7
	B_{hf} da	0,37	-0,19	41,36	0,30	79,3
x=0,06	Dubleto	0,33	0,68	-	0,58	12,6
	Dubleto	0,28	1,29	-	0,48	6,4
	B_{hf} da	0,38	-0,20	46,77	0,36	81,0
x=0,10	Dubleto	0,37	0,65	-	0,69	7,4
	Dubleto	0,27	1,15	-	0,80	6,9
	B_{hf} da	0,38	-0,21	47,06	0,36	85,7

A partir dos dados apresentados na **Tabela 4.7** foi possível construir a **Figura 4.27**, a qual mostra as variações de B_{hf} da distribuição e das áreas dos dubletos (A e B) em função da concentração de ferro. Quanto ao valor de B_{hf} da distribuição, observamos um nítido aumento com o acréscimo de Fe. Em consequência, os valores das áreas dos dubletos A e B diminuem de forma desordenada com o aumento da concentração de ferro.

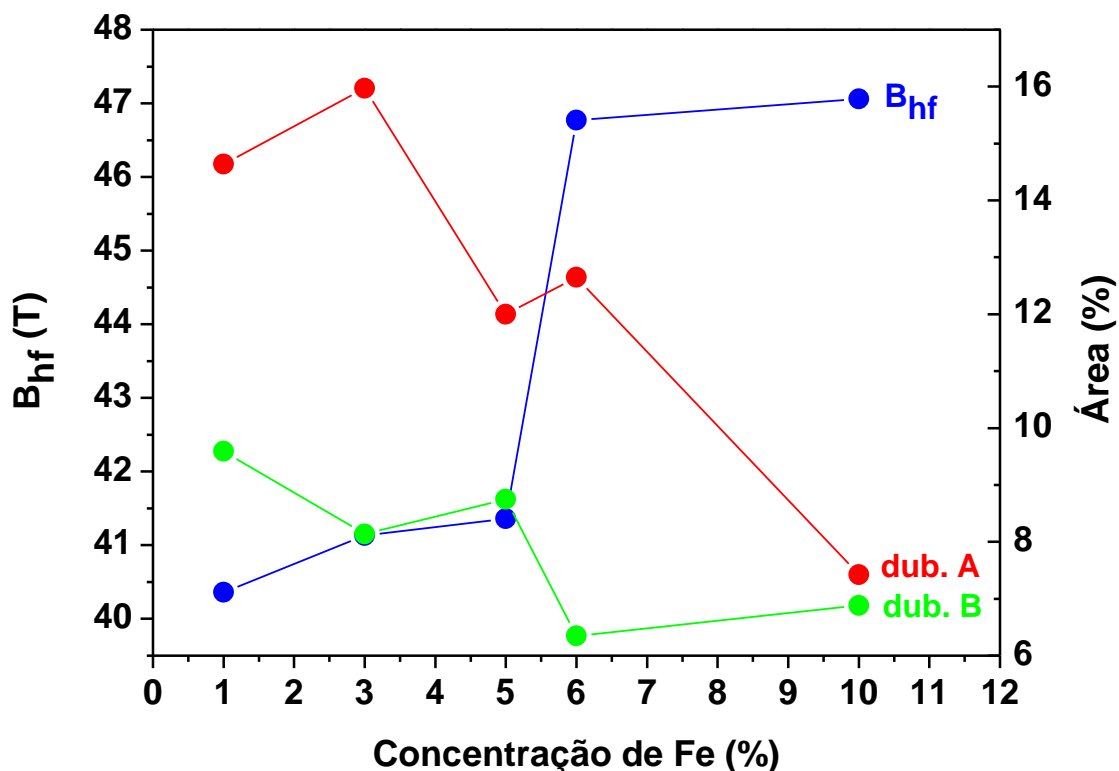
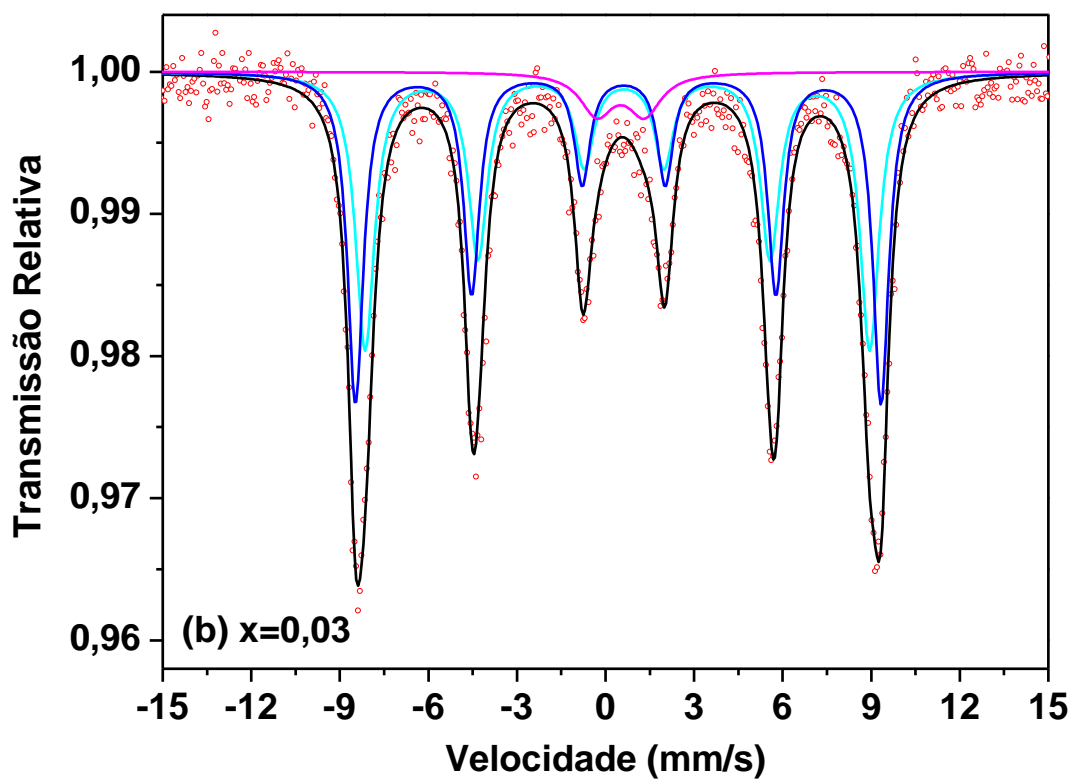
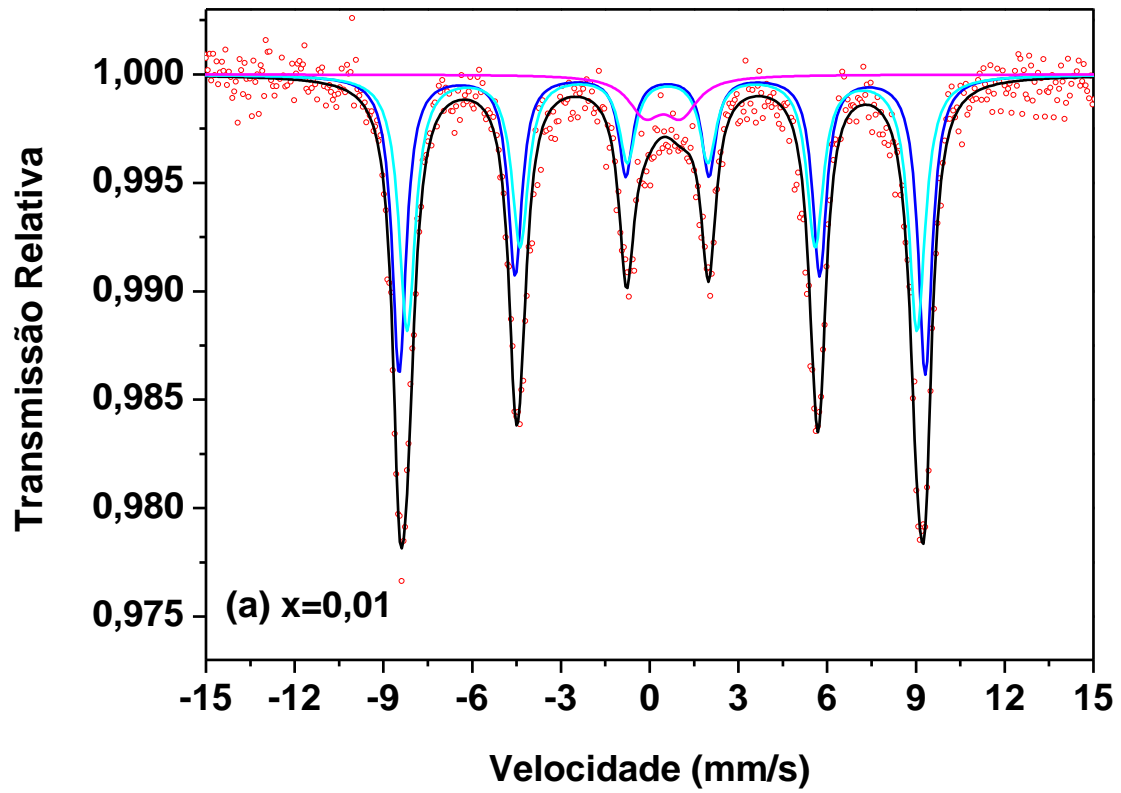


Figura 4.27 – Variações de B_{hf} e da área dos dubletos (A e B) em função da concentração de Fe. • B_{hf} da distribuição; • dubleto A; • dubleto B.

Os espectros Mössbauer obtidos em 12 K, somente para as amostras monofásicas ($x=0,01$; 0,03 e 0,05), estão apresentados na **Figura 4.28**. Estes espectros foram melhor ajustados empregando dois sextetos majoritários e um dubleto minoritário. O uso de dois sextetos indica a existência de dois diferentes componentes magnéticos dentro da distribuição empregada em 300 K. Os dois cátions Fe^{+3} (átomos 1 e 2 na **Figura 4.30**) no complexo são cristalograficamente diferentes, podendo gerar os sextetos A e B. A pequena diferença entre os campos hiperfinos dos dois sextetos também pode ser atribuída ao fato da distância cátion-vacância ($d_{1,4}=3,1254 \text{ \AA}$) no tetraedro ser a menor entre os três átomos de ferro e a vacância de zinco (V_{Zn}). O campo magnético não tem a mesma direção do eixo z principal e neste caso podem aparecer na medida como dois ferros distintos. A área espectral do dubleto observado aqui é muito semelhante a do dubleto B, observado em 300 K, o que fornece um indicativo de uma contribuição paramagnética mesmo em baixa temperatura. Esta contribuição pode está associada com um átomo isolado de ferro substitucional (Fe_{Zn}^{+3}).



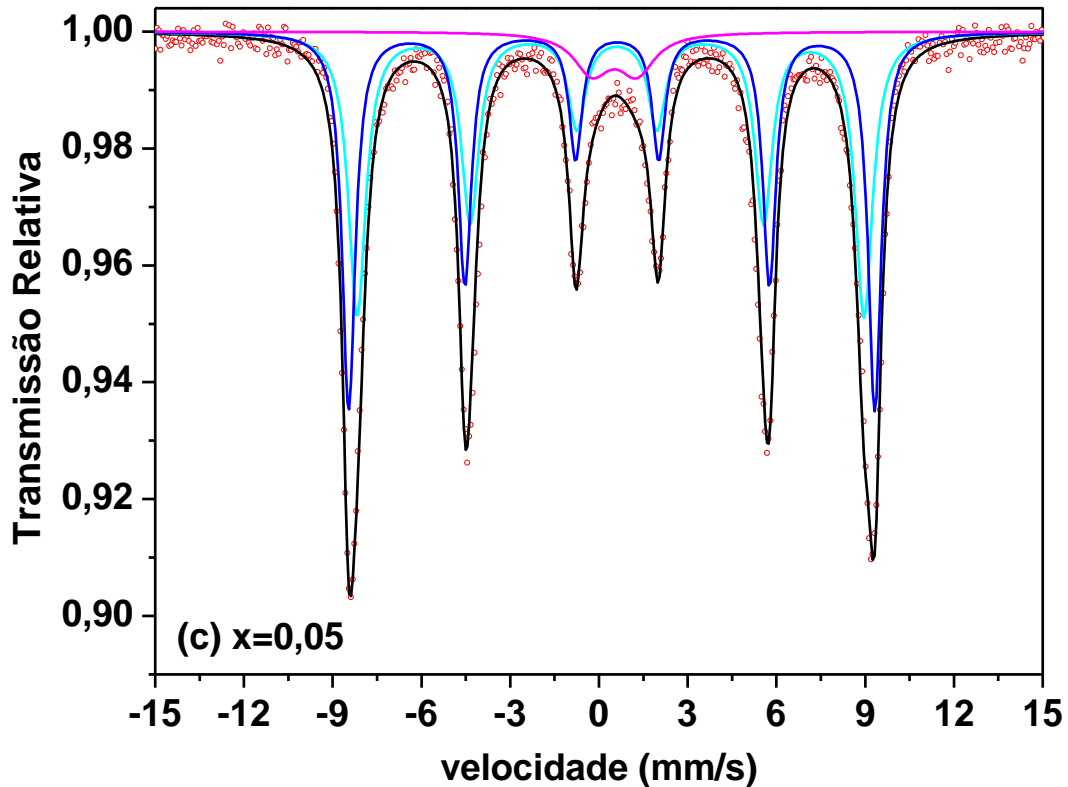


Figura 4.28 – Espectros Mössbauer, em 12 K, para o sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$: (a) $x=0,01$, (b) $x=0,03$, (c) $x=0,05$. — sexteto A; — sexteto B; — dubleto.

Os parâmetros hiperfinos relativos às soluções sólidas medidas em 12 K estão contidos na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para o sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$, medido em 12 K.

$Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área (%)
$x=0,01$	Sexteto A	0,51	-0,17	55,14	0,57	46,7
	Sexteto B	0,51	-0,19	53,44	0,67	46,7
	Dubleto	0,45	1,22	-	1,34	6,7
$x=0,03$	Sexteto A	0,52	-0,19	55,20	0,65	46,9
	Sexteto B	0,51	-0,22	52,99	0,78	46,9
	Dubleto	0,50	1,62	-	1,35	6,0
$x=0,05$	Sexteto A	0,52	-0,18	55,14	0,54	46,7
	Sexteto B	0,50	-0,21	53,12	0,72	46,7
	Dubleto	0,52	1,52	-	1,46	6,6

Como pode ser observado na tabela, os campos magnéticos hiperfinos têm valores elevados para ambos sextetos, sendo que o sexteto A apresenta

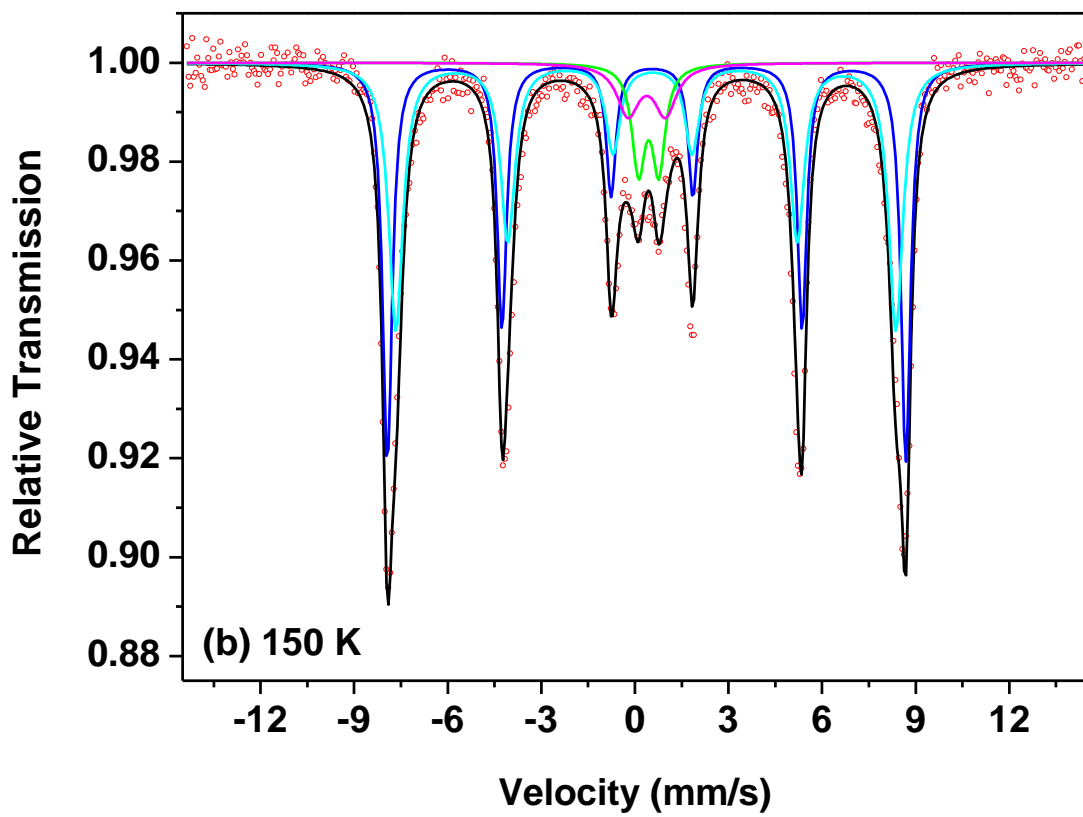
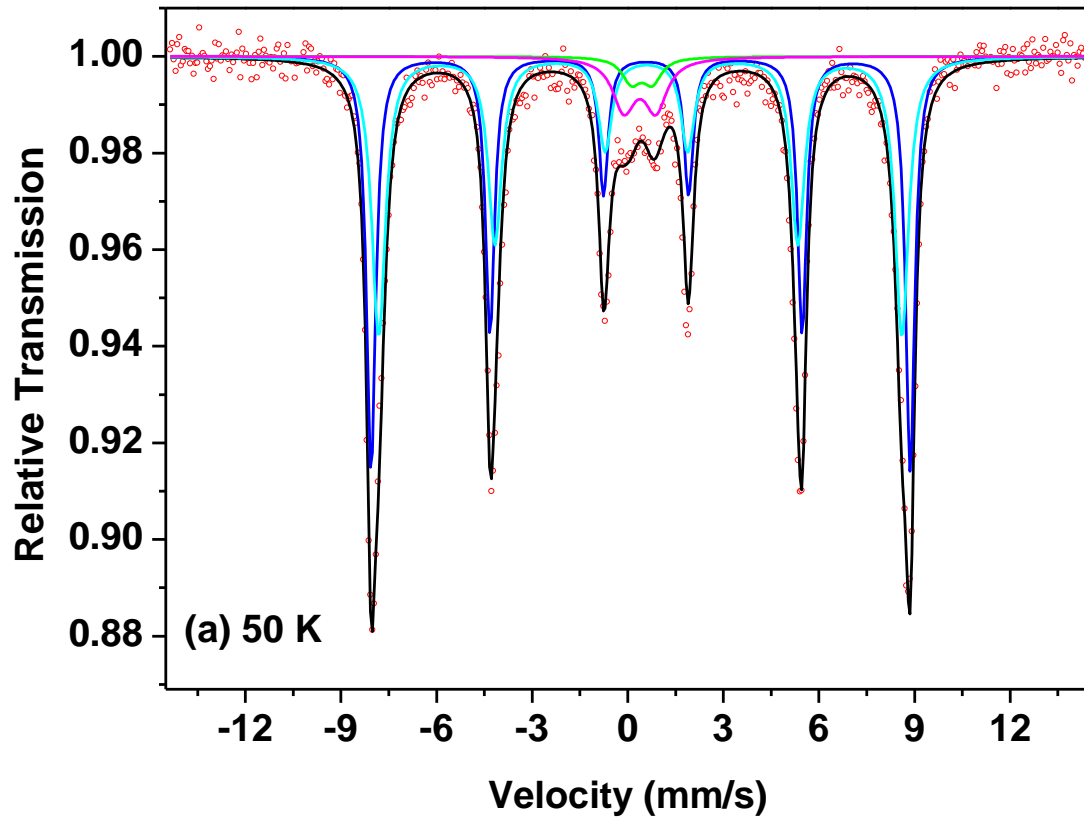
maior valor de B_{hf} . Em relação ao dubleto, sua área espectral é aproximadamente a mesma para todas as concentrações, o que reforça a ideia de um ferro substitucional isolado.

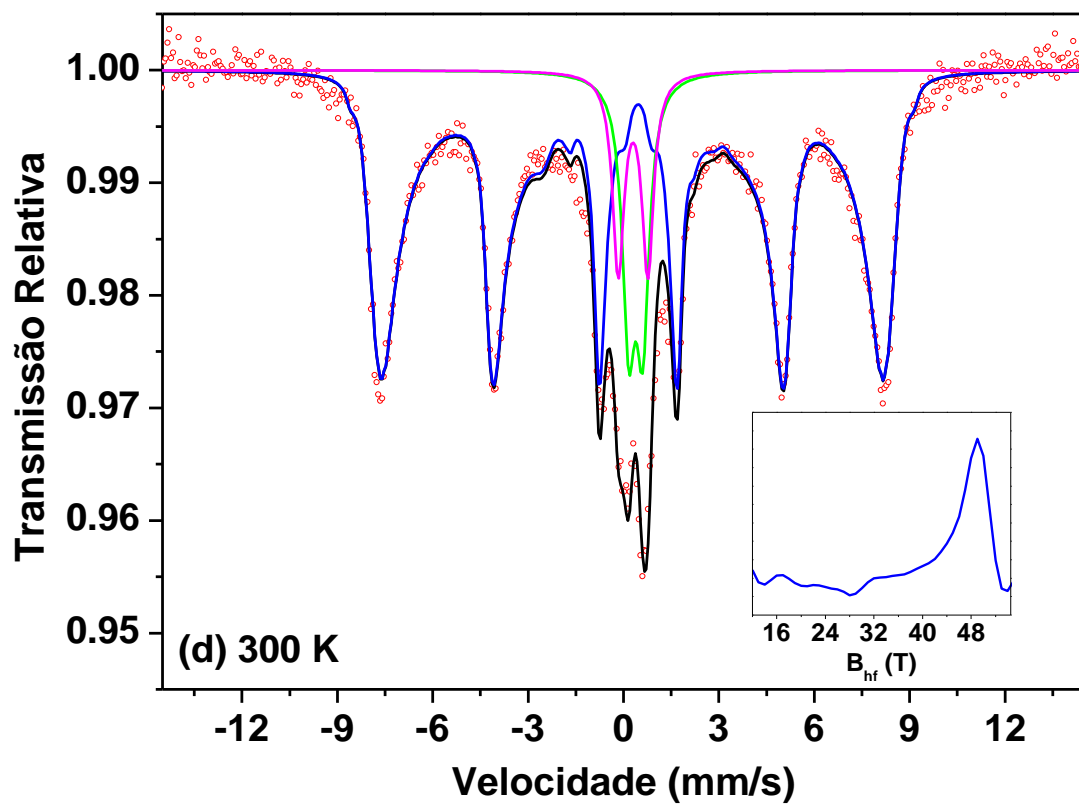
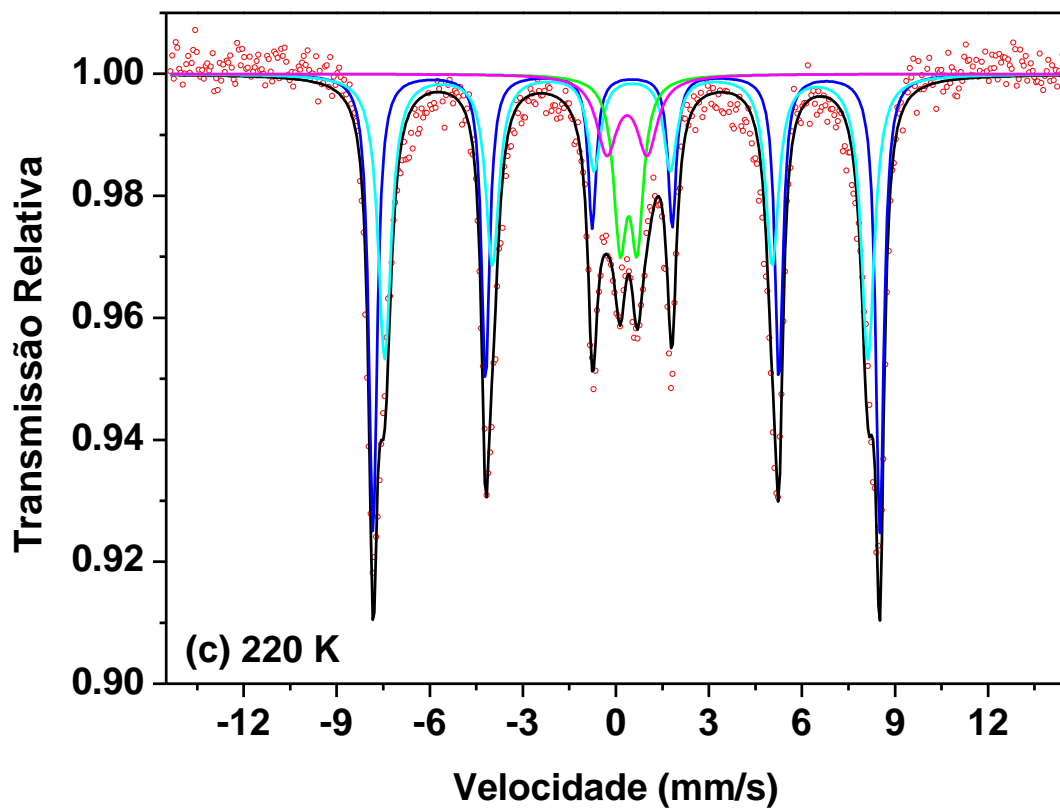
Para um estudo mais sistemático do sistema $Zn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O$, realizamos medidas Mössbauer deste sistema em diferentes temperaturas, a saber, 50, 150, 220, 300, 500 e 600 K, conforme exposto na **Figura 4.29**.

Como mostram as **Figuras 4.29.a, 4.29.b e 4.29.c**, os espectros para esta condição foram melhor ajustados com dois sextetos e dois dubletos típicos de Fe^{+3} , considerando as mesmas justificativas apresentadas anteriormente. Vale notar que os dois sextetos foram ajustados considerando áreas fixas, uma vez que os sítios não variam.

Os espectros das **Figuras 4.29.d** (a mesma **Fig. 4.26.c**) e **4.29.e** foram ajustados com uma distribuição de campo magnético hiperfino e dois dubletos com deslocamentos isoméricos característicos do Fe^{+3} . Neste caso, observa-se também uma distribuição de campo magnético hiperfino na forma de inserção nas **Figuras 4.29**.

A **Figura 4.29.f**, isto é, medida em 600 K, apresenta um espectro que foi melhor ajustado considerando dois dubletos férricos. É digno de nota que a área espectral do dubleto B observado em 600 K é muito semelhante a do dubleto B, observado nas diversas temperaturas, o que fomenta um indicativo de uma contribuição paramagnética, atribuída ao $Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$ isolado, permanecendo mesmo em altas e baixas temperaturas.





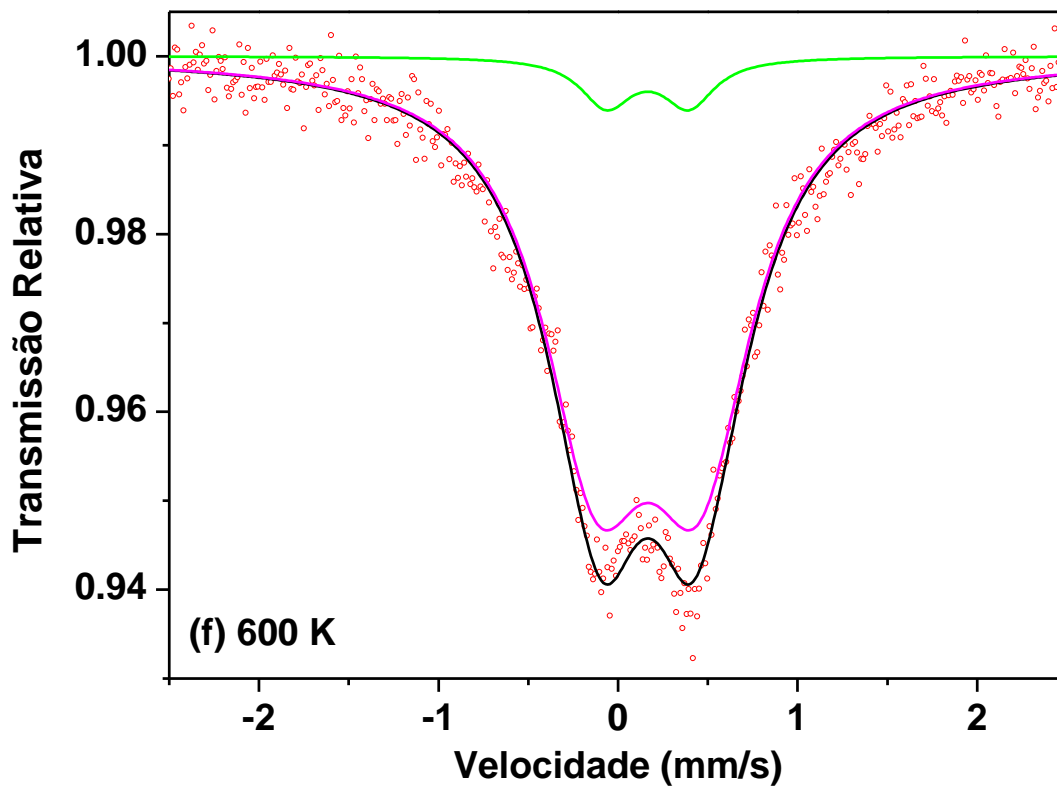
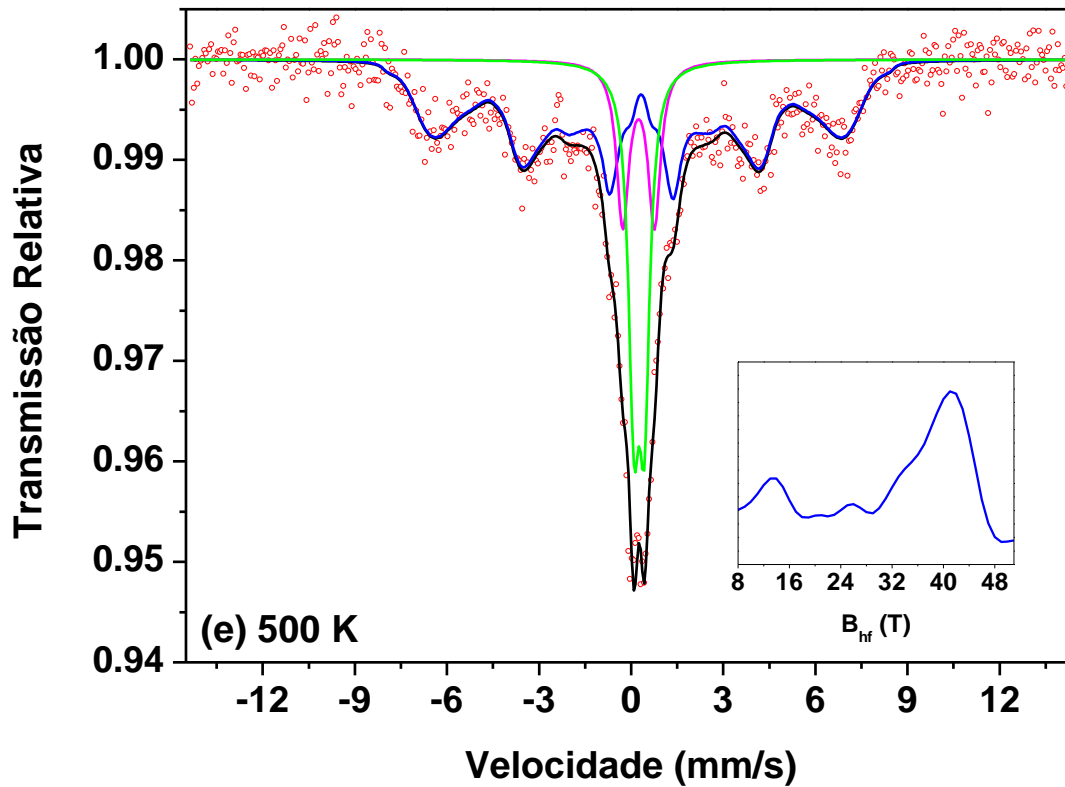


Figura 4.29 – Espectros Mössbauer em várias temperaturas para o sistema $Zn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O$: (a) 50 K, (b) 150 K, (c) 220 K, (d) 300 K, (e) 500 K e (f) 600 K. — sexteto A ou distribuição B_{hf} ; — sexteto B; — dupletto A; — dupletto B.

Os parâmetros hiperfinos referentes ao sistema $Zn_{0,95}^{57}Fe_{0,05}O$, medidos em várias temperaturas, estão apresentados na **Tabela 4.9**. Analisando os valores de B_{hf} para as temperaturas 50, 150 e 220 K percebemos uma diminuição dos mesmos com o aumento da temperatura, o que pode ser justificado com o aumento da contribuição paramagnético do dubleto A. Como podemos observar, a diminuição de B_{hf} da distribuição continua com o aumento da temperatura (300 e 500 K). Verifica-se, ainda, que na temperatura 600 K a contribuição magnética desaparece inteiramente.

Tabela 4.9 – Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para o sistema $Zn_{0,95}^{57}Fe_{0,05}O$, medido em 50, 150, 220, 300, 500 e 600 K.

Temperatura (K)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
50	Sexteto A	0,49	-0,17	52,4	0,35	45,3
	Sexteto B	0,49	-0,20	50,9	0,53	45,3
	Dubleto A	0,44	0,65	-	0,70	2,7
	Dubleto B	0,38	1,00	-	0,85	6,8
150	Sexteto A	0,46	-0,17	51,5	0,37	43,1
	Sexteto B	0,46	-0,22	49,7	0,55	43,1
	Dubleto A	0,44	0,65	-	0,50	7,6
	Dubleto B	0,38	1,20	-	0,85	6,2
220	Sexteto A	0,43	-0,19	50,7	0,32	40,4
	Sexteto B	0,43	-0,20	48,3	0,52	40,4
	Dubleto A	0,41	0,55	-	0,50	10,8
	Dubleto B	0,36	1,30	-	0,80	8,4
300	Dubleto A	0,36	0,49	-	0,46	15,9
	Dubleto B	0,31	0,83	-	0,42	8,1
	B_{hf} da dist.	0,36	-0,18	41,1	0,30	75,9
500	Dubleto A	0,26	0,34	-	0,42	23,2
	Dubleto B	0,24	1,03	-	0,49	13,7
	B_{hf} da dist.	0,29	-0,07	31,2	0,28	63,1
600	Dubleto A	0,16	0,57	-	0,72	93,8
	Dubleto B	0,16	0,45	-	0,35	6,2

Com base nos resultados das medidas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer, quando se aumenta a temperatura dos sistemas magnéticos acima mencionados, eles sofrem uma transição de uma fase termodinâmica ordenada magneticamente, no caso ferromagnética ou outra

mais complexa, para uma fase termodinâmica desordenada magneticamente, a fase paramagnética. A concentração $x=0,01$ foi uma exceção a esta afirmação, ao menos nas medidas de magnetometria.

De posse destes resultados vale mencionar que alguns autores realizaram medidas Mössbauer do espinélio $ZnFe_2O_4$ [194,217-220]. Considerando os resultados destes autores pode-se afirmar que o $ZnFe_2O_4$ apresenta comportamento paramagnético em temperatura ambiente e que campos magnéticos hiperfinos só são observados em baixíssimas temperaturas. Por exemplo, em amostras de $ZnFe_2O_4$ na forma *bulk* Li *et al.* obtiveram dubleto em 10 K, distribuição de campo magnético hiperfino em 8 K e sexteto em 4,2 K [217]. Portanto, nos sistemas estudados, podemos excluir a presença do espinélio $ZnFe_2O_4$, ao menos, bem estruturado na rede do ZnO.

Diante de todas as observações apresentadas é possível conjecturar que pode existir uma combinação de interações de curto e longo alcance entre os momentos magnéticos e os elétrons itinerantes.

Na interação de curto alcance, a presença de um íon de Fe^{+3} no sítio tetraedral do Zn^{+2} no ZnO gera um desequilíbrio eletrônico local e, para restaurar o equilíbrio, é favorável a incorporação de mais um Fe^{+3} na vizinhança do primeiro, o que resulta em uma vacância de um sítio de zinco do tipo $V_{Zn^{+2}}^{-2}$ [125], conforme a **Figura 4.30**. A vacância de zinco duplamente negativa será criada (onde existe a menor distância entre cátions, i.e., átomo 1 e átomo 4, $d_{1,4}=3,1254 \text{ \AA}$) devido às duas cargas positivas excedentes na rede do ZnO. Nessa consideração os dois cátions Fe^{+3} ocuparam dois sítios em um mesmo plano e a $V_{Zn^{+2}}^{-2}$ foi criada em um outro plano abaixo (o ângulo médio entre as ligações do tetraedro é de $109,5^\circ$). Desta forma, acreditamos que a efetiva diluição substitucional ($Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$) de dois cátions Fe^{+3} no tetraedro do ZnO formam complexos da forma $Fe_{Zn^{+2}}^{+3} - O^{-2} - V_{Zn^{+2}}^{-2}$ e $Fe_{Zn^{+2}}^{+3} - O^{-2} - Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$. A primeira situação proposta é semelhante a suposição de Weyer *et al.* para explicar o ferromagnetismo observado no ZnFeO [102], enquanto que na segunda situação o oxigênio pode mediar a interação de supertroca com os cátions.

Nesta última configuração, a interação de supertroca pode prevalecer as correlações magnéticas. Nessa interação de curto alcance pode ocorrer uma interação de supertroca, consistindo de um acoplamento ferromagnético e/ou antiferromagnético com os dois cátions de ferro $Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$ próximos e a vacância V_{Zn}^{-2} , em ambos os casos, mediados por um oxigênio nos complexos supracitados. Neste sentido, cada complexo pode ser responsável pela presença de um sexteto nos espectros em baixas temperaturas. Se considerarmos que o número de choques dos portadores livres aumenta com o acréscimo da temperatura, podemos inferir que as vacâncias de zinco, duplamente negativas, só terão contribuições para a interação de troca indireta em altas temperaturas, uma vez que as mesmas poderão se tornar móveis acima de 539 K [33]. Uma possível consequência da criação desses complexos é que os zínco geradores da vacância V_{Zn}^{-2} podem ser ejetados para os contornos de grãos e, poderão formar uma fase desestruturada de espinélio, quando exceder o limite de solubilidade do Fe no ZnO.

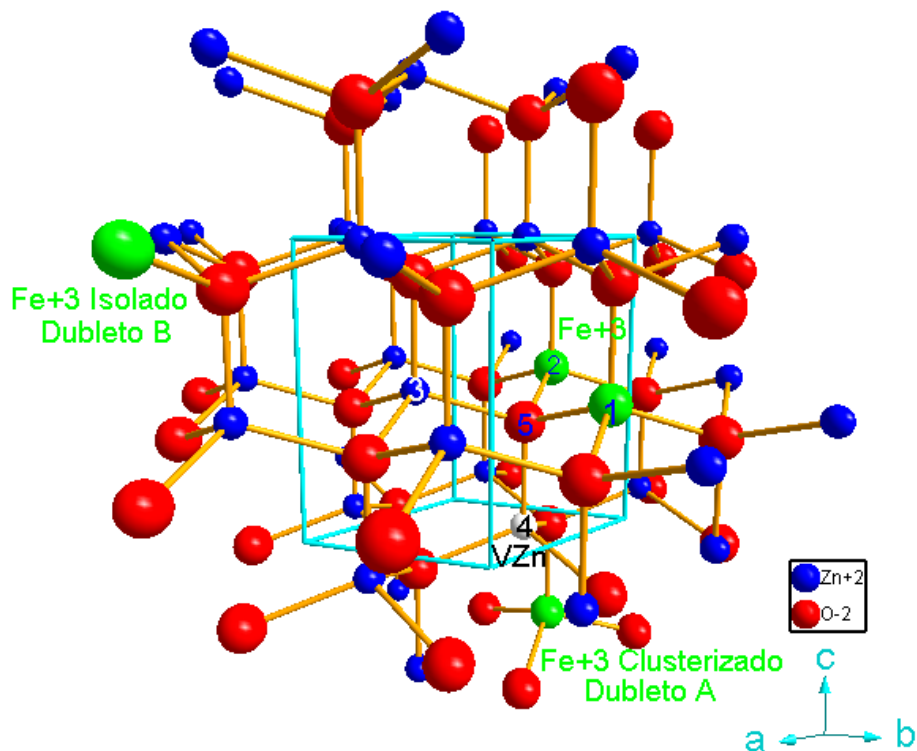


Figura 4.30 – Formação dos complexos $Fe_{Zn^{+2}}^{+3} - O^{-2} - V_{Zn}^{-2}$ e $Fe_{Zn^{+2}}^{+3} - O^{-2} - Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$. Cores dos átomos: ferro substitucional (verde), vacâncias de zinco V_{Zn} (branca), zinco (azul) e oxigênio (vermelha).

Na situação de trocas indiretas de longo alcance, eventualmente, pode ocorrer de um único Fe^{+3} substituir o Zn^{+2} com desequilíbrio local e possível acréscimo de elétrons livres na banda de condução. Uma vez satisfeito esta condição, poderíamos ter, predominantemente, contribuições ferro-paramagnético e estes comportamentos teriam uma interação de troca indireta via portadores de cargas livres. No entanto, nessa interação combinada, em baixas temperaturas a interação de troca de curto alcance domina sobre a interação de troca indireta de longo alcance, considerando que os elétrons excedentes só se tornam móveis em torno de 50 K [28].

Em trocas indiretas de longo alcance, os elétrons itinerantes podem funcionar como mensageiros da interação de troca entre os cátions magnéticos isolados, relativamente próximos. Um certo cátion magnético em um sítio S_n interage, por meio da interação de troca, com um elétron de condução. Portanto, a interação poderá transmitir ao elétron a informação sobre o estado de polarização do cátion magnético. Em consequência, ao se mover pela rede cristalina e interagir com outro cátion magnético em seu sítio, digamos S_{n+1} , este tenderá a se alinhar de acordo com o estado de polarização do elétron itinerante. Desde que satisfeita esta consideração, os dois cátions magnéticos se veem na rede cristalina, em caráter de longo alcance, originando a ordem magnética, segundo a interação de troca indireta entre os cátions magnéticos via elétrons magnéticos itinerantes, conforme a aproximação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).

Para a concentração de 1% at. Fe, especificamente, poderá ser mais difícil formar os complexos supracitados, considerando um maior distanciamento dos cátions diluídos, favorecendo, neste caso, a existência de cátions Fe^{+3} isolados. Para esta amostra, o ordenamento magnético não foi inteiramente afetado com o aumento da agitação térmica, indicando que a energia de troca sobrepôs a energia térmica, o que pode justificar o sinal ferromagnético em altas temperaturas, considerando uma ação efetiva da interação RKKY.

Além da formação dos complexos e/ou dos cátions magnéticos isolados energeticamente favoráveis, outras configurações semelhantes também são

admissíveis. Por exemplo, a formação de um defeito clusterizado com momento magnético resultante, o qual, provavelmente, pode ter energia de formação relativamente maior do que a situação considerada na **Figura 4.30**.

4.3 – Caracterização do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$

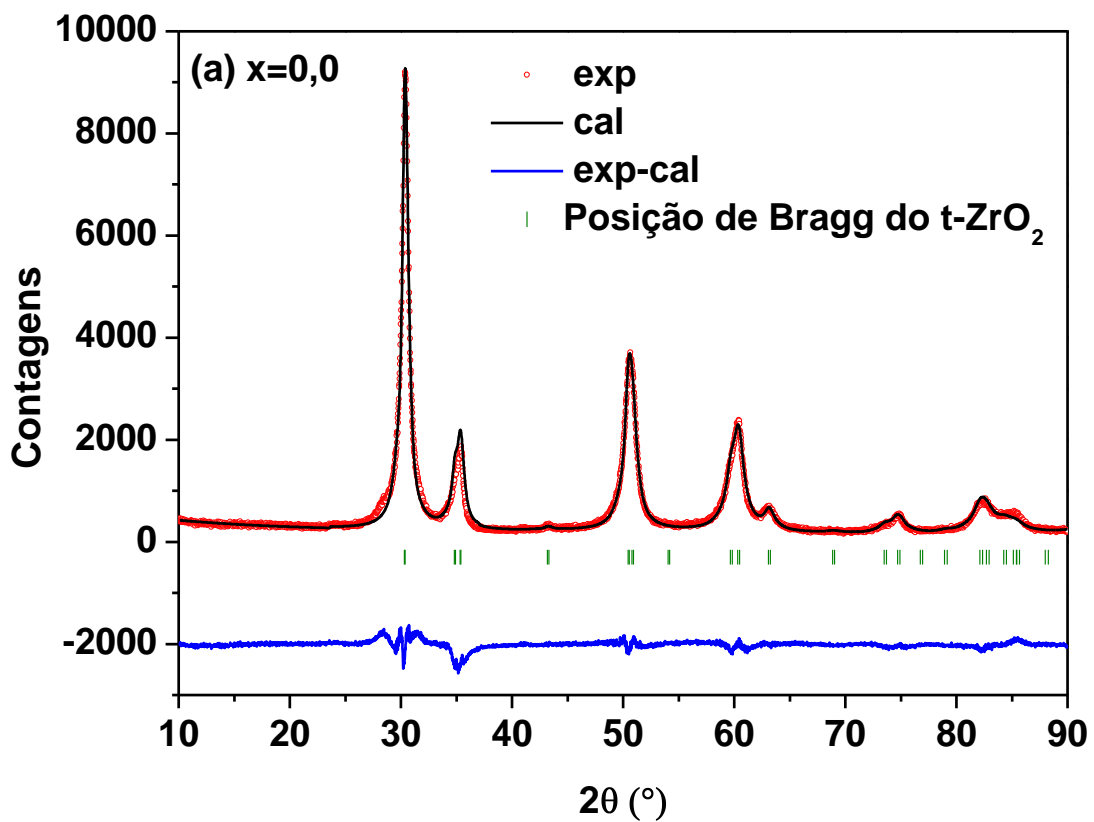
Nas subseções que seguem iremos caracterizaras cerâmicas semicondutoras dopadas, obtidas por meio de misturas dos acetatos de ferro e zircônio estudados anteriormente.

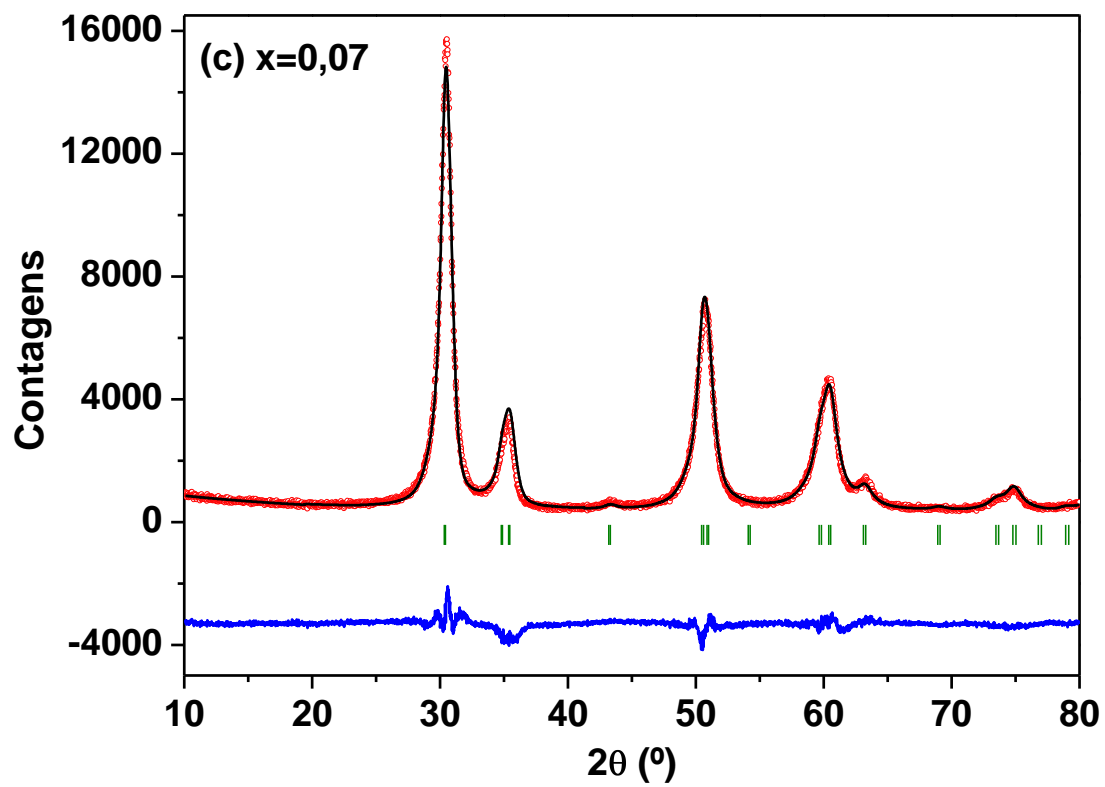
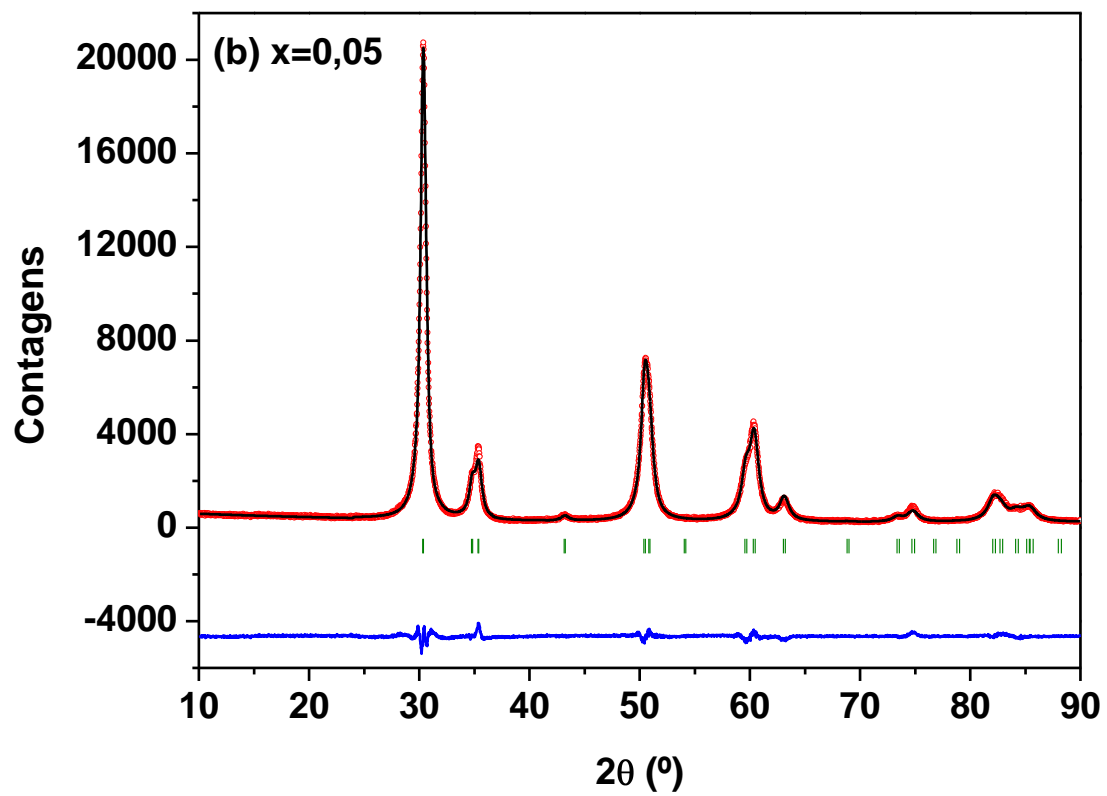
4.3.1 – Difração de raios X do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$

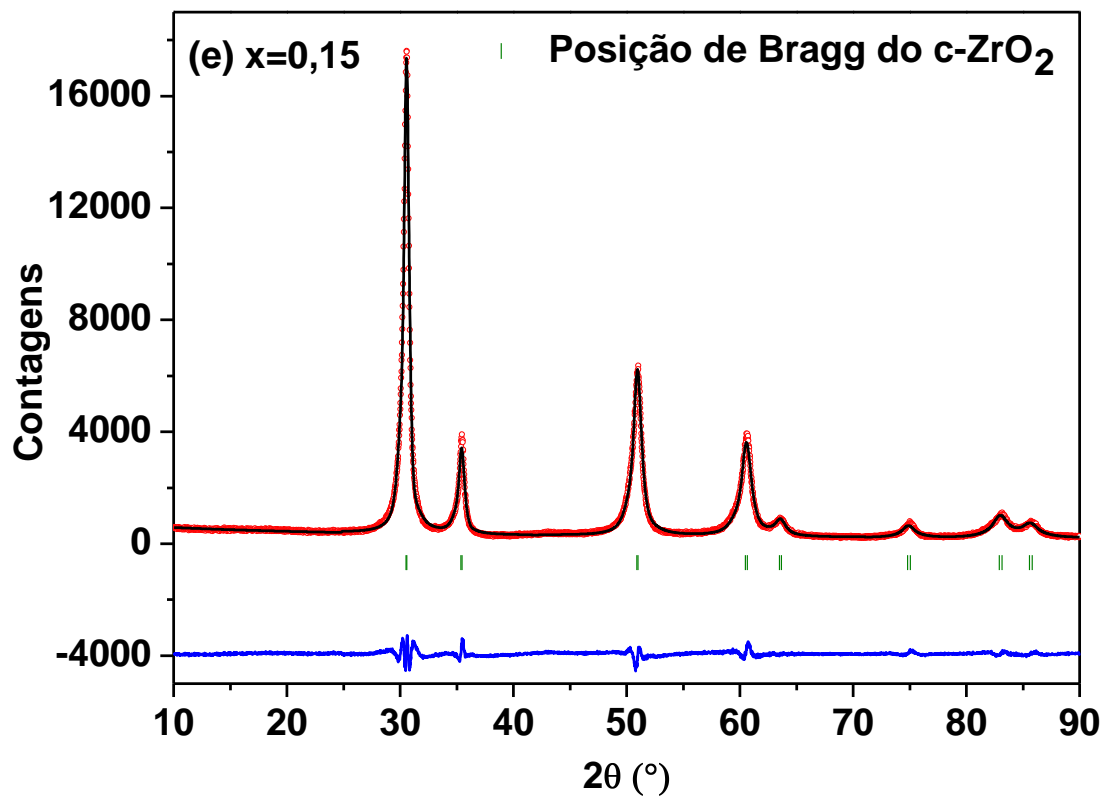
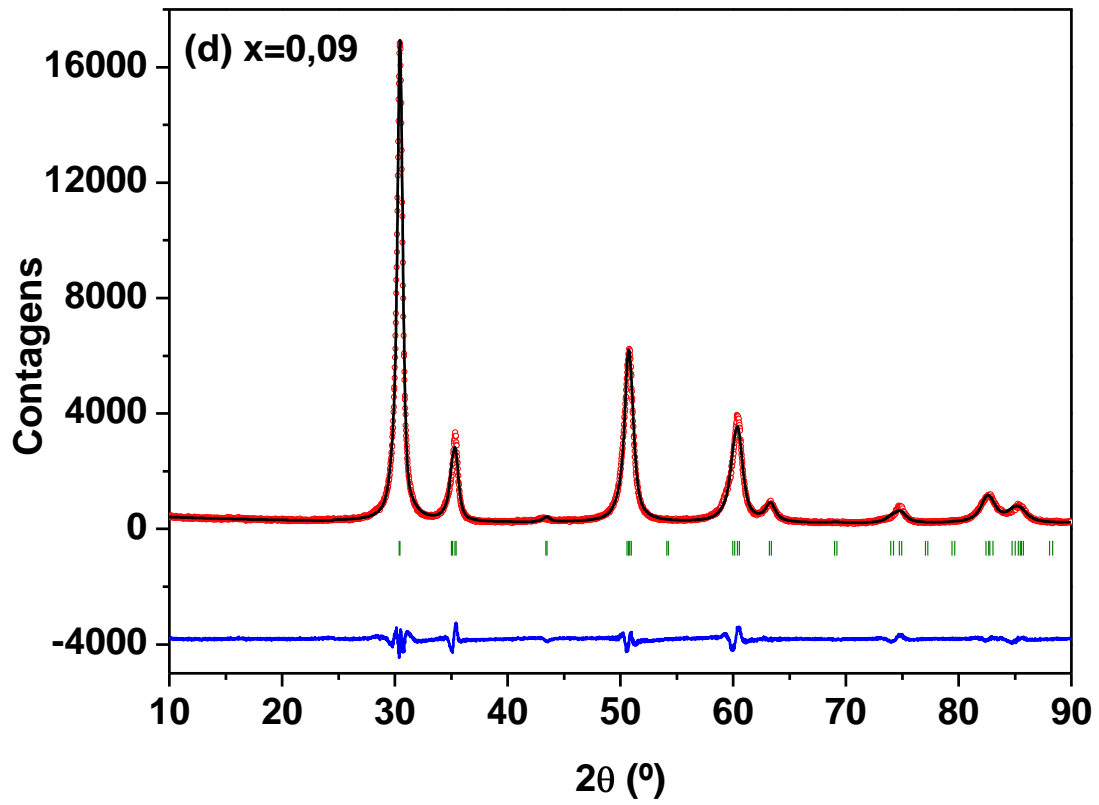
Os difratogramas de raios X, refinados pelo método Rietveld, para as soluções sólidas $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ ($0,0 \leq x \leq 0,25$) e com fases espúrias $x \geq 0,30$, não refinados, estão mostrados na **Figura 4.31**.

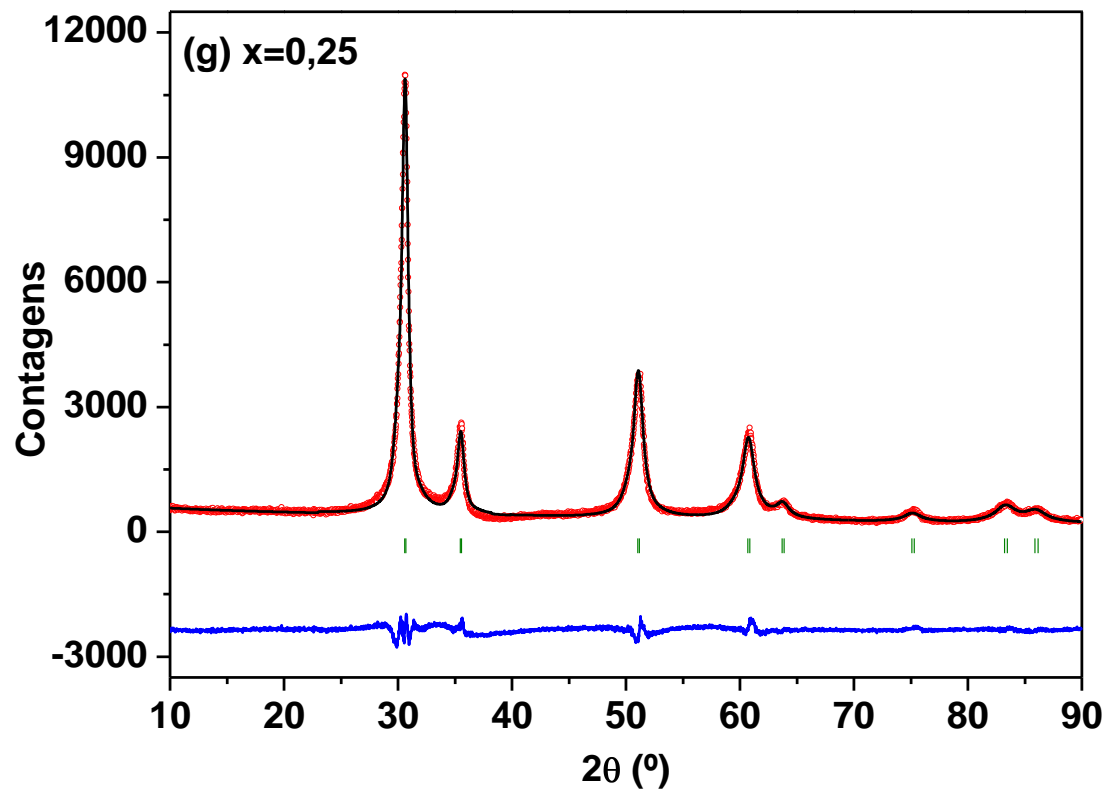
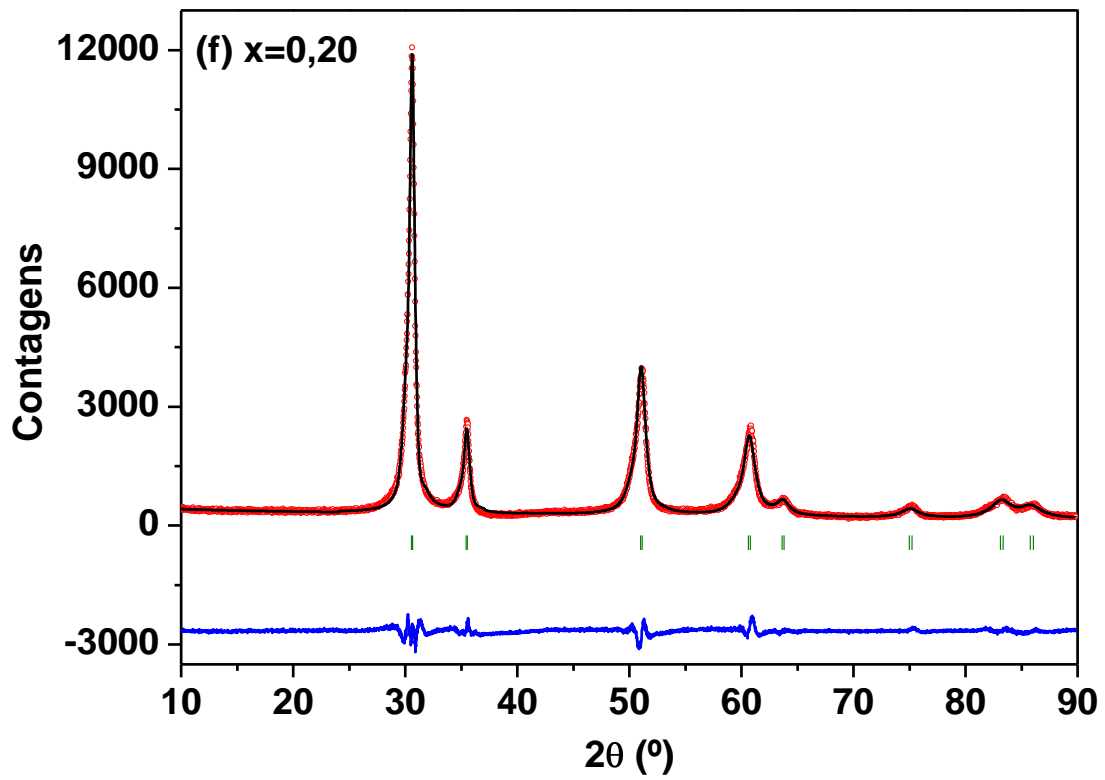
Os padrões de DRX (**Figs. 4.31.a-d**), monofásicos, para as concentrações no intervalo $0,0 \leq x \leq 0,09$ estão em excelente acordo com a estrutura tetragonal do ZrO_2 (t- ZrO_2), com grupo espacial $P 42/n mc$. Para $0,15 \leq x \leq 0,25$ os difratogramas também monofásicos, com picos mais estreitos, sugere que o ZrO_2 apresenta estrutura cúbica (c- ZrO_2) e com grupo espacial Fm-3m (**Figs 4.31.e-i**). O aparecimento de uma fase cúbica no perfil difractométrico pode surgir a partir do colapso de pares de picos vizinhos, existentes na respectiva fase tetragonal. Isto indica que o aumento da concentração de ferro (i.e., para $x \geq 0,15$) estabiliza a fase c- $(Zr_{1-x}Fe_x)O_2$, como apontado por alguns autores [137,142]; embora Sahoo *et al.* encontraram a fase cúbica com um teor de Fe abaixo de 9% [133]. O refinamento Rietveld foi utilizado para definir os grupos espaciais supracitados, uma vez que, usa-se o método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração, até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos. Uma inspeção mais detalhada revela que, para $x \geq 0,30$, é possível observar a presença de uma segunda fase, inicialmente com pequena porcentagem (**Fig. 4.31.h**), mas torna-se mais evidente à medida que o teor de ferro chega a $x=0,35$ (**Fig. 4.31.i**). Ordinariamente, esta fase residual, apresenta os picos mais intensos em torno de 33° e 36° , podendo, assim, ser atribuída ao óxido de ferro (hematita). As setas vermelhas nas **Figs. 4.31.h e**

4.31.i indicam os picos da fase Fe_2O_3 . A existência de uma segunda fase para $x \geq 0,30$ indica a faixa de solubilidade dos íons de Fe^{+3} na rede da zircônia. O alto limite de solubilidade pode ser explicado pelo fato do raio iônico do Fe^{+3} (0,92 Å) - a valência será dada pelos resultados Mössbauer apresentados adiante - ser menor do que o raio iônico do Zr^{+4} (0,98 Å) para coordenação 8 [179], o que facilita a formação de uma solução sólida monofásica de $(\text{Zr,Fe})\text{O}_2$ com altas concentrações deste dopante. A hematita também foi apontada como a fase formado a partir da extrapolação de ferro na zircônia em amostras preparadas por outros métodos [133,136].









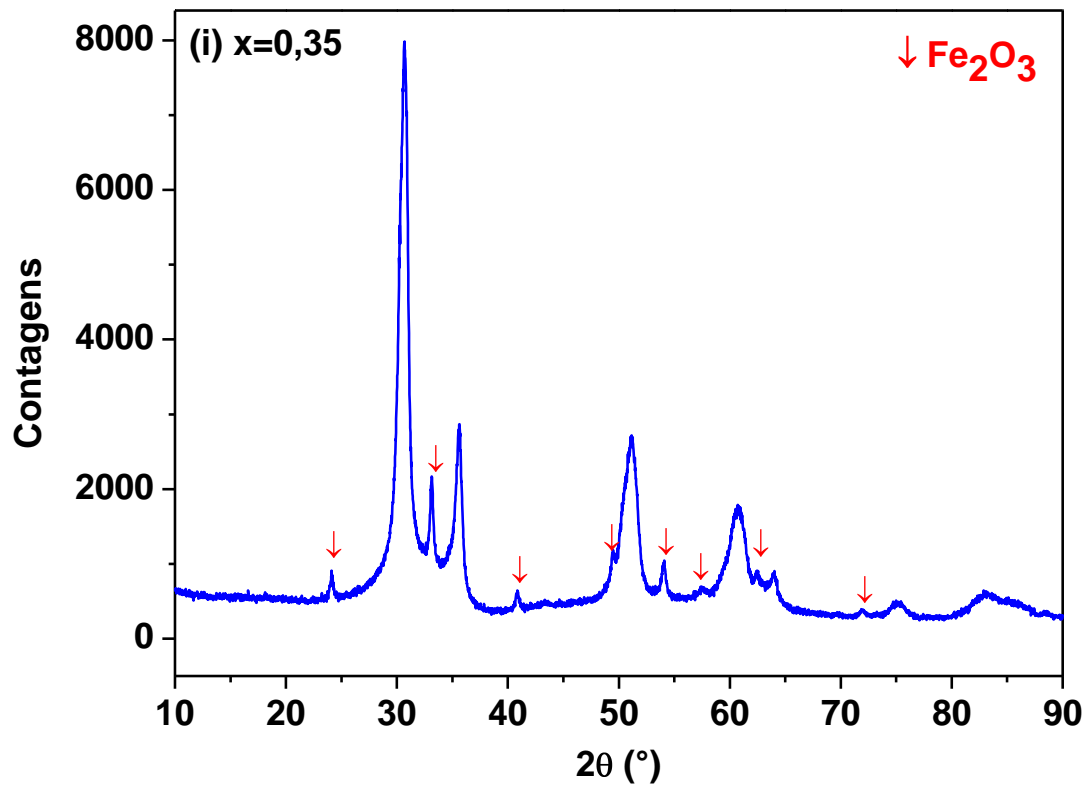
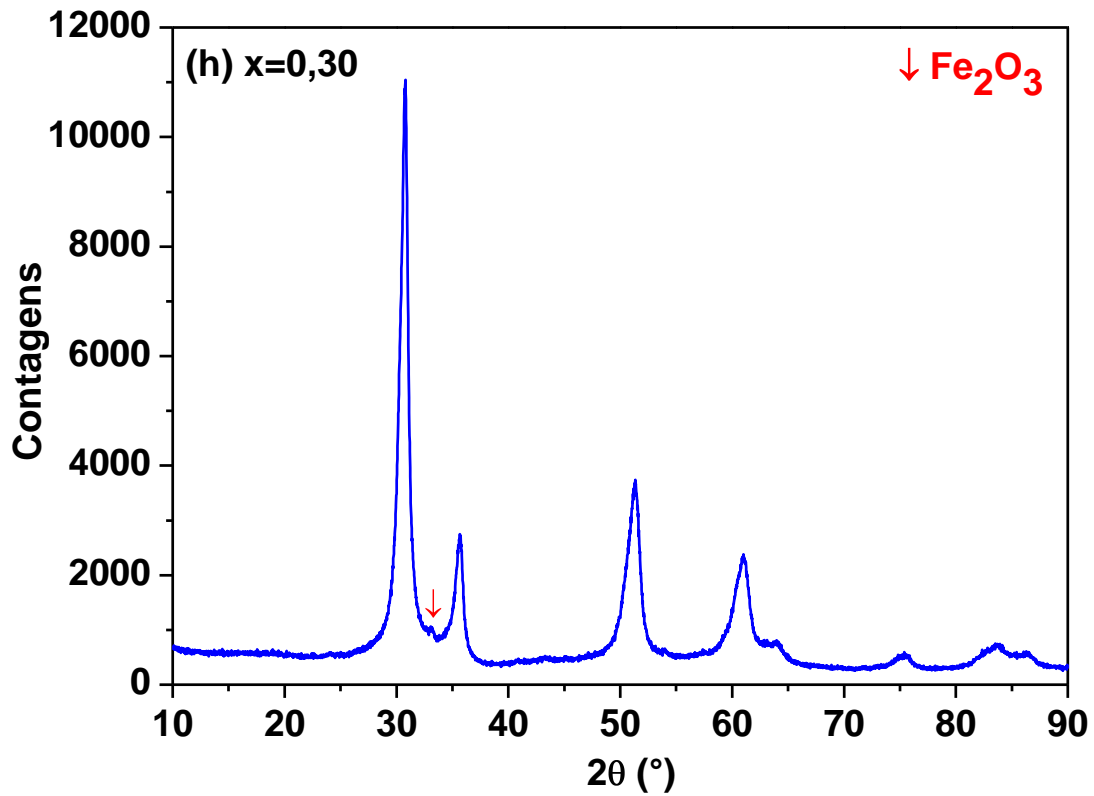


Figura 4.31 – Difratoogramas do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$: (a) $x=0,0$; (b) $x=0,05$; (c) $x=0,07$; (d) $x=0,09$; (e) $x=0,15$; (f) $x=0,20$; (g) $x=0,25$; (h) $x=0,30$ e (i) $x=0,35$. \bullet exp, $-$ cal, $-$ exp-cal, $|$ posições de Bragg do t-ZrO₂ e do c-ZrO₂. As setas vermelhas em (h e f) indicam os picos da fase Fe₂O₃.

Todos os refinamentos foram realizadas considerando apenas uma fase (ou seja, tetragonal para $0 \leq x \leq 0,09$ e cúbico para $0,15 \leq x \leq 0,25$) e resultou em parâmetros de rede (**Tabela 4.10**) que estão em boa concordância com aqueles previamente obtidos, seja para o ZrO_2 como-preparado ou dopado com ferro [142,147,221]. Pequenas diferenças observadas entre estes autores e os valores presentes na tabela podem ser atribuídas a diferentes métodos de refinamento dos perfis de raios-X (isto é, programas de refinamento utilizados e parâmetros fixos inicialmente no refinamento). Como observado na referida **tabela**, ocorreu uma diminuição nos parâmetros de rede, uma consequência da diferença entre os raios iônicos dos dois cátions envolvidos, obedecendo o que prevê a Lei de Vegard [181]. Ainda se encontram os valores referentes ao tamanho médio de cristalitos e os seus respectivos resíduos para cada amostra.

Também apresentamos na **Tabela 4.10**, o comprimento da aresta ($el_1=el_2=el$) do cátion octaedral (Å) e o comprimento da ligação cátion-oxigênio (c-O) (Å).

Tabela 4.10 – Dados cristalinos estruturais para o sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$, obtidos a partir de refinamentos Rietveld.

$Zr_{1-x}Fe_xO_2$	Fase	Parâm. de rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)	Comp. da aresta (el_1, el_2)* do cátion octaedral (Å)	Comp. da ligação cátion – O (c-o) (Å)	Resíduos (%)		R_{wp}/R_{exp}
						R_{wp}	R_{exp}	S
0	t- ZrO_2	a=3,592 c=5,158	13,0	3,5920 (x4) 3,6197 (x8)	2,0828 (x4) 2,3556 (x4)	15,5	6,01	2,56
0,05	t- $Zr_{0,95}Fe_{0,05}O_2$	a=3,590 c=5,147	18,4	3,5900 (x4) 3,6148 (x8)	2,0808 (x4) 2,3527 (x4)	7,5	4,45	1,70
0,07	t- $Zr_{0,93}Fe_{0,07}O_2$	a=3,589 c=5,136	19,4	3,5891 (x4) 3,6128 (x8)	2,0818 (x4)	8,7	2,85	3,07
0,09	t- $Zr_{0,91}Fe_{0,09}O_2$	a=3,588 c=5,119	20,5	3,5890 (x4) 3,6044 (x8)	2,0775 (x4) 2,3470 (x4)	10,3	5,15	2,00
0,15	c- $Zr_{0,85}Fe_{0,15}O_2$	a=5,071	25,8	3,5857 (x12)	2,1958 (x8)	10,9	5,17	2,11
0,20	c- $Zr_{0,80}Fe_{0,20}O_2$	a=5,061	25,0	3,5787 (x12)	2,1915 (x8)	12,6	6,19	2,03
0,25	c- $Zr_{0,75}Fe_{0,25}O_2$	a=5,056	21,0	3,5751 (x12)	2,1893 (x8)	13,7	6,17	2,22

* $el_1 = el_2 = el$, para a fase cúbica;

Em relação ao tamanho médio dos cristalitos incluídos na **Tabela 4.10**, obtidos pela equação de Scherrer [182,183] conforme **Apêndice B**, constata-se um leve aumento (diminuição) dos mesmos com o aumento da concentração de Fe para o sistema tetragonal (cúbico).

A **Figura 4.32** mostra os volumes das células unitárias primitivas (V_C) como uma função da concentração de ferro (x). Os volumes das células diminuem aproximadamente linear com a concentração de ferro, em uma taxa de $dV_C/dx \sim -0,06 \text{ \AA}^3$ e $-0,01 \text{ \AA}^3$, para as estruturas tetragonal e cúbica, respectivamente. E esta mudança estrutural (diminuição) pode ser explicada pelo fato do raio catiônico Fe^{+3} ser menor que o Zr^{+4} e confirma que o ferro entra em substituição ao zircônio nas matrizes t- ZrO_2 ou c- ZrO_2 , formando soluções sólidas $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. As vacâncias de oxigênios geradas pela dopagem (como veremos adiante) também podem contribuir para a diminuição do volume.

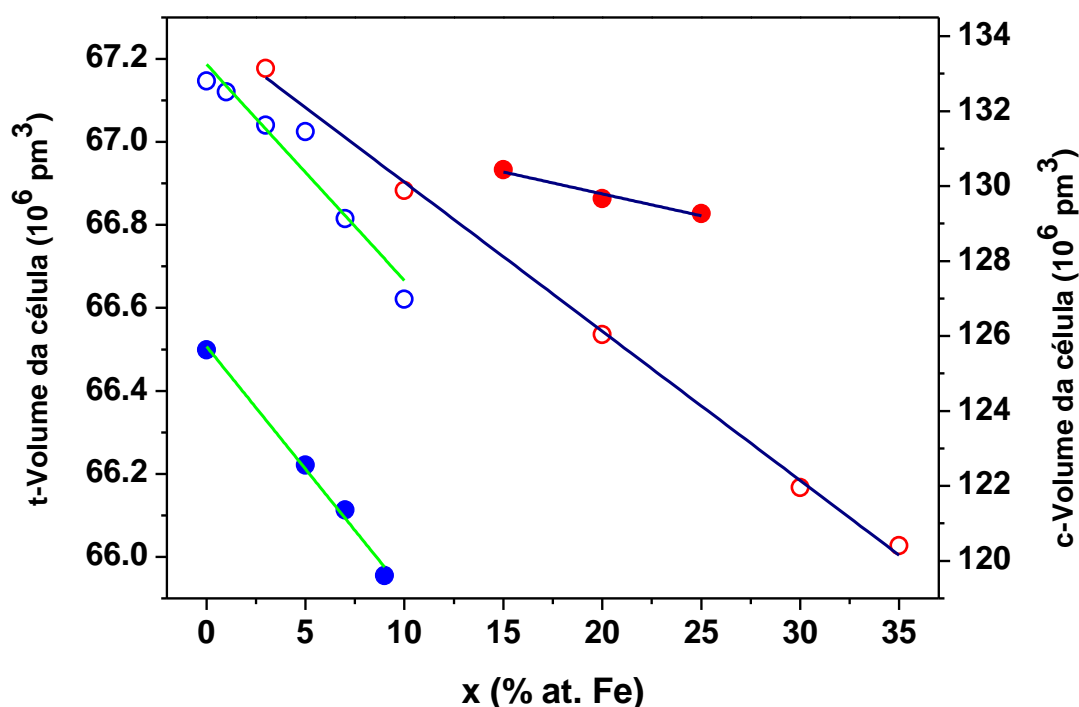
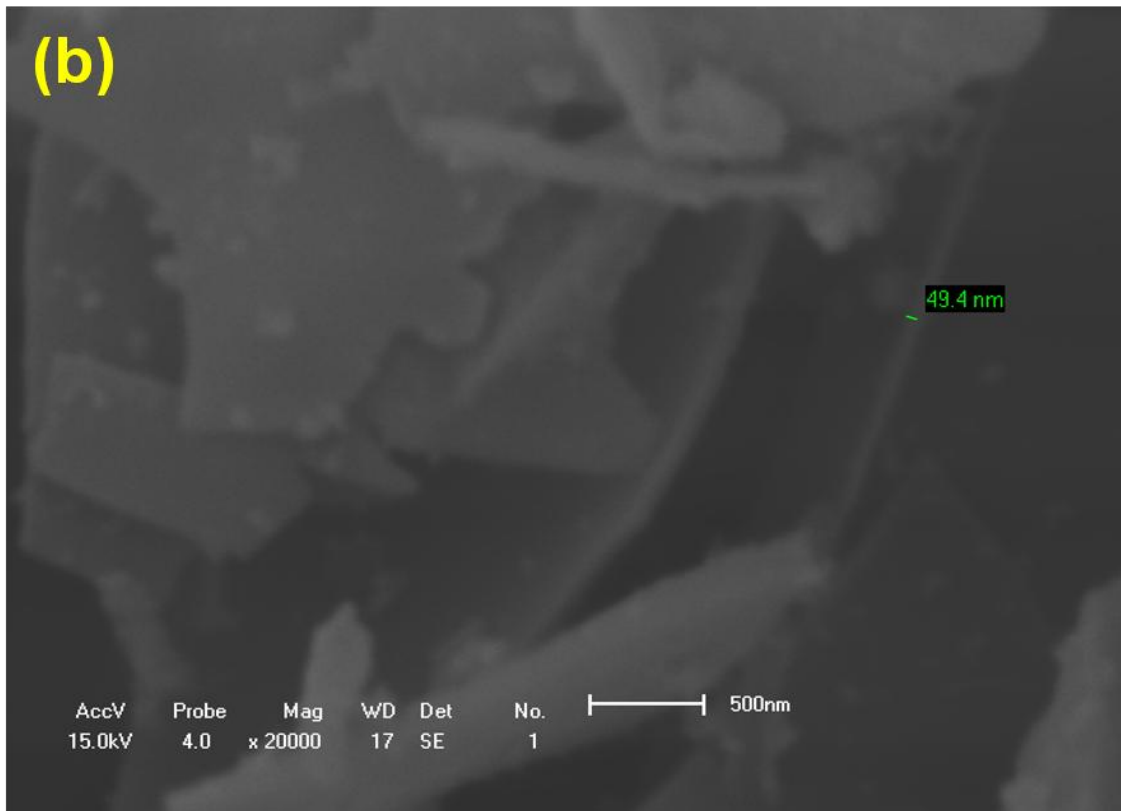
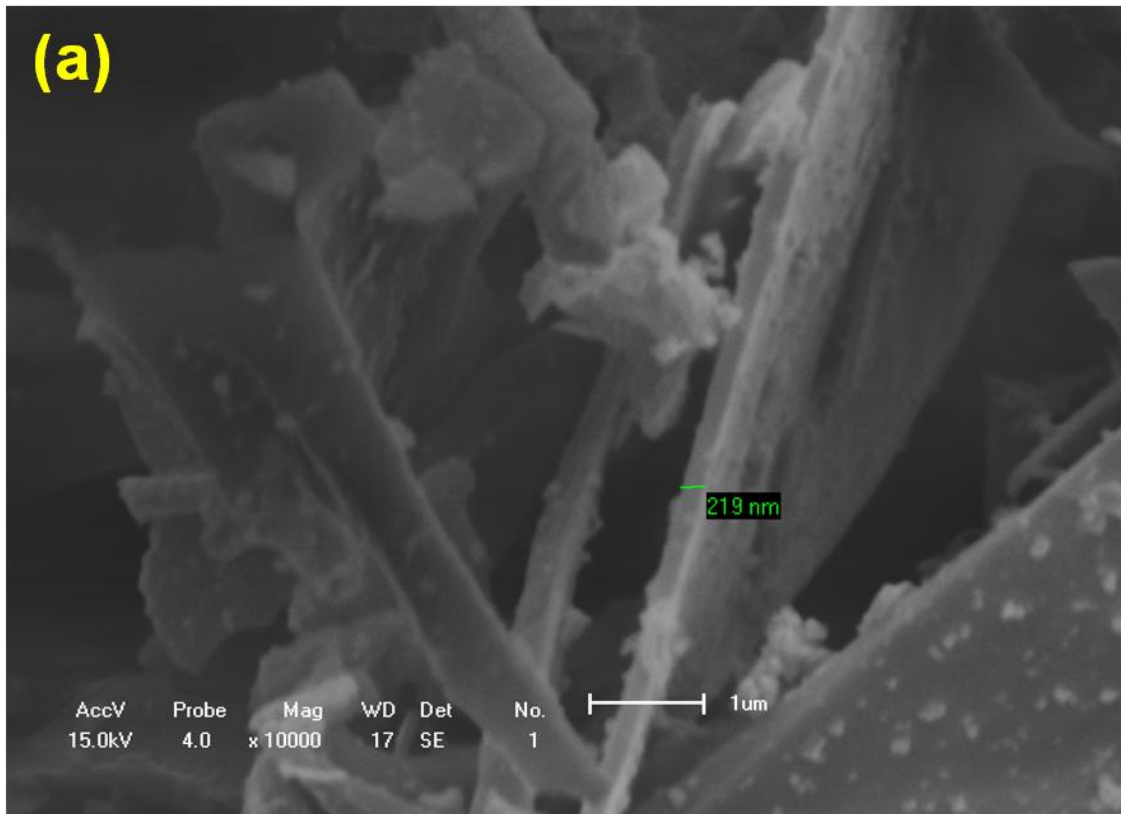


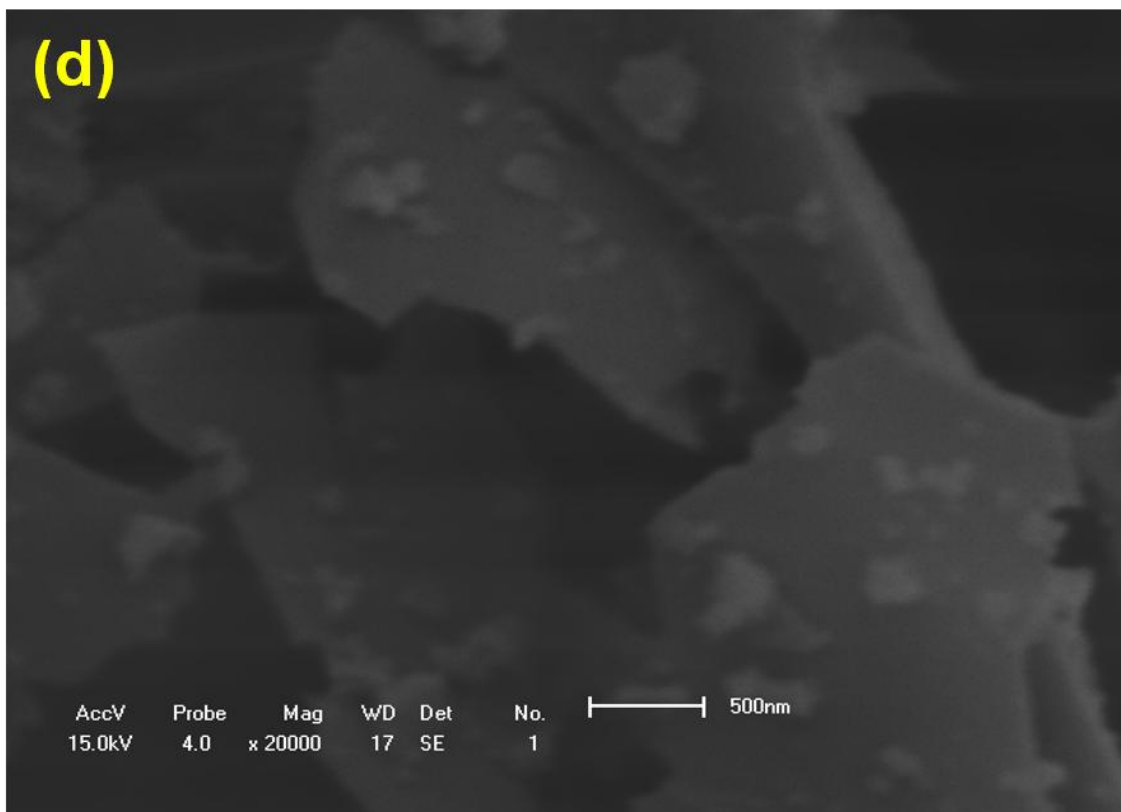
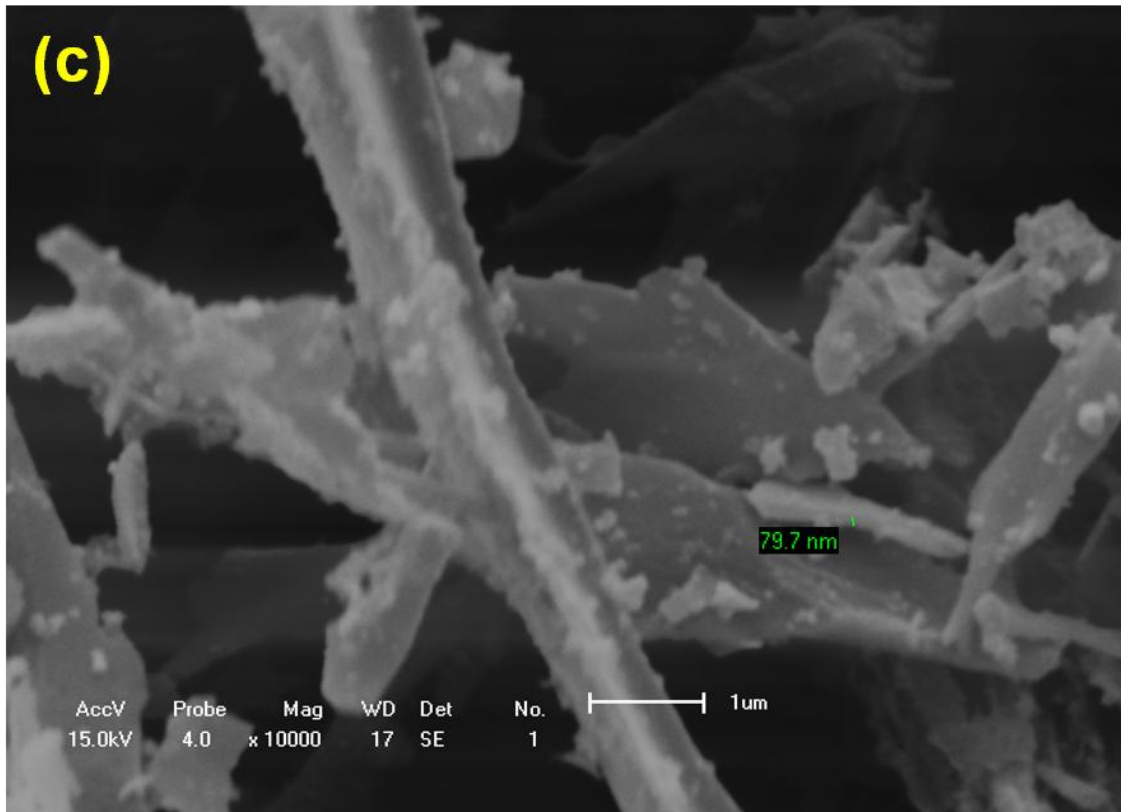
Figura 4.32 – Volume da célula primitiva para as fases $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, como uma função da concentração de ferro: t- $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (bolas azuis) / c- $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (bolas vermelhas). Os símbolos vazados são valores relatados nas Refs. [147] e [221] para as fases tetragonal e cúbica, respectivamente. As linhas sólidas são os melhores ajustes lineares de pontos experimentais.

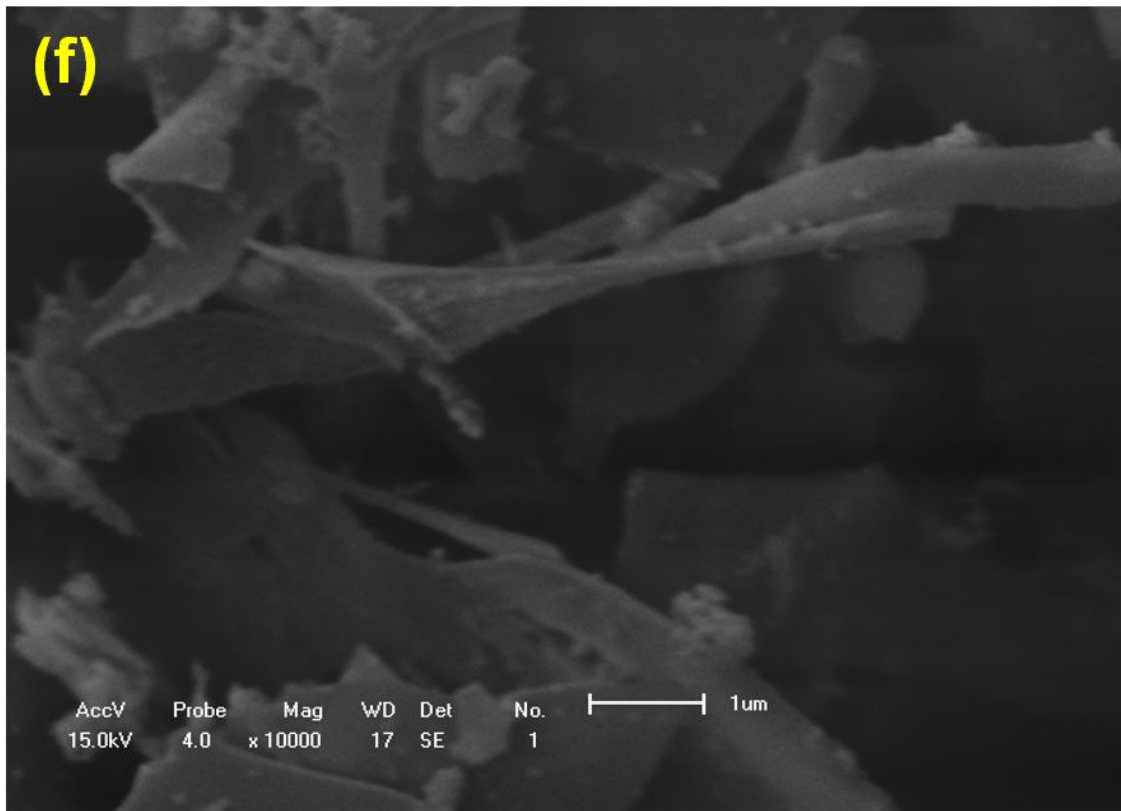
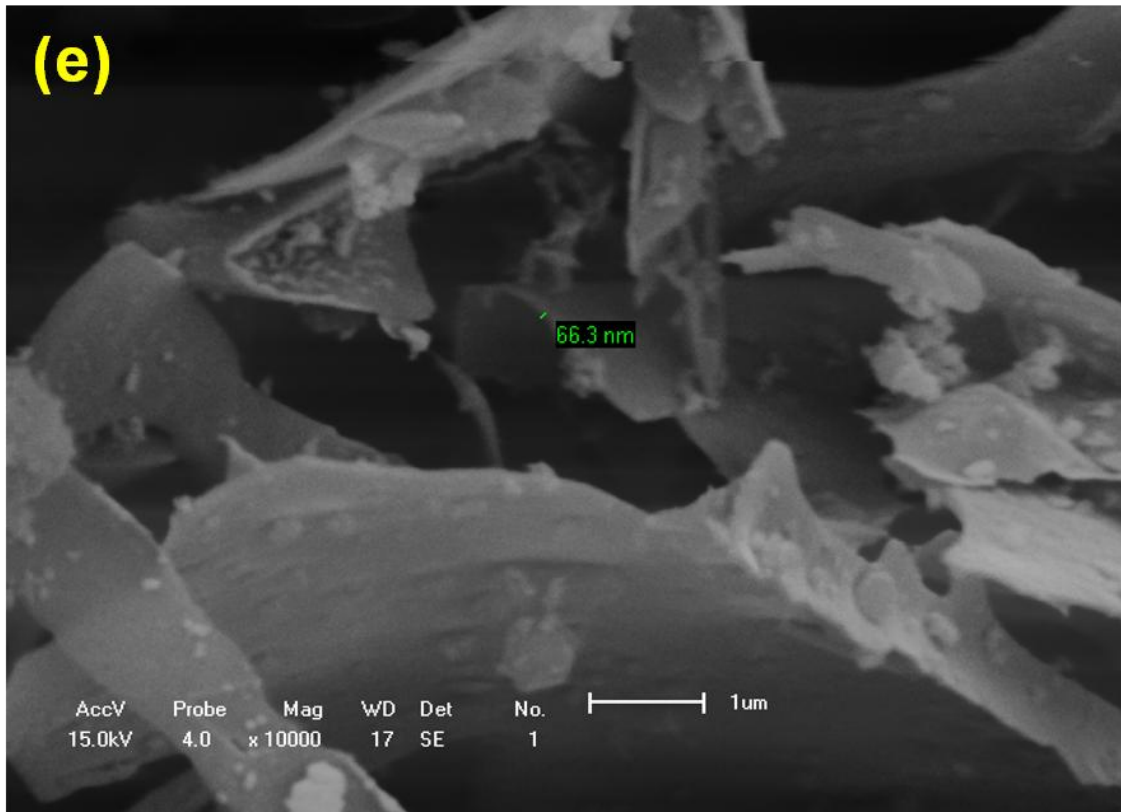
Em comparação com os dados apresentados na Ref. [147], nossos valores para o volume da estrutura tetragonal diferem por $\sim 1\%$, mas apresentam a mesma taxa de alteração sob a variação de concentração do dopante. Por outro lado, os resultados obtidos por Štefanić *et al.* [221] diferem dos nossos não apenas em magnitude ($\sim 3\%$), bem como, para o intervalo de estabilidade do sistema $c\text{-}(\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$ monofásico.

4.3.2 – MEV do sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

A **Figura 4.33** mostra as micrografias do sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0,05 \leq x \leq 0,30$). Observamos que todos os sistemas apresentam uma morfologia de flocos, estruturados em escala submicrométrica. Este resultado é bastante diferente do que se encontra na literatura por alguns autores, como pode ser verificado com os trabalhos de Dong *et al.* [222], Elshazly *et al.* [223] e Gómez *et al.* [224], os quais obtiveram o ZrO_2 na forma de nanofios, aglomerados esféricos e partículas arredondadas (poliédricas), respectivamente. A espessura dos flocos permanece praticamente a mesma com a dopagem de ferro (comparado com a **Fig. 4.17.b**) e a razão de aspecto para esses materiais pode ser estimada como sendo $\sim 0,01$.







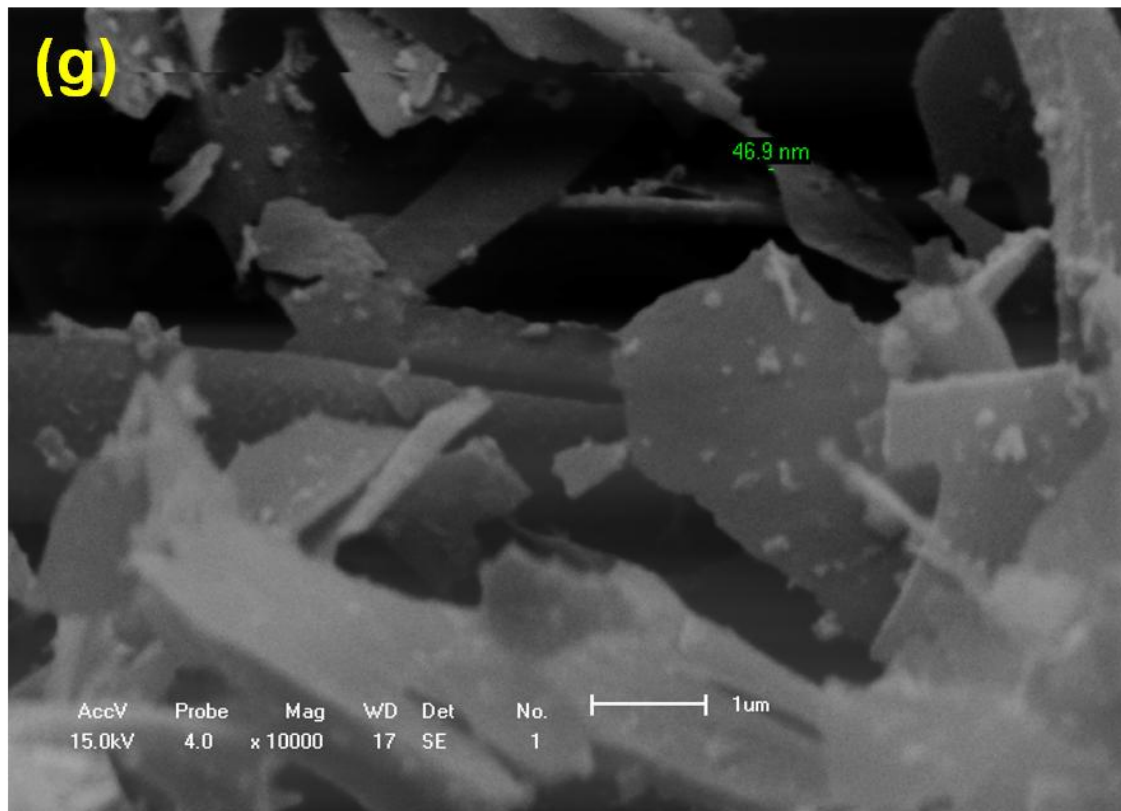


Figura 4.33 – Microestruturas do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$: **(a)** $x=0,05$; **(b)** $x=0,07$; **(c)** $x=0,09$; **(d)** $x=0,15$; **(e)** $x=0,20$; **(f)** $x=0,25$ e **(g)** $x=0,30$.

4.3.3 – Medidas de Magnetização do Sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$

4.3.3.1 – Magnetização versus Temperatura

A **Figura 4.34** exibe as curvas de magnetização como uma função da temperatura e as respectivas curvas inversas da susceptibilidades, para as amostras $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ com $0,05 \leq x \leq 0,09$, submetidas a um campo de prova no valor de 500 Oe.

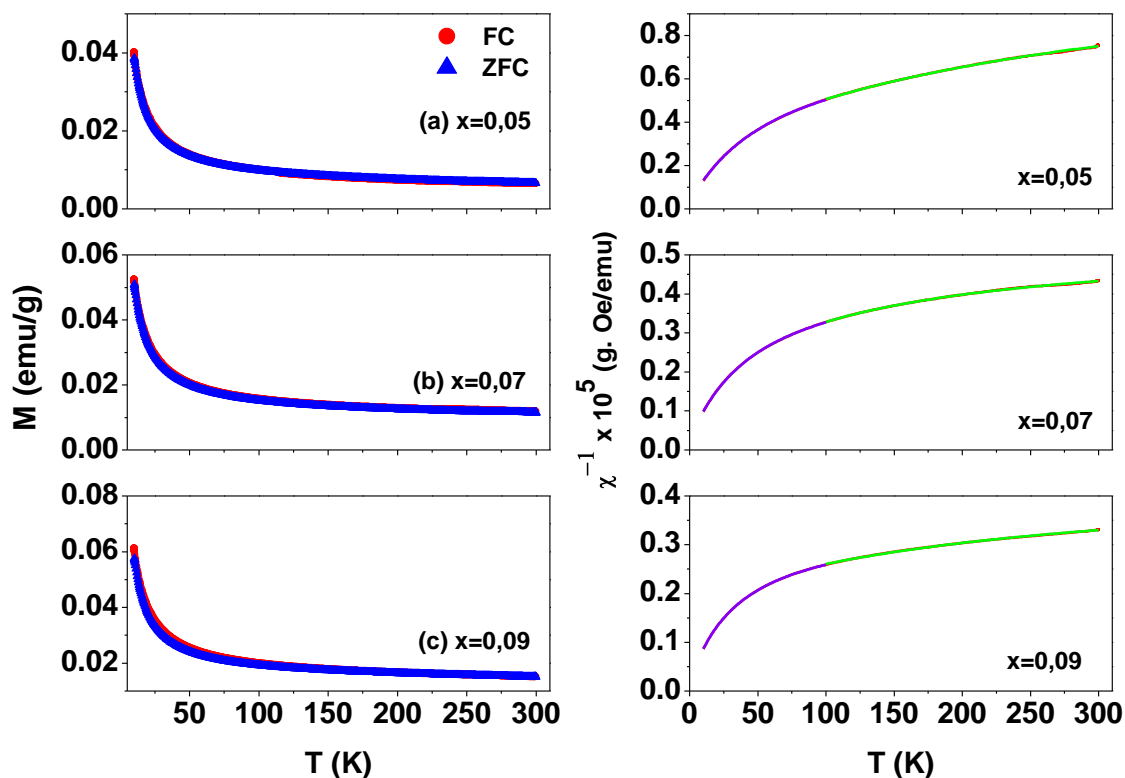


Figura 4.34 – Dependência da magnetização com a temperatura, $M(T)$, (à esquerda) e da curva inversa da susceptibilidade (retirado do FC), $\chi^{-1}(T)$ (à direita), para as amostras $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ com $0,05 \leq x \leq 0,09$. As linhas retas ajustadas em χ^{-1} vs. T são tendências assintoticamente lineares extrapoladas a partir dos intervalos de alta e baixa temperatura.

Para estas concentrações, a magnetização cresce monotonicamente com a diminuição da temperatura. As curvas FC e ZFC sobrepõem sem evidência de irreversibilidade magnética (isto é, uma temperatura, T_{irr} , o que indica a separação da curva FC da ZFC). Consequentemente, estas amostras mostram uma característica típica de sistemas paramagnéticos (PM).

No entanto, a dependência da temperatura com as curvas inversas da susceptibilidade revela uma possível existência de dois regimes Curie-Weiss (C-W), um em temperaturas mais elevadas e outro em temperaturas mais baixas.

Neste sentido, as curvas χ^{-1} versus T foram ajustadas, usando a equação $\chi = \chi_0 + (T - \theta)/C$ (isto é, a Lei generalizada de Curie-Weiss) [225], considerando diferentes intervalos de temperatura. O sinal independente da

temperatura χ_0 foi adicionado aos procedimentos de ajuste de Curie-Weiss, a fim de permitir outras contribuições magnéticas do que a fase específica da solução sólida $Zr_{1-x}Fe_xO_2$, compondo o espécime a ser caracterizado (por exemplo, o porta amostra). Os parâmetros ajustados, especificamente levando em conta separadamente os intervalos de temperatura $T \geq 100$ K e $T \leq 100$ K, estão listados na **Tabela 4.11** (que também inclui os dados para as amostras de $x = 0,15$ e $0,25$). Para o menor intervalo de temperatura, todos os coeficientes C-W (θ 's) são pequenos e negativos, enquanto que para a maior faixa de temperatura eles também são negativos e totalizam algumas dezenas de graus Kelvin. Yu *et al.* [142] atribuíram altos valores da temperatura Curie-Weiss (θ) a um excesso de vacâncias de oxigênio. Todos estes coeficientes refletem interações AFM, apesar de uma alteração no regime magnético ser eficazmente revelado na ida de 300K a 10 K, para as concentrações analisadas. Isto pode ser atribuído a uma variação com a temperatura da constante de campo molecular, $\gamma = (\theta / \rho C)$ [210], o que enfraqueceria com a diminuição da temperatura, até um paramagneto "quase ideal". No entanto, em todos os casos, as interações entre os momentos magnéticos são fracas e são superadas pelas flutuações térmicas, mesmo em baixas temperaturas.

Tabela 4.11 – Coeficientes obtidos com a Lei generalizada de Curie-Weiss, a partir dos ajustes das curvas χ^{-1} versus T para o $Zr_{1-x}Fe_xO_2$.

x	Intervalo (K)	θ (K)	$\chi_0 \times 10^{-5}$ (emu/g.Oe)	C $\times 10^{-4}$ (K.emu/g.Oe)
0,05	$T \geq 100$ K	-56,1	0,8	18
	$T \leq 100$ K	-2,8	1,2	8
0,07	$T \geq 100$ K	-20,2	1,9	14
	$T \leq 100$ K	-2,6	2,1	10
0,09	$T \geq 100$ K	-86,5	2,3	29
	$T \leq 100$ K	-1,8	2,9	10
0,15	$T \geq 100$ K	-1656	-9,9	4200
	$T \leq 100$ K	-4,7	12,8	15
0,25	$T \geq 100$ K	-2095	-54,0	23500
	$T \leq 100$ K	-	-	-

Por outro lado, χ_0 apresenta valores típicos para sistemas óxidos frustrados [226-228], aumentando ligeiramente com a concentração e a temperatura, enquanto que a constante específica, C, não mostram qualquer tendência notável, com a variação destas duas grandezas.

As curvas de magnetização como uma função da temperatura e as respectivas curvas inversas das susceptibilidades, para as amostras $x=0,15$; $0,20$ e $0,25$ estão apresentadas na **Figura 4.35**, submetidas a um campo de prova no valor de 500 Oe.

Nestes sistemas, a magnetização ainda cresce em sentido às temperaturas mais baixas. No entanto, para a amostra $x = 0,15$ observa-se uma separação entre as curvas FC e ZFC em torno de 115 K. A presença de uma T_{irr} , para esta concentração de ferro, indica um ponto de mudança no comportamento magnético do material. Além disso, para os sistemas $x = 0,20$ e $0,25$ têm-se $T_{irr} = 50$ K e 100 K, respectivamente. Nota-se que as curvas ZFC's saturam e ainda diminuem a temperaturas mais baixas. Este comportamento magnético não pode ser encontrado em um sistema paramagnético simples, mas pode aparecer em um material com interações antiferromagnéticas ou que apresenta frustração magnética. Na verdade, espera-se que, para além de alguma concentração de dopantes (digamos, $x \lesssim 0,15$), aglomerados de cátions de ferro tornaram-se tão numerosos que eles podem, no final, se comportam como vidro de *spin* em baixas temperaturas.

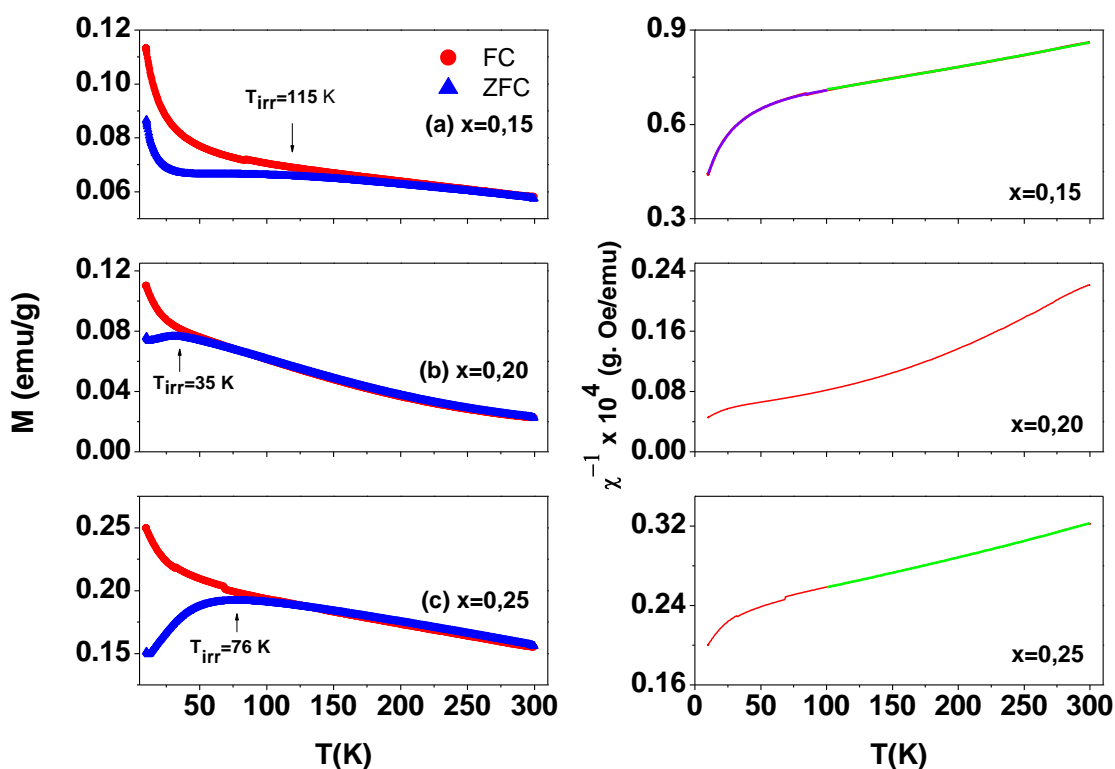


Figura 4.35 – Dependência da magnetização com a temperatura, $M(T)$, (à esquerda) e da curva inversa da susceptibilidade (retirado do FC), χ^{-1} versus T (à direita), para as amostras $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ com $0,15 \leq x \leq 0,25$. Mais uma vez, as linhas retas ajustadas em χ^{-1} versus T são tendências assintoticamente lineares extrapoladas a partir dos intervalos de alta e baixa temperatura.

Ajustes com a Lei generalizada de Curie-Weiss também foram aplicados às curvas de χ^{-1} versus T para as amostras $x = 0,15$ e $0,25$, como feito antes para as amostras de $x = 0,05$; $0,07$ e $0,09$. A curva da amostra $x = 0,20$ não foi ajustada porque o seu comportamento é excepcional e ainda não temos nenhuma explicação para o mesmo. Além disso, a parte da curva $x = 0,25$ referente ao intervalo de $10\text{ K} - 100\text{ K}$, também foi ignorada uma vez que a sua performance não é típica para um sistema paramagnético. Algum tipo de ordem magnética parece ocorrer com o menor intervalo de temperatura, de acordo com a respectiva curva ZFC.

O ajuste da curva $x = 0,15$, mais uma vez resultou em um pequeno coeficiente de C-W para o mais baixo intervalo de temperatura. No entanto, um coeficiente mais elevado é obtido para o intervalo de altas temperaturas, embora da mesma ordem de grandeza que aqueles relatados para alguns

óxidos comuns [210]. Um valor ainda maior para este parâmetro foi encontrado para a amostra $x = 0,25$, indicando sua dependência com a concentração de ferro.

No entanto, observa-se que os θ 's são bastante pequenos para o regime de baixa temperatura e diminuem com o nível de dopagem. Isto pode indicar que o sistema, quando em relação a esses limites, tende a comportar-se como um sistema PM.

Em princípio, as interações AFM devem envolver apenas momentos magnéticos do ferro, estabilizados no estado trivalente, como revelado pela espectroscopia Mössbauer. Considerando-se as concentrações utilizadas e uma boa diluição do agente dopante na matriz do ZrO_2 , os cátions férricos mais próximas poderão estar separados por dois ou três parâmetros de rede. Portanto, não estão próximo o suficiente para uma interação de troca efetiva. Em outras palavras, um limiar de percolação não foi atingido pelos cátions, de algum modo dispostos na estrutura do presente semiconductor com larga energia de *gap* e dopado com portadores do tipo p.

Propõe-se que, excluindo uma transição cristalográfica a baixas temperaturas, a alteração no comportamento magnético dos sistemas estudados, sob variações de temperatura e de concentração, pode ser interpretado com base na ocorrência simultânea de dois tipos de interações de troca. Uma delas é a interação de supertroca, envolvendo momentos vizinhos de ferro. Esta é mais significativa para o sistema $x > 0,09$, uma concentração limite para além da qual a percolação é inevitavelmente atingida. A outra é a interação de troca indireta, mediada pelos portadores de carga na banda (condução) de impurezas e/ou buracos na banda de valência do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$. Aqui, é plausível considerar que o dopante aceitador cria uma banda de impureza por causa da concentração relativamente elevada de cátions Fe^{+3} na matriz do ZrO_2 . Vale mencionar que o mecanismo RKKY foi utilizado para explicar o ferromagnetismo nos sistemas DMS's altamente dopados e DMO's [64,229-231].

Hipoteticamente, esta troca indireta poderia induzir correlações AFM "mais fortes" com as temperaturas mais elevadas, onde a concentração de portadores de cargas é maior, para cada concentração do dopante. No entanto, as flutuações térmicas podem impedir o ordenamento AFM e todos os sistemas são não ordenados em 300 K. De acordo com a diminuição da temperatura, a concentração de portadores de cargas na banda de condução pode diminuir, enfraquecendo a capacidade dos portadores de mediar a interação entre os momentos de ferro diluídos na cerâmica ZrO_2 . Ao longo deste intervalo de (baixa) temperatura, a interação RKKY enfraquece significativamente e não existe interação expressiva nas amostras $x \leq 0,09$ - que permanece próximo de um estado PM (ou seja, de acordo com os pequenos θ 's). Por outro lado, as interações de supertroca persistem a temperaturas mais baixas para $0,15 < x \leq 0,25$, mantendo os sistemas com interação antiferromagnética mais acopladas. A existência de regiões com muitos átomos de ferro próximos uns dos outros - isto é, formando aglomerados - é previsível. Naturalmente, o comportamento magnético muda progressivamente com a concentração de dopante e a coexistência de uma fração paramagnética com um comportamento de vidro de *spin* em aglomerados podem ser esperados para teores próximo e acima de $x \approx 0,15$.

É atraente analisar os resultados presentes no modelo de Polarons Magnéticos Ligados (PML's), como proposto por Coey *et. al* [64]. No entanto, a situação aqui parece ser mais complexa do que a considerada por esses autores, uma vez que a presença de dopantes magnéticos criam numerosas vacâncias, como já ditto antes e estabelecido à frente. Como dopantes aceitadores (isto é, não apenas dopantes isovalentes magnéticos, como na Ref. 64), os cátions de ferro podem aprisionar buracos em suas órbitas hidrogênicas, enquanto as vacâncias têm elétrons doadores disponíveis para aprisionar. Cada vacância de ferro/oxigênio exerce uma força central adequada, em que o portador de carga (i.e., o buraco ou o elétron) está ligado. Assim, quando eles são "próximos" uns aos outros, para além de alguns parâmetros de rede, a interação mútua entre o momento dos portadores não é mediada por uma vacância (como foi assumido na Ref. 64), mas por buracos formados na banda com orbitais sobrepostos. Presumivelmente, estes são

orbitais rasos, colocados logo acima do topo da banda de valência. Analogamente à Ref. 64, as vacâncias de oxigênio geradas pela dopagem com cátions magnéticos Fe^{+3} podem gerar orbitais rasos logo abaixo do fundo da banda de valência. Os doadores de elétrons não irão ficar nos níveis mais energéticos, mas irão ocupar os níveis menos energéticos (aceitadores), em uma configuração com polarização de *spin* nulo em 0 K (ou seja, dois spins antiparalelos em cada orbital). Nesta condição, a metade dos níveis é totalmente ocupada e metade está completamente vazia. Isto explica por que os portadores de carga têm um efeito insignificante sobre a orientação dos momentos de cátions, em baixas temperaturas. Quando a temperatura aumenta, mais níveis energéticos na banda de impureza aceitadora serão ocupados por elétrons, enquanto buracos podem também se formar na banda de valência. Ambos os portadores de carga fornecem condutividade para uma interação indireta entre os momentos localizados.

4.3.3.2 – Magnetização *versus* campo magnético aplicado

As curvas de magnetização (M) isotérmica em função do campo magnético (H) aplicado às amostras $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ com $0,05 \leq x \leq 0,25$, são mostradas na **Figura 4.36**. Como pode ser visto nas medidas efetuadas em 300 K (**Fig. 4.36.a**), todas as curvas mostram um comportamento semelhante ao paramagnético e não existe histerese magnética significativa. Assim, podemos inferir que os acoplamentos AFM não são do tipo de longo alcance e as flutuações dos momentos magnéticos predominam. Resultados qualitativamente semelhantes foram previamente relatados na literatura por alguns autores [133,136,221].

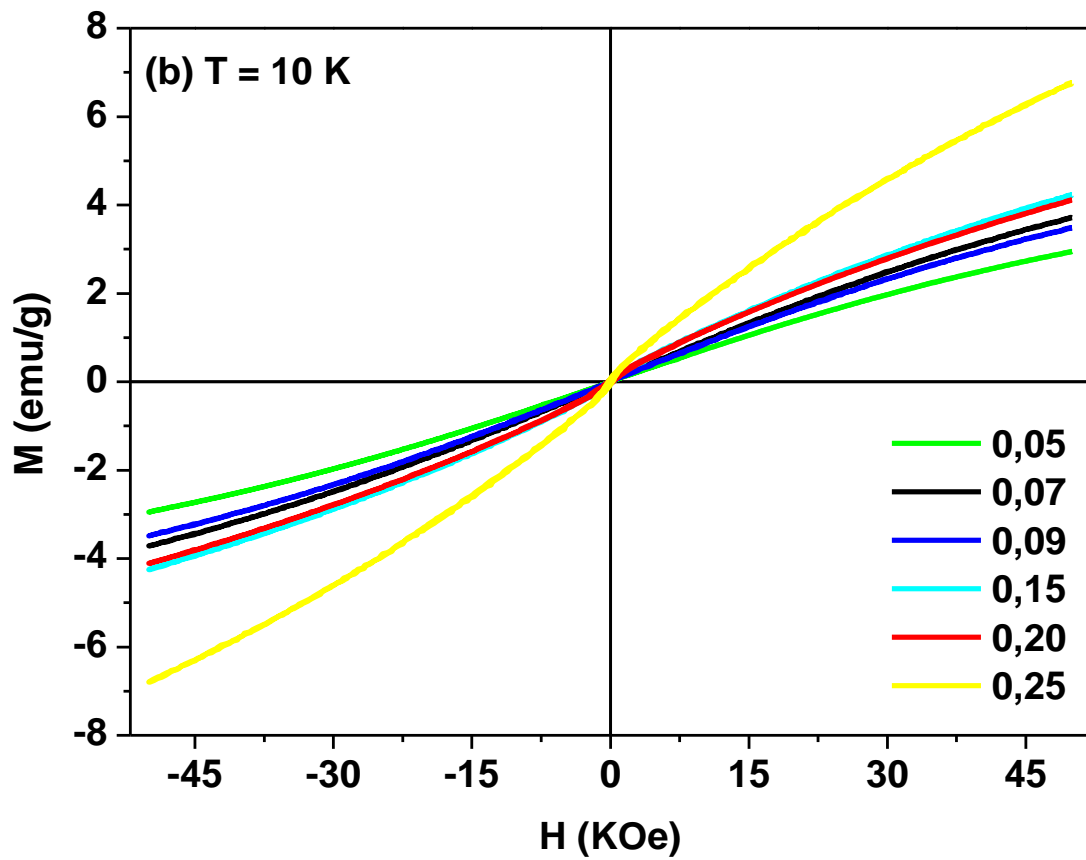
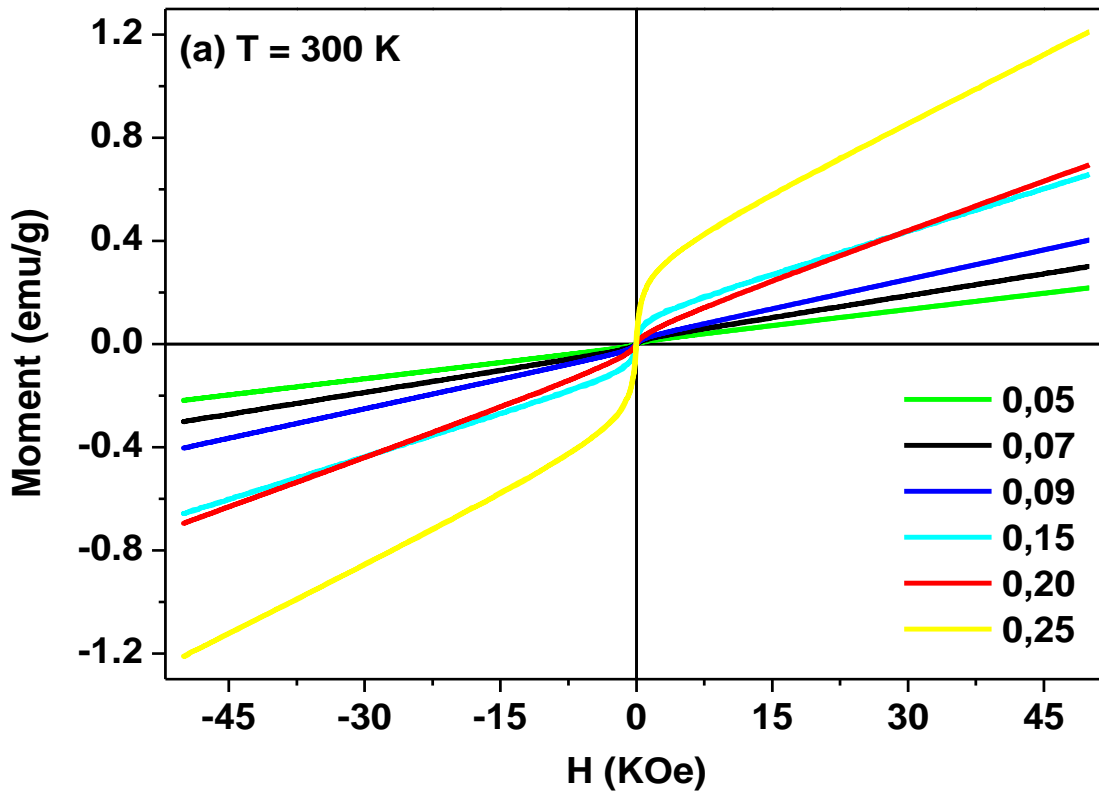
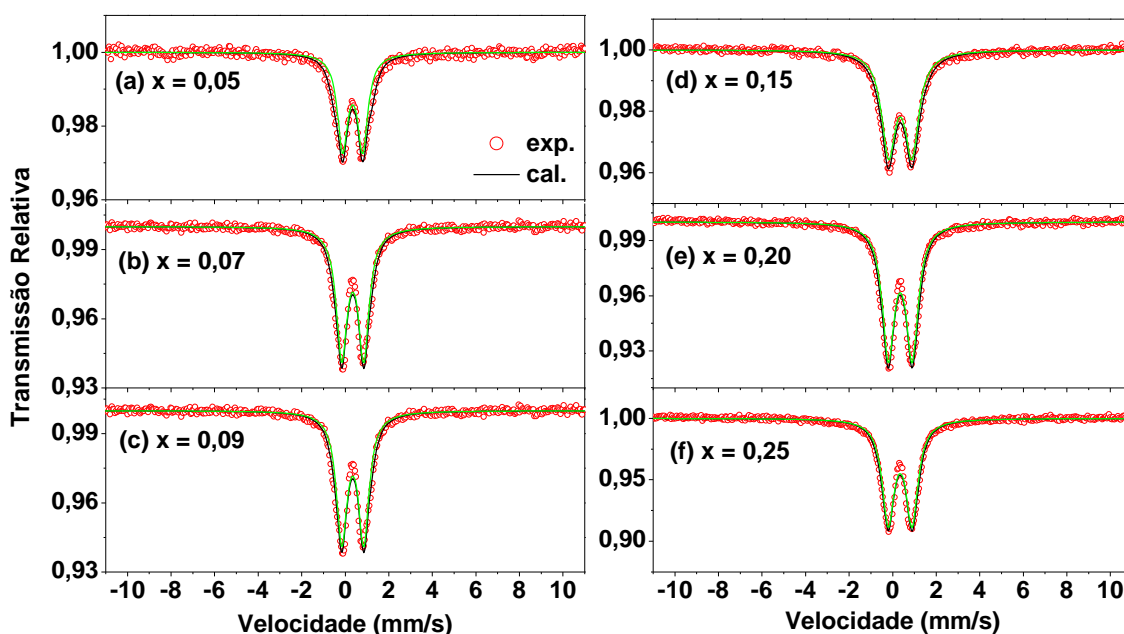


Figura 4.36 – Dependência das curvas de magnetização com o campo magnético aplicado para $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$: (a) 300 K e (b) 10 K.

As curvas M versus H em 10 K (**Figura 4.36.b**) revelam um momento PM mais forte do que o observado em temperatura ambiente, mas ainda não foi possível observar qualquer histerese magnética.

4.3.4 – Medidas Mössbauer do Sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$

Os espectros Mössbauer em 300 K do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$, com $0,05 \leq x \leq 0,40$, estão expostos na **Figura 4.37**. Para as amostras com $x \leq 0,25$ os espectros foram ajustados com um dubleto e para $x \geq 0,30$ com um dubleto e um sexteto. Os parâmetros hiperfinas para todas as amostras (incluindo as medidas em 13 K que veremos na **Figura 4.39**) estão listadas na **Tabela 4.12**. Apesar de diferentes procedimentos de ajustes teóricos, os espectros experimentais de ferro diluído em dióxido de zircônio são, em geral, semelhantes aos encontrados para fases cúbicas e tetragonal [133,221].



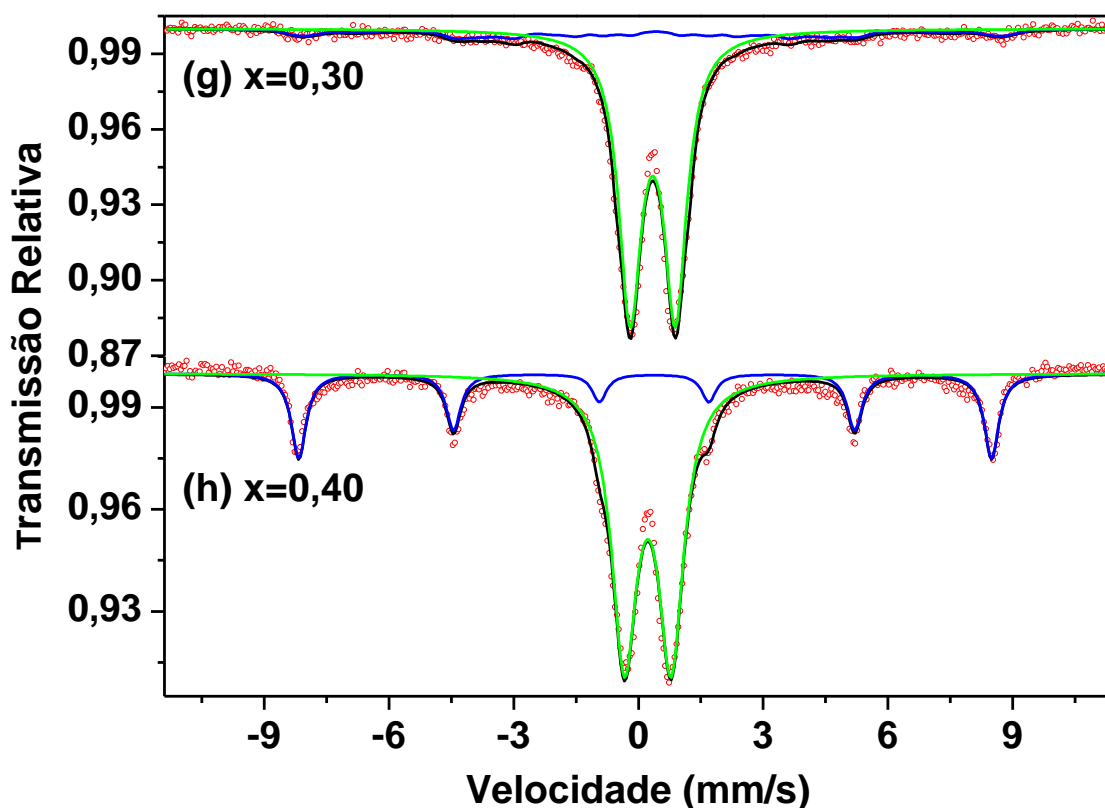


Figura 4.37 – Espectros Mössbauer, em 300 K, para o sistema $Zn_{1-x}Fe_xO_2$: **(a)** $x=0,05$; **(b)** $x=0,07$; **(c)** $x=0,09$; **(d)** $x=0,15$; **(e)** $x=0,20$; **(f)** $x=0,25$; **(g)** $x=0,30$ e **(h)** $x=0,40$. — **dubleto**; — **sexteto**.

O dubleto pode estar associado tanto com uma fase $t-(Zr_{1-x}Fe_x)O_2$ (para $x \leq 0,09$) ou a uma fase $c-(Zr_{1-x}Fe_x)O_2$ (para $0,15 \leq x < 0,30$), de forma consistente com os resultados da difração de raios X. Com base nos valores dos deslocamentos isoméricos (δ), observamos que o ferro está no estado trivalente (alto *spin*) e que o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) evidencia um sítio altamente distorcido para o íon férrico, em ambas as matrizes do ZrO_2 .

O grande desdobramento quadrupolar e, conseqüentemente, a não-cubicidade local do ferro, pode estar associada com uma certa quantidade de desordem na rede cristalina, causada pela substituição do zircônio pelo ferro. Isto é particularmente notório para a fase cúbica, em que o sítio de ferro deve ser uma estrutura cúbica perfeita e, portanto, $\Delta E_Q \cong 0$. No entanto, por causa da diferença entre os estados de valência dos íons ferro (+3) e zircônio (+4), segue-se que a substituição de cátions geram vacâncias de átomos de oxigênios na matriz da zircônia. É plausível supor que para cada par de átomos

de ferro substitucionais uma vacância de oxigênio (dipositiva) é gerada para preservar a neutralidade elétrica local na rede. Na verdade, acreditamos que a diluição do Fe substitucional forma um complexo do tipo cátion magnético-vacância-cátion magnético ($Fe_{Zr^{+4}}^{+3} - V_{O^{2-}}^{+2} - Fe_{Zr^{+4}}^{+3}$) - formado por dois átomos de ferro mais uma vacância de oxigênio (dipositiva), todos eles separados por uma ligação de comprimento igual - é uma configuração predominante resultante da dopagem com ferro [232]. Neste sentido, Li *et al.* descreveram, anteriormente, um cenário semelhante para uma associação de dopantes com vacâncias-subdimensionadas [233].

Tabela 4.12 – Parâmetros hiperfinos para o sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$.

$Zr_{1-x}Fe_xO_2$	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
300 K					
0,05	Dubleto	0,34	1,03	-	0,67
0,07	Dubleto	0,34	1,05	-	0,66
0,09	Dubleto	0,34	1,06	-	0,65
0,15	Dubleto	0,35	1,11	-	0,77
0,20	Dubleto	0,35	1,14	-	0,72
0,25	Dubleto	0,35	1,12	-	0,70
0,30	Dubleto	0,34	1,12	-	0,69
	Sexteto	0,36	-0,21	51,3	0,60
0,40	Dubleto	0,33	1,13	-	0,73
	Sexteto	0,38	-0,21	51,7	0,42
13 K					
0,09	Dubleto	0,43	1,11	-	0,70
0,25	Dubleto	0,45	1,07	-	1,34
	B_{hf} Dist.	0,46	-0,21	32,8	0,28

A **Figura 4.38** mostra a configuração dos átomos de ferro separados por um comprimento de aresta (a), com uma vacância de oxigênio equidistante a partir dos ferros, neste caso, os três pontos de defeitos constituem um triângulo. O oxigênio próximo (O_1) - também equidistante aos átomos de ferro - pode ser o mediador da interação de supertroca, responsável pelas flutuações AFM nos sistemas dopados. Outras configurações semelhantes também são

plausíveis, por exemplo, considerando a formação de um defeito clusterizado, em que os átomos de ferro substitucionais no plano basal do octaedro (também separados por e_l) seriam combinados com uma vacância de oxigênio colocada não simetricamente a partir do defeito. Muito provavelmente, estes defeitos clusterizados têm mais energia relativamente à da **Figura 4.38**, mas podem existir como flutuações. Isto significa que os ajustes, considerando uma distribuição para a interação quadrupolar, também podem ser plausíveis para os espectros Mössbauer. Efetivamente, a largura de linha relativamente grande, encontrada em nosso espectro, revela a existência de alguma distribuição no desdobramento quadrupolar. No entanto, é arbitrário usar apenas dois subespectros, tão frequentemente reportados na literatura. Mas seja qual for o procedimento de ajuste, a imagem é justificada pela existência de uma interação quadrupolar de ferro em um sítio que de outra forma deveria ser cúbico, ou ligeiramente distorcido, em $c\text{-(Zr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$.

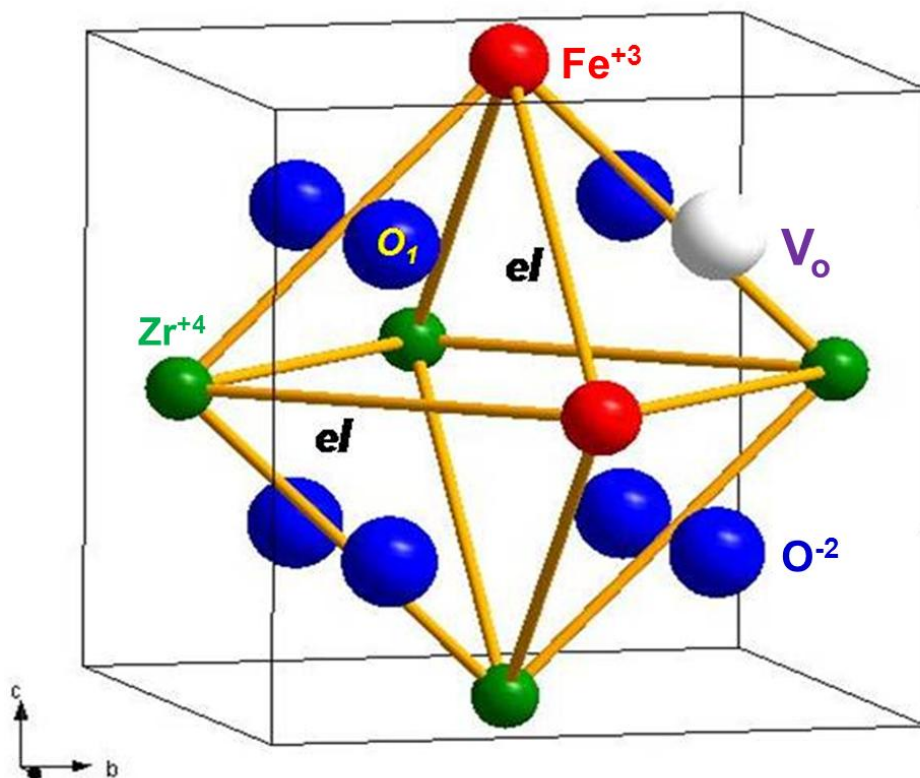


Figura 4.38 – Octaedro catiônico na estrutura cúbica, com um par de átomos de ferro (bolas vermelhas) substituindo dois átomos vizinhos mais próximos de zircônio (bolas verdes) e uma vacância de oxigênio (bola branca) colocada simetricamente aos cátions. Outros oxigênios (bolas azuis) permanecem nas proximidades [232].

Também vale a pena notar que as soluções sólidas $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ não mostraram qualquer padrão magnético hiperfino em temperatura ambiente, seja qual for a concentração de ferro. Em outras palavras, as possíveis interações direta (supertroca) ou indireta (mediada pelos portadores) não são capazes de congelar os momentos do ferro, pelo menos, em intervalos de tempo suficientemente grandes para serem "vistos" pela espectroscopia Mössbauer. Este resultado reforça a hipótese anterior de um estado PM para o sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$, apesar de correlações AFM observáveis.

As amostras $x=0,09$ e $0,25$ também foram medidas em 13 K e seus espectros Mössbauer estão apresentados na **Figura 4.39**, com os parâmetros hiperfinos incluídos na **Tabela 4.12**. Os espectros em 300 K foram ajustados com um dubleto, enquanto que agora se ajustaram melhor com um dubleto e uma distribuição B_{hf} (para $x=0,25$).

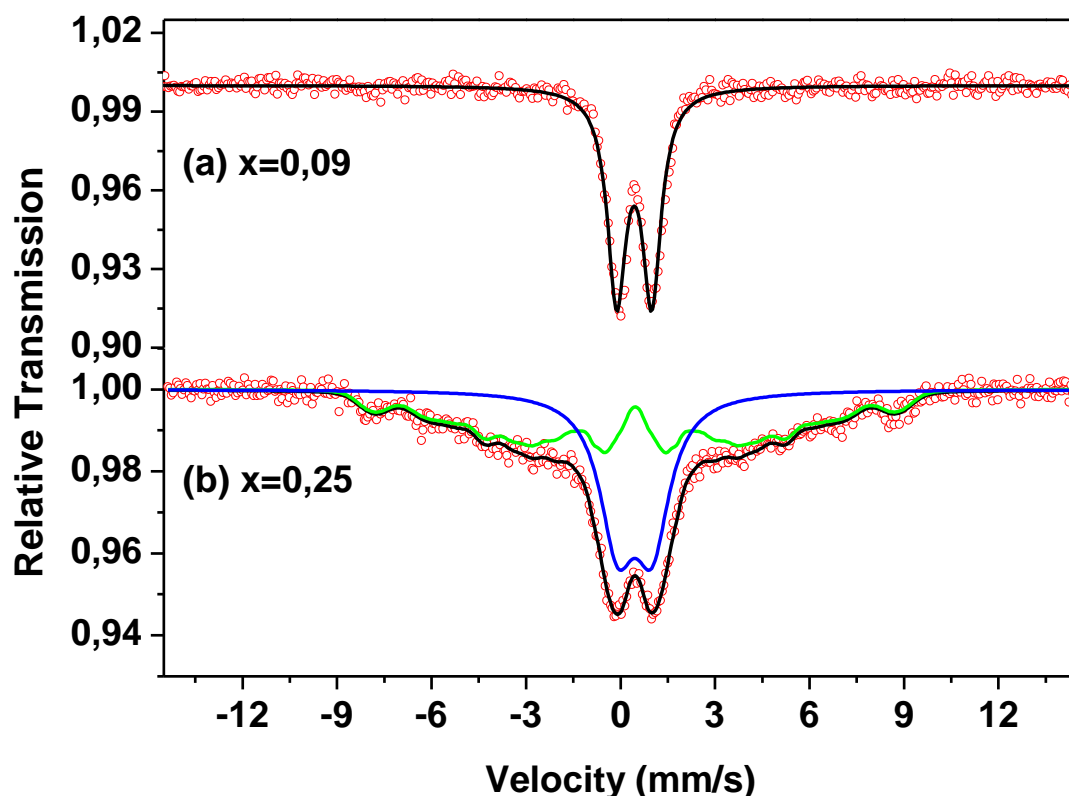


Figura 4.39 – Espectros Mössbauer em 13 K para as amostras: **(a)** $x = 0.09$ e **(b)** $x=0,25$.

Estes espectros também estão consistentes com os resultados de magnetometria, os quais mostraram que em baixa temperatura a amostra $x=0,09$ é PM e a amostra $x=0,25$ exibe flutuações AFM, possivelmente originados a partir da interação de troca direta (e não porque existe uma interação indireta, mediada por portadores de cargas). Portanto, a distribuição do campo magnético hiperfino observado em 13 K pode ser devido a um incipiente congelamento de *spin*, com momentos aos pares, alinhados antiferromagneticamente em uma direção determinada pelo campo cristalino local. Isto se opõe à possibilidade de alinhamento FM entre dois momentos magnéticos vizinhos mais próximos em temperaturas muito baixas. Neste sentido, Archer *et al.* [141] calcularam teoricamente a energia de acoplamento magnético entre átomos de ferro vizinhos mais próximos (aparentemente sem considerar qualquer presença de vacâncias) e concluíram por um alinhamento ferromagnético.

No entanto, neste momento, não temos elementos suficientes para retratar os fenômenos físicos de forma assertiva e mais experimentos são necessários para tornar as duas situações descritas mais claras, tanto para o Zn^{57}FeO quanto para o ZrFeO_2 .

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading on the top and left edges, framing the text.

Capítulo 5

O único homem que está isento de erros é aquele que não arrisca acertar.

Albert Einstein

Capítulo 5 – Conclusões

- Sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$

As soluções sólidas do sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ foram preparadas com sucesso com nanoestruturas esféricas, pelo processamento de liofilização e tratamentos térmicos subsequentes.

As amostras com $0,0 \leq x \leq 0,10$ foram cristalizadas com a estrutura hexagonal compacta. Ao longo das concentrações de ferro $0,0 \leq x \leq 0,05$, as amostras foram consideradas monofásicas e os parâmetros de rede das soluções sólidas aumentaram aproximadamente linear com o aumento da concentração de dopante. Para além de $x=0,06$ a difração de raios X detectou a formação de uma segunda fase, o espinélio $ZnFe_2O_4$.

Os cátions férricos são diluídos e constituem defeitos clusterizados, compostos por um par de átomos de ferro substitucionais, separados por uma vacância de zinco e/ou um oxigênio.

O sistema $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$ monofásico apresentou um comportamento típico de antiferro em baixas e ferro em altas temperaturas para as concentrações de 3 e 5% at. Fe. Por outro lado, para 1% at. Fe, observou-se propriedades de vidro de *spin* em baixas e ferromagnética em altas temperaturas.

É possível conjecturar que pode existir uma combinação de interações de curto e longo alcance entre os momentos magnéticos e os elétrons itinerantes. Na interação de curto alcance pode ocorrer uma interação de supertroca, consistindo de um acoplamento ferromagnético e/ou antiferromagnético com os dois cátions de ferro $Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$ próximos e a vacância V_{Zn}^{-2} , em ambos os casos, mediados por um oxigênio nos complexos $Fe_{Zn^{+2}}^{+3} - O^{-2} - V_{Zn^{+2}}^{-2}$ e $Fe_{Zn^{+2}}^{+3} - O^{-2} - Fe_{Zn^{+2}}^{+3}$. Na situação de trocas indiretas de longo alcance, eventualmente, pode ocorrer de um único Fe^{+3} substituir o Zn^{+2} com desequilíbrio local e possível acréscimo de elétrons livres na banda de condução. Uma vez satisfeito esta condição, poderíamos ter, predominantemente, contribuições ferro-paramagnético e estes

comportamentos teriam uma interação de troca indireta via portadores de cargas livres.

- Sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$

Soluções sólidas do sistema $Zr_{1-x}Fe_xO_2$ foram preparadas com nanoestruturas de flocos, pelo processamento por liofilização e tratamentos térmicos subsequentes.

As amostras com $0,0 \leq x \leq 0,09$ foram cristalizadas com a estrutura tetragonal da zircônia e para $0,15 \leq x \leq 0,30$ com a respectiva estrutura cúbica. Ao longo das concentrações de ferro $0,0 \leq x \leq 0,25$, as amostras foram consideradas praticamente monofásicas e os parâmetros de rede das soluções sólidas diminuíram quase linearmente com o aumento da concentração de dopante. Para além de $x=0,30$ a hematita é formada como uma segunda fase, a qual aumenta com a concentração de ferro.

Neste caso, os cátions férricos também são diluídos e constituem defeitos clusterizados, compostos por um par de átomos de ferro substitucionais, separados por uma vacância de oxigênio e/ou um oxigênio.

O sistema $(Zr,Fe)O_2$ monofásico com estruturas tetragonal e cúbica exibem um comportamento paramagnética global de 10 K a 300 K, com as flutuações antiferromagnéticas dos momentos magnéticos ao longo de todo o intervalo de temperaturas.

Dois mecanismos podem ser responsáveis pelas flutuações antiferromagnéticas: primeiro, uma interação de supertroca consistindo de um acoplamento de dois cátions de ferro próximos, mediados por um oxigênio vizinho comum (e/ou vacâncias aniônicas); segundo, uma interação RKKY envolvendo portadores de carga em impurezas nas bandas de condução e de valência. A primeira é mais significativa em temperaturas mais baixas e elevadas concentrações de ferro. A última pode existir próximo da temperatura ambiente, mas é insignificante a temperaturas mais baixas e para as amostras de baixa dopagem, devido à pequena população de portadores de carga.

O conceito de um defeito clusterizado, com base na hipótese de uma neutralidade eletrônica local, pode ser estendido para outros sistemas de óxidos dopados e está atualmente sob intensa investigação no nosso grupo de pesquisa.

Apêndices

Apêndice A - Liofilização

A liofilização, do grego, “amigo de solvente” é uma técnica controlável de desidratar compostos químicos pouco estáveis, por meio da sublimação da água sob pressão reduzida (alto vácuo) e baixas temperaturas, fazendo com que a água (dos materiais) que foi transformada em gelo seja sublimada, ou seja, passará diretamente do estado sólido para o estado gasoso, resultando em um produto final com uma estrutura porosa, homogênea, livre de umidade e capaz de ser reconstituída pela simples adição de água [234].

Os pós obtidos, resultantes da liofilização são esperados para serem altamente homogêneos, livres de impurezas por contaminações e quimicamente reativos [10].

Esta técnica consiste em, inicialmente, congelar o produto muito rapidamente, para que os materiais liofilizados mantenham suas propriedades químicas originais preservadas – forma, cor, aroma e sabor – sendo por isto uma técnica de desidratação muito utilizada para preservar produtos biológicos. Em produtos não-biológicos, o processo é usado para desidratar ou concentrar reativos ou substâncias químicas sensíveis ao calor [234]. Utilizou-se a liofilização neste trabalho com o intuito de concentrar reativos nas misturas de acetatos de zinco, zircônio e ferro hidratados, sendo os dois primeiros utilizados para produzir as matrizes hospedeiras.

A **Figura A.1** mostra um esquema geral do liofilizador que foi usado neste trabalho. Em meio aos acessórios essenciais do liofilizador encontram-se a câmara de vácuo ou de secagem (I), o condensador (II) e a bomba de vácuo (III). Na câmara de vácuo podem ser colocados prateleiras (IV) e/ou frascos (V) nos encaixes apropriados, que são destinados a receberem o material a secar. A câmara de vácuo está diretamente ligada ao condensador e este, por sua vez, à bomba de vácuo. O condensador opera numa temperatura muito baixa (em torno de $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob vácuo. A função do condensador é capturar as moléculas de água que sublimam e impedi-las de chegar até a bomba de

vácuo. Caso entre água pela tomada de vácuo e atinja a bomba de vácuo será necessária a troca do óleo.



Figura A.1 – Liofilizador utilizado neste trabalho, pertencente ao Laboratório de Materiais Especiais da UEM.

Para que o processo de liofilização ocorra é preciso que a faixa da temperatura de sublimação situe-se abaixo do ponto triplo. O diagrama de fases para a água e um sal está esquematizado na **Figura A.2**; é uma representação gráfica das suas propriedades em termos de duas variáveis intensivas, temperatura e pressão. Observam-se neste diagrama as regiões onde a fase líquida, sólida e vapor se situam. No ponto triplo situa-se a interseção das três linhas, numa temperatura de $0,0098\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma pressão de $4,58\text{ mmHg}$. Neste ponto, todas as três fases da água coexistem.

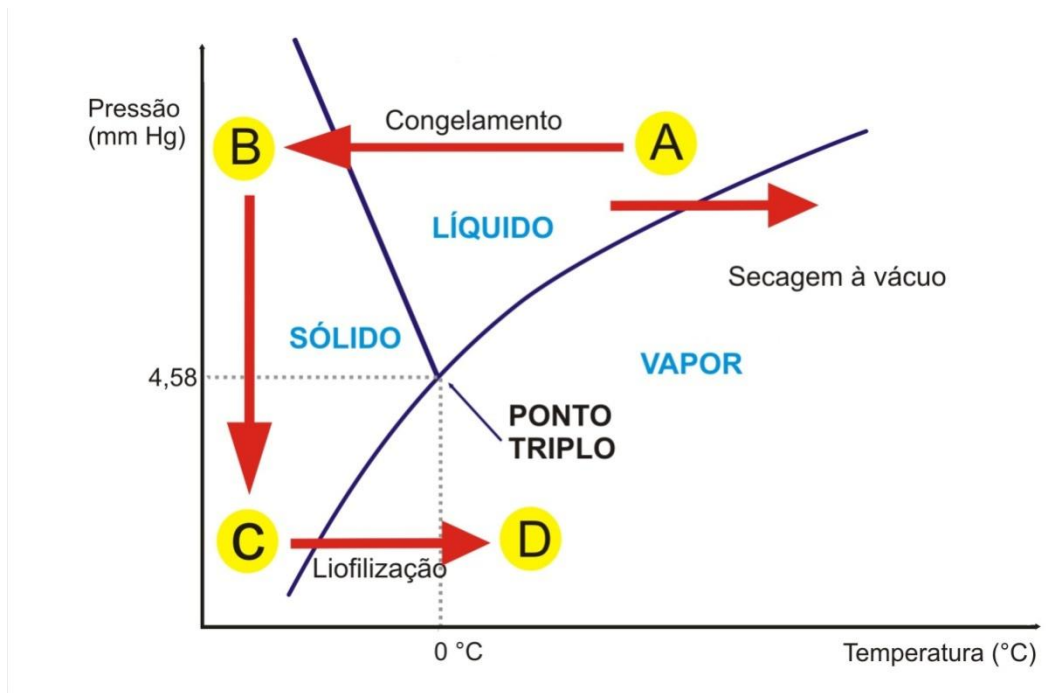


Figura A.2- Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Adaptada de [234].

Para efetuar o ciclo de liofilização, seguiram-se os procedimentos:

Procedimento (A) → (B): congelamento: colocou-se, imediatamente a mistura no frasco de vidro apropriado do equipamento de liofilização, congelou-a por alguns minutos em nitrogênio líquido (-196 °C). O congelamento foi executado em ar livre em uma temperatura abaixo do ponto triplo. Durante o resfriamento, tomou-se o cuidado em fazer com que a mistura formasse uma fina casca de cristais de gelo dentro do frasco, uma vez que, a razão de remoção da umidade depende da espessura do material. A formação desses cristais de gelo resultou na separação do soluto do solvente. Pode-se dizer que os solutos foram então confinados a uma localização conhecida como a região intersticial da matriz. Uma vez que o material atingiu o estado sólido, deve-se conectá-lo imediatamente no vácuo, antes que sua temperatura aumente ocorrendo à fusão.

Procedimento (B) → (C): o frasco com a mistura no estado sólido foi, então, acoplado ao liofilizador. Neste momento o sistema se encontra na pressão atmosférica, mas logo após diminui vagarosamente até oscilar-se em torno de

250 μmHg . Neste período a pressão cai, ficando abaixo do ponto triplo e o produto é mantido no estado sólido.

Procedimento (C) \rightarrow (D): liofilização: nesta etapa ocorre a mudança de fase do gelo para vapor, ou seja, o material é sublimado (liofilizado). Todo o ciclo de liofilização para esta mistura - cada produto tem suas particularidades e, portanto, cada ciclo de liofilização é único - levou em torno de 24 horas para se concretizar.

Apêndice B - Método Rietveld

O Método Rietveld [235] é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de nêutrons ou difração de raios X, por pó. A estrutura cristalina é refinada, ou seja, ajustada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o máximo possível” do difratograma observado (experimental). A utilização deste Método vem crescendo desde a sua criação na década de 60 do século XX. Durante todo esse tempo foram criados diversos programas de refinamento Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões. Entre os quais cabe citar o *DBWS*, *GSAS*, *Fullprof*, que hoje são os programas mais utilizados pelos pesquisadores. Nesta tese foi usado somente o programa *Fullprof*.

O método Rietveld consiste na aproximação entre os padrões calculados e observados pelo método de mínimos quadrados residual, onde a quantidade minimizada é o resíduo S_y (**Equação B.1**). O programa busca minimizar a função S_y que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre as intensidades observadas (y_{obs}) e calculadas (y_{cal}) para o i -ésimo ponto.

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{(obs)i} - Y_{(cal)i})^2 \quad (\text{B.1})$$

onde $W_i = 1/y_{obs}$ é o peso para cada ponto medido.

Então as intensidades calculadas y_{cal} , implementadas no programa a cada passo são determinadas a partir do módulo ao quadrado do fator de estrutura ($|F_k|^2$) do modelo estrutural adicionado às contribuições das reflexões de Bragg próximas com o *background*, como na **Equação B.2**:

$$Y_{cal} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (\text{B.2})$$

Esta equação contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado. O significado dos diferentes termos da **Equação (B.2)** apresentada acima é o seguinte:

- S é o fator de escala;
- k representa os índices de Miller (*hkl*) para cada reflexão de Bragg;
- L_k é uma função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade;
- Φ é a função perfil da reflexão que modela tanto os efeitos instrumentais como da amostra;
- P_k é a função de orientação preferencial;
- A é um fator de absorção;
- F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg; e
- Y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

(a) estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, fatores de ocupação (sítio), fator de escala e fatores de vibração térmica.

(b) não estruturais: parâmetros de largura à meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes de radiação de fundo (*background*).

Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R's, chamados de fatores de confiança [236]. Esses fatores são definidos a seguir.

(a) R-Fator de Estrutura = R-F;

$$R - F = \frac{\sum_i |(F_{i(obs)})^{1/2} - (F_{i(cal)})^{1/2}|}{\sum_i (F_{i(obs)})^{1/2}} \quad \text{(B.3)}$$

(b) R-Fator de Bragg=R-B;

$$R - B = \frac{\sum_i |Y_{i(ops)} - Y_{i(cal)}|}{\sum_i Y_{i(ops)}} \quad (\text{B.4})$$

(c) R-Padrão=R-P;

$$R - P = \frac{\sum_i |Y_{i(ops)} - Y_{i(cal)}|}{\sum_i Y_{i(ops)}} \quad (\text{B.5})$$

(d) R-Peso Padrão=R-WP;

$$R - WP = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (Y_{i(ops)} - Y_{i(cal)})^2}{\sum_i W_i (Y_{i(ops)})^2}} \quad (\text{B.6})$$

(e) R-Esperado=R-E

$$R - E = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i W_i (Y_{i(ops)})^2}} \quad (\text{B.7})$$

onde Y_i é a intensidade para cada ponto do padrão de difração, F_i é o fator de estrutura para cada reflexão, N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. Ressalta-se que nos dois primeiros R-fatores a soma se estende por todas as reflexões enquanto que nos três últimos a soma se estende por todos os pontos do padrão de difração.

O R-WP é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados [236].

Todas as amostras indicadas por X na **Tabela B.1** foram submetidas à análise Rietveld usando os seus respectivos padrões de difração de raios X, extraindo os parâmetros estruturais das amostras e também os valores da largura a meia altura de cada pico para posterior cálculo do tamanho de cristalito.

Tabela B.1 – Amostras submetidas à análise do método Rietveld.

Sistema	Temperatura/Tempo	Sistema	Temperatura/Tempo
Zr _{1-x} Fe _x O ₂	600°C / 3h	Zn _{1-x} ⁵⁷ Fe _x O	400°C / 3h
Zr _{0,95} Fe _{0,05} O ₂	X	Zn _{0,99} Fe _{0,01} O	x
Zr _{0,93} Fe _{0,07} O ₂	X	Zn _{0,97} Fe _{0,03} O	x
Zr _{0,91} Fe _{0,09} O ₂	X	Zn _{0,95} Fe _{0,05} O	x
Zr _{0,85} Fe _{0,15} O ₂	X	Zn _{0,94} Fe _{0,06} O	x
Zr _{0,80} Fe _{0,20} O ₂	X	Zn _{0,90} Fe _{0,10} O	-
Zr _{0,75} Fe _{0,25} O ₂	X	-	-
Zr _{0,70} Fe _{0,30} O ₂	-	-	-
Zr _{0,65} Fe _{0,35} O ₂	-	-	-
Zr _{0,60} Fe _{0,40} O ₂	-	-	-

- A equação de Scherrer

Em geral, o tamanho médio de cristalito (D_{hkl}) em uma direção hkl pode ser obtido por meio da equação de Sherrer (**Equação B.8**), uma vez conhecida a largura do pico a meia altura.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{B.8})$$

onde β é a diferença entre largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão (obtidos pela relação $\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2$, em que β_a e β_p correspondem a largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão Si, respectivamente), λ é o comprimento de onda do raio X e k é um fator que dependerá estritamente da morfologia do cristal, ou seja, k é uma constante. Consideraram-se, neste estudo, as partículas deformadas ($k = 0,9$). O valor de k pode variar entre 0,89 e 1,39 e quando consideramos $k = 1$ (partícula esférica), o erro no valor do tamanho de cristalito é da ordem de $\pm 10\%$.

No entanto, antes de obter os valores dos tamanhos médios dos cristalitos, foi necessário realizar uma medida de um padrão (silício) para “subtrair” a divergência do feixe de raios X contida na largura do pico das amostras, através dos valores de U, V e W, obtidos do refinamento do padrão silício (Si). O motivo da escolha do padrão **Si**, como amostra padrão para correção dos valores calculados é o fato de suas partículas serem da ordem de

5 a 10 micrômetros. (Outro material muito utilizado para obter a largura instrumental é o hexaborato de lantânio LaB_6 .) Como essas partículas são muito grandes elas possuem microdeformações insignificantes e, conseqüentemente mostra apenas a largura instrumental, que corresponde aos erros causados pelo equipamento, principalmente pela divergência do feixe [237].

Referências

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M Treger, ***Spintronics: A spin-based electronics vision for the future***, *Science* **294**, 1488, 2001.
- [2] S. Das Sarma, J. Fabian, X. Hu, I. Žutić, ***Theoretical Perspectives on Spintronics and Spin-Polarized Transport***, *IEEE Transactions on Magnetics* **36**, 2821, 2000.
- [3] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, ***Spintronics: Fundamentals and applications***, *Rev. mod. phys.* **76**, 323, 2004.
- [4] Ministério da Ciência e Tecnologia. **Nanotecnologia**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/77609.html>. Acessado em 31 de dezembro (2015).
- [5] R.S. da Silva, **Síntese e Estudo das Propriedades ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ Crescidos em Matrizes Vítreas**, Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2008.
- [6] T. Dietl, ***Ferromagnetic semiconductors***, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377, 2002.
- [7] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J.B. Ketterson, B.-J. Kim, Y.C. Kim, J.-H. Jung, ***Ferromagnetism in Mn-doped Ge***, *Phys. Rev. B* **66**, 033303, 2002.
- [8] A.O. de Souza, **Síntese e Caracterização Estrutural de Semicondutores Magnéticos Diluídos do tipo $(Zn,Mn)O$** , Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [9] F.R. Longen, **Semicondutores magnéticos diluídos do tipo $(Zn,Co,Fe)O$ sintetizados por liofilização**, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [10] J.V. Bellini, S.N. de Medeiros, A.L.L. Ponzoni, F.R. Longen, M.A.C. de Melo, A. Paesano Jr., ***Manganese ferrite synthesized from Mn(II) acetate + hematite freeze-dried powders***, *Mater. Chem. Phys.* **105**, 92, 2007.
- [11] L. Rey, Em ***Freeze Drying/Lyophilization of pharmaceutical and Biological products***, Vol. 206, 3ª ed., L. Rey, J.C. May, eds., Editora Informa Healthcare, London, 2010.
- [12] G.-W. Oetjen, P. Haseley, ***Freeze-Drying***, 2ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [13] J.V. Bellini, E. A. G. Pineda, R.A. Rocha, A.L.L. Ponzoni, A. Paesano Jr., ***Thermoelectrical and thermal analyses of copper(II) acetate monohydrate ZnO-matrix composite powder obtained by freeze-drying***, *Thermochim. Acta* **441**, 111, 2006.

- [14] S.A.A. Mansour, G. A. M. Hussein, M. I. Zaki, ***Decomposition of Cd(CH₃COO)₂·2H₂O and creation of reactive solid surfaces - a spectrothermal investigation***, *React. Solids* **8**, 197, 1990.
- [15] S.A.A. Mansour, G.A.M. Hussein, M. I. Zaki, ***Thermal decomposition and creation of reactive solid surfaces. Vi. Thermal genesis course of titania catalyst from a novel ammonium titanyl oxalate precursor***, *Thermochim. Acta* **150**, 153, 1989.
- [16] Z.L. Lu, H.S. Hsu, Y.H. Tzeng, F.M. Zhang, Y.W. Du, J.C.A. Huang, ***The origins of ferromagnetism in Co-doped ZnO single crystalline films: From bound magnetic polaron to free carrier-mediated exchange interaction***, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 102501, 2009.
- [17] C. Xia, C. Hu, Y. Tian, P. Chen, B. Wan, J. Xu, ***Room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped ZnO rod arrays***, *Solid State Sci.* **13**, 388, 2011.
- [18] J.J. Lu, T.C. Lin, S. Y. Tsai, T.S. Mo, K.J. Gan, ***Structural, magnetic and transport properties of Ni-doped ZnO films***, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 829, 2011.
- [19] S. Ramachandran, J. Narayan, J.T. Prater, ***Effect of oxygen annealing on Mn doped ZnO diluted magnetic semiconductors***, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242503, 2006.
- [20] H. Wu, H.D. Gan, H.Z. Zheng, J. Lu, H. Zhu, Y. Ji, G.R. Li, J.H. Zhao, ***Ferromagnetic nature of (Ga, Cr)As epilayers revealed by magnetic circular dichroism***, *Solid State Commun.* **151**, 456, 2011.
- [21] H. Li, X.L. Chen, B. Song, H.Q. Bao, W.J. Wang, ***Copper-doped AlN polycrystalline powders: A class of room-temperature ferromagnetic materials***, *Solid State Commun.* **151**, 499, 2011.
- [22] H. Li, B. Song, H.Q. Bao, G. Wang, W.J. Wang, X.L. Chen, ***Ferromagnetism of Mn-doped GaN polycrystalline powders***, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 222, 2009.
- [23] Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, X. Ma, ***Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying***, *J. Alloy. Compd.* **436**, 30, 2007.
- [24] L. Fan, J. Dongmei, M. Xueming, ***The influence of annealing on the magnetism of Fe-doped ZnO prepared by mechanical alloying***, *Physica B* **405**, 1466, 2010.
- [25] G.Y. Ahn, S.-I. Park, I.-B. Shim, C.S. Kim, ***Mossbauer studies of ferromagnetism in Fe-doped ZnO magnetic semiconductor***, *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 166, 2004.
- [26] G.Y. Ahn, S.-I. Park, S.J. Kim, C.S. Kim, ***Ferromagnetic properties of Fe-substituted ZnO-based magnetic semiconductor***, *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, e498, 2006.

- [27] A. O. de Souza, V. Biondo, P.W.C. Sarvezuk, J.V. Bellinia, P.R. Anizelli, D.A.M. Zaia, A. Paesano Jr., **Síntese, liofilização e caracterização de acetato de 57Fe(III)**, *Quim. Nova* **37**, 1132, 2014.
- [28] S.M. Rezende, **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora Livraria da Física, 2004.
- [29] M. Cardona, Em **Springer Series in Solid-State Sciences**, Vol. 22, M. Lannoo, J. Bourgoin, eds., **Point Defects in Semiconductors I Theoretical Aspects**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.
- [30] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, **Fundamentos de Física**, vol. 4, 6ª ed., Editora Livros técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, 2000.
- [31] L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, **ZnO – nanostructures, defects, and devices**, *Mater. Today* **10**, 40, 2007.
- [32] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301, 2005.
- [33] A. Janotti, C.G. Van de Walle, **Native point defects in ZnO**, *Phys. Rev. B* **76**, 165202, 2007.
- [34] A. Janotti, C.G. Van de Walle, **Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor**, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501, 2009.
- [35] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, **First-principles study of native point defects in ZnO**, *Phys. Rev. B* **61**, 15 019, 2000.
- [36] A. Janotti, C.G. Van de Walle, **New insights into the role of native point defects in ZnO**, *J. Cryst. Growth* **287**, 58, 2006.
- [37] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, **First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides**, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851, 2004.
- [38] J.G. Speight, **Lange's Handbook of Chemistry**, 16ª ed., McGraw-Hill, New York, 2004.
- [39] B.T. Matthias, R.M. Bozorth, J.H. Van Vleck, **Ferromagnetic interaction in EuO**, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 160, 1961.
- [40] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, **Insulating ferromagnetic spinels**, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 493, 1965.
- [41] D.H. Rodrigues, A.M. Alcalde, N.O. Dantas, **Synthesis and characterization of MnTe nanocrystals in glass**, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3540, 2006.
- [42] H. Ohno, **Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic**, *Science* **281**, 951, 1998.

- [43] M.J. Jaczynski, J. Kossut, R.R. Galazka, ***Influence of exchange interaction on the quantum transport phenomena in $Hg_{1-x}Mn_xTe$*** , *Phys. Status Solidi B* **88**, 73, 1978.
- [44] A.J. Gaj, J. Ginter, R.R. Galazka, ***Exchange interaction of manganese $3d^5$ states with band electrons in $Cd_{1-x}Mn_xTe$*** , *Phys. Status Solidi B* **89**, 655, 1978.
- [45] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, ***Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films***, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988, 2001.
- [46] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, ***Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors***, *Phys. Rev. B* **63**, 195205, 2001.
- [47] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, ***Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors***, *Science* **287**, 1019, 2000.
- [48] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, ***Dilute magnetic semiconducting oxides***, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59, 2004.
- [49] M. Y. Zhuravlev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal, R. F. Sabirianov, ***Ferroelectric for spin injection***, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222114, 2005.
- [50] J.M.D. Coey, ***Dilute magnetic oxides***, *Curr. Opin. Solid ST. M.* **10**, 83, 2006.
- [51] T. Dietl, ***A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides***, *Nat. Mater.* **9**, 964, 2010.
- [52] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, ***Ferromagnetismo and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films***, *Mater. Sci. Eng. R* **62**, 1, 2008.
- [53] J.K. Furdyna, ***Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism (invited)***, *J. Appl. Phys.* **53**, 7637, 1982.
- [54] J. K. Furdyna, ***Diluted magnetic semiconductors***, *J. Appl. Phys.* **64**, R29, 1988.
- [55] C. Zener, ***Interaction between the d shell in the transition metals***, *Phys. Rev.* **81**, 440, 1951.
- [56] C. Zener, ***Interaction between the d shell in the transition metals.II. Ferromagnetic Compound of Manganese with Perovskite Structure***, *Phys. Rev.* **82**, 403, 1951.
- [57] C. Zener, ***Interaction between the d shell in the transition metals.III. Calculation of the Weiss factor in Fe, Co, and Ni***, *Phys. Rev.* **15**, 299, 1951.
- [58] A.H. Macdonald, P. Schiffer a, N. Samarth, ***Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As***, *Nature* **4**, 195, 2005.

- [59] R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi, M. Tanaka, **Local structures of III-V diluted magnetic semiconductors Ga₁₂xMnxAs studied using extended x-ray-absorption fine structure**, *Phys.Rev. B* **58**,1100, 1998.
- [60] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shenb and Y. Sugawarab, **Nonmetal-metal-nonmetal transition and large negative magnetoresistance in (Ga,Mn)As/GaAs**, *Solid State Commun.* **103**, 209, 1997.
- [61] K.M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, **Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs on its Curie temperature**, *Phys. Rev. B* **65**, 201303(R), 2002.
- [62] S. J. Prado, **Efeitos de tensão em um ponto quântico cilíndrico autoorganizado**, *Ciê. Eng.* **18**, 37, 2009.
- [63] P.Y. Yu, M. Cardona, **Fundamentals of Semiconductors (Physics and Materials Properties)**, Springer, California, 1995.
- [64] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, **Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides**, *Nature Mater.* **4**, 173, 2005.
- [65] P. Hannaford, **Condensed-matter physics: Repulsive polarons found**, *Nature* **485**, 588, 2012.
- [66] A. Mauger, C. Godart, **The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides**, *Phys. Rep.***141**, 51, 1986.
- [67] A.C. Durst, R.N. Bhatt, P.A. Wolff, **Bound Magnetic Polaron Interactions in Insulating Doped Diluted Magnetic Semiconductors**, *Phys. Rev. B* **65**, 235205, 2002.
- [68] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, **Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide**, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206, 2004.
- [69] J.M.D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, M. Venkatesan, **Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 134012, 2008.
- [70] J. Alaraia, P. Turek, M. Bernard, M. Boulodenine, A. Berbadj, N. Brihi, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia, **No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors**, *Chem.Phys. Lett.* **415**, 337, 2005.
- [71] D.A. Vieira, M.A. Ribeiro, A.C.F.M. Costa, A.N. Simões, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama, **Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn_{0,9}Co_{0,1} sintetizados pelos métodos de reação de combustão e Pechini**, *Rev. Eletrôn. Mater. e Proc.* **3.3**, 26, 2008.

- [72] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H Morkoç, **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301, 2005.
- [73] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu, **Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped diluted magnetic semiconductors**, *Mat. Sci. Eng. B* **176**, 1306, 2011.
- [74] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, **Point defects in ZnO: an approach from first principles**, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 034302, 2011.
- [75] A. Janotti, C.G. Van de Walle, **Oxygen vacancies in ZnO**, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122102, 2005.
- [76] A.M. Gsies, J.P. Goss, P.R. Briddon, R.M. Al-habashi, K.M. Etmimi, K. A.S. Marghani, **Native Point Defects in ZnO**, *Int. J. Math.l; Comp., Nat. Phys. Eng.* **8**, 127, 2014.
- [77] H. -J. Lee, S. -Y. Jeong, C. R. Cho, C. H. Park, **Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO**, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4020, 2002.
- [78] J. J. Lu, T. C. Lin, S. Y. Tsai, T. S. Mo, K. J. Gan, **Structural, magnetic and transport properties of Ni-doped ZnO films**, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 829, 2011.
- [79] H. Liu, X. Zhang, L. Li, Y. X. Wang, K. H. Gao, Z. Q. Li, R. K. Zheng, S. P. Ringer, B. Zhang, X. X. Zhang, **Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO**, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072511, 2007
- [80] G.F. Barbosa, F.L.A. Machado, A.R. Rodrigues, T.E.P. Alves, A. Franco Jr., Ac magnetic susceptibility measurements in nanoparticulate powders of iron-doped ZnO, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 660, 2012.
- [81] X. Yu, D. Meng, C. Liu, X. He, Y. Wang, J. Xie, **Structure and ferromagnetism of Fe-doped and Fe-and Co-codoped ZnO nanoparticles synthesized by homogeneous precipitation method**, *Mater. Lett.* **86**, 112, 2012.
- [82] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M.S. Anwar, S.N. Heo, B.H. Koo, **Direct relationship between lattice volume, bandgap, morphology and magnetization of transition metals (Cr, Mn and Fe)-doped ZnO nanostructures**, *Acta Mater.* **60**, 5190, 2012.
- [83] D.A.A. Santos, M.A. Macedo, **Study of the magnetic and structural properties of Mn-, Fe-, and Co-doped ZnO powder**, *Physica B* **407**, 3229, 2012.
- [84] H. Gu, Y. Jiang, M. Yan, **Defect-induced room temperature ferromagnetism in Fe and Na co-doped ZnO nanoparticles**, *J. Alloy. Compd.* **521**, 90, 2012.

- [85] M. Bououdina, N. Mamouni, O.M. Lemine, A. Al-Saie, A. Jaafar, B. Ouladdiafe, A. El Kenz, A. Benyoussefc, E.K. Hlil, **Neutron diffraction study and ab-initio calculations of nanostructured doped ZnO**, *J. Alloy. Compd.* **536**, 66, 2012.
- [86] C. Liu, D. Meng, H. Pang, X. Wu, J. Xie, X. Yu, L. Chen, X. Liu, **Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles**, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3356, 2012.
- [87] P. Dhiman, J. Chand, A. Kumar, R.K. Kotnala, K.M. Batoo, M. Singh, **Synthesis and characterization of novel Fe@ZnO nanosystem**, *J. Alloy. Compd.* **578**, 235, 2013.
- [88] W. Zhang, J. Zhao, Z. Liu, Z. Liu, **Structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Fe_xO powders by sol-gel method**, *Appl. Surf. Sci.* **284**, 49, 2013.
- [89] A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada, **Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method**, *Superlattices and Microst.* **57**, 139, 2013.
- [90] M. M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, **Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique**, *Chemosphere* **91**, 1604, 2013.
- [91] X. J. Wu, Z. Wei, L. Zhang, X. Wang, H. Yang, J. Jiang, **Optical and Magnetic Properties of Fe Doped ZnO Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Synthesis**, *J. Nanomat.* **2014**, 792102, 2014.
- [92] B.S. Reddy, S.V. R., N.K. Reddy, Y. P. Reddy, **Structural, optical and magnetic properties of (Fe, Ag) co-doped ZnO nanostructures**, *Adv. Mat. Lett.* **5**(4) 199, 2014.
- [93] R. Saleh, N.F. Djaja, **UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles**, *Superlattices and Microst.* **74** 217, 2014.
- [94] X. Wu, Z. Wei, L. Zhang, C. Zhang, H. Yang, J. Jiang, **Synthesis and characterization of Fe and Ni co-doped ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method**, *Ceram. Int.* **40**, 14635, 2014.
- [95] S.K. Misra, S.I. Andronenko, A. Thurber, A. Punnoose, A. Nalepa, **An X- and Q-band Fe³⁺ EPR study of nanoparticles of magnetic semiconductor Zn_{1-x}Fe_xO**, *J. Magn. Magn. Mater.* **363**, 82, 2014.
- [96] A. Alsaad, **Structural, electronic and magnetic properties of Fe, Co, Mn-doped GaN and ZnO diluted magnetic semiconductors**, *Physica B* **440** 1, 2014.
- [97] H. Cao, P. Lu, N. Cai, X. Zhang, Z. Yu, T. Gao, S. Wang, **First-principles study on electronic and magnetic properties of (Mn,Fe)-codoped ZnO**, *J. Magn. Magn. Mater.* **352**, 66, 2014.

- [98] K. Kumar, M. Chitkara, I. S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar, **Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route**, *J. Alloy. Compd.* **588**, 681, 2014.
- [99] M. Meyer, L.C. Damonte, **Study of Co and Fe-doped ZnO milled nanopowders**, *Powder Technol.* **286**, 371, 2015.
- [100] S.-I. Park, G.Y. Ahn, C.S. Kim, **Interpretation of ferromagnetic Fe doped ZnO by Mössbauer spectroscopy**, *J. Appl. Phys.* **101**, 09H113, 2007.
- [101] K. Potzger, S. Zhou, H. Reuther, A. Mücklich, F. Eichhorn, N. Schell, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, T. Herrmannsdörfer, T.P. Papageorgiou, **Fe implanted ferromagnetic ZnO**, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 052508, 2006.
- [102] G. Weyer, H.P. Gunnlaugsson, R. Mantovan, M. Fanciulli, D. Naidoo, K. Bharuth-Ram, T. Agne, **Defect-related local magnetism at dilute Fe atoms in ion-implanted ZnO**, *J. Appl. Phys.* **102**, 113915, 2007.
- [103] S. Zhou, K. Potzger, G. Talut, H. Reuther, J. von Borany, R. Grötzschel, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, N. Volbers, M. Lorenz, T. Herrmannsdörfer, **Fe-implanted ZnO: Magnetic precipitates versus dilution**, *J. Appl. Phys.* **103**, 023902, 2008.
- [104] S. Zhou, K. Potzger, Q. Xu, G. Taluta, M. Lorenz, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, M. Grundmann, H. Schmidt, **Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor?**, *Vacuum* **83**, S13, 2009.
- [105] T.E. Mølholt, R. Mantovan, H.P. Gunnlaugsson, K. Bharuth-Ram, M. Fanciulli, H.P. Gíslason, K. Johnston, Y. Kobayashi, G. Langouche, H. Masenda, D. Naidoo, S. Ólafsson, R. Sielemann, G. Weyer, **Temperature and dose dependence of defect complex formation with ion implanted Mn/Fe in ZnO**, *Physica B* **404**, 4820, 2009.
- [106] H.P. Gunnlaugsson, T.E. Mølholt, R. Mantovan, H. Masenda, D. Naidoo, W. B. Dlamini, R. Sielemann, K. Bharuth-Ram, G. Weyer, K. Johnston, G. Langouche, S. Ólafsson, H.P. Gíslason, Y. Kobayashi, Y. Yoshida, M. Fanciulli, ISOLDE Collaboration, **Paramagnetism in Mn/Fe implanted ZnO**, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142501, 2010.
- [107] H.P. Gunnlaugsson, K. Johnston, T. E. Mølholt, G. Weyer, R. Mantovan, H. Masenda, D. Naidoo, S. Ólafsson, K. Bharuth-Ram, H. P. Gíslason, G. Langouche, M. B. Madsen, ISOLDE Collaboration, **Lattice locations and properties of Fe in Co/Fe co-implanted ZnO**, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 042109, 2012.
- [108] D. Naidoo, H.P. Gunnlaugsson, T. E. Mølholt, R. Mantovan, H. Masenda, K. Bharuth-Ram, K. Johnston, H.P. Gíslason, G. Langouche, S. Ólafsson, G. Weyer, R. Sielemann, ISOLDE Collaboration, **Stability of the Fe³⁺ state in ZnO**, *Hyperfine Interact* **221**, 45, 2013.

- [109] Y. Abreu, C.M. Cruz, I. Piñera, A. Leyva, A.E. Cabal, P. Van Espen, **DFT study of the hyperfine parameters and magnetic properties of ZnO doped with ^{57}Fe** , *Solid State Commun.* **185**, 25, 2014.
- [110] M. Öztürk, E. Demirci, O. Gürbüz, S. Güner, V. Valeev, F. Vagizov, R. Khaibullin, N. Akdoğan, **Formation of different magnetic phases and high Curie temperature ferromagnetism in Fe^{57} -implanted ZnO film**, *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 83, 2015.
- [111] G.Y. Ahn, S.-I. Park, C.S. Kim, **Enhanced ferromagnetic properties of diluted Fe doped ZnO with hydrogen treatment**, *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, e329, 2006.
- [112] D. Karmakar, S. K. Mandal, R. M. Kadam, P. L. Paulose, A. K. Rajarajan, T. K. Nath, A. K. Das, I. Dasgupta, G. P. Das, **Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory**, *Phys. Rev. B* **75**, 144404, 2007.
- [113] A.K. Mishra, D. Das, **Investigation on Fe-doped ZnO nanostructures prepared by a chemical route**, *Mater. Sci. Eng. B* **171**, 5, 2010.
- [114] S.-I. Park, G.Y. Ahn, I.-B. Shim, C.S. Kim, **Fe-doping effects of ferromagnetic $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Fe}_{0.02}\text{Mg}_x\text{O}$ semiconductor**, *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 321, 2004.
- [115] G.Y. Ahn, S.-I. Park, S. J. Kim, B.W. Lee, C.S. Kim, **Preparation of Fe-Doped ZnO Ferromagnetic Semiconductor by Sol-Gel Method With Hydrogen Treatment**, *IEEE Transactions on Magnetics* **41**, 2730, 2005.
- [116] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey, S. Layek, H.C. Verma, **Effect of iron doping concentration on magnetic properties of ZnO nanoparticles**, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2587, 2009.
- [117] L.C. Damonte, M. Meyer, L. Baum, L. A. Mendoza-Zélis, **Mössbauer study on $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ semiconductors prepared by high energy ball milling**, *Hyperfine Interact* **195**, 227, 2010.
- [118] M.V. Limaye, S.B. Singh, R. Das, P. Poddar, S.K. Kulkarni, **Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: Microwave-assisted synthesis**, *J. Solid State Chem.* **184**, 391, 2011.
- [119] M.D. Carvalho, L.P. Ferreira, R.P. Borges, M. Godinho, **Investigation of the iron site localization in doped ZnO**, *J. Solid State Chem.* **185** 160, 2012.
- [120] P. Dhiman, S.K. Sharma, M. Knobel, R. Ritu, M. Singh, **Magnetic Properties of Fe doped ZnO Nanosystems Synthesized by Solution Combustion Method**, *Res.J.Recent Sci.***1(8)**, 48, 2012.
- [121] A.K. Rathore, S.P. Pati, A. Roychowdhury, M. Ghosh, D. Das, **Structural, optical, hyperfine and magnetization studies of ZnO encapsulated a-Fe nanoparticles**, *Mater. Res. Bull.* **60**, 566, 2014.

- [122] L.E. Zamora, J.C. Paz, J.F. Piamba, J. A. Tabares, G.A. Pérez Alcázar, **A Mössbauer and magnetic study of ball milled Fe-doped ZnO Powders**, *Hyperfine Interact* **232**, 111, 2015.
- [123] P. Gütlich, E. Bill, A.X. Trautwein, **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2011.
- [124] G. Weyer, H. P. Gunnlaugsson, M. Dietrich, H. Fynbo, K. Bharuth-Ram, ISOLDE Collaboration, **Mössbauer spectroscopy on Fe impurities in diamond**, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **27**, 317, 2004.
- [125] O. Köster-Scherger, H. Schmid, N. Vanderschaeghe, F. Wolf, W. Mader, **ZnO with Additions of Fe₂O₃: Microstructure, Defects, and Fe Solubility**, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3984, 2007.
- [126] J.A. Sawicki, G. Marest, B. Cox, S.R. Julian, Mössbauer spectroscopy of iron implanted and doped in ZrO₂, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **32**, 79, 1988.
- [127] F.J. Berry, M.H. Loretto, M.R. Smith, **Iron-Zirconium Oxides: An Investigation of Structural Transformations by X-Ray Diffraction, Electron Diffraction, and Iron-57 Mössbauer Spectroscopy**, *J. Solid State Chem.* **83**, 91, 1989.
- [128] F.I. Berry, S. Jobsen, M.R. Smith, **Iron-Zirconium Oxide Catalysts For Thehydrogenation Of Carbon Monoxide: In Situ Studies By Iron-57 Mossbauer Spectroscopy**, *Hyperfine Interac.* **46**, 607, 1989.
- [129] J.Z. Jiang, F.W. Poulsen, S. Mørup, **Structure and thermal stability of nanostructured iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling**, *J. Mater. Res.* **14**, 1343, 1999.
- [130] P. Ghigna, G. Spinolo, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, M. Dapiaggi, G. Spina, L. Cianchi, **Fe-Doped Zirconium Oxide Produced by Self-Sustained High-Temperature Synthesis: Evidence for an Fe-Zr Direct Bond**, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 301, 1999.
- [131] G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, K. Nomura, **A study of the ZrO₂-Fe₂O₃ system by XRD, ⁵⁷Fe Mössbauer and vibrational spectroscopies**, *J. Mol. Struct.* **480-481**, 627, 1999.
- [132] V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, Y.V. Maximov, I.P. Suzdalev, M.V. Tsodikov, J.A. Navio, M.C. Hidalgo, G. Colón, **Structural determination of the Fe-modified zirconium oxide**, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **470**, 341, 2001.
- [133] T. R. Sahoo, S.S. Manoharan, S. Kurian, N.S. Gajbhiye, **Mössbauer spectroscopic study of iron-doped zirconia synthesized by microwave route**, *Hyperfine Interact* **188**, 43, 2009.
- [134] J. Okabayashi, S. Kono, Y. Yamada, K. Nomura, **Fabrication and magnetic properties of Fe and Co co-doped ZrO₂**, *AIP Advances* **1**, 042138, 2011.

- [135] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, I.A. Tambasov, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, G.N. Bondarenko, **Solid state synthesis and characterization of Fe–ZrO₂ ferromagnetic nanocomposite thin films**, *J. Alloy. Compd.* **636**, 223, 2015.
- [136] I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Arciszewska, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobinski, A. Grabias, M. Kopcewicz, W. Paszkowicz, R. Minikaev, V. Domukhovski, N. Nedelko, W. Dobrowolski, **Influence of Fe doping on magnetic properties of ZrO₂ nanocrystals**, *J. Alloy. Compd.* **632** 609, 2015.
- [137] S. Davison, R. Kershaw, K. Dwight, A. Woldt, **Preparation and Characterization of Cubic ZrO₂ Stabilized by Fe(III) and Fe(II)**, *J. Solid State Chem.* **73**, 47, 1988.
- [138] H.P Beck, C. Kaliba, **High Pressure Investigations On ZrO₂ Doped With Cr, Fe And Nb**, *Mat. Res. Bull.* **26**, 145, 1991.
- [139] V.R. Choudhary, S. Banerjee, S.G. Pataskar, **Combustion of dilute propane over transition metal-doped ZrO₂ (cubic) catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.* **253**, 65, 2003.
- [140] V.R. Choudhary, G.M. Deshmukh, S.G. Pataskar, **Low temperature complete combustion of dilute toluene and methyl ethyl ketone over transition metal-doped ZrO₂ (cubic) catalysts**, *Catal. Commun.* **5**, 115, 2004.
- [141] T. Archer, C. D. Pemmaraju, S. Sanvito, **Magnetic properties of ZrO₂-diluted magnetic semiconductors**, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e188, 2007.
- [142] J. Yu, L.B. Duan, Y.C. Wang, G.H. Rao, **Absence of ferromagnetism in Mn- and Fe-stabilized zirconia nanoparticles**, *Physica B* **403**, 4264, 2008.
- [143] S. Basu, S. Varma, A.N. Shirsat, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, A. Chakrabarti, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, **X-ray absorption spectroscopy of doped ZrO₂ systems**, *J. Appl. Phys.* **111**, 053532, 2012.
- [144] D. Sangalli, A. Lamperti, E. Cianci, R. Ciprian, M. Perego, A. Debernardi, **The role of oxygen vacancies on the structure and the density of states of iron doped zirconia**, *Phys. Rev. B* **87**, 085206, 2013.
- [145] F.H. Alhassan, U. Rashid, M.S. Al-Qubaisi, A. Rasedee, Y.H. Taufiq-Yap, **The effect of sulfate contents on the surface properties of iron– manganese doped sulfated zirconia catalysts**, *Powder Technol.* **253**, 809, 2014.
- [146] M. Xiao, Y. Li, Y. Luab, Z. Ye, **Synthesis of ZrO₂:Fe nanostructures with visible-light driven H₂ evolution activity**, Cite this: *J. Mater. Chem. A* **3**, 2701, 2015.
- [147] S. Kumar, S. Bhunia, J. Singh, A.K. Ojha, **Absence of room temperature ferromagnetism in Fe stabilized ZrO₂ nanostructures and effect of Fe doping on its structural, optical and luminescence properties**, *J. Alloy Compd.* **649**, 348, 2015.

- [148] A. Abdolazadeh Ziabari, S.M. Rozati, **Carrier transport and bandgap shift in n-type degenerate ZnO thin films: The effect of band edge nonparabolicity**, *Physica B* **407**, 4512, 2012.
- [149] J.A. Rodríguez, Em **Synthesis, Properties, And Applications Of Oxide Nanomaterials**, J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, eds., *John Wiley & Sons, New Jersey*, 2007.
- [150] S. Ostanin, E. Salamatov, A.J. Craven, D.W. McComb, D. Vlachos, **Theory of the phases and atomistic structure of yttria-doped zirconia**, *Phys. Rev. B* **66**, 132105, 2002.
- [151] N. Shibata, J. Katamura, A. Kuwabara, Y. Ikuhara, T. Sakuma, **The instability and resulting phase transition of cubic zirconia**, *Mater. Sci. Eng.* **A312**, 90, 2001.
- [152] D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao, **Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement**, *Sci. China (Ser. A)* **42**, 80, 1999.
- [153] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D. R. Uhlmann, **Introduction to Ceramics**, 2^a ed., *John Wiley & Sons, Canada*, 1976.
- [154] S.G. Botta, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, G.M. Restrepo, M.I. Litter, **Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique**, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **129**, 89, 1999.
- [155] W. Zhou, P. Xing, L. Liu, P. Wu, **Ferromagnetism in nitrogen-doped cubic ZrO₂: Density-functional investigations**, *Scripta Mater.* **63**, 776, 2010.
- [156] A. Pucci, G. Clavel, M.-G. Willinger, D. Zitoun, N. Pinna, **Transition Metal-Doped ZrO₂ and HfO₂ Nanocrystals**, *J. Phys. Chem. C* **113**, 12048, 2009.
- [157] N.H. Hong, C.-K. Park, A.T. Raghavender, A. Ruyter, E. Chikoidze, Y. Dumont, **High temperature ferromagnetism in cubic Mn-doped ZrO₂ thin films**, *J. Magn. Mater.* **324**, 3013, 2012.
- [158] N.H. Hong, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, J.-H. Song, E. Chikoidze, Y. Dumont, A. Ruyter, M. Kurisu, **The origin of magnetism in transition metal-doped ZrO₂ thin films: experiment and theory**, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 436003, 2013.
- [159] P. Nandi, **Effect of alternating current on electrolytic solutions**, *IOSRJEN* **3**, 51, 2013.
- [160] R. Barco, **Fenomenologia crítica e correntes AC nos sistemas magnéticos reentrantes σ -Fe-Cr, σ -Fe-V e Au-Fe**, Tese (doutorado) - Instituto de Física, Universidade do Rio Grande do Sul, 2011.
- [161] D. Tranqui, P. Burlet, A. Filhol, M. Thomas, **Redetermination by Neutron Diffraction of the Structure of Manganese Acetate Tetrahydrate (MAT)**, *Acta Cryst.* **B33**, 1357, 1977.

- [162] H. Vrubel, T. Hasegawa, E. de Oliveira, F.S. Nunes, **A new facile high yield preparative route for mixed-trinuclear acetate clusters**, *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 208, 2006.
- [163] R.A. Young, Em **Introduction to the Rietveld method**, *International Union of Crystallography*; R.A. Young, eds., Oxford University Press, New York, 1995.
- [164] B.A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, **Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction**, *Mater. Res. Bull.* **23**, 447, 1988.
- [165] X. Zhao, B. Zheng, C. Li, H. Gu, **Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis**, *Powder Technol.* **100**, 20, 1998.
- [166] STD - ASTM E698-ENGL, **“Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials”**, ASTM International Standard, 1999.
- [167] C.H. Bamford, Em **Comprehensive Chemical Kinetics**, Vol. 22, C.H. Bamford, C.F.H. Tippler, eds., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 1980.
- [168] S.S. Jewur, J.C. Kuriacose, **Studies on the thermal decomposition of ferric acetate**, *Thermochim. Acta* **19**, 195, 1977.
- [169] P.W. Atkins, **Physical Chemistry**, 7^a ed., Oxford University Press, New York, 2002.
- [170] R.F. Speyer, **Thermal analysis of materials**, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [171] W.-S. Dong, F.-Q. Lin, C.-L. Liu, M.-Y. Li, **Synthesis of ZrO_2 nanowires by ionic-liquid route**, *J. colloid interf. Sci.* **333**, 734, 2009.
- [172] S. Biswas, L.T. Drzal, **Multilayered Nanoarchitecture of Graphene Nanosheets and Polypyrrole Nanowires for High Performance Supercapacitor Electrodes**, *Chem. Mater.* **22**, 5667, 2010.
- [173] C. Wu, X. Lu, L. Peng, K. Xu, X. Peng, J. Huang, G. Yu, Y. Xie, **Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors**, *Nat. Commun.* **4**, 2431, 2013.
- [174] M. Hosseini-Sarvar, F. Moeini, **Nano copper(I) oxide–zinc oxide catalyzed coupling of aldehydes or ketones, secondary amines, and terminal alkynes in solvent-free conditions**, *New J. Chem.* **38**, 624, 2014,
- [175] C.-W. Lee, K. C. Roh, K.-B. Kim, **A highly ordered cubic mesoporous silica/grapheme nanocomposite**, *Nanoscale* **5**, 9604, 2013.
- [176] F. Franks, **Freeze-drying of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals: Principles and Practice**, RSC Publishing, London, 2007.

- [177] V.V. Boldyrev, **Reactivity Of Solids**, *J. Thermal Anal.* **40**, 1041, 1993.
- [178] H. L.C. Michalk, K. Knese, P. Eichhorn, **Thermal Decomposition of Freeze-dried Complex Acetates of Iron, Nickel and Zinc, and Structural Characterization of Products**, *J. Eur. Ceram. Soc.* **8**, 171, 1991.
- [179] R. D. Shannon, **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides**, *Acta Cryst.* **A32**, 751, 1976.
- [180] Y.-M. Chiang, D. Birniei , W. D. Kingery, **Physical Ceramics: Principles of Ceramics Science and Engineering**, *John Wiley & Sons, Canada*, 1997.
- [181] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu, **Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors**, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1301, 2011.
- [182] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD**, *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 154, 2012.
- [183] L. Alexander, H.P. Klug, **Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer**, *J. Appl. Phys.* **21**, 137, 1950.
- [184] M. Tadic, V. Kusigerski, D. Markovic, I. Milosevic, V. Spasojevic, **High concentration of hematite nanoparticles in a silica matrix: Structural and magnetic properties**, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 12, 2009.
- [185] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin, **Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems**, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2836, 2008.
- [186] F. Lin, J. Fang, **Glassy-ferromagnetic behavior in $\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$** , *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 2664, 2012.
- [187] W. Luo, S.R. Nagel, T.F. Rosenbaum, R.E. Rosensweig, **Dipole Interactions with Random Anisotropy in a Frozen Ferrofluid**, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721, 1991.
- [188] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**, *Kluwer Academic Publishers, New York*, 2003.
- [189] D. A.A. Santos, M.A. Macedo, **Study of the magnetic and structural properties of Mn-, Fe-, and Co-doped ZnO powder**, *Physica B* **407**, 3229, 2012.
- [190] C. Upadhyay, H.C. Verma, , V. Sathe, A.V. Pimpale, **Effect of size and synthesis route on the magnetic properties of chemically prepared nanosize ZnFe_2O_4** , *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 271, 2007.

- [191] Y. Köseoglu, A. Baykal, M.S. Toprak, F. Gözüak, A.C. Basaran, B. Aktas, **Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route**, *J. Alloy. Compd.* **462**, 209, 2008.
- [192] V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascual, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, M.T. Fernandez-Diaz, **Neutron diffract ion study and superparamagnetic behavior of ZnFe₂O₄ nanoparticles obtained with different conditions**, *J. Solid State Chem.* **184**, 1608, 2011.
- [193] O.V. Yelenich, S.O. Solopan, T.V. Kolodiaznyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, **Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe₂O₄ nanoparticles**, *Mater. Chem. Phys.* **146**, 129, 2014.
- [194] F. Li, H. Wang, L. Wang, J. Wang, **Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method**, *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 295, 2007.
- [195] M.A. Hakim, M. M. Haque, M. Huq, P. Nordblad, **Spin-glass s-like ordering in the spinel ZnFe₂O₄ ferrite**, *Physica B* **406**, 48, 2011.
- [196] D. Predoia, V. Kuncsera, G. Filoti, G. Schinteie, **Magnetic Properties Of Γ -Fe₂O₃ Nanoparticles**, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5**, 211, 2003.
- [197] M. Tadic, D. Markovic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Remskar, J. Pirnat, Z. Jaglicic, **Synthesis and magnetic properties of concentrated - Fe₂O₃ nanoparticles in a silica matrix**, *J. Alloy Compd* **441**, 291, 2007.
- [198] J. Jacob, M. A. Khadar, **VSM and Mossbauer study of nanostructured hematite**, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 614, 2010.
- [199] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, **Magnetic properties of hematite (-Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method**, *Appl. Surf. Sci.* **320**, 183, 2014.
- [200] M. Zeng, A. Laromaine, W. Feng, P. A. Levkinb, A. Roig, **Origami magnetic cellulose: controlled magnetic fraction and patterning of flexible bacterial cellulose**, *J. Mater. Chem. C* **2**, 6312, 2014.
- [201] X. Fei , Z. Shao, X. Chen, **Hematite nanostructures synthesized by a silk fibroin-assisted hydrothermal method**, *J. Mater. Chem. B* **1**, 213, 2013.
- [202] V. Novotná, J. Vejpravová, V. Hamplová, J. Prokleška, E. Gorecka, D. Pocięcha, N. Podoliak, M. Glogarová, **Nanocomposite of superparamagnetic maghemite nanoparticles and ferroelectric liquid crystal**, *RSC Adv.* **3**, 10919, 2013.
- [203] R. Voggu, A. Shireen, C. N. R. Rao, **One-step synthesis of high-purity fluoroscapped inorganic nanoparticles**, *Dalton Trans.* **39**, 6021, 2010.

- [204] M. Zeng, A. Laromaine, W. Feng, P. A. Levkin, A. Roig, **Origami magnetic cellulose: controlled magnetic fraction and patterning of flexible bacterial cellulose**, *J. Mater. Chem. C* **2**, 6312, 2014.
- [205] K. Abdulwahab, M.A. Malik, P. O'Brien, K. Govender, C.A. Muryn, G.A. Timco, F. Tuna, R.E. P. Winpenny, **Synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles from iron pivalate clusters**, *Dalton Trans.* **42**, 196, 2013.
- [206] A. Chakraborty, **Kinetics of the reduction of hematite to magnetite near its Curie transition**, *J. Magn. Magn. Mater.* **204**, 57, 1999.
- [207] S. Krehula, G. Štefanic, K. Zadro, L.K. Krehula, M. Marciuš, S. Music, **Synthesis and properties of iridium-doped hematite (α -Fe₂O₃)**, *J. Alloy. Compd.* **545**, 200, 2012.
- [208] D. W. Strangway, B. E. McMahon, R. M. Honea, E. E. Larson, **Superparamagnetism In Hematite**, *Earth Planet Sc. Lett.* **2**, 367, 1967.
- [209] E. Petrovsky, M.D. Alcala, J.M. Criado, T. Grygar, A. Kapicka, J. Subrt, **Magnetic properties of magnetite prepared by ball-milling of hematite with iron**, *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, 257, 2000.
- [210] B.D. Cullity, C.D. Graham, **Introduction To Magnetic Materials**, 2^a ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [211] J. Jacob, M.A. Khadar, **VSM and Mossbauer study of nanostructured hematite**, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 614, 2010.
- [212] N. Curi, P.E.F. da Motta, J.D. Fabris, L.A. de Oliveira, **Espectroscopia mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo**, *Quim. Nova* **31**, 1467, 2008.
- [213] A. Cabral-Prieto, A.A. Reyes-Felipe, M.G. Siles-Dotor, **Synthesis And Characterization Of Nanophasic Goethite**, *NanoStructured Mater.* **10**, 311, 1998.
- [214] F.E. Huggins, S. Bali, G.P. Huffman, E.M. Eyring, **Iron-oxide aerogel and xerogel catalyst formulations: Characterization by ⁵⁷Fe Mössbauer and XAFS spectroscopies**, *Spectrochim. Acta A* **76**, 74, 2010.
- [215] S.M.B. de Oliveira, R. A.L. Imbernon, C.S. de M. Partiti, H.R. Rechenberg, **Mössbauer spectroscopic study of iron oxides and oxyhydroxides in gossans**, *Geoderma* **73**, 245, 1996.
- [216] C. Wilkinson, A.K. Cheetham, G.J. Long, P.D. Battle, D.A.O. Hope, **Polarized Neutron Diffraction and Mossbauer-Effect Study of the Magnetic Ordering in Wustite, Fe₃O₄**, *Inorg. Chem.* **23**, 3137, 1984.
- [217] F.S. Lia, L. Wang, J.B. Wang, Q.G. Zhou, X.Z. Zhou, H.P. Kunkel, G. Williams, Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe₂O₄, *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 332, 2004.

- [218] A. Shanmugavani, R. K. Selvan, S. Layek, C. Sanjeeviraja, **Size dependent electrical and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by the combustion method: Comparison between aspartic acid and glycine as fuels**, *J. Magn. Mater.* **354**, 363, 2014.
- [219] S.J. Stewart, S.J.A. Figueroa, M.B. Sturla, R.B. Scorzelli, F. García, F.G. Requej, **Magnetic ZnFe₂O₄ nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy**, *Physica B* **389**, 155, 2007.
- [220] S.M. Hoque, Md. S. Hossain, S. Choudhury, S. Akhter, F. Hyder, **Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ nanoparticles and its biomedical applications**, *Mater. Letter.* **162**, 60, 2016.
- [221] G. Stefanic, B. Grzeta, K. Nomura, R. Trojko, S. Music, **The influence of thermal treatment on phase development in ZrO₂-Fe₂O₃ and HfO₂-Fe₂O₃ systems**, *J. Alloy Compd.* **327**, 151, 2001.
- [222] W.-S. Dong, F.-Q. Lin, C.-L. Liu, M.-Y. Li, **Synthesis of ZrO₂ nanowires by ionic-liquid route**, *J. Colloid Interf. Sci.* **333**, 734, 2009.
- [223] E.S. Elshazly, O.A.A. Abdelal, **Nickel Stabilized Zirconia for SOFCs: Synthesis and Characterization**, *Inter. J. Metall. Eng.* **1(6)**, 130, 2012.
- [224] A.Gómez, R.Villanueva, D.Vie, S.Murcia-Mascaros, E.Martínez, A.Beltrán, F. Sapiña, M. Vicent, E. Sánchez, **Large scale synthesis of nanostructured zirconia-based compounds from freeze-dried precursors**, *J. Solid State Chem.* **197**, 120, 2013.
- [225] A. S. Arrott, **Generalized Curie-Weiss law**, *Phys. Rev. B* **31**, 2851, 1985.
- [226] A. V. Korolev, G. V. Bazuev, **Paramagnetic and spin-glass properties of pyrochlore-like oxides Ln₂Mn_{2/3}Mo_{4/3}O₇ (Ln=Sm, Gd, Tb, or Y)**, *Phys. Solid State* **46**, 294, 2004.
- [227] N. P. Raju, E. Gmelin, R. K. Kremer, **Magnetic-susceptibility and specific-heat studies of spin-glass-like ordering in the pyrochlore compounds R₂Mo₂O₇ (R=Y, Sm, or Gd)**, *Phys. Rev. B* **46**, 5405, 1992.
- [228] T. F. Qi, O. B. Korneta, X. Wan, L. E. De Long, P. Schlottmann, G. Cao, **Strong magnetic instability in correlated metallic Bi₂Ir₂O₇**, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 345601, 2012.
- [229] A.M. Werpachowska, Z. Wilamowski, **The RKKY coupling in diluted magnetic semiconductors**, *Mater. Sci.-Poland* **24**, 1, 2006.
- [230] C. Xia, C. Hu, Y. Tian, P. Chen, B. Wan, J. Xu, **Room- temperature ferromagnetic properties of Fe-doped ZnO rod arrays**, *Solid State Sci.* **13**, 388, 2011.
- [231] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, **Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As**, *Phys. Rev. B* **57**, R2037, 1998.

- [232] A. O. de Souza, F. F. Ivashita, V. Biondo, A. Paesano Jr. and D. H. Mosca, **Structural and magnetic properties of iron doped ZrO₂**, *J. Alloy. Compd* **680**, 701, 2016.
- [233] P. Li, I-Wei Chen, J.E. Penner-Hah, **Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants**, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**,118, 1994.
- [234] Ayrosa A. M. I. B., **Liofilização: Ciência ou Arte?** Disponível em: WWW.faap.br/revista_faap/engenharia/ped/44_parte_02.pdf. Acessado em 25 de janeiro-2016.
- [235] H. M. Rietveld, **Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**, *Acta Crystallographica* **22**, 151, 1967.
- [236] A. O. G. Maia, **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2005.
- [237] C. T. De Meneses, **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**, Tese (Doutorado)-Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2007.