



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

---

**Fabio Rogerio Longen**

*Semicondutores Magnéticos Diluídos*  
*do tipo (Zn, Co, Fe)O*  
*Sintetizados por Liofilização*

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior**  
**Co-Orientador: Prof. Dr. Jusmar Valentin Bellini**

---

Maringá - PR  
Abril / 2010



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

---

**Fabio Rogerio Longen**

***Semicondutores Magnéticos Diluídos***  
***do tipo (Zn, Co, Fe)O***  
***Sintetizados por Liofilização***

Dissertação de mestrado apresentada  
à Universidade Estadual de Maringá  
para a obtenção do título de mestre  
em Física.

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior**  
**Co-Orientador: Prof. Dr. Jusmar Valentin Bellini**

---

Maringá - PR  
Abril / 2010

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Andrea, pela orientação segura, companheirismo e incansável disposição para ensinar;

Ao Professor Dr. Jusmar, por sempre estar próximo, auxiliando e apoiando, desde a graduação;

A minha família, pelo apoio incondicional aos estudos;

À Ana Paula pelo carinho e compreensão nos últimos meses deste período;

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, pela amizade, paciência e ajuda nas horas difíceis;

Ao Ivan, pela realização das liofilizações das amostras, realizadas no Laboratório de Solos do Departamento de Agronomia;

Aos funcionários do Departamento de Física, pelo apoio e auxílio em tudo o que foi necessário para a realização do trabalho.

“ A mente que se abre a uma nova idéia jamais  
voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

## RESUMO

O sistema (Zn,Co,Fe)O foi pioneiramente sintetizado por liofilização, partindo-se de precursores como o óxido de zinco e os acetatos de cobalto e de ferro, variando-se as concentrações relativas dos dopantes (i.e., cobalto e ferro). Os pós cerâmicos resultantes das liofilizações foram tratados termicamente em atmosfera livre, em diferentes temperaturas e tempos (250°C/ 1h, 1000°C/ 6h e 1000°C/ 12h), e em atmosfera de H<sub>2</sub> (350°C/ 1h). As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer (aquelas contendo ferro) e magnetometria de gradiente alternado. Os resultados evidenciam significativas diferenças entre os limites de solubilidade específicos para o ferro e o cobalto na zincita sendo, invariavelmente, muito maior para este último. Quando o tratamento térmico é conduzido em atmosfera livre, obtém-se soluções sólidas monofásicas de (Zn, Co)O com até 20%at.Co e soluções sólidas de (Zn, Fe)O com até 5%at.Fe. Por outro lado, as amostras sintetizadas em atmosfera de hidrogênio mostraram um limite de solubilidade maior para o cobalto (i.e., 25%at.Co) sem, no entanto, alterar o limite de solubilidade antes obtido para o ferro em atmosfera livre. Medidas de magnetização revelaram ordem ferromagnética em temperatura ambiente nas amostras com baixa concentração de dopante. A magnetização de saturação e o campo coercitivo são maiores nas amostras que contém ferro, relativamente às com idêntico teor de cobalto. Discute-se neste trabalho se a origem do magnetismo está na solução sólida (Zn, Co, Fe)O ou se deve ser atribuída a pequenos precipitados de fases secundárias (p.ex. espinélios ou óxidos de cobalto), não detectadas pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer.

## ABSTRACT

The (Zn, Co, Fe)O system was synthesized for the first time by freeze-drying, starting from precursors such as zinc oxide, cobalt acetate and iron, varying the relative concentrations of the dopants (ie, cobalt and iron). The ceramic powders resulting from freeze-drying were heat treated in the free atmosphere, at different times and temperatures (250°C / 1h, 1000°C / 6 h and 1000°C / 12h), and in an atmosphere of H<sub>2</sub> (350°C / 1h). The heat-treated samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy (those containing iron) and alternating gradient magnetometry. The results showed significant differences for the specific limits of solubility for iron and cobalt in zincite that were invariably much higher for the latter. When the heat treatment was performed in free atmosphere, the (Zn, Co)O single-phase solid solutions, with up to 20%at.Co, and (Zn, Fe)O solid solutions, with up to 5%at.Fe, were obtained. On the other hand, samples synthesized in H<sub>2</sub> atmosphere showed a higher solubility limit for cobalt (i.e, 25%at.Co) without, however, changing the solubility limit for iron earlier obtained in the free atmosphere. Magnetization measurements revealed ferromagnetic order at room temperature in samples with low dopant concentration. The saturation magnetization and the coercive field were higher in samples with iron, compared to those with the same cobalt content. This study discusses whether the origin of magnetism is in the (Zn, Co, Fe)O solid solutions or should be attributed to small secondary phase precipitates (e.g., spinels or cobalt oxides), not detectable by the X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy techniques.

## LISTA DE FIGURAS

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Figura 2.1</b>  | Célula unitária da estrutura cristalina do diamante, na qual também cristalizam os semicondutores silício e germânio.   | 17 |
| <b>Figura 2.2</b>  | Estrutura de bandas de energia do silício.  | 17 |
| <b>Figura 2.3</b>  | (a) Bandas de valência e de condução em semicondutor de <i>gap</i> direto. (b) Idem, no semicondutor de <i>gap</i> indireto.  | 20 |
| <b>Figura 2.4</b>  | Perturbação do esquema de energia causada por impurezas ou defeitos no cristal.   | 22 |
| <b>Figura 2.5</b>  | Modelo esquemático de um cristal de germânio ou silício dopado com impurezas substitucionais, como o gálio (aceitador) e o arsênio (doador). As bolas brancas representam os átomos de germânio ou silício.   | 23 |
| <b>Figura 2.6</b>  | Representação esquemática dos níveis de impurezas no <i>gap</i> de semicondutores dopados. $E_c$ e $E_v$ representam as energias mínimas e máximas das bandas de condução e valência, respectivamente.  | 24 |
| <b>Figura 2.7</b>  | (a) Símbolo do diodo. (b) Característica $I$ - $V$ do diodo ideal.  | 27 |
| <b>Figura 2.8</b>  | Sinais de entrada e de saída num dispositivo de amplificação, como um transistor.   | 29 |
| <b>Figura 2.9</b>  | Três tipos de semicondutores: (a) um semicondutor magnético, em que um conjunto periódico de elementos magnéticos está presente; (b) um semicondutor magnético diluído; e (c) um semicondutor não-magnético.  | 32 |
| <b>Figura 2.10</b> | Temperaturas de Curie previstas para óxidos e semicondutores.   | 37 |
| <b>Figura 2.11</b> | Magnetização em função da temperatura (FC), com campo aplicado de $H = 500$ Oe. Inserido: $\Delta M$ entre FC e ZFC.  | 40 |
| <b>Figura 2.12</b> | Curvas de magnetização mostrando: (a) uma histerese moderada com campo coercivo de $H_C = 50$ Oe a 300 K e (b) uma forte histerese para $H_C = 100$ Oe a 250 K.   | 40 |
| <b>Figura 2.13</b> | Limite de solubilidade de íons de MT em ZnO. O limite inferior e superior correspondente das barras de erro, respectivamente, para o menor $x$ dos compostos precipitados e o maior $x$ dos compostos sem precipitação. As fases precipitadas também são mostradas. | 45 |

- Figura 2.14** Difratogramas de raios X (esquerda) e perfis XAS (direita) para as amostras A e B. 47
- Figura 2.15** Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (a) e  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (b). 48
- Figura 2.16** Magnetização (FC e ZFC) vs. temperatura, tomadas com  $H_{\text{aplic.}} = 100$  Oe, para a amostra  $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$ . 51
- Figura 2.17** Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras de  $\text{Zn}_{0,98-x}\text{Cu}_x\text{Co}_{0,02}\text{O}$  medidas à temperatura ambiente. 51
- Figura 2.18** Curvas de magnetização para os filmes finos nanocristalinos de 1,5%at.  $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{ZnO}$  em 5, 10 e 350 K. Os dados foram corrigidos somente para o fundo diamagnético do substrato, medidos a 350 K. A transparência óptica do fino filme é demonstrada pela imagem inserida no canto superior esquerdo. O quadro do canto inferior direito mostra dados de magnetização (ZFC e FC) vs. temperatura obtidos com campo aplicado ( $H$ ) de 150 Oe. 53
- Figura 2.19** Espectros Mössbauer em temperatura ambiente das amostras  $\text{ZnO}:\text{Fe}$  de diferentes concentrações de ferro. 54
- Figura 4.1** Difratogramas dos precursores individualmente:  $\text{ZnO}$  como-recebido (a),  $\text{AcCo}$  (b),  $\text{AcCo-L}$  (c),  $\text{AcFe}$  (d),  $\text{AcFe-L}$  (e). 64
- Figura 4.2** Espectros Mössbauer das amostras:  $\text{AcFe}$  como-recebido (a) e  $\text{AcFe-L}$  (b). 66
- Figura 4.3** Difratogramas do  $\text{AcFe-L}$  tratado em  $350^\circ\text{C}$  por 1 h em atmosfera livre (a) e em atmosfera de  $\text{H}_2$ . 68
- Figura 4.4** Espectros Mössbauer do  $\text{AcFe-L}$  tratado em  $350^\circ\text{C}$  por 1 h em atmosfera livre (a) e em atmosfera de  $\text{H}_2$  (b). 69
- Figura 4.5** Difratogramas de amostras tratadas em atmosfera livre, a  $250^\circ\text{C}$ : (a)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$  / 1 h, (b)  $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}$  / 1 h (c)  $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}$  / 3 h e (d)  $\text{AcCo-L}$  / 1 h. 73
- Figura 4.6** Difratogramas de amostras tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ , por 12 h:  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$  (a) e  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$  (b). 75
- Figura 4.7** Difratogramas de amostras tratadas em atmosfera livre a  $1000^\circ\text{C}$ : (a)  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$  e (b)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$ . 76
- Figura 4.8** Difratogramas de amostras tratadas em atmosfera de  $\text{H}_2$  a  $350^\circ\text{C}$ : (a) 78

$Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  e (b)  $Zn_{0,65}Co_{0,35}O$ .

- Figura 4.9** Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $5 \leq x \leq 25$ ) tratadas em atmosfera livre – 250°C / 1 h (a), 1000°C / 12 h (b), 1000°C / 6 h (c) e em atmosfera redutora de  $H_2$  – 350°C / 1 h (d). 80
- Figura 4.10** Difrátogramas das amostras  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  (a) e  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  (b). 84
- Figura 4.11** Difrátogramas das amostras de composição  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ , tratadas por 1 h a 250°C (a) e a 350°C (b). 85
- Figura 4.12** Espectros Mössbauer das amostras  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  tratadas em atmosfera livre (a), redutora (b). 87
- Figura 4.13** Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras tratadas em atmosfera livre (250°C / 1 h) -  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$  e  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ . 88
- Figura 4.14** Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras tratadas em  $H_2$ :  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  e  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$  - 350°C / 1 h (a),  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  - 250°C / 1 h (b). 90
- Figura 4.15** Difrátogramas das amostras  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  (a),  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  (b) e  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  (c), tratadas em atmosfera livre (250°C). 92
- Figura 4.16** Difrátograma da amostra  $Zn_{0,90}Co_{0,09}Fe_{0,01}O$  tratada em atmosfera livre (1000°C / 12 h). 94
- Figura 4.17** Difrátogramas das amostras  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  (a) e  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  (b), tratadas em atmosfera redutora (350°C). 95
- Figura 4.18** Espectros Mössbauer das amostras  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  tratada em atmosfera livre (a) e de  $H_2$  (b), e da amostra  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  tratada em atmosfera de  $H_2$  (c). 96
- Figura 4.19** Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras do sistema (Zn, Co, Fe)O tratadas em atmosfera livre - 250°C / 1 h (a) e de  $H_2$  - 350°C / 1 h (b). 98
- Figura A.1** Difrátogramas das amostras tratadas em 250°C em atmosfera livre: (a)  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ , (b)  $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$ , (c)  $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$ , (d)  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$ , (e)  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  / 1 h e (f)  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  / 3 h. 103
- Figura A.2** Difrátogramas das amostras tratadas em atmosfera livre (1000°C / 12 h): (a)  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ , (b)  $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$ , (c)  $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$ , (d)  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$  e (e) 104

$\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}$ .

- Figura A.3** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera redutora ( $350^\circ\text{C}$  / 1 h -  $\text{H}_2$ ): (a)  $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$ , (d)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$ , (e)  $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}$  e (f)  $\text{Zn}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}$ . 106
- Figura A.4** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $250^\circ\text{C}$  / 1 h): (a)  $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  e (c)  $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ . 107
- Figura A.5** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $1000^\circ\text{C}$  / 12 h): (a)  $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  e (c)  $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ . 108
- Figura A.6** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera redutora: (a)  $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$  em  $350^\circ\text{C}$  / 1 h e (d)  $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$   $250^\circ\text{C}$  / 1 h. 109
- Figura A.7** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $250^\circ\text{C}$ ): (a)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  / 1 h e (d)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  / 3 h. 110
- Figura A.8** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $1000^\circ\text{C}$  - 12 h): (a)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  e (c)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ . 111
- Figura A.9** Difractogramas das amostras tratadas em atmosfera redutora ( $350^\circ\text{C}$  - 1 h): (a)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  e (c)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ . 112
- Figura B.1** Liofilização em um diagrama de fases esquemático de uma mistura aquosa. 114

## LISTA DE TABELAS

|                   |  |     |
|-------------------|--|-----|
| <b>Tabela 2.1</b> | Resultados experimentais de semicondutores e óxidos que apresentam ferromagnetismo em temperatura ambiente.  | 41  |
| <b>Tabela 2.2</b> | Fases secundárias observadas no ZnO dopado com manganês, cobalto ou ferro e as respectivas propriedades magnéticas, (i.e.) com temperatura de Curie (caso ferri ou ferromagnético) ou temperatura de Néel (caso antiferromagnético). | 44  |
| <b>Tabela 3.1</b> | Especificações dos precursores fornecidas pelos fabricantes.   | 57  |
| <b>Tabela 3.2</b> | Amostras preparadas por liofilização e tratamento térmico.   | 60  |
| <b>Tabela 3.3</b> | Especificações sobre as fases identificadas e/ou discutidas no presente trabalho e as respectivas fichas do ICDD.  | 61  |
| <b>Tabela 4.1</b> | Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais.  | 67  |
| <b>Tabela 4.2</b> | Parâmetros hiperfinos das amostras liofilizadas e como-tratadas.   | 86  |
| <b>Tabela 4.3</b> | Parâmetros magnéticos para amostras $Zn_{1-x-y}Co_yFe_xO$ como-tratadas.   | 99  |
| <b>Tabela 4.4</b> | Resumo dos resultados de DRX apresentados nas seções anteriores.   | 100 |

## SUMÁRIO

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                             | 13  |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – SEMICONDUTORES</b> ..... | 16  |
|          | 2.1 Fundamentos dos Semicondutores.....             | 16  |
|          | 2.2 Dispositivos Semicondutores.....                | 26  |
|          | 2.3 Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS's)..... | 32  |
|          | 2.4 Mecanismos de Ferromagnetismo.....              | 34  |
|          | 2.5 Resultados.....                                 | 39  |
|          | 2.6 ZnO dopado com metal de transição (M).....      | 42  |
|          | <b>COROLÁRIO</b> .....                              | 55  |
| <b>3</b> | <b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....            | 57  |
|          | 3.1 Preparação das Amostras.....                    | 57  |
|          | 3.2 Métodos de Caracterização.....                  | 61  |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                 | 63  |
|          | 4.1 Caracterização dos Precursores.....             | 63  |
|          | 4.2 Sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ .....                   | 70  |
|          | 4.3 Sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ .....                   | 82  |
|          | 4.4 Sistema $Zn_{1-x-y}Co_xFe_yO$ .....             | 91  |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....                             | 101 |
| <b>6</b> | <b>APÊNDICES</b> .....                              | 102 |
|          | 6.1 Apêndica A.....                                 | 102 |
|          | 6.2 Apêndica B.....                                 | 113 |
| <b>7</b> | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                            | 115 |

# 1 INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais têm recebido enorme atenção nas últimas décadas, o que é percebido pela evolução de todas as áreas da engenharia, na indústria e na tecnologia. Um bom exemplo está na indústria eletrônica, onde descobertas na área de semicondutores resultaram no desenvolvimento de novos diodos, transistores e processadores miniaturizados (*chips*). O desenvolvimento dos materiais semicondutores provocou uma verdadeira revolução na tecnologia da eletrônica, estando presentes em todo e qualquer equipamento computadorizado ou que utiliza ondas de rádio.

Contudo, os avanços tecnológicos na produção de microprocessadores exigem o aumento constante no número de transistores e a atual tecnologia eletrônica de semicondutores, baseada em silício, vem encontrando limites devido à impossibilidade da miniaturização. Essa limitação pode ser superada com o surgimento de uma nova tecnologia: a spintrônica.

As memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM) representam a nova geração de dispositivos spintrônicos. Uma alternativa interessante para a fabricação das MRAM são os semicondutores magnéticos diluídos (DMS's), os quais são constituídos de matrizes semicondutoras, nos quais alguns de seus cátions são substituídos por átomos magnéticos.

Os DMS's são sintetizados acrescentando-se uma pequena quantidade de um elemento químico magnético (i.e., dopante) a um composto semiconductor não-magnético. O processo de dopagem em semicondutores não-magnéticos com íons de metal de transição (por exemplo: Co, Fe e Mn) tem produzido propriedades magnéticas interessantes, entre as quais a existência de

ferromagnetismo próximo ou acima da temperatura ambiente. Assim, a efetiva aplicação dos DMS's como material spintrônico depende de uma junção entre as propriedades ferromagnéticas e semicondutoras.

Vários semicondutores podem ser utilizados como matriz, como o GaN, GaP e o ZnO, para as quais é necessário o entendimento das propriedades ópticas e elétricas básicas. O ZnO se destaca por ser um semicondutor com uma energia de *bandgap* direto de 3,37 eV à temperatura ambiente, com excelentes características mecânicas, de baixo custo e ambientalmente seguro.

Existem várias técnicas de dopagem de um cátion metálico em um semicondutor. Dentre elas podem ser citadas o método de reação do estado sólido, a técnica sol-gel e a deposição de laser pulsado (PLD) em filmes finos.

Neste trabalho, optou-se por fazer um estudo do sistema DMS (Zn, Co, Fe)O utilizando-se, de forma pioneira, a liofilização na dopagem do ZnO. A liofilização é uma técnica empregada para desidratação de misturas aquosas – podendo, p.ex., ser uma mistura heterogênea de compostos iônicos com acetatos ou sulfatos hidratados - obtendo-se um produto final homogêneo e livre de impurezas.

Assim, procedeu-se a liofilização da mistura dos precursores ZnO e dos acetatos de cobalto (AcCo) e/ou de ferro (AcFe), reunidos com diferentes composições nominais. Na sequência, os produtos da liofilização foram tratados termicamente em várias temperaturas e diferentes atmosferas e caracterizados estruturalmente e magneticamente por difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer e magnetometria de gradiente alternado (AGM).

Trata-se, desta forma, de um estudo cujo objetivo foi identificar os produtos resultantes da liofilização e tratamentos térmicos subsequentes de sistemas como ZnO + AcCo, ZnO + AcFe

e ZnO + AcCo + AcFe, caracterizando as propriedades estruturais, hiperfinas e magnéticas da solução sólida.

No Capítulo 2, encontra-se uma revisão bibliográfica onde são apresentadas as propriedades e características elementares dos semicondutores não-magnéticos e dos semicondutores magnéticos diluídos (DMS's), apondo, para os últimos, os mecanismos responsáveis pelo ferromagnetismo, como previamente reportado na literatura.

No Capítulo 3 estão descritos os procedimentos experimentais e as técnicas de preparação das amostras, juntamente com as especificações dos equipamentos utilizados nas caracterizações.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo 4, tendo sido dispostos de acordo com os sistemas sintetizados e por técnica de caracterização.

As conclusões deste trabalho são arroladas no Capítulo 5.

Nos Apêndices A e B são apresentados, respectivamente, outros resultados obtidos que, para efeitos de objetividade, não entraram no texto principal e uma breve descrição da técnica de liofilização.

## Capítulo II Semicondutores

### 2 Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Fundamentos dos Semicondutores

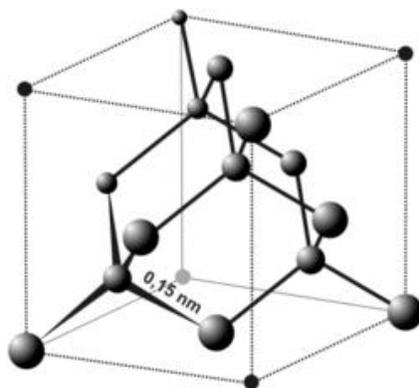
Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a  $T = 0$  K, separadas por um *gap* de energia relativamente pequeno,  $E_g < 2$  eV. Devido ao pequeno *gap* em temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é apreciável, embora muito menor que o número de elétrons livres em metais. Isto resulta numa condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais. Esta é a razão do nome **semicondutor**.

A concentração de elétrons na banda de condução de um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura, o que faz sua condutividade depender fortemente da temperatura. Esta é uma das razões pelas quais os semicondutores puros, também chamados **intrínsecos**, são utilizados em poucos dispositivos.

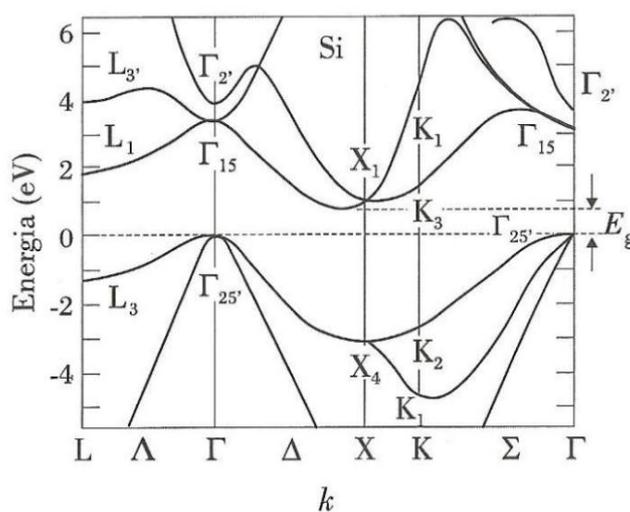
A condutividade dos semicondutores também pode ser drasticamente alterada com a presença de impurezas, ou seja, de átomos diferentes dos que compõem o cristal puro. É esta propriedade que possibilita a fabricação de uma variedade de dispositivos eletrônicos, a partir do mesmo material semicondutor. O processo de colocar impurezas de elementos conhecidos num semicondutor é chamado **dopagem**. Semicondutores com impurezas são chamados **dopados** ou **extrínsecos**. O semicondutor mais importante para a eletrônica é o silício (Si), elemento do grupo 4A da tabela periódica, que tem a mesma estrutura cristalina do diamante, mostrada na figura 2.1.

A figura 2.2 mostra a estrutura de bandas de energia do silício. O máximo da banda de valência ocorre em  $K = 0$ , o ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin. O topo da banda de valência é tomado

como referência na escala de energia, ou seja,  $E = 0$ . O mínimo da banda de condução ocorre num vetor de onda  $K \neq 0$  na direção  $[100]$ , próximo do ponto  $X$  na fronteira da zona de Brillouin, com energia 1,12 eV. Este é, então, o valor do *gap* de energia do silício,  $E_g = 1,12$  eV a temperatura ambiente. Na realidade, o valor do *gap* varia com a temperatura, sendo que no silício o *gap* é  $E_g = 1,16$  eV em  $T = 0$  K, ou seja, o *gap* diminui com o aumento de  $T$ .



**Figura 2.1** - Célula unitária da estrutura cristalina do diamante, na qual também cristalizam os semicondutores silício e germânio.



**Figura 2.2** - Estrutura de bandas de energia do silício [1].

Outro semiconductor importante é o germânio (Ge), que também é um elemento do grupo 4A e, igualmente apresenta a estrutura cristalina do diamante. O germânio tem estrutura de bandas semelhante a do silício, porém com um *gap* menor,  $E_g = 0,66$  eV, à temperatura ambiente. Isto faz com que suas propriedades elétricas sejam mais sensíveis a mudanças de temperatura do que as do silício.

No germânio e silício as bandas de valência e de condução resultam de estados eletrônicos *s* e *p* que se misturam. Como há dois estados *s* e *p*, há oito bandas híbridas *s + p*, que se separam em dois conjuntos de quatro bandas cada. As quatro bandas de menor energia podem acomodar  $4N$  elétrons, onde  $N$  é o número de elétrons. Como silício e germânio possuem quatro elétrons de valência por átomo, as quatro bandas *s + p* de menor energia estão completamente cheias, constituindo as bandas de valência, como mostrado na figura 2.2 para o silício.

As propriedades de condução dos semicondutores são determinadas, principalmente, pelo número de elétrons na banda de condução. Então, elas dependem fortemente da razão  $E_g/K_B T$ , onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann ( $K_B = 1,38062 \times 10^{-23}$  J/K) e  $T$  é a temperatura e, portanto, do valor do *gap*  $E_g$ , embora sem fazê-lo muito influenciadas pela forma das bandas. Por outro lado, as propriedades ópticas dependem sensivelmente da forma das bandas de energia. As transições eletrônicas acompanhadas da emissão ou absorção de fótons num cristal devem conservar energia e momentum, ou seja,

$$E_f - E_i = \pm \nabla \omega, \quad (2.1)$$

onde  $E_f$  e  $E_i$  são as energias do elétron nos estados final e inicial, respectivamente.  $\mathbf{K}_f$  e  $\mathbf{K}_i$  são os vetores de onda correspondentes,  $\omega$  e  $\mathbf{K}$  a frequência e o vetor de onda do fóton absorvido ( $E_f > E_i$ ) ou emitido ( $E_f < E_i$ ) na transição.

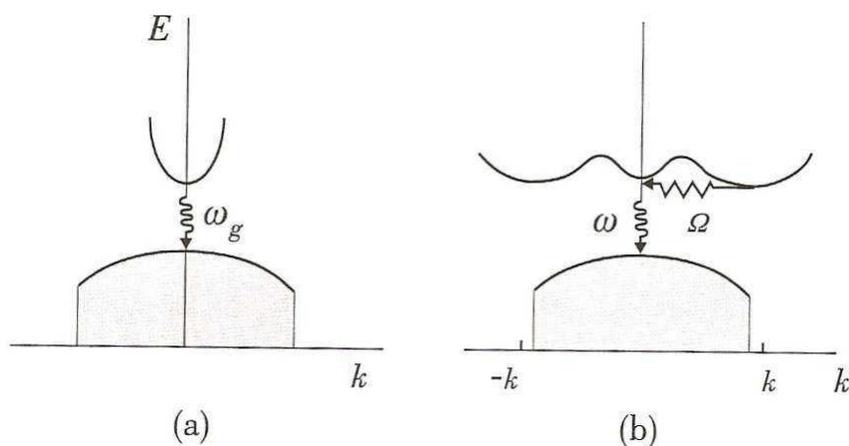
No caso do arseneto de gálio (GaAs), importante semiconductor, a transição de um elétron do mínimo da banda de condução para o máximo da banda de valência é acompanhada da emissão de um fóton de energia  $\nabla\omega = E_g = 1,43$  eV, cujo vetor de onda tem módulo  $K = 2\pi/\lambda = 7,2 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda. Desta forma, o momentum é conservado na emissão do fóton e a transição é permitida. Esta transição, ilustrada na figura 2.3.a, é chamada de processo direto de emissão. Neste caso, a transição através do *gap* ocorre com a emissão de um fóton de frequência  $\omega_g = E_g/\hbar$  e com vetor de onda desprezível na escala da figura, onde  $\omega_g$  é a frequência do fóton. Correspondentemente, o semiconductor é denominado de **gap direto**.

No caso do silício ou do germânio, não é possível ter uma transição entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução apenas com emissão ou absorção de fótons. Isto porque o fóton com energia  $E_g$  tem  $K \ll K_{ZB}$ , onde  $K_{ZB}$  é o vetor de onda da zona de Brillouin, e esta transição requer uma variação de vetor de onda da ordem de  $K_{ZB}$  para conservar momentum. Os fótons têm energia  $\hbar\omega_g \ll E_g$  e vetor de onda na faixa  $0 \leq K \leq K_{ZB}$ , onde  $\hbar$  é a constante de Planck ( $\hbar = h/2\pi = 1,054571 \times 10^{-34}$  J·s) e  $\Omega$  a frequência do fóton .

É possível, então, ter uma transição através do *gap*, com a emissão ou absorção de um fóton, desde que acompanhada de emissão ou absorção de um fônon. Esta transição, ilustrada na figura 2.3.b, é chamada de processo indireto, onde a transição através do *gap* envolve um fóton de frequência  $\omega \approx \omega_g$  e  $K \approx 0$  e um fônon de frequência  $\Omega$  muito menor que  $\omega_g$  e vetor de onda  $K > K_{ZB}$ , de tal forma a conservar energia e momentum totais. Silício e germânio são ditos semicondutores de **gap indireto**.

Como a transição em semicondutores de *gap* indireto envolve fônons e fótons, a probabilidade de emissão ou absorção de fótons é muito menor que no caso de *gap* direto. Por esta razão é preciso utilizar semicondutores de *gap* direto para fabricar lasers e diodos emissores

de luz (LED). Entre os semicondutores de *gap* direto destacam-se arseneto de gálio (GaAs), antimonite de índio (InSb), arseneto de índio (InAs), fosfeto de índio (InP), sulfeto de chumbo ou galena (PbS), sulfeto de cádmio (CdS), telureto de cádmio (CdTe). Nem todos compostos do grupo 3A-5A são de *gap* direto. O fosfeto de gálio (GaP) e o antimonite de alumínio (AlSb), por exemplo, têm *gap* indireto.



**Figura 2.3** - (a) Bandas de valência e de condução em semicondutor de *gap* direto. (b) Idem, no semicondutor de *gap* indireto [1].

### Semicondutores Extrínsecos

Os semicondutores intrínsecos são relativamente pouco utilizados em dispositivos reais, entre outras razões, porque sua condutividade é pequena e muito dependente da temperatura. Em geral, utiliza-se semicondutores com certa quantidade de impurezas, de tipo e concentração controlados, colocados propositalmente no cristal. Semicondutores com impurezas são chamados **extrínsecos**. Dizemos também que o semicondutor extrínseco é aquele que é **dopado** com impurezas. Através da dopagem é possível fazer com que o número de elétrons seja maior que o

de buracos, ou vice-versa. Outro fato interessante, é que a dopagem também permite adicionar níveis de impurezas intermediários entre a banda de valência e a banda de condução.

Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados do **tipo *n*** (de negativo), enquanto que os de maior concentração de buracos são do **tipo *p*** (de positivo). Os semicondutores dopados têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo valor é controlado pela concentração de impurezas. É justamente o controle das propriedades dos semicondutores através da dopagem que possibilita utilizar estes materiais para fabricar uma enorme variedade de dispositivos eletrônicos.

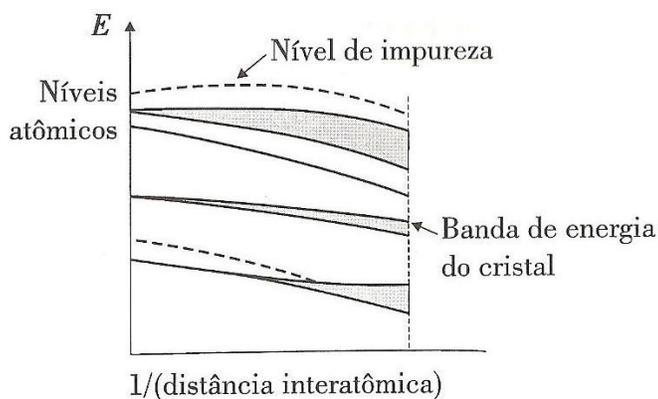
O MOCVD (*metal-organic chemical vapour deposition*), método mais comum de dopagem de semicondutores, que é baseado na difusão em alta temperatura, onde os átomos da impureza desejada são provenientes de um gás, como hidreto de arsênio ( $\text{AsH}_3$ ), no caso de arsênio, e difundem para o interior do material através da superfície do semicondutor. Este processo é feito num forno, onde o material e o gás que fornece a impureza são aquecidos a uma temperatura na faixa de 400 – 700°C. A profundidade da camada superficial que fica dopada e a concentração de impurezas dependem da temperatura e do tempo de exposição. 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 impurezas varia gradualmente na fronteira.

Outro método que permite a obtenção de regiões dopadas com fronteiras melhor definidas é a implantação iônica. Neste processo, um feixe de íons acelerados com energia na faixa de 10 – 100 KeV bombardeia a superfície do material e penetra no interior do mesmo. Camadas de impurezas com fronteiras controladas e bem definidas podem ser produzidas por este processo com espessuras de até 1  $\mu\text{m}$ .

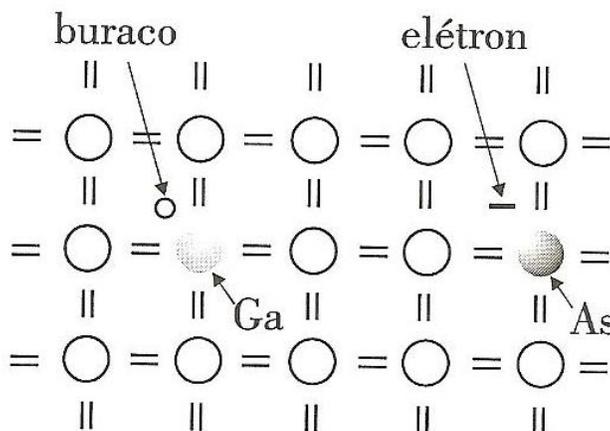
## Nível de Energia de Impurezas num Cristal

A presença de defeitos ou impurezas num cristal modifica o potencial eletrostático nas suas vizinhanças, quebrando a simetria de translação do potencial periódico. Essa perturbação pode produzir funções de onda eletrônicas que são localizadas nas proximidades da impureza, deixando de ser propagante em todo cristal. As energias dessas funções de onda são obtidas através da equação de Schrödinger, resolvida para o potencial da impureza. Essas energias aparecem na forma de níveis discretos, que podem estar situadas entre as bandas do cristal perfeito. A figura 2.4 ilustra possíveis níveis de energia de impurezas nas bandas de um cristal com defeitos.

Os elementos do grupo 5A da tabela periódica (P, As ou Sb, por exemplo) têm uma camada eletrônica interna igual a do silício ou germânio, mas têm cinco elétrons de valência em vez de quatro. Em pequenas quantidades, esses elementos podem facilmente entrar no cristal no lugar dos átomos de silício ou germânio. Isto não produz grandes modificações na rede cristalina, resultando na formação de impurezas substitucionais, como ilustrado na figura 2.5. A dopagem também pode ser feita com elementos do grupo 3A (B, Al, Ga ou In), que têm um elétron de valência a menos que silício ou germânio.



**Figura 2.4** - Perturbação do esquema de energia causada por impurezas ou defeitos no cristal [1].

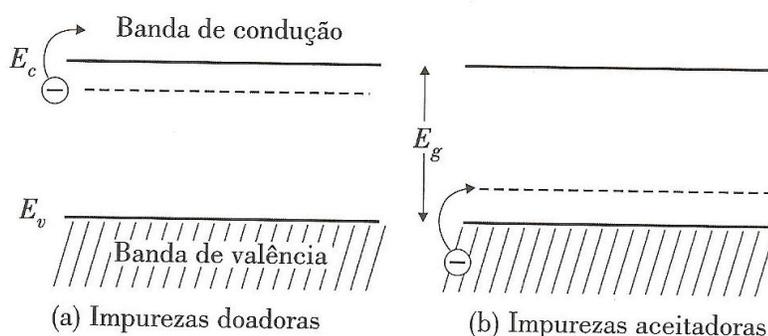


**Figura 2.5** - Modelo esquemático de um cristal de germânio ou silício dopado com impurezas substitucionais, como o gálio (aceitador) e o arsênio (doador). As bolas brancas representam os átomos de germânio ou silício [1].

No caso das impurezas do grupo 5A, como arsênio, quatro de seus cinco elétrons de valência são utilizadas na ligação covalente com os átomos vizinhos de germânio ou silício. O quinto elétron fica fracamente ligado ao átomo, que pode ser ionizado termicamente acima de temperaturas relativamente baixas, (tipicamente acima de 50 K). Com a ionização, o quinto elétron fica livre para se movimentar no cristal, o que equivale a dizer que ele vai para a banda de condução. Isto significa que o nível de energia da impureza do arsênio está próximo da banda de condução. As impurezas de arsênio e dos outros elementos do grupo 5A são **doadoras**, pois doam elétrons para a banda de condução, como ilustrado na figura 2.6.a. Os semicondutores com impurezas doadoras têm maior concentração de elétrons do que de buracos<sup>1</sup> e por isso são chamados do **tipo n**.

<sup>1</sup> 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.

No caso de impurezas do grupo 3A, como o gálio, há um elétron a menos dos quatro necessários para completar a ligação covalente com os vizinhos. Em temperaturas da ordem de 50 a 100 K, elétrons da banda de valência do cristal são capturados para completarem as ligações covalentes, deixando buracos na banda de valência. As impurezas do grupo 3A são chamadas **aceitadoras** e formam semicondutores do **tipo p**. Como ilustrado na figura 2.6.b, elas têm nível de energia eletrônico próxima da banda de valência.



**Figura 2.6** - Representação esquemática dos níveis de impurezas no *gap* de semicondutores dopados.  $E_c$  e  $E_v$  representam as energias mínimas e máximas das bandas de condução e valência, respectivamente [1].

## Dinâmica de Elétrons e Buracos em Semicondutores

A operação dos dispositivos semicondutores é baseada na dinâmica dos portadores de carga elétrica, que são os elétrons e buracos. Os principais processos dinâmicos são a criação de pares elétron-buraco, a recombinação de pares e o movimento coletivo desses portadores. O movimento coletivo das cargas resulta em corrente elétrica, que consiste no principal mecanismo de transmissão de informação nos dispositivos. Há dois tipos básicos de movimento coletivo: o

movimento de deriva num campo elétrico e a difusão de cargas devido a um gradiente espacial na concentração de portadores.

✓ **Corrente de Condução:** A corrente de condução ou deriva (*drift current*), resulta do movimento de cargas produzido por um campo elétrico, ou seja, pelo gradiente de potencial elétrico. Constitui-se do lento deslocamento médio de portadores de carga, produzido pelo campo elétrico externo, simultaneamente ao movimento rápido e aleatório característico das partículas em agitação térmica. Esta corrente é da mesma natureza que nos metais. Entretanto, nos semicondutores ela é formada tanto por elétrons quanto por buracos.

✓ **Corrente de Difusão:** O gradiente de campo elétrico não é o único gradiente que produz corrente elétrica num semicondutor. Quando portadores de carga são criados não uniformemente num material, o gradiente de concentração resultante produz movimento de portadores. Este movimento, chamado de difusão, ocorre no sentido da região de maior para a de menor concentração. Como os portadores têm carga elétrica, seu movimento de difusão resulta numa corrente elétrica, chamada **corrente de difusão**.

No caso do semicondutor, a difusão dos portadores de carga em excesso, inicialmente concentrados numa certa região, resulta de seu movimento aleatório dos portadores na rede cristalina do material.

## 2.2 Dispositivos Semicondutores

### A Junção $p-n$

O fato de poder dopar diversas regiões de um mesmo material semicondutor com diferentes impurezas possibilita a fabricação de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos. Num semicondutor contendo uma região tipo  $p$  e uma região tipo  $n$ , separadas por uma camada fina de transição, é formada o que chamamos de **junção  $p-n$** .

A espessura da camada de transição depende do método de fabricação, estando na faixa de  $10^{-2}$  a  $1\ \mu\text{m}$ . Em quase todos dispositivos semicondutores existe pelo menos uma junção  $p-n$ . O comportamento de elétrons e buracos nas junções de um dispositivo determina as características de corrente-tensão ( $I - V$ ) de seus diversos terminais.

A tecnologia de fabricação de junções evoluiu muito desde que o transistor de junção foi inventado em 1948. Os métodos mais empregados atualmente são a **difusão** e a **implantação iônica**.

### Diodos

O diodo é um dispositivo eletrônico de dois terminais que só deixa passar corrente elétrica num sentido. Um diodo ideal deveria apresentar resistência nula à corrente num sentido, como um curto-circuito, e resistência infinita, como um circuito aberto, para a corrente no sentido oposto. Os díodos reais, no entanto, têm num sentido resistência pequena, mas não nula, e resistência muito elevada, porém não infinita, no outro sentido.

A figura 2.7 mostra o símbolo do diodo e a característica  $I-V$  de um diodo ideal. A parte triangular do símbolo representa a ponta de uma seta, indicando o sentido de passagem da corrente no diodo.

Os diodos semicondutores são feitos com junções  $p-n$  ou contatos metal-semicondutor. Enquanto na válvula a vácuo a assimetria é devida ao fato de que o catodo emite elétrons, mas o anodo não, nos diodos semicondutores a assimetria é causada pela barreira de potencial.



**Figura 2.7** - (a) Símbolo do diodo. (b) Característica  $I$ - $V$  do diodo ideal [1].

## Diodo de Junção

O diodo de junção consiste apenas de uma junção  $p-n$  com dois contatos metálicos para entrada e para saída de corrente. No lado  $p$  o contato entre o semicondutor e o filme de alumínio forma naturalmente um bom contato ôhmico, devido aos valores relativos das funções trabalho. No lado  $n$  o contato ôhmico é obtido através de uma dopagem mais forte, produzindo uma região  $n^+$ . Por analogia com o diodo à válvula, o terminal  $p$  é chamado anodo e o terminal  $n$  é chamado catodo.

Os diodos de junção têm inúmeras aplicações em circuitos eletrônicos. Uma das mais tradicionais é a retificação de tensão alternada em fontes de alimentação, usadas para fornecer tensão  $dc$  para a operação de equipamentos eletrônicos.

Outra aplicação do diodo, baseada em sua propriedade de retificação, é como **detector de pico**, empregado na detecção de onda modulada em amplitude em receptores de rádio AM. Na

transmissão por rádio AM, a onda de alta frequência, chamada portadora, tem uma amplitude que varia de acordo com o sinal de baixa frequência (por exemplo, de áudio) da informação.

## **Diodo de Barreira Schottky**

Um contato metal-semicondutor com barreira de Schottky tem característica  $I-V$  semelhante à sua junção  $p-n$  sendo, portanto, também um diodo. Na realidade, historicamente o primeiro dispositivo semicondutor construído foi o diodo de contato metal-semicondutor. Nos primeiros anos da eletrônica costumava-se fabricar diodos detectores de sinal pressionando uma agulha metálica na superfície de um cristal semicondutor. Um semicondutor usado popularmente era o PbS, a galena, encontrado na natureza na forma cristalina.

Apesar do diodo de barreira de Schottky ter característica  $I-V$  semelhante ao diodo de junção, há importantes diferenças entre os dois tipos de diodo. Elas decorrem fundamentalmente do fato de que a corrente na barreira de Schottky é devida a portadores majoritários, enquanto na junção  $p-n$  é devida aos portadores minoritários.

Quando a tensão numa junção  $p-n$  é chaveada bruscamente de polarização direta para reversa, os portadores minoritários não são removidos para o outro lado instantaneamente devido ao tempo de recombinação. Este efeito limita a resposta de frequência de diodos de junção  $p-n$ . Nos diodos de barreira de Schottky não há portadores minoritários para serem removidos, de modo que o tempo de resposta é muito menor. Por essa razão, elas têm grande aplicação em circuitos detectores de alta frequência ou de chaveamento rápido.

Os diodos de Schottky não suportam correntes elevadas, pois, sendo a área de contato muito pequena, a densidade de corrente torna-se muito grande e danifica o contato. Assim, eles não servem para circuitos retificadores e sua maior aplicação é em circuitos detectores, que

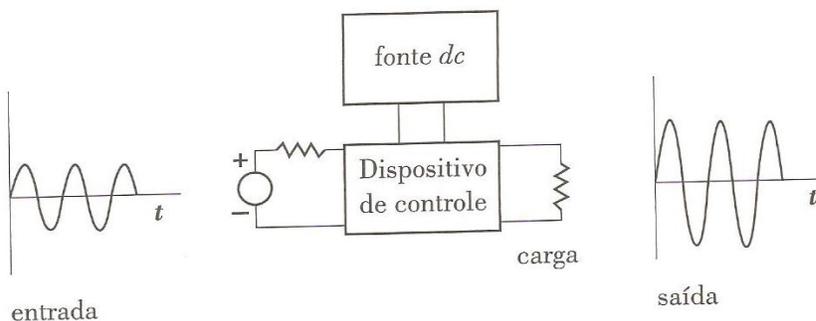
exigem resposta em alta frequência e com alta sensibilidade (grande inclinação da curva  $I-V$  próximo da origem).

## Transistores

O transistor é um dispositivo de três terminais, utilizado para controlar sinal elétrico. Um sinal variável aplicado aos dois terminais de entrada controla eletronicamente o sinal nos dois terminais de saída, sendo um deles comum com a entrada. As duas funções mais usuais de controle são a **amplificação** e o **chaveamento**.

Quando usado para amplificação, o dispositivo fornece na saída um sinal com a mesma forma de variação do sinal de entrada, porém com maior amplitude. Isto está mostrado na figura 2.8, para uma variação senoidal. A potência do sinal de saída é em geral maior que a do sinal de entrada, sendo o acréscimo de potência fornecido pela fonte de alimentação  $dc$ .

Nas aplicações digitais, um sinal digital na entrada faz o transistor chavear entre dois estados, um com corrente e outro sem corrente, representando os bits 0 e 1. Devido a sua capacidade de converter energia de uma fonte  $dc$  em energia de um sinal controlado, o transistor é chamado de **dispositivo ativo**.



**Figura 2.8** - Sinais de entrada e de saída num dispositivo de amplificação, como um transistor [1].

As aplicações de transistores são diversas. Os transistores bipolares de junção têm inúmeras aplicações em circuitos eletrônicos, sendo a mais comum a **amplificação** e o **chaveamento**. Os transistores de efeito de campo, abreviadamente TEC ou FET (de *Field Effect Transistor*), constituem uma família de transistores de grande importância tecnológica.

Do mesmo modo que os transistores bipolares, os FETs são dispositivos de três terminais amplamente utilizados para amplificação e chaveamento. Entretanto, do ponto de vista do circuito, há uma grande diferença entre os dois tipos de transistores. Enquanto nos bipolares o sinal de saída é controlado por uma corrente de entrada, nos FETs ele é controlado por uma **tensão de entrada**.

## Semicondutores Magnéticos

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

Como reportado amplamente na literatura, os efeitos magnéticos são aproximadamente proporcionais à concentração dos íons magnéticos, já que não deveria se esperar uma grande mudança nas propriedades com uma solubilidade limitada das impurezas magnéticas. O ferromagnetismo e as propriedades semicondutoras coexistem em semicondutores magnéticos, tais como os calcogenetos de európio (por exemplo: EuSe, EuS, EuO) e os espinélios semicondutores ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ), que têm um conjunto de elementos magnéticos periódicos.

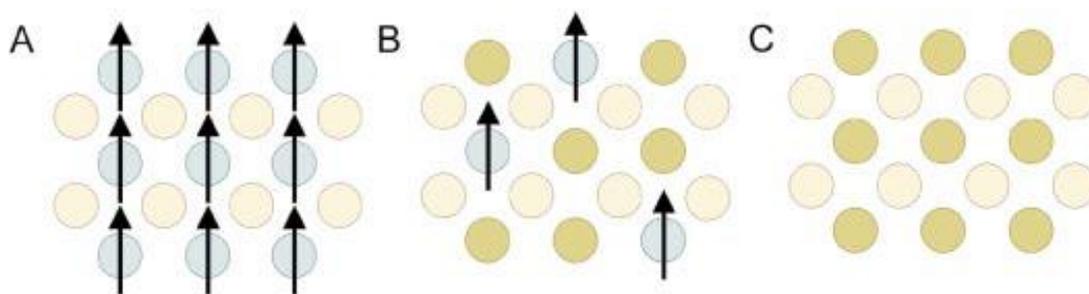
Infelizmente, a estrutura cristalina desses semicondutores magnéticos é bastante diferente do silício (Si) e do arseneto de gálio (GaAs). Além disso, o crescimento de monocristais para esses compostos é, notoriamente, difícil. Mesmo para se obter um pequeno monocristal são necessários semanas de preparação e crescimento.

## 2.3 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS's) são semicondutores em que átomos de uma matriz (ordinariamente semicondutora) são parcialmente e aleatoriamente substituídos por átomos magnéticos. Forma-se, assim, soluções sólidas (ou ligas) que exibem simultaneamente propriedades ferromagnéticas e semicondutoras, o que tem atraído muita atenção devido à possível aplicação em dispositivos spintrônicos.

Metais de transição, que têm os estados  $d$  parcialmente preenchidos (p. ex., Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu), e elementos Terras Raras, que têm os estados  $f$  parcialmente preenchidos (p. ex., Eu, Gd, Er), têm sido frequentemente utilizados como átomos magnéticos. Uma representação desta categoria de semicondutores, chamados abreviadamente DMS's, é mostrada na figura 2.9.

Algumas aplicações para os DMS's podem ser destacadas como na fabricação de cabeçotes de leitura magnetoresistivos e de memórias de acesso aleatório magnetoresistivas (MRAM's) [2].



**Figura 2.9** - Três tipos de semicondutores: (a) um semicondutor magnético, em que um conjunto periódico de elementos magnéticos está presente; (b) um semicondutor magnético diluído; e (c) um semicondutor não-magnético [3].

Em geral, um semicondutor pode ser representado pela fórmula ideal  $M^{\prime}M^{\prime\prime}$ , onde  $M^{\prime}$  é um elemento das famílias 2B ou 3A e  $M^{\prime\prime}$  é um elemento das famílias 5A ou 6A. Assim, os semicondutores podem ser classificados em dois grupos, dependendo da combinação considerada:

1. 2B-6A (exemplos: CdTe, ZnO, ZnSe, CdTe, ZnSe, CdSe, CdS, etc.);
2. 3A-5A (exemplos: GaAs, GaN, GaP, etc.).

Os DMS's do grupo 2B-6A podem ser representados pela fórmula  $(M^{\prime}_{1-x}, M_x)M^{\prime\prime}$ . O estudo destes DMS's têm sido centrado, principalmente, nos casos em que a valência dos íons magnéticos (como por exemplo: manganês ou cobalto) é 2+, isto é, corresponde a valência ordinária de  $M^{\prime}$ .

Embora esta escolha torne estes DMS's relativamente fáceis de preparar, seja em forma massiva ou em finas camadas epitaxiais, os semicondutores do grupo 2B-6A mostram-se de difícil dopagem, do tipo  $p$  ou  $n$ , tornando estes materiais menos atraentes para as aplicações tecnológicas.

Além disso, a interação magnética em DMS's do grupo 2B-6A é dominada pela interação de troca antiferromagnética entre os spins do metal de transição, o que resulta em um comportamento paramagnético, antiferromagnético ou vidro de spin do material. Não foi possível, até pouco tempo atrás, fazer um DMS do grupo 2B-6A, ferromagnético sequer em baixa temperatura [4].

Os DMS's do grupo 3A-5A podem ser representados pela fórmula  $(M^{\prime}_{1-x}, M_x)M^{\prime\prime}$ . Uma abordagem compatível com os semicondutores não-magnéticos utilizados na atual eletrônica é dopar semicondutores do grupo 3A-5A, com alta concentração de íons magnéticos provenientes dos metais de transição, com o objetivo de obter DMS's com propriedades ferromagnéticas.

Portanto, a introdução dos DMS's do grupo 3A-5A abre a possibilidade de utilizar uma variedade de fenômenos magnéticos não presentes nos semicondutores não-magnéticos do grupo 3A-5A, como na óptica e em dispositivos elétricos. O principal obstáculo na obtenção de DMS's do grupo 3A-5A, tem sido a baixa solubilidade dos íons magnéticos (como o manganês) nos compostos.

## 2.4 Mecanismos de Ferromagnetismo

Duas abordagens básicas surgiram para o entendimento das propriedades magnéticas de semicondutores magnéticos diluídos.

A primeira classe de abordagens é baseada na teoria de campo médio. As teorias que se enquadram neste modelo geral assumem, implicitamente, que o semicondutor magnético diluído é uma solução sólida (ou liga) “mais-ou-menos” aleatória como, por exemplo, o  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ , em que o manganês substitui um dos constituintes (i.e., o Ga) da rede.

A segunda classe de abordagens sugere que os átomos magnéticos formam pequenos precipitados (alguns átomos) que produzem o ferromagnetismo observado [5].

A dificuldade de verificar experimentalmente o mecanismo responsável pelas propriedades magnéticas observadas é devido ao fato que, dependendo das condições da síntese do material DMS, é possível produzir amostras que abrangem a totalidade de possibilidades, desde soluções sólidas (ou ligas) monofásicas até nanoprecipitados de átomos magnéticos (i.e. precipitados) e, a formação de fases secundárias.

A mesma aproximação de campo médio assume, basicamente, que o ferromagnetismo ocorre através de interações entre os momentos locais dos átomos de manganês (para o caso do exemplo acima), que são mediados por buracos livres no material. O acoplamento spin-spin é,

também, compreendido como uma interação de longo alcance, permitindo o uso de uma aproximação de campo médio.

Na sua forma básica, este modelo supõe uma matriz ideal, para calcular a densidade efetiva de spin devido à distribuição de íons de manganês. As interações diretas entre os íons de Mn-Mn são antiferromagnéticas, de modo que a temperatura de Curie ( $T_C$ ) para um determinado material, com uma concentração específica de manganês, é determinada pela competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas.

Na ausência de buracos, a interação magnética dos átomos de manganês, demonstrou ser antiferromagnética em DMS's do tipo  $n$ , por exemplo, no (In, Mn)As [6] e totalmente compensada por portadores no (Ga, Mn)As. Estes resultados mostram que a interação ferromagnética é induzida por buracos. A temperatura de Curie pode ser calculada a partir da constante de troca, e a concentração de buracos pode ser determinada a partir das medidas de magnetotransporte.

Recentes tratamentos teóricos renderam um conhecimento útil nos mecanismos fundamentais do ferromagnetismo em óxidos.

Dietl *et al.* [7, 8] aplicaram o modelo de Zener para o ferromagnetismo, gerado pela interação de troca entre os portadores e os spins localizados, para explicar a temperatura de transição ferromagnética em compostos semicondutores dos grupos 3A-5A e 2B-6A.

A teoria assume correlações ferromagnéticas mediadas por buracos de superfícies aceitadoras, de uma matriz de spins localizados em um semicondutor dopado magneticamente, especificamente, íons de manganês são substituídos no sítio dos elementos 2B ou 3A para fornecer o spin local. No caso dos semicondutores do grupo 3A-5A, o manganês também fornece o dopante aceitador. Admitem-se altas concentrações de buracos, para mediar as interações

ferromagnéticas entre os íons de manganês. No caso da dopagem eletrônica ou de materiais fortemente dopados com manganês, o ferromagnetismo não é detectado.

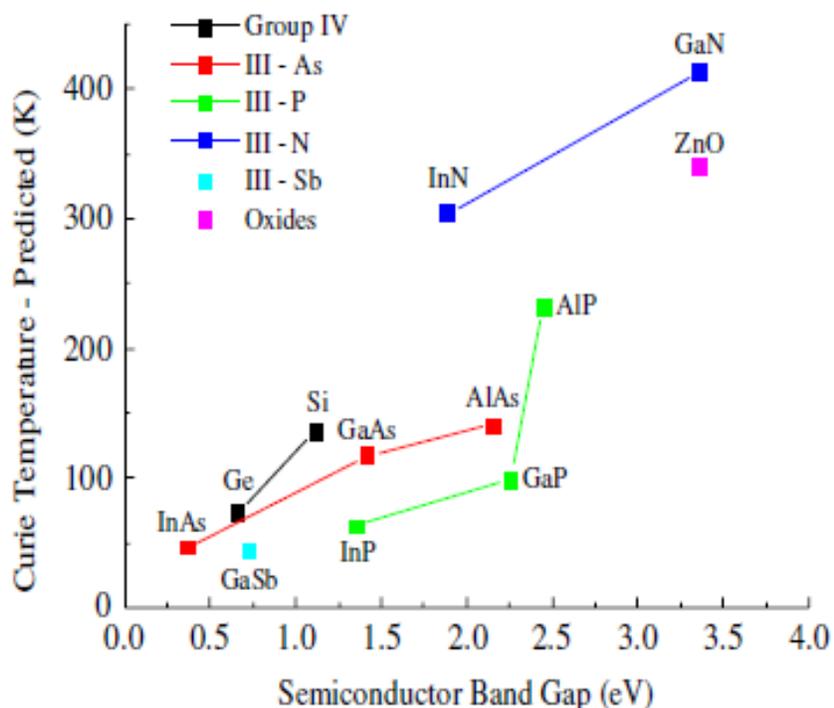
Resultados teóricos sugerem que o ferromagnetismo mediado por portadores em material do tipo  $n$  é relegado a baixas temperaturas, se ocorrer de todo, embora seja previsível em altas temperaturas para os materiais do tipo  $p$  [7, 8]. O modelo descrito por Ohno *et al.* [3] tem explicado satisfatoriamente a transição nas temperaturas observadas para o (Ga, Mn)As.

Este tratamento teórico apresenta várias tendências e previsões interessantes. Para os materiais considerados em particularidade, semicondutores com estrutura *zinc-blend*, interações magnéticas são favorecidas em materiais dopados com buracos, devido à interação dos íons de  $Mn^{2+}$  da banda de valência. Isto é coerente com os cálculos anteriores para a interação de troca entre íons de  $Mn^{2+}$  em compostos do grupo 2B-6A, mostrando que a contribuição dominante é a partir de processos de pares de buracos.

Este mecanismo de supertroca pode ser encarado como uma forma indireta de interação de troca mediada pelos ânions, envolvendo deste modo a banda de valência. Note que as propriedades da banda de valência são principalmente determinadas pelos ânions em compostos do grupo 2B-6A.

O modelo proposto por Dietl *et al.* [8] prediz que a temperatura de transição será medida com uma redução da massa atômica dos elementos constitutivos devido a um aumento da hibridização  $p-d$  e uma redução no acoplamento spin-órbita. Mais importante, a teoria prediz uma  $T_C$  superior a 300 K para o GaN e o ZnO do tipo  $p$ , sendo dependente da concentração de íons magnéticos e buracos [9], como apresentado na figura 2.10.

Outras classes básicas de modelos para o ferromagnetismo, na ausência de precipitados ferromagnéticos ou de segunda fase, incluem os polarons magnéticos confinados, dupla troca e transição virtual.



**Figura 2.10** - Temperaturas de Curie previstas para óxidos e semicondutores [9].

Além da previsão de Dietl *et al.* [8], o ferromagnetismo no óxido de zinco (ZnO) dopado magneticamente (com manganês) foi teoricamente investigado por cálculos de *ab initio* baseado na aproximação da densidade local [10]. Novamente, os resultados sugerem que a ordenação ferromagnética do manganês é favorecida quando mediada pela dopagem por buracos. Entretanto, para dopantes como vanádio, cromo, ferro, cobalto e níquel, o ordenamento ferromagnético no ZnO está predito para ocorrer sem a necessidade de cargas portadoras adicionais.

Recentemente, as propriedades magnéticas de filmes finos de ZnO dopado com níquel foram relatadas por Wakano *et al.* [11]. Para os filmes dopados com concentração entre 3 - 25 %at. de níquel, o ferromagnetismo foi observado em 2 K. Acima de 30 K, comportamento superparamagnético foi observado. Em todos estes filmes, o ZnO era do tipo *n*.

Fukumura *et al.* [12] mostraram que filmes finos epitaxiais de ZnO dopados com manganês podem ser obtidos por deposição de laser pulsado (PLD), com uma substituição pelo manganês tão elevada quanto 35%at., mantendo a estrutura wurtzita. Isto está bem acima do limite de solubilidade no equilíbrio de aproximadamente 13%. Co-dopando com alumínio resultou em um material do tipo *n*, com concentração de portadores em excesso. Uma grande magnetoresistência foi observada nos filmes, mas nenhuma evidência de ferromagnetismo foi relatada.

A previsão da teoria de Dietl *et al.* [8] de alta temperatura para o ferromagnetismo no ZnO dopado com manganês é especificamente para material do tipo *p*. Resultados experimentais reportados na literatura para o ZnO dopado com manganês, que é tipo *n* devido ao doador de impurezas do grupo 3A, são consistentes com essa previsão e não mostram ferromagnetismo.

No entanto, recentemente Pearton *et al.* [13] obtiveram evidências do ferromagnetismo em ZnO do tipo *n*, em que o manganês e o estanho servem como o metal de transição e impurezas doadores, respectivamente.

## 2.5 Resultados

A Tabela 2.1 apresenta uma síntese dos resultados de materiais que apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente ou superior.

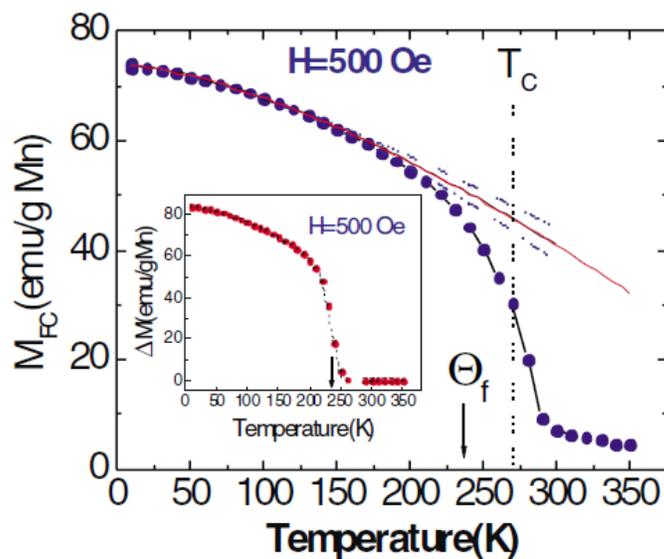
### (Ga, Mn)P

Foi reportado ferromagnetismo acima da temperatura ambiente para o (Ga, Mn)P, preparado através de dois métodos diferentes de incorporação do manganês: a implantação iônica [22] e a dopagem durante síntese por MBE (*molecular beam epitaxy*) [22, 23]. O processo de implantação é eficiente para a dopagem de matrizes semicondutoras, com variação das concentrações dos dopantes magnéticos, podendo redundar em propriedades ferromagnéticas. A implantação é utilizada para incorporar íons magnéticos, tais como manganês, ferro e níquel em uma variedade de substratos, incluindo GaN [26, 29-35] e SiC [33, 35, 36, 37], além do GaP [22, 38].

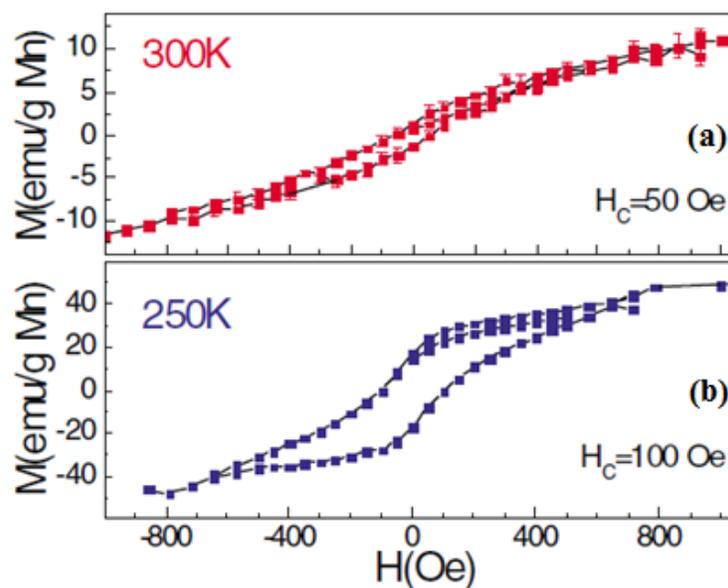
A magnetização de um semicondutor do tipo *p*, por exemplo, uma amostra de GaP com aproximadamente 3 %at.Mn, co-dopada com carbono e então tratada em 700°C, depende fortemente da temperatura, como mostrado na figura 2.11 [22]. A contribuição diamagnética foi subtraída da experiência. Uma temperatura de Curie de aproximadamente de 270 K é indicada pela linha tracejada vertical, enquanto o quadro mostra uma temperatura de Curie ferromagnética de 236 K. Os autores concluíram que, em baixas temperaturas, uma dependência como predito pela lei de Bloch ( $T^{3/2}$ ) (linha sólida) foi observada na amostra.

Curvas de histerese para mesma amostra, a 250 K e 300 K, são mostradas na figura 2.12. Quando o manganês, nas mesmas condições, foi implantado no GaP do tipo *n*, a  $T_C$  foi reduzida

para aproximadamente 50 K [22]. Nenhuma fase secundária (como MnGa ou MnP) ou precipitados foram detectadas.



**Figura 2.11** – Magnetização em função da temperatura (FC), com campo aplicado de  $H = 500$  Oe. Inserido:  $\Delta M$  entre FC e ZFC [22].



**Figura 2.12** - Curvas de magnetização mostrando: (a) uma histerese moderada com campo coercivo de  $H_C = 50$  Oe a 300 K e (b) uma forte histerese para  $H_C = 100$  Oe a 250 K [22].

**Tabela 2.1** - Resultados experimentais de semicondutores e óxidos que apresentam ferromagnetismo em temperatura ambiente ou superior [13].

| Material                                   | <i>Gap</i> de Banda<br>(eV) | Processo de<br>Dopagem             | Temperatura de<br>Ordem (K) | Referências |
|--|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------|
| $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$   | 1.72                        | Reação de estado sólido            | >300                        | 14          |
| (Ga, Mn)N                                  | 3.4                         | Difusão térmica                    | 228 - 370                   | 15, 16      |
| (Ga, Mn)N                                  | 3.4                         | <i>BEM</i>                         | >300                        | 17          |
| (Ga, Mn)N                                  | 3.4                         | <i>MBE</i>                         | 940                         | 18          |
| (Ga, Cr)N                                  | 3.4                         | <i>MBE</i>                         | >400                        | 26          |
| (ZnO):Co                                   | 3.1 – 3.6                   | <i>PLD</i>                         | >300                        | 19          |
| (TiO <sub>2</sub> ):Co                     | 3.1                         | <i>PLD</i> e <i>BEM</i>            | >380                        | 20, 21      |
| (Ga, Mn)P:C                                | 2.2                         | Implantação iônica e<br><i>BEM</i> | >330                        | 22, 23      |
| $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{GeP}_2$ | 1.83 – 2.8                  | Reação de estado sólido            | 312                         | 24          |
| (Zn, Mn)GeP <sub>2</sub>                   | <2.8                        | Difusão térmica                    | 350                         | 25          |
| ZnSnAs <sub>2</sub>                        | 0.65                        | Crescimento de cristal             | 329                         | 27          |
| ZnSiGeN <sub>2</sub>                       | 3.52                        | Implantação iônica                 | ~300                        | 28          |

## 2.6 ZnO dopado com metal de transição (MT)

A pesquisa experimental sobre o ZnO dopado com metais de transição (MT) aumentou consideravelmente após a previsão teórica de que o ZnO seria um candidato promissor como um DMS ferromagnético com alta temperatura de Curie [8].

O ZnO tem uma estrutura cristalina hexagonal (wurtzita) com  $a = 3,25 \text{ \AA}$  e  $c = 5,12 \text{ \AA}$  e é um semicondutor de *gap* de energia direto, com  $E_g \sim 3,3 \text{ eV}$  em 300 K. Na forma de filme fino, o ZnO é geralmente do tipo *n*, devido à dopagem eletrônica via defeitos intersticiais originários do ZnO, vacâncias de oxigênio na rede do ZnO ou impurezas, incluindo o hidrogênio. Por outro lado, a dopagem tipo *p* continua a ser um desafio [39].

Entretanto, recentemente, Tsukazaki *et al.* reportaram ZnO dopado com nitrogênio, i.e., do tipo *p*, em camadas depositadas sobre o ZnO de alta qualidade [40]. Se estes resultados forem confirmados, isto é, se o ferromagnetismo mediado por buracos for mesmo o mecanismo dominante, a obtenção do ZnO tipo *p* poderia pavimentar o caminho para um promissor uso do ZnO dopado com MT em dispositivos.

Continuando com as investigações experimentais, Fukumura *et al.* exploraram o sistema (Zn, Mn)O, sintetizado por deposição de laser pulsado (PLD) [12]. Neste trabalho, em particular, até 35% at. de Mn foi incorporado no ZnO, sem afetar muito a qualidade cristalográfica do DMS. Devido à natureza do  $\text{Mn}^{2+}$ , uma solubilidade relativamente alta pode ser esperada na dopagem de matrizes semicondutoras do grupo 2B-6A. A essência dessa discussão é que o manganês comporta-se da mesma forma que o zinco e, deste modo, pode-se esperar uma alta solubilidade, apesar do zinco ser um átomo relativamente maior. O relato da alta solubilidade do manganês no ZnO desencadeou intensa pesquisa no ZnO dopado também com outros metais de transição, por

parte de muitos outros grupos de pesquisa, empregando-se várias técnicas de síntese de filmes finos.

A síntese destes materiais ferromagnéticos por técnicas de evaporação, tais como, feixe molecular epitaxial (MBE) [12] e a deposição por laser pulsado (PLD) [19], pode ser feita com excelente controle da concentração do dopante e na capacidade de crescer camadas de uma única fase. No entanto, os resultados relativos à existência de ferromagnetismo têm sido bastante controversos. Enquanto alguns grupos têm relatado ferromagnetismo nos sistemas (Zn, M)O com  $T_C$  variando de 30 a 550 K [41, 42, 43], outros observaram comportamento antiferromagnético e de vidro de spin [42, 44, 45, 46].

Dependendo das condições empregadas para a síntese dos DMS's, as propriedades podem resultar muito diferentes. Assim, talvez seja necessário averiguar que mecanismo é dominante para cada caso de preparação do DMS. Isto só pode ser alcançado através de uma cuidadosa correlação das propriedades magnéticas medidas com métodos de análise de materiais, capazes de detectar outras fases e precipitados.

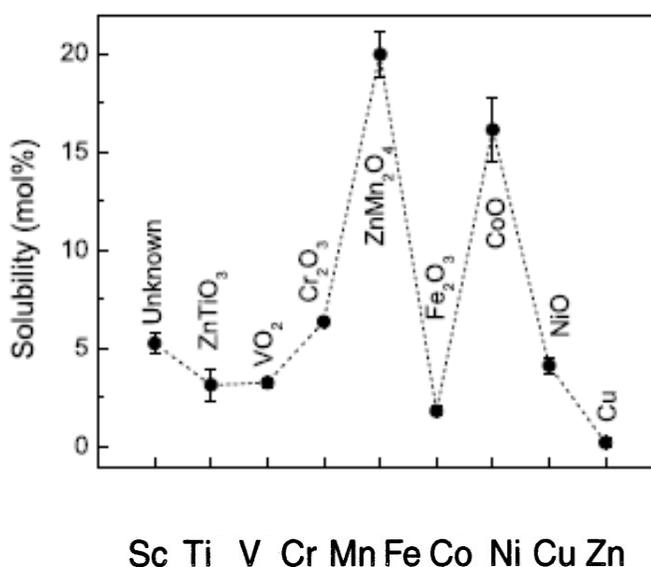
A Tabela 2.2 apresenta algumas (segundas) fases precipitadas no ZnO dopado com certos metais de transição, segundo os autores de vários trabalhos publicados. Apesar das medições de difração de raios X (DRX) desempenharem um papel importante na tentativa de detectar qualquer fase de impureza presente, outras técnicas de caracterização mais sofisticadas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED), microscopia eletrônica transmissão (TEM), microanálise de sonda eletrônica (EPMA) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), devem ser aplicadas para identificação de nanoprecipitados e investigar a uniformidade da distribuição do dopante no material hospedeiro.

**Tabela 2.2** - Fases secundárias observadas no ZnO dopado com manganês, cobalto ou ferro e as respectivas propriedades magnéticas, (i.e.) com temperatura de Curie (caso ferri ou ferromagnético) ou temperatura de Néel (caso antiferromagnético) [39].

| Fase                                   | Natureza do Magnetismo | Temperatura de Curie ou Temperatura de Neel (K) | Referência |
|--|------------------------|---|------------|
| MnO                                    | Antiferromagnético     | 116   | 47         |
| MnO <sub>2</sub>                       | Antiferromagnético     | 92  | 48         |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | Antiferromagnético     | 76  | 48         |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>         | Ferromagnético         | 43  | 48         |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>         | Ferrimagnético         | 46  | 49         |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>         | Ferrimagnética         | 40  | 50         |
| (Zn, Mn)Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Ferrimagnético         | 40  | 51         |
| ZnMnO <sub>3</sub>                     | Vidro de spin          | -   | 52         |
| Zn <sub>3</sub> MnO <sub>6</sub>       | -                      | -   | 52         |
| Co                                     | Ferromagnético         | 1373  | 53         |
| CoO                                    | Antiferromagnético     | 291   | 54         |
| CuO                                    | Antiferromagnético     | 230   | 55         |
| Cu “ <i>cluster</i> ”                  | Antiferromagnético     | 154   | 55         |
| (Zn, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | Ferromagnético         | 440   | 54         |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>       | Não-magnético          | -   | 56         |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>       | Ferromagnético         | -   | 56         |

## ZnO dopado com Mn

Em um dos mais importantes trabalhos sobre DMS's, Jin *et al.* determinaram os limites de solubilidade de metais de transição dopantes em filmes finos de ZnO, sintetizados por laser MBE [57]. A figura 2.13 mostra estes limites determinados pela presença de picos de impurezas nos padrões de difração de raios X. As composições dos metais de transição foram medidas também por EPMA.



**Figura 2.13** - Limite de solubilidade de íons de MT em ZnO. O limite inferior e superior correspondente das barras de erro, respectivamente, para o menor  $x$  dos compostos precipitados e o maior  $x$  dos compostos sem precipitação. As fases precipitadas também são mostradas [57].

A solubilidade do manganês no ZnO pode exceder o limite do equilíbrio termodinâmico (~13%) e atingir até 35%, como resultado do processo de síntese de filmes por PLD (i.e. fora do equilíbrio) [12]. Com o aumento do teor de manganês, as constantes de rede ( $a$  e  $c$ ) da wurtzita ( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ) aumentam devido ao fato do raio iônico do  $Mn^{2+}$  (0,66 Å) ser maior do que o do  $Zn^{2+}$  (0,60 Å) [43, 44, 48, 51], ampliando o *gap* de energia com considerável *mid-gap* de

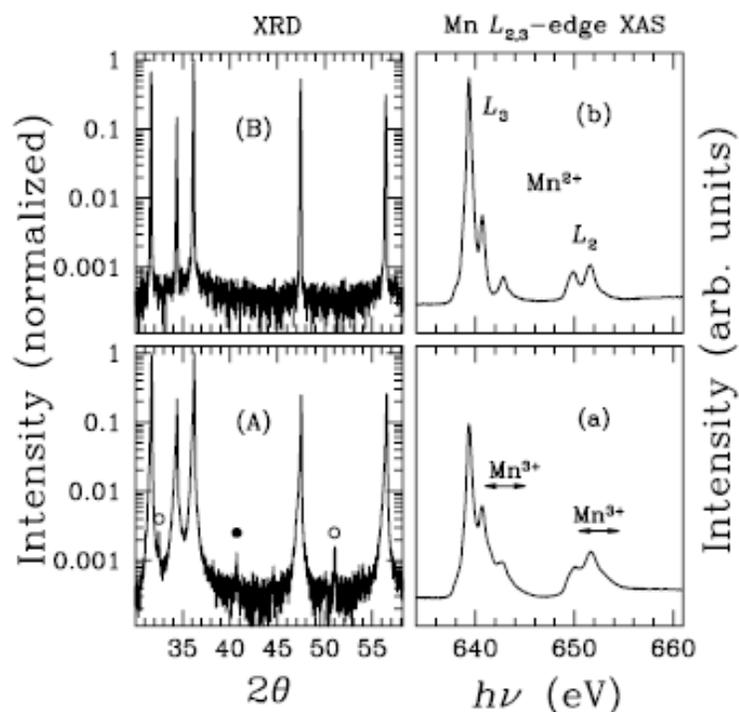
absorção. Este pico de absorção do *mid-gap*, centrado em torno de 3 eV no ZnO dopado com manganês é, geralmente, amplo e de estrutura inferior à temperatura ambiente, devido à sobreposição das camadas de transições *intra-d* do  $Mn^{2+}$ , a partir do seu estado fundamental [58].

Han *et al.* demonstraram que no (Zn, Mn)O policristalino, sintetizado por reação de estado sólido, o precipitado  $(Zn, Mn)Mn_2O_4$  é responsável pela transição ferromagnética observada [51]. Na figura 2.14, a espectroscopia de absorção de raios X do manganês na banda  $L_{2,3}$  indica a existência de estados de carga do  $Mn^{3+}$  na amostra que tem o precipitado  $(Mn, Zn)Mn_2O_4$ . Por outro lado, a fração de (Zn, Mn)O, sem segunda fase precipitada, mostrou comportamento paramagnético.

Na figura 2.14, os grandes picos de (A) e (B) pertencem à estrutura ZnO, enquanto os pequenos picos de (A) são de fases secundárias, MnO (•) e  $(Mn, Zn)Mn_2O_4$  (o). Os gráficos da direita, (a) e (b), mostram os espectros de absorção de raios X (XAS) do manganês  $2p-3d$  para as amostras A e B, respectivamente. Note-se que a forma da banda  $L_{2,3}$  da amostra A desvia-se das características de  $Mn^{2+}$  da amostra B no lado da alta energia, como indicado pelas setas, desvio este causado pelo  $Mn^{3+}$  [51].

Lawes *et al.* realizaram um estudo em amostras massivas de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  e  $Zn_{1-x}Co_xO$  com  $x = 0,01$  e  $0,15$  [45]. Não há evidências de transições ferromagnéticas nestes sistemas, observadas acima de 2 K. Os autores propuseram um modelo que considera dois subconjuntos de spins para explicar as propriedades magnéticas observadas. Um subconjunto de spins, que pertence aos íons do metal de transição (MT) sem vizinhos mais próximos de MT, esta completamente livre (spins isolados). O segundo subconjunto de spins, que pertence aos íons do MT com pelo menos um vizinho mais próximo, é afetado pela interação de campo médio (spins

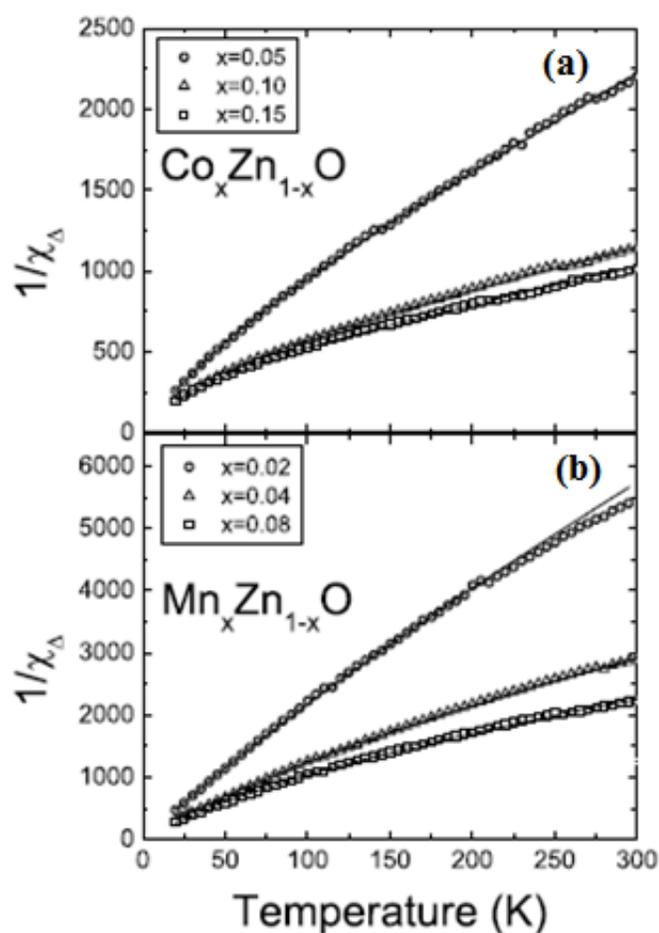
interagentes). Com o aumento da concentração de manganês, a fração de íons de manganês pertencentes ao segundo subconjunto aumenta e, assim, a interação antiferromagnética reduz a magnetização líquida.



**Figura 2.14** - Difratomogramas de raios X (esquerda) e perfis XAS (direita) para as amostras A e B [51].

Separando os íons de MT em dois subconjuntos de spins não-interagentes, também resulta em uma excelente descrição da susceptibilidade ao longo da faixa de temperaturas em que os sistemas foram caracterizados, como mostrado na figura 2.15. A susceptibilidade magnética foi determinada tomando-se a diferença de magnetização entre  $B = 2T$  e  $B = 1T$  [45].

Esta característica da susceptibilidade magnética, isto é, de um regime aproximadamente linear em alta temperatura, seguido por uma curvatura em baixas temperaturas, também foi observada por outros pesquisadores [46]. Seria desejável verificar a presença destas duas populações distintas de spin no ZnO dopado com MT, utilizando técnicas tais como ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [46] ou espectroscopia Mössbauer (EM) [39].



**Figura 2.15** - Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (a) e  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (b) [45].

## ZnO dopado com Co

A existência de ordem ferromagnética em ZnO dopado com cobalto foi, primeiramente, proposto teoricamente, sendo atribuída à interação de dupla troca [10], ou por interação RKKY entre íons de cobalto [59]. No entanto, um cálculo posterior também mostrou que o estado fundamental do ZnO dopado com cobalto é um vidro de spin, devido à estreita faixa de interações entre os cátions de transição [60].

Ueda *et al.* investigaram filmes de  $Zn_{1-x}M_xO$  (tipo *n*, com  $x = 0,05 - 0,25$  e  $M = Co, Mn, Cr, Ni$ ), depositados por PLD em substratos de safira [19]. Alguns dos filmes de ZnO dopados com cobalto mostraram comportamento ferromagnético, com temperatura de Curie acima de 280 K, embora o mecanismo do ferromagnetismo observado não tenha ficado claro. No caso do ZnO dopado com manganês, cromo e níquel, não foi observado comportamento ferromagnético.

Em um estudo sistemático sobre o magnetismo do ZnO dopado com MT (de Sc a Cu), na forma de filmes também crescidos por PLD em substratos de safira, Venkatesan *et al.* relataram que o momento magnético da solução sólida ZnO:Co é de  $1,9 \mu_B$ . Devido à presença do cobalto, seria a maior entre todos os outros elementos dos metais de transição (Zn, MT)O, com 5% at. de MT [61].

Lee *et al.* relataram que o óxido  $Zn_{1-x}Co_xO$  com  $x = 25\%$ , fabricado pelo método de sol-gel, exibe comportamento ferromagnético, com  $T_C$  superior a 350 K [62]. Em amostras com concentração de portadores  $x = 20$  e 25% at., os filmes são isolantes do tipo *n* e a magnetização aumenta com a concentração do portador. Os autores propõem que uma maior concentração de cobalto poderia reforçar o "aprisionamento" do par de elétrons, que podem induzir a interação ferromagnética spin-spin entre átomos de cobalto.

O aumento da magnetização com a temperatura é semelhante ao relatado por Heo *et al.*, para o ZnO dopado com manganês, o que foi explicado pela aleatoriedade e desordem de precipitados ferromagnéticos (FM) que percolam [63].

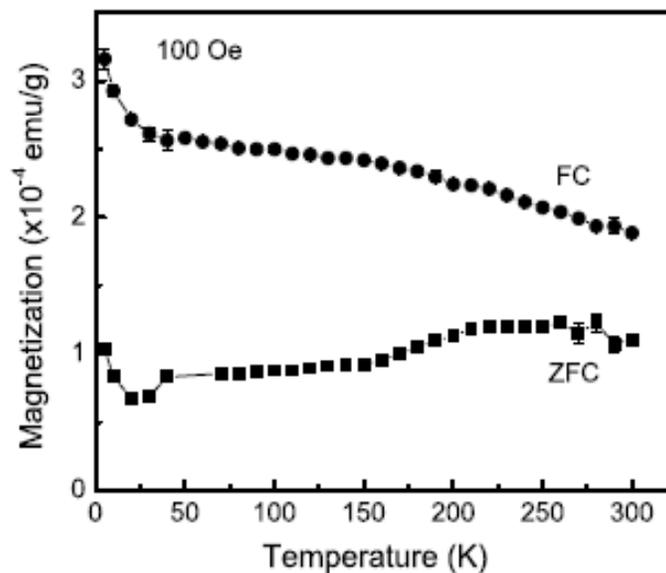
Tuan *et al.* sintetizaram por deposição de vapor químico de metal-orgânico (MOCVD) filmes epitaxiais de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x < 35\%$ ) sobre safira e descobriram que um comportamento ferromagnético fraco persiste mesmo acima de 350 K [64].

Kim *et al.* reportaram comportamento de vidro de spin para filmes homogêneos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  e comportamento ferromagnético em filmes não-homogêneos em temperatura ambiente, o que foi atribuído à presença de precipitados de cobalto [42].

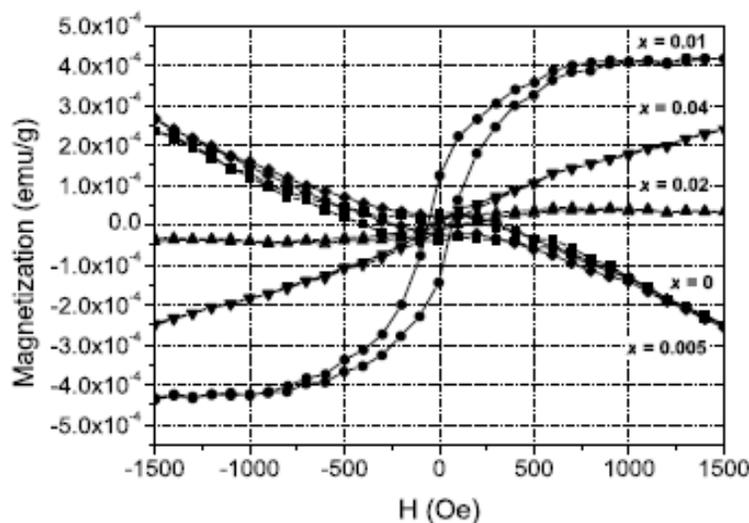
Kane *et al.* Investigaram amostras massivas de  $Zn_{1-x}Co_xO$  e  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , mas não encontraram nenhuma evidência de comportamento ferromagnético em qualquer destas amostras [46]. Embora o sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$  tenha apresentado histerese, a magnetização *vs.* temperatura (ZFC e FC figura 2.16) revelou que a histerese é devida à nanoprecipitados paramagnéticos de cobalto, formados na matriz diamagnética do ZnO. Note-se que as derivadas no limite de baixas temperaturas são de sinais opostos nas curvas ZFC e FC, mas não existe uma diferença significativa entre os valores finais. Isto indica um comportamento superparamagnético para os precipitados [46]. O comportamento paramagnético tem se mostrado dominante no  $Zn_{1-x}Co_xO$  policristalino ( $x < 0.15$ ) [65] e no  $Zn_{1-x}Co_xO$  massivo ( $x < 0,1$ ) [45].

Consistentemente com algumas previsões teóricas [66], Lin *et al.* verificaram que a dopagem adicional com cobre no *bulk* de  $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$  (sintetizado pelo método padrão de reação de estado sólido) é essencial para obter-se ferromagnetismo em temperatura ambiente [67]. O cobre pode dopar em até 1% at. ( $Zn_{0,97}Cu_{0,01}Co_{0,02}O$ ), sem a formação de fase secundária,

como confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão, de alta resolução. A magnetização de saturação em 300 K aumentou com a concentração de cobre, como mostra a figura 2.17.



**Figura 2.16** - Magnetização (FC e ZFC) vs. temperatura, tomadas com  $H_{\text{aplic.}} = 100$  Oe, para a amostra  $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$  [46].



**Figura 2.17** - Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras de  $\text{Zn}_{0,98-x}\text{Cu}_x\text{Co}_{0,02}\text{O}$ , medidas à temperatura ambiente [67].

## ZnO dopado com outros Metais de Transição

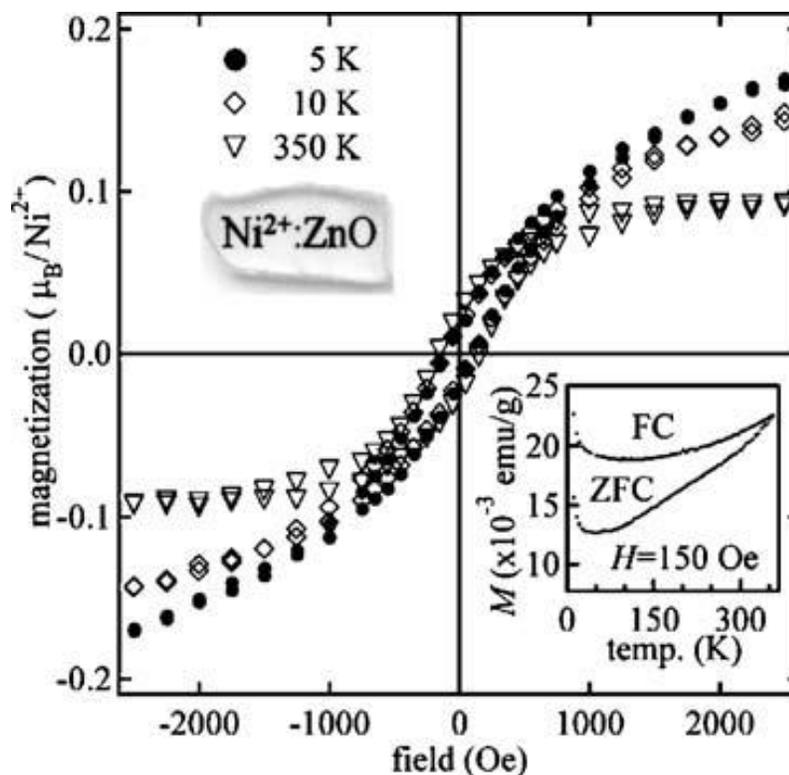
Saeki *et al.* relataram temperaturas de Curie superiores a 350 K para filmes de ZnO dopado com vanádio (i.e., tipo *n*, com  $Zn_{1-x}V_xO$  e  $x = 0,05 - 0,15$ ) depositados por PLD [68]. Os autores descobriram que apenas as amostras com elevadas concentrações de portadores (p. ex.,  $x = 0,15$ ) revelaram ferromagnetismo.

Hong *et al.* [69] descreveram as propriedades magnéticas de filmes finos de  $Zn_{1-x}V_xO$ , depositados por PLD sobre substratos de safira. Os filmes depositados abaixo de 650°C (concentração de vanádio entre 8,3 a 11,1%at.) apresentaram comportamento ferromagnético em temperatura ambiente e de vidro de spin em baixa temperatura.

Propriedades magnéticas de filmes finos de ZnO dopado com níquel foram reportadas por Wakano *et al.* [11]. O níquel foi dissolvido no ZnO, sem precipitação, em concentrações de até 25%at. Para os filmes dopados com 3 – 25%at. de níquel, foi observado ferromagnetismo a 2 K e superparamagnetismo acima de 30 K.

Em filmes finos nanocristalinos de ZnO dopado com níquel, Schwartz *et al.* observaram um robusto ferromagnetismo, com  $T_C$  superior a 350 K. As curvas de magnetização resultantes são mostradas na figura 2.18 [70].

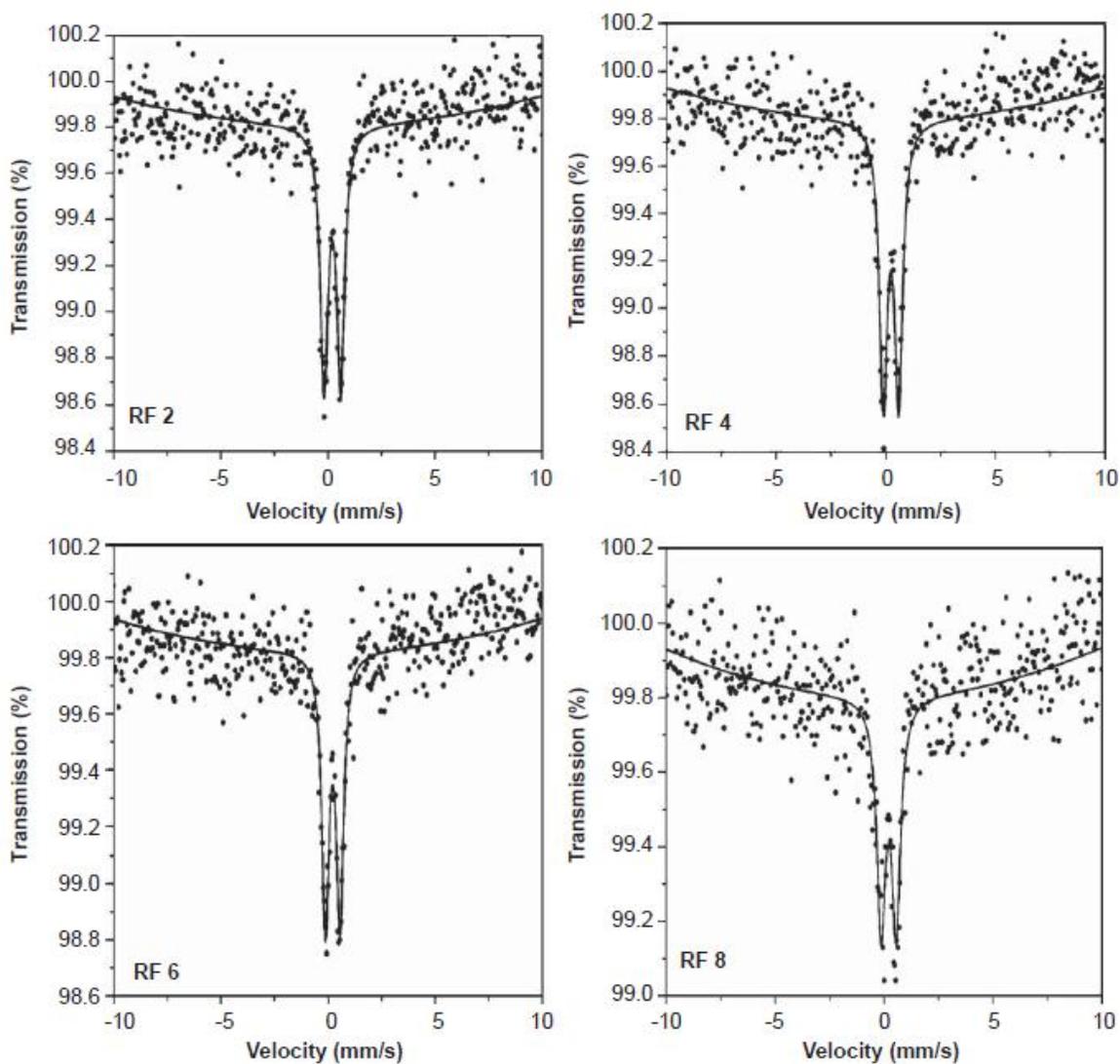
Esforços também foram feitos para a produção de DMS's à base de ZnO por dupla dopagem de elementos MT, como (Fe, Co) ou (Fe, Cu). Em um destes trabalhos, Cho *et al.* observaram ferromagnetismo em temperatura ambiente, para filmes de  $Zn_{1-x}(Fe_{0.5}Co_{0.5})_xO$  fabricados utilizando-se co-pulverização catódica reativa. A amostra com concentração de até  $x = 0,15$  apresentou uma única fase, i.e., a wurtzita [41].



**Figura 2.18** - Curvas de magnetização para os filmes finos nanocristalinos de 1,5%at.  $Ni^{2+}: ZnO$  em 5, 10 e 350 K. Os dados foram corrigidos somente para o fundo diamagnético do substrato, medidos a 350 K. A transparência óptica do fino filme é demonstrada pela imagem inserida no canto superior esquerdo. O quadro do canto inferior direito mostra dados de magnetização (ZFC e FC) vs. temperatura obtidos com campo aplicado ( $H$ ) de 150 Oe [70].

Sharma *et. al.* investigaram o ZnO dopado com ferro. 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 [71]. A

única componente paramagnética possui deslocamento isomérico (IS) variando entre 0,30 e 0,34 mm/s e o desdobramento quadrupolar (QS) entre 0,68 – 0,77 mm/s, como mostra a figura 2.19.



**Figura 2.19** – Espectros Mössbauer em temperatura ambiente das amostras ZnO:Fe de diferentes concentrações de ferro [71].



## COROLÁRIO

Como se depreende da revisão anterior, os semicondutores magnéticos diluídos (DMS's) têm atraído à atenção e os esforços de vários grupos de pesquisa, que se dedicam à síntese de DMS's por diferentes técnicas e à caracterização estrutural, magnética e das propriedades semicondutoras destes sistemas. Vários métodos de síntese são utilizados, como reação de estado sólido, método sol-gel e a deposição de filmes finos, sendo este último o mais frequentemente reportado na literatura.

O ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos é explicado e justificado por diferentes mecanismos, mas ainda não há consenso na literatura sobre qual é o mecanismo predominante ou mais plausível para o ferromagnetismo observado.

Também foi apontado que o óxido de zinco (ZnO) dopado com metais de transição, após previsões teóricas de ferromagnetismo, atraiu grande interesse da comunidade científica. Neste caso, um fato importante é que o zinco tem valência 2+, sendo igual a dos metais de transição como o cobalto e o manganês, o que pode facilitar a dopagem com esses elementos magnéticos. Consistentemente, vários autores na literatura reportaram comportamento ferromagnético para o ZnO dopado com átomos de cobalto, em especial, fato que, neste trabalho, motiva o estudo do sistema (Zn, Co)O.

Além disto, abordar o sistema (Zn, Fe)O também foi considerado, animados pela possibilidade de uso da espectroscopia Mössbauer na caracterização das propriedades hiperfinas deste sistema. Sendo uma técnica pouco explorada na caracterização de DMS's, poderia agregar novas informações neste tipo de estudo.

A liofilização foi escolhida como a técnica de síntese neste trabalho, devido ao fato de se obter misturas muito homogêneas entre o óxido de zinco (ZnO) e os acetatos de cobalto e ferro,

evitando contaminações no processo de síntese. Um tratamento térmico subsequente à liofilização poderia produzir a dopagem da matriz semicondutora com átomos dos metais de transição. Além disto, por não ter sido encontrado nenhum trabalho reportado na literatura, que tenha utilizado a liofilização como técnica de síntese para DMS's, entendeu-se que este processo de síntese representaria um importante estudo exploratório.

Assim, neste trabalho os sistemas  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$  e  $(\text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}$  foram sintetizados e caracterizados, visando determinar-se as propriedades estruturais e magnéticas destes sistemas.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras preparadas no presente trabalho tiveram como matriz cerâmica o óxido de zinco (ZnO) e, como precursores para dopagem, os acetatos metálicos do tipo  $(\text{CH}_3\text{COO})_2M \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , onde  $M = \text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , com  $x = 0$  e  $4$ , respectivamente. Algumas especificações dos materiais utilizados neste trabalho, todos originalmente na forma de pó, estão apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Especificações dos precursores fornecidas pelos fabricantes.

| Material                                  | Fórmula Química  | Fornecedor | Pureza (%mol) |
|---|--|------------|---------------|
| Óxido de zinco                            | ZnO  | Uniroyal   | 98,9          |
| Acetato de cobalto(II)<br>tetra hidratado | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Merck      | 99,0          |
| Acetato de ferro(II)<br>anídrico          | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$                           | Alfa-Aesar | 70,5*         |

\*Impureza = 29,5%  $\text{Fe}^0$

Inicialmente, os pós como-recebidos de  $\text{Ac}_2M \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}$ ) – tipicamente 1,0 g - foram dissolvidos em cerca de 100 ml de água deionizada. Em seguida, o ZnO foi acrescentado à solução (água + acetato), obtendo-se uma mistura heterogênea de ZnO em pó (obs.: o ZnO é insolúvel em água) e acetato dissolvido em água deionizada.

As quantidades empregadas de  $Ac_2M \cdot xH_2O$  para se obter as composições do tipo  $Zn_{1-x}M_xO$ , com  $1 \leq X \leq 35$ , foram calculadas de acordo com a equação 3.1:

$$m_{acetato} = \frac{m_{\acute{o}xido}}{PM_{\acute{o}xido}} \frac{X}{100} PM_{acetato} \quad (3.1)$$

onde  $PM$  é a massa molar do óxido ou do acetato,  $X$  é a porcentagem de moles do cátion incorporado e que substitui o  $Zn^{2+}$ . Em qualquer dos casos, as quantidades utilizadas de  $Ac_2M \cdot xH_2O$  ficaram abaixo dos respectivos limites de solubilidade.

Na seqüência, a mistura foi agitada em um equipamento de ultra-som (marca Cristófoli) por cerca de 15 min. Após a agitação, a mistura foi transferida para um frasco de plástico, congelada e secada por liofilização, como descrito no Apêndice B. Para tal, foi utilizado um liofilizador CHRIST ALPHA, modelo 1-2, do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo, do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. A secagem levou cerca de 24 horas para se completar, período em que a pressão foi mantida em torno de  $2,4 \times 10^{-2}$  Torr (3,2 Pa). Os pós resultantes da liofilização (pós de baixa densidade, tipo *free-flowing*), foram peneirados em peneira com abertura de malha de 53  $\mu m$  e armazenados em frascos de plásticos.

No intervalo máximo de 5 dias foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas (atmosfera livre e de  $H_2$ ) e temperaturas variando-se, também, a duração do patamar de temperatura e a taxa de resfriamento a que a amostra foi submetida após uma etapa isotérmica. Foram utilizados cadinhos de alumina para suportar as amostras durante os tratamentos térmicos, efetivamente realizados em dois diferentes fornos resistivos, um tipo mufla (marca EDG, modelo 3000) e um tubular (marca Elite, modelo TSH16/50/180 - 2416), com controle de atmosfera.

As amostras (na forma de pó) foram tratadas termicamente em ar atmosférico com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , nas temperaturas de  $250^{\circ}\text{C}$  por 1 h ou 3 h e em  $1000^{\circ}\text{C}$  por 12 h. Após o término do processo isotérmico, o forno foi desligado e as amostras resfriaram-se lentamente no forno. Os materiais tratados só foram retirados do forno após este resfriar-se até a temperatura ambiente.

Amostras com composições específicas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  foram submetidas a resfriamento rápido depois de tratadas termicamente na temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  por 6 h em ar atmosférico. As amostras submetidas a resfriamento rápido foram, todas, compactadas uniaxialmente na forma de pastilhas (com massa de  $\sim 0,40$  g), utilizando-se uma prensa hidráulica (pressão de compactação de 243 MPa). As pastilhas foram depositadas em barquinhas de alumina, suportadas no interior de um tubo de quartzo. Ao término do tempo do processo isotérmico as amostras foram resfriadas bruscamente até atingirem a temperatura ambiente (i.e.,  $dT/dt \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ). O objetivo do resfriamento rápido aplicado à amostra era “congelar” as fases cristalinas existentes na amostra na temperatura de tratamento térmico, ou seja, na temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  por 1 h com fluxo contínuo de  $\text{H}_2$  durante todo o tratamento térmico (aproximadamente 1 bolha/s). Após o término do processo isotérmico, o forno foi desligado e as amostras resfriaram-se lentamente no forno com fluxo de  $\text{H}_2$ .

Todas as composições liofilizadas e tratadas termicamente no presente trabalho estão apresentadas na Tabela 3.2 abaixo. Na Tabela constam a composição de cada amostra e as condições de tratamento térmico a que esta foi submetida. Após os tratamentos térmicos, todas as amostras foram caracterizadas por DRX, magnetização e espectroscopia Mössbauer para as amostras com ferro na composição.

**Tabela 3.2** – Amostras preparadas por liofilização e tratamento térmico.

| Composição<br>$Zn_{1-x}M_xO$   | Condição de Tratamento Térmico |           |             |            |                              |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-------------|------------|------------------------------|
|                                | Atmosfera Livre                |           |             |            | Atmosfera Redutora ( $H_2$ ) |
|                                | 250°C /1h                      | 250°C /3h | 1000°C /12h | 1000°C /6h | 350°C /1h                    |
| $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$          | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$          | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$          | X                              | -         | X           | X          | X                            |
| $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$          | X                              | -         | X           | X          | X                            |
| $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$          | X                              | X         | X           | X          | X                            |
| $Zn_{0,65}Co_{0,35}O$          | -                              | -         | -           | -          | X                            |
| $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$          | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$          | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$          | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,90}Co_{0,09}Fe_{0,01}O$ | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$ | X                              | -         | X           | -          | X                            |
| $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$ | X                              | X         | X           | -          | X                            |

\*M = Metal de Transição (Co e Fe).

## 3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### *Difração de Raios X*

Os pós como-tratados foram preliminarmente caracterizados por DRX, à temperatura ambiente. Todas as medidas foram realizadas em um difratômetro convencional (marca SHIMADZU, modelo XRD6000), pertencente à Central Analítica da UEM (COMCAP), utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), com o tubo operado a 30 mA e 40 kV, como condições de corrente de filamento e tensão, respectivamente. O intervalo angular dos espectros de difração tomados foi  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , ordinariamente com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de acumulação de contagens de 0,6 s.

A Tabela 3.3 apresenta algumas especificações das fases eventualmente identificadas neste trabalho, como extraídas do ICDD, para análise e comparação com os resultados cristalográficos experimentais.

**Tabela 3.3** – Especificações sobre as fases identificadas e/ou discutidas no presente trabalho e as respectivas fichas do ICDD.

| Nome do Composto                             | Fórmula Química  | Estrutura  | Número da Ficha |
|--|--|------------|-----------------|
| Zincita                                      | ZnO  | HC         | 79-0206         |
| Acetato de Cobalto<br>Hidratado              | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                   | -          | 22-1080         |
| Óxido de Cobalto                             | CoO  | CFC        | 74-2391         |
| Óxido de Cobalto                             | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | CFC        | 65-3103         |
| Franklinita                                  | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | CFC        | 89-1009         |
| Maghemita                                    | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   | Tetragonal | 25-1402         |
| Magnetita                                    | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | CFC        | 19-0629         |
| Acetato de Óxido de<br>Cobalto               | $\text{Co}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4$                                   | -          | 22-0595         |
| Hidróxido do Acetato<br>de Cobalto Hidratado | $\text{Co}_4(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})$<br>$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | -          | 22-0583         |

### ***Espectroscopia Mössbauer***

As medidas Mössbauer foram realizadas num espectrômetro convencional, do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/Universidade Estadual de Maringá, operando na geometria de transmissão, com fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . A fonte, com atividade inicial de 50 mCi, foi adquirida da Rietverc GmbH-V khlopin Radium Institute, Rússia.

Os módulos eletrônicos que compõem o espectrômetro fabricados pela Halder Elektronik GmbH são:

- ✓ Transdutor de velocidade, do tipo MA 351;
- ✓ Controlador do transdutor, do modelo MR 351;
- ✓ Detector do tipo contador proporcional, 454X;
- ✓ Pré-amplificador modelo PEA6;
- ✓ Amplificador, modelo 575A.

O analisador monocanal e o analisador multicanal foram fabricados pela EG&G-ORTEC (modelo 550A e modelo MCS-Plus, respectivamente).

O ajuste numérico dos dados foi realizado com o programa comercial NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados. Neste aplicativo, cada sítio é representado por um subespectro individual e a soma de todos os subespectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total.

### ***Magnetização***

Para as medidas das curvas de magnetização em função de campo aplicado, obtidas em temperatura ambiente, utilizou-se um magnetômetro de gradiente alternado (AGM - pertencente ao Grupo de Magnetismo do Departamento de Física da UFRGS), variando-se o campo aplicado entre -5 kOe a 5 kOe.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

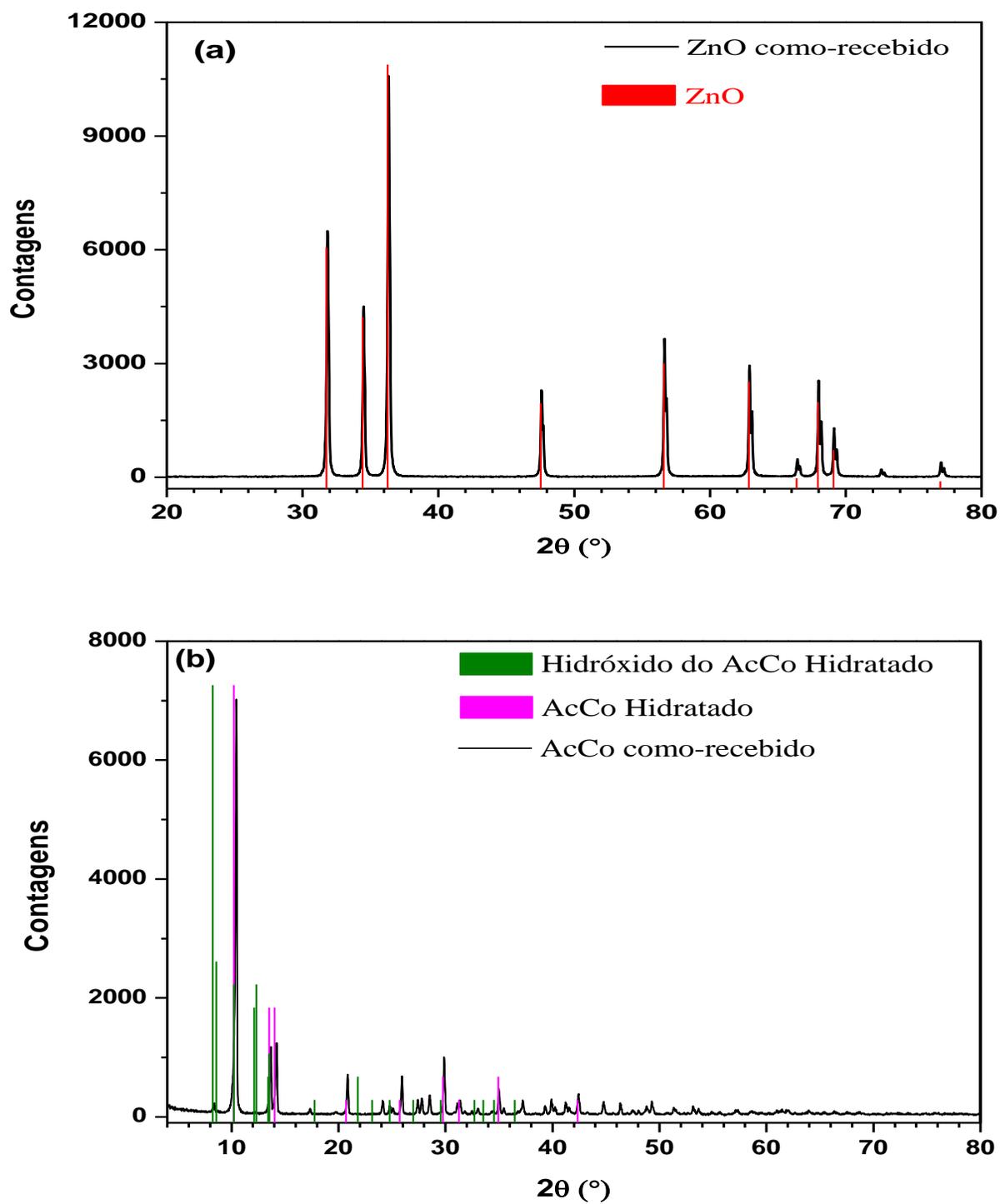
### 4.1 Caracterização dos Precursores

Na figura 4.1 estão dispostos, individualmente, os difratogramas de raios X dos precursores usados na preparação das amostras. Posicionados verticalmente no difratograma da figura 4.1.a, estão barras coloridas (que também aparecerão em outros difratogramas), que indicam as posições angulares,  $2\theta$ 's, de acordo com o banco de dados do ICDD, referentes aos picos de reflexão dos precursores ou fases presentes nas amostras caracterizadas. A altura das barras reflete a intensidade de cada pico, como indicado na respectiva ficha do ICDD.

O difratograma da figura 4.1.a pertence ao ZnO como-recebido e apresenta um único padrão, relativo à estrutura hexagonal compacta (HCP), bem cristalizada, em concordância com os dados constantes na ficha da zinicita (79-0206).

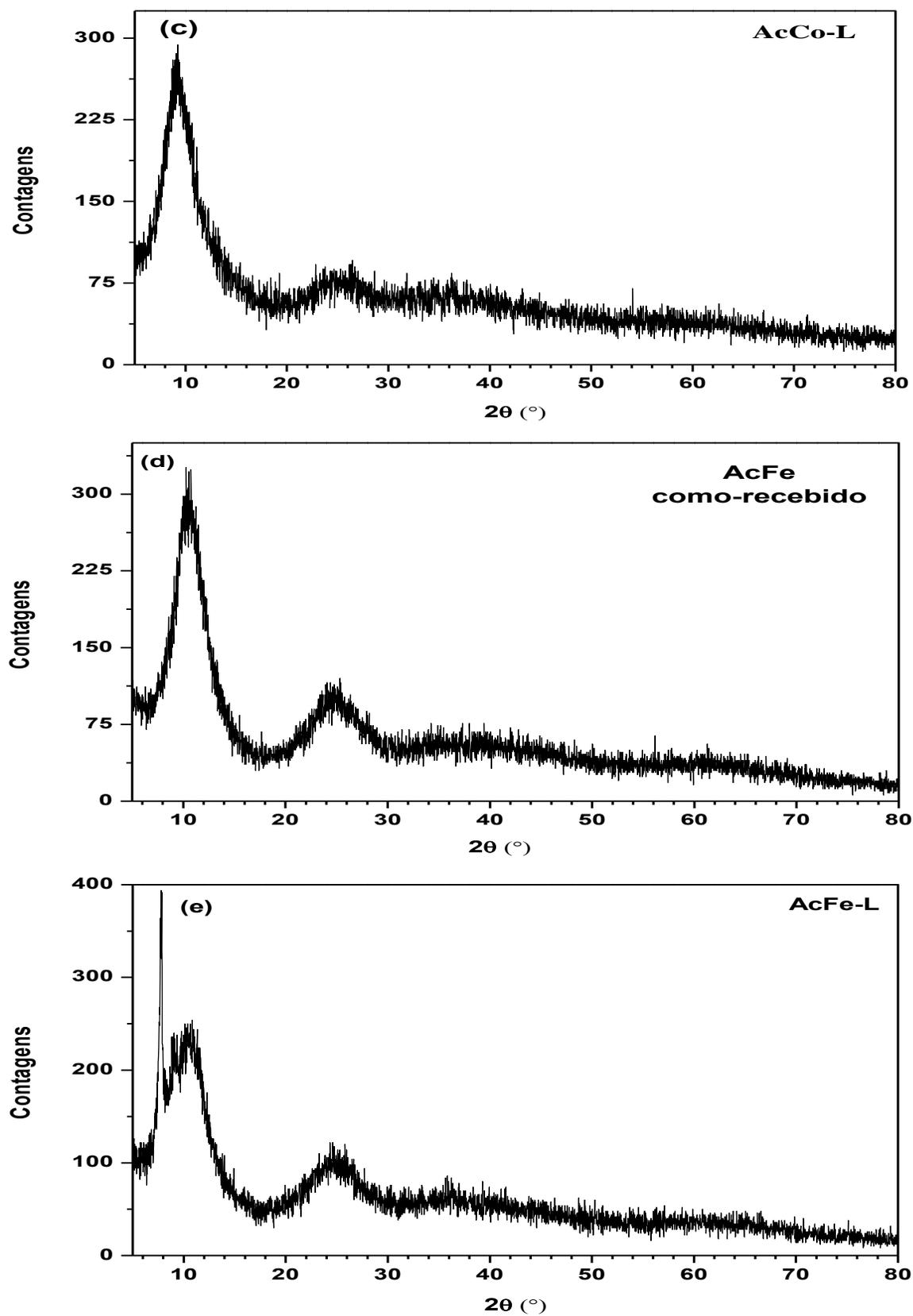
A figura 4.1.b refere-se ao acetato de cobalto como-recebido (AcCo) e também apresenta um único padrão, relativo ao acetato de cobalto hidratado (AcCo). A figura 4.1.c refere-se ao acetato de cobalto liofilizado (AcCo-L) e mostra um padrão de difração típico de um material amorfizado, isto é, com a ausência de uma estrutura cristalina com ordem de longo alcance.

A figura 4.1.d refere-se ao acetato de ferro como-recebido (AcFe) e, de novo, aparece um padrão de difração típico de um material amorfizado, isto é, com a ausência de uma estrutura cristalina com ordem de longo alcance. De forma semelhante, o acetato de ferro liofilizado (AcFe-L) apresenta um perfil de difração (figura 4.1.e) sem picos bem definidos, como seria característico de um material bem cristalizado.

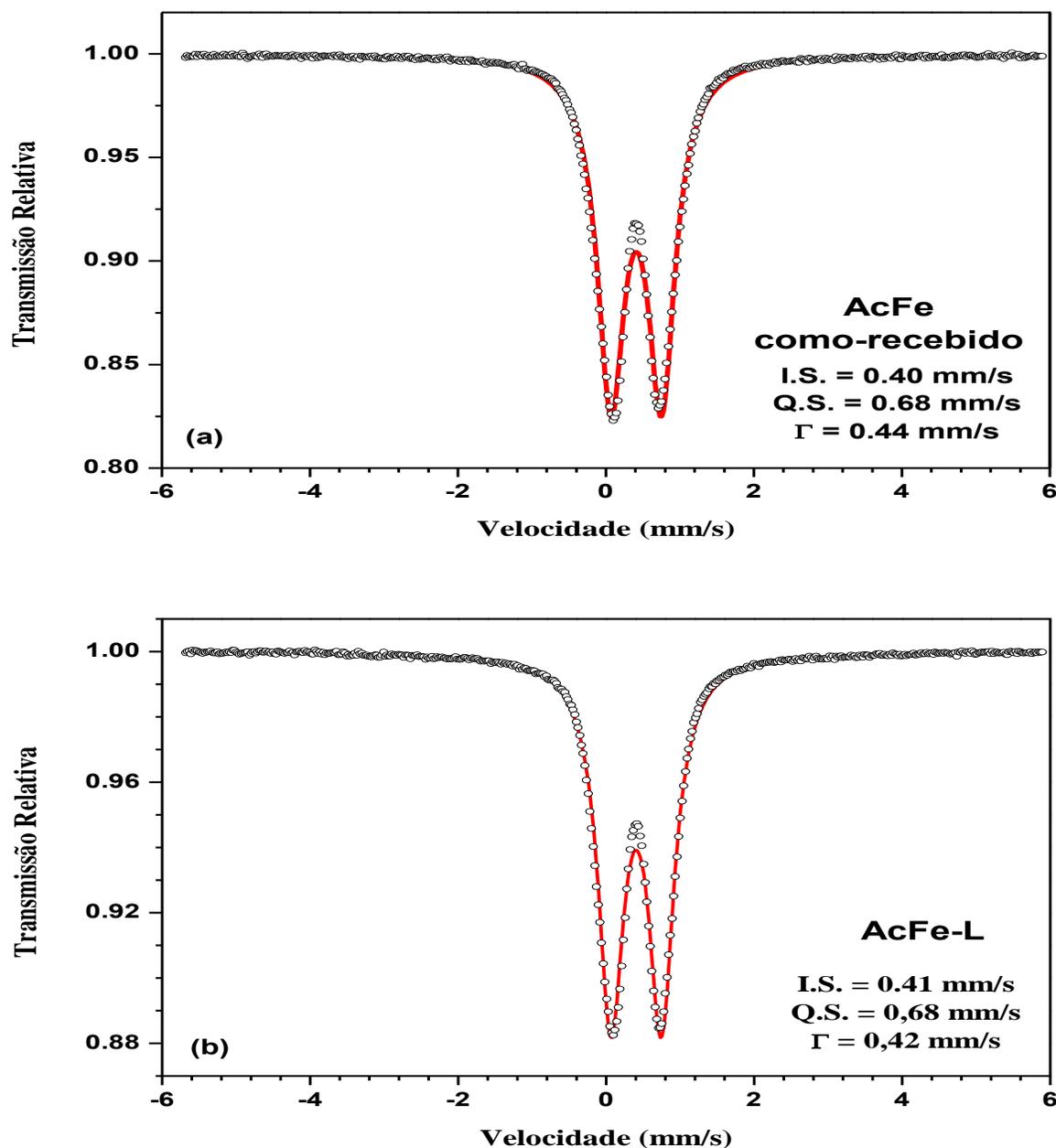


**Figura 4.1** - Difratoogramas dos precursores individualmente: ZnO como-recebido (a), AcCo (b), AcCo-L (c), AcFe (d), AcFe-L (e).

Continuação da figura 4.1:



A figura 4.2.a apresenta o espectro Mössbauer para o AcFe como-recebido e a figura 4.2.b mostra o espectro do AcFe-L. Ambos os espectros foram ajustados usando-se apenas um dubleto, característico de  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figura 4.2** - Espectros Mössbauer das amostras: AcFe como-recebido (a) e AcFe-L (b).

## Acetato de Ferro Liofilizado

As figuras adiante mostram os resultados de DRX (fig. 4.3) e os espectros Mössbauer (fig. 4.4) do acetato de ferro liofilizado (AcFe-L). O AcFe-L foi tratado termicamente na temperatura de 350°C por 1 h em duas atmosferas, em atmosfera livre e atmosfera redutora de H<sub>2</sub>.

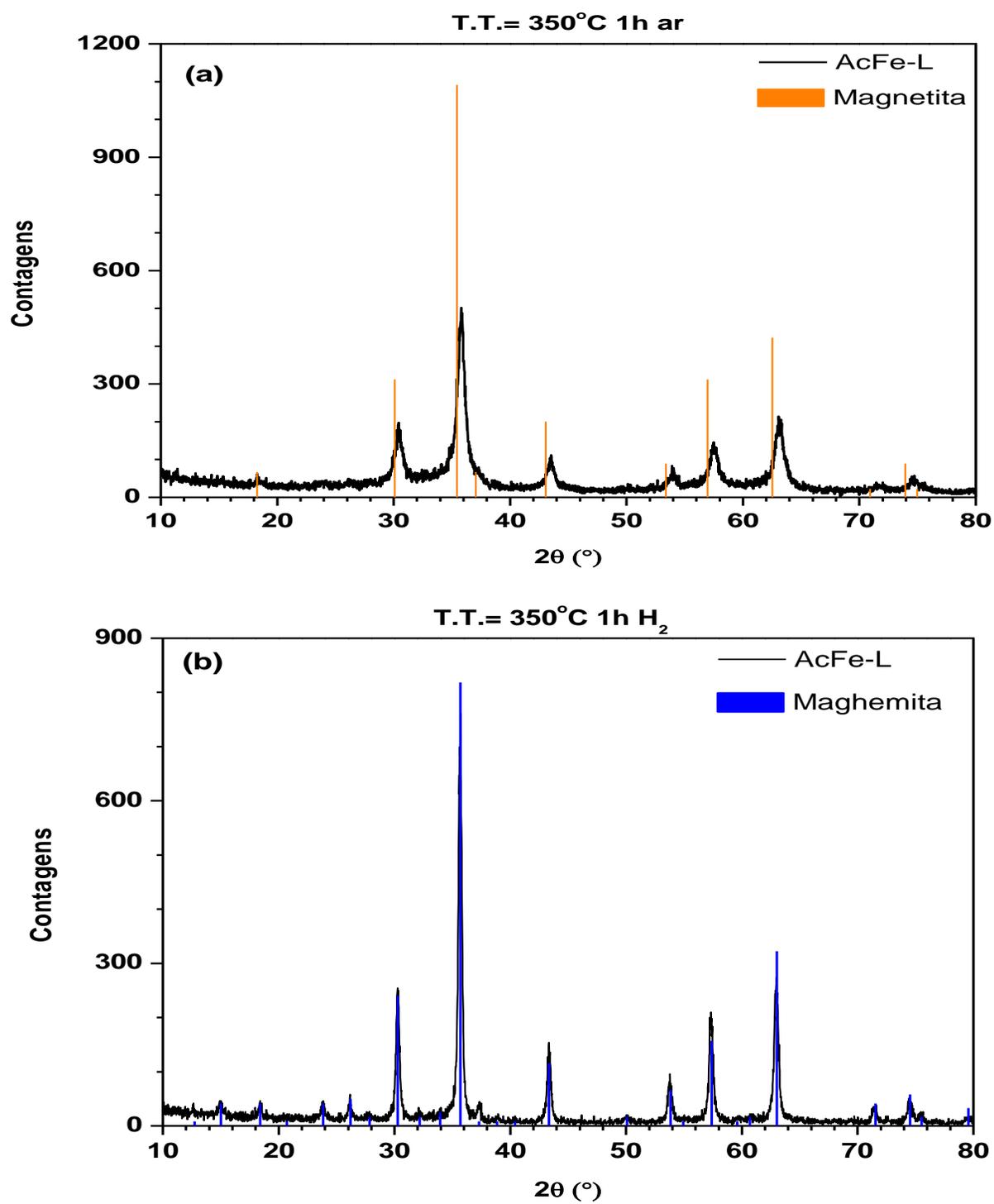
A figura 4.3.a mostra o resultado de DRX do AcFe-L tratado em atmosfera livre, que apresenta somente a magnetita policristalina (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), semelhante ao que ocorre na decomposição do acetato de cobalto liofilizado submetido ao mesmo tratamento térmico. Quando tratado em atmosfera de H<sub>2</sub> o AcFe-L se decompôs para a maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como mostra a figura 4.3.b.

Os espectros Mössbauer (figura 4.4.a e 4.4.b) do AcFe-L tratado em atmosfera livre e de H<sub>2</sub>, foram ajustados com os espectros característicos das fases identificadas nos DRX. Os parâmetros hiperfinos das amostras são mostrados na Tabela 4.1.

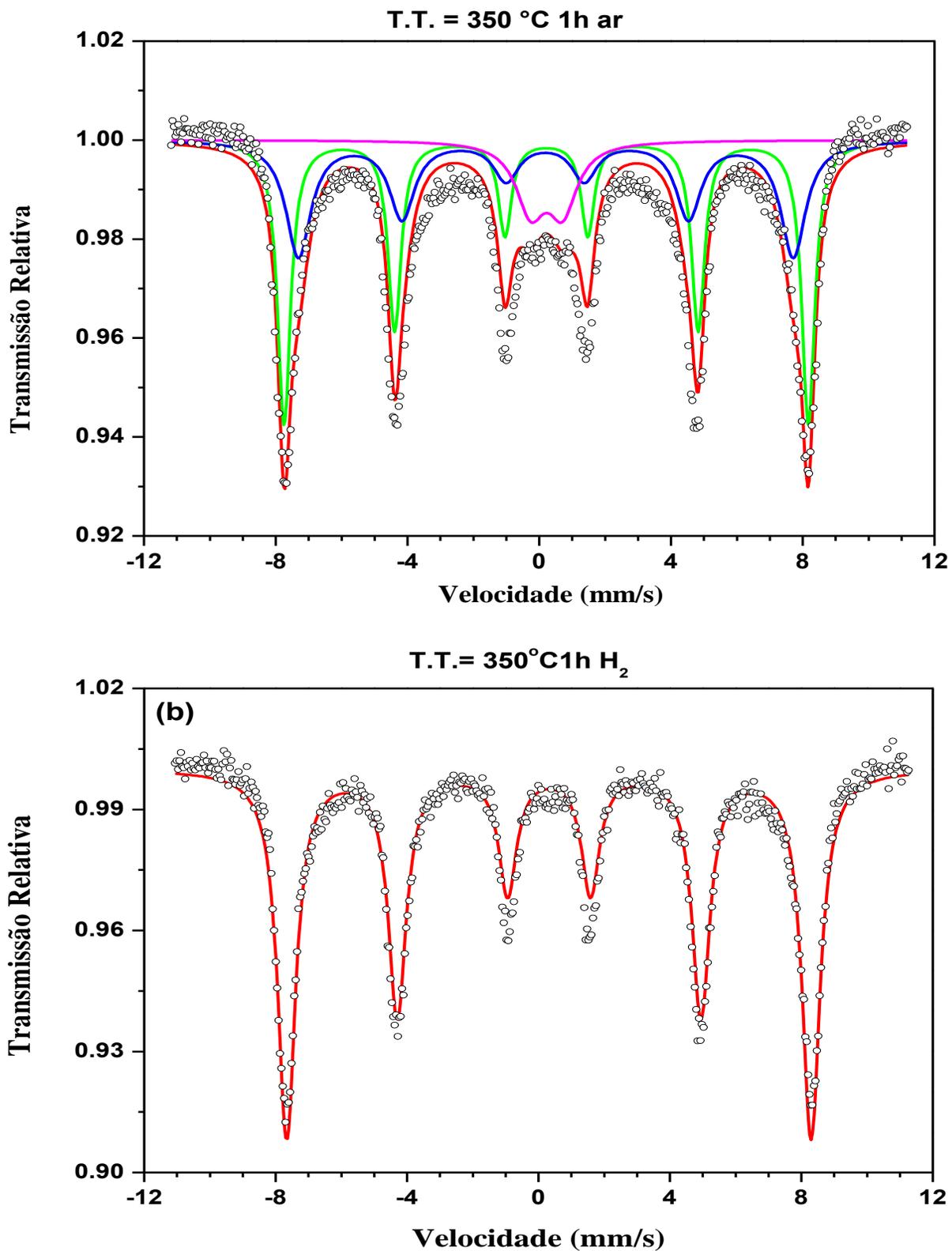
**Tabela 4.1** – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais.

| Amostra               | Fases / Sítio       | I.S.<br>(mm/s) | Q.S.<br>(mm/s) | Γ<br>(mm/s) | B <sub>hf</sub><br>(T) | Área<br>(%) |
|-----------------------|---------------------|----------------|----------------|-------------|------------------------|-------------|
| AcFe-L ar             | sítio a             | 0,32           | -0,005         | 0,48        | 49,4                   | 48,9        |
|                       | Magnetita / sítio b | 0,30           | 0,02           | 0,92        | 46,6                   | 38,4        |
|                       | sítio c             | 0,32           | 0,97           | 1,07        | -                      | 12,7        |
| AcFe-L H <sub>2</sub> | Maghemita / sítio a | 0,32           | 0,00           | 0,66        | 49,5                   | 100         |

IS: Desvio isomérico (*Isomer Shift*); QS: Desdobramento Quadrupolar (*Quadrupole Splitting*); B<sub>hf</sub>: Campo Magnético Hiperfino (*Hyperfine Magnetic Field*); Γ: Largura de linha.



**Figura 4.3** – Difratoogramas do AcFe-L tratado em 350°C por 1 h em atmosfera livre (a) e em atmosfera de H<sub>2</sub> (b).



**Figura 4.4** - Espectros Mössbauer do AcFe-L tratado em 350°C por 1 h em atmosfera livre (a) e em atmosfera de H<sub>2</sub> (b).

## 4.2 Sistema $Zn_{1-x}Co_xO$

### *Tratamento em Atmosfera Livre*

Na figura 4.5 são apresentados os difratogramas das amostras  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$  e  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$ , tratadas termicamente por 1 h ou 3 h, na temperatura de 250°C. Como apontado anteriormente, os difratogramas para as demais composições e diferentes tempos de tratamento térmico estão dispostos no Apêndice A.

Para a amostra  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$  (figura 4.5.a), é observada a presença, apenas, de uma fase isoestrutural à zincita, e cujos picos apresentam um pequeno deslocamento para a direita, o que é um indicativo da efetiva dopagem do ZnO com átomos de cobalto.

Elevando-se o teor relativo de cobalto para  $X = 0,25$  (figura 4.5.b), verifica-se a ocorrência de duas fases, sendo uma a solução sólida  $Zn_{1-y}Co_yO$  (com  $y < X$ ) e a outra identificada como o acetato do óxido de cobalto  $[Co_3O(CH_3COO)_4]$ .

Aumentando-se o tempo de tratamento térmico da amostra  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  detecta-se, como antes, a remanência de duas fases, com a diferença de que, agora, a fase indesejável está presente em quantidades “traço” é óxido de cobalto  $Co_3O_4$  (figura 4.5.c).

A figura 4.5.d mostra que o AcCo-L tratado em 250°C / 1 h (atmosfera livre) transforma-se praticamente todo em  $Co_3O_4$ , revelando a tendência de transformação de um eventual excesso (i.e., por sobre o limite de solubilidade) de acetato de cobalto.

*Desta forma, conclui-se que quando o sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$  é tratado a 250°C em atmosfera livre, o limite de solubilidade para o cobalto é em torno de 20%at. Tratamentos térmicos de várias horas podem estender um pouco este limite, mas, possivelmente, com a formação residual de óxido de cobalto.*

A alta solubilidade dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  na rede do ZnO, pode ser explicada pelo fato do raio iônico do  $\text{Co}^{2+}$ , com coordenação tetraédrica (0,058 nm), ser muito próximo do  $\text{Zn}^{2+}$  (0,060 nm), o que facilita a formação de uma solução sólida de (Zn, Co)O, semelhantemente ao que ocorre quando o ZnO é dopado com átomos de  $\text{Mn}^{2+}$  [43, 44, 48, 51].

O limite de solubilidade muda um pouco – até certo ponto, de forma inesperada - quando a temperatura de tratamento térmico em atmosfera livre aumenta para 1000°C. Como se pode observar na figura 4.6, onde são mostrados difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$  e  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$  tratadas, por 12 h na temperatura de 1000°C, o limite de solubilidade reduz-se a 15%at. A constatação vem do surgimento do CoO, além do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , como fases residuais para X = 0,20, embora ambas em quantidades “traço” nesta concentração. Desta forma, verifica-se que não existe “vantagem” ou resultado “superior” – no sentido de uma maior solubilidade do cobalto no ZnO - quando se aumenta a temperatura de tratamento térmico, seja por 6 h ou 12 h (ver difratogramas da série no Apêndice A) - para várias centenas de graus Celsius.

A maior dopagem do ZnO com cobalto na faixa de temperaturas em torno de 250°C pode, também, ser atribuída ao fato de que na decomposição do acetato de cobalto em atmosfera livre o primeiro óxido formado nesta faixa de temperatura é o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , como indica a figura 4.5.d. Isto facilitaria a incorporação dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  na rede do ZnO através da interface que separa as duas fases. Ou seja, os íons de  $\text{Co}^{2+}$  podem deixar o arranjo cristalino do espinélio e, com pequena energia de ativação, incorporar-se na matriz do ZnO, formando uma solução sólida representada por (Zn, Co)O. Em altas temperaturas, ocorre a formação do CoO, de estrutura cristalina cúbica (CFC), onde os íons de  $\text{Co}^{2+}$ , com coordenação octaédrica, têm raio iônico de 0,075 nm, maior do que o  $\text{Zn}^{2+}$  (0,060 nm), dificultando a entrada dos íons  $\text{Co}^{2+}$  na rede do ZnO.

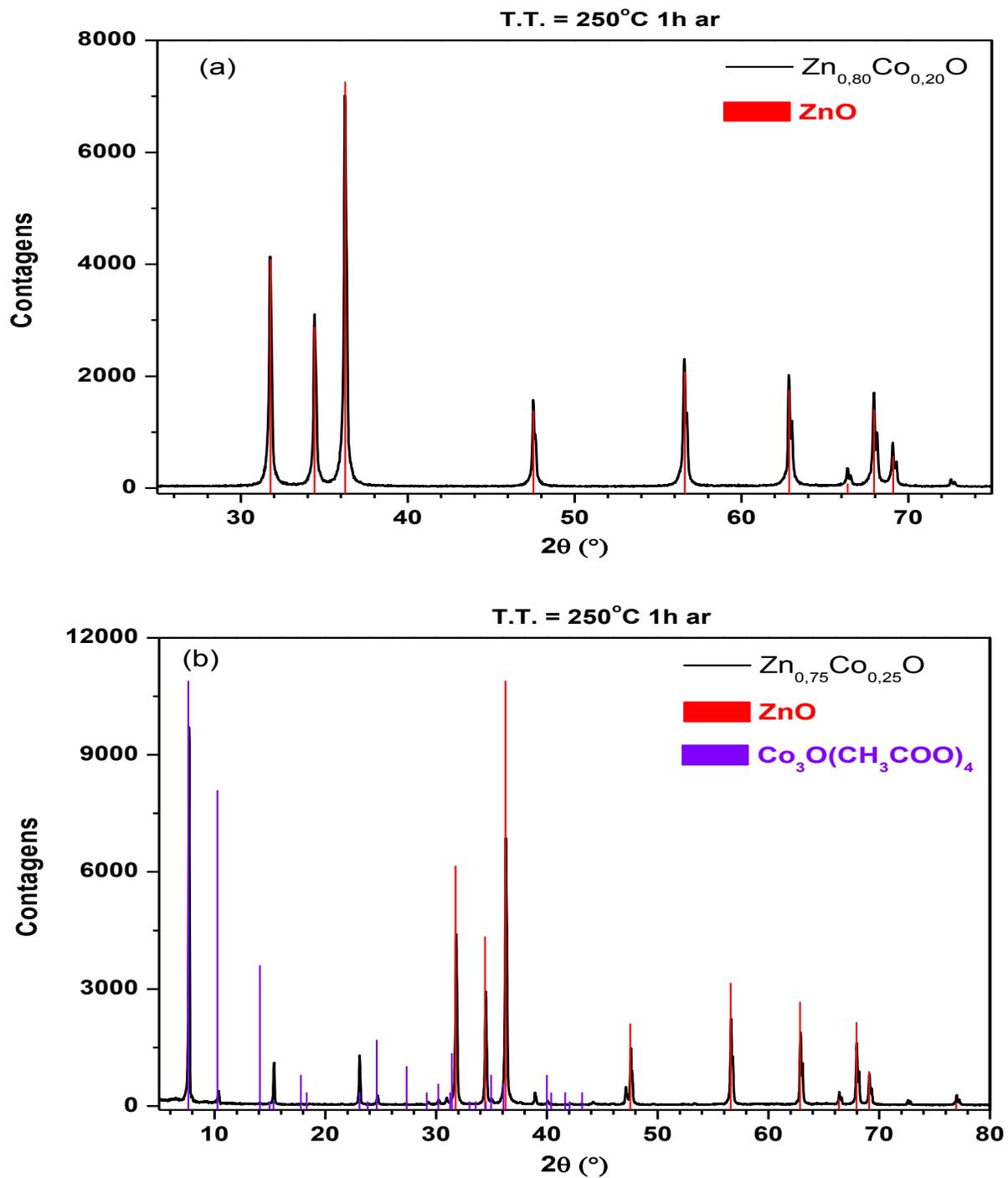
Assim, a dissolução do cobalto é mais efetiva a partir da fase espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o que é válido dentro de uma faixa limitada de temperaturas, definida pela redução em alta temperatura do  $\text{Co}^{3+}$  para o  $\text{Co}^{2+}$ , uma vez que este processo leva à formação do  $\text{CoO}$ .

Sobre a difusão do cobalto, não há nenhuma evidência anteriormente reportada de íons  $\text{Co}^{3+}$  serem estáveis em coordenação tetraédrica [72], daí que a única possibilidade é considerar que só íons  $\text{Co}^{2+}$  existem e se difundem através de posições tetraédricas da wurtzita.

Na Figura 4.7 estão dispostos os difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$  e  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$  tratadas por 6 h, em iguais condições de atmosfera e temperatura, mas resfriadas rapidamente ao fim do patamar.

Para a amostra  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$  (figura 4.7.a) é observada, apenas, a presença da zinicita (sempre com um pequeno deslocamento dos picos para a direita). Diferentemente, o difratograma da amostra  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$  (figura 4.7.b) revela adicionalmente – e tão somente - o óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ) em quantidade mínima. Ou seja, não há diferença significativa em termos de solubilidade, quando as taxas de resfriamento são bem diferentes.

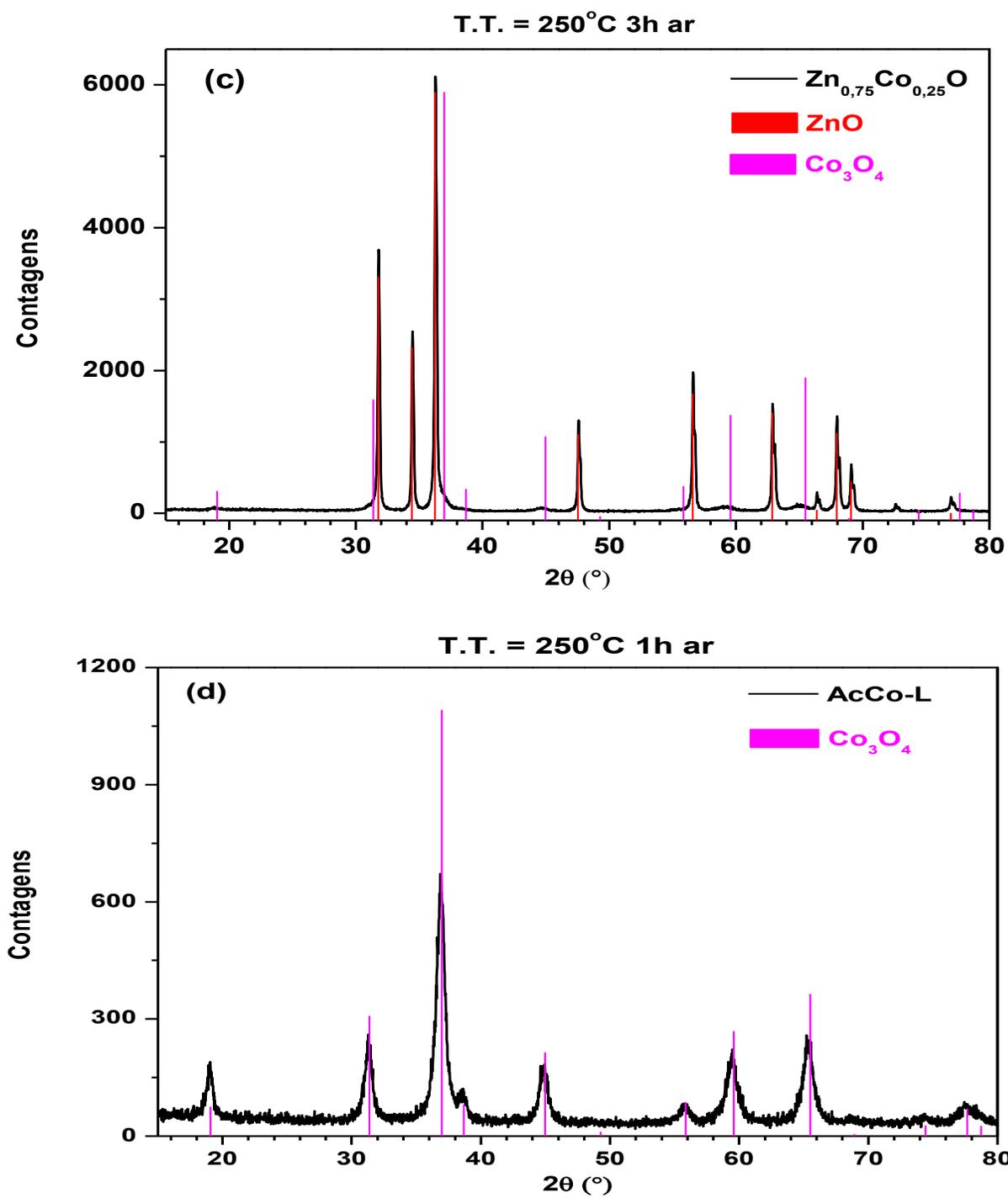
Por outro lado, é plausível propor que a ocorrência dos dois óxidos de cobalto nas amostras resfriadas lentamente pode ser explicada pelo fato de que, no resfriamento, parte do óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ), formado em alta temperatura, pode oxidar ainda mais, formando o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , quando esta é resfriada lentamente no forno .

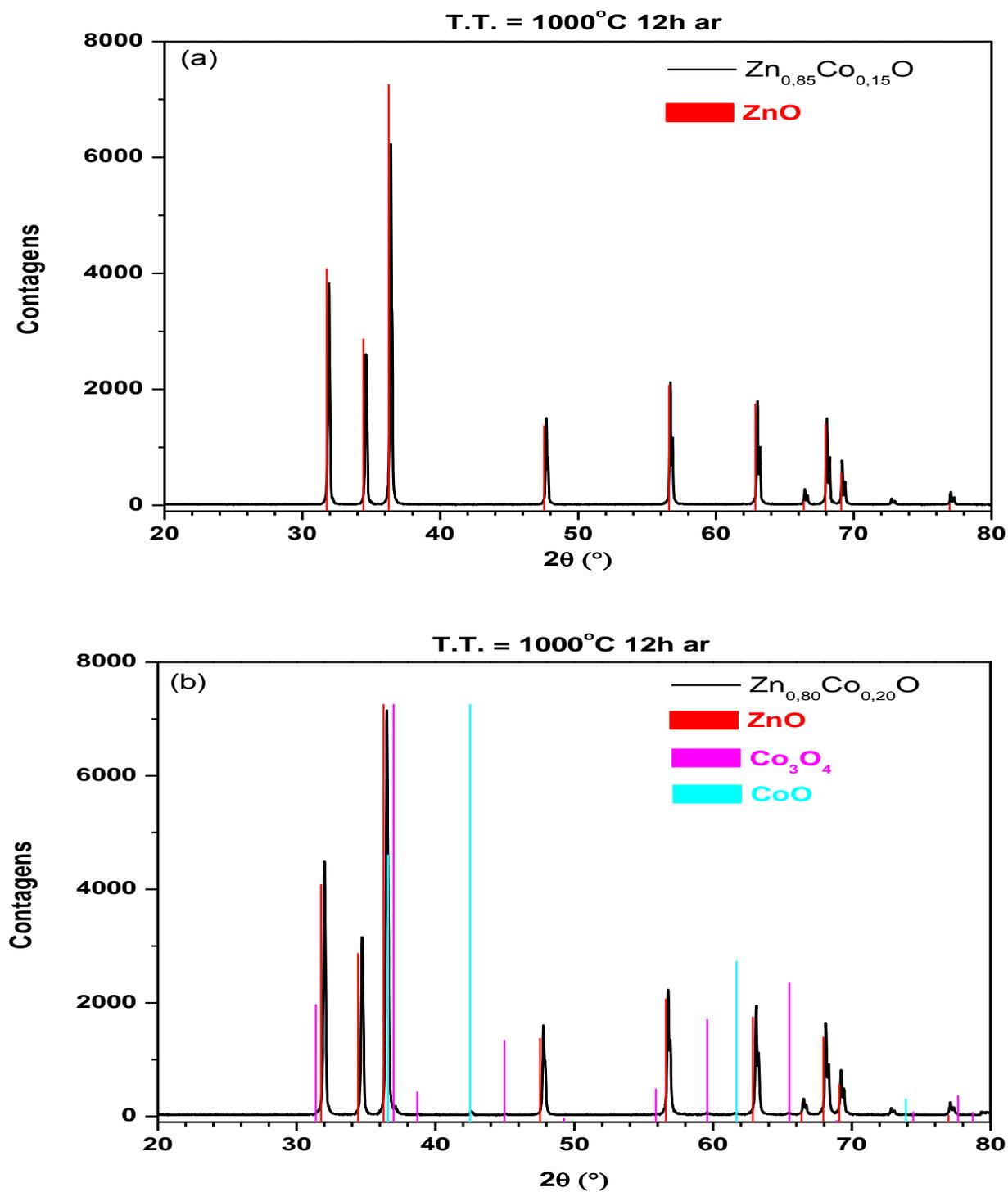


**Figura 4.5** – Difratoogramas de amostras tratadas em atmosfera livre, a 250°C: (a)  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$

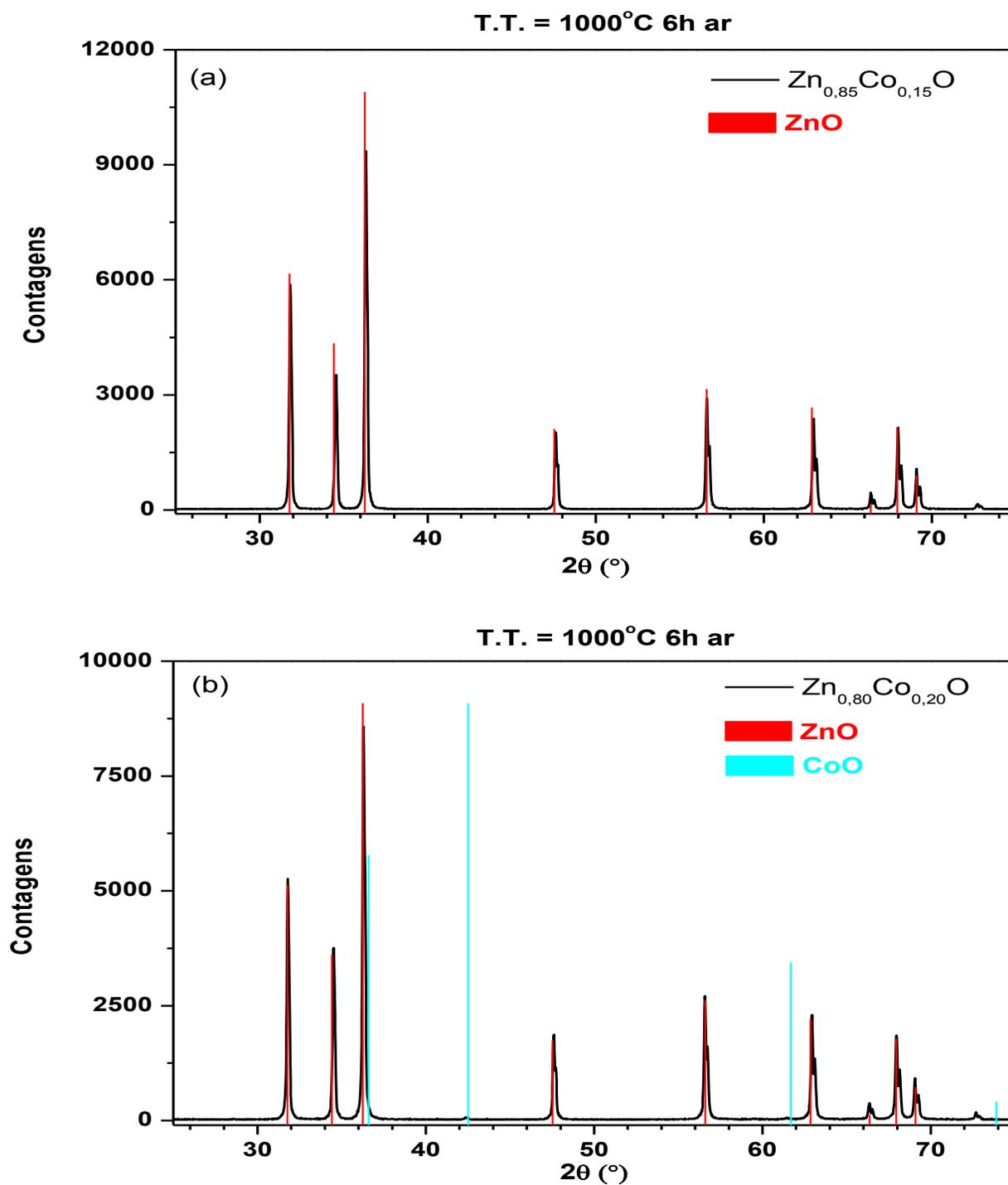
/1 h, (b)  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  / 1 h (c)  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  / 3 h e (d) AcCo-L / 1 h.

Continuação da figura 4.5:





**Figura 4.6** – Difratomogramas de amostras tratadas a 1000°C, por 12 h:  $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$  (a) e  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$  (b).



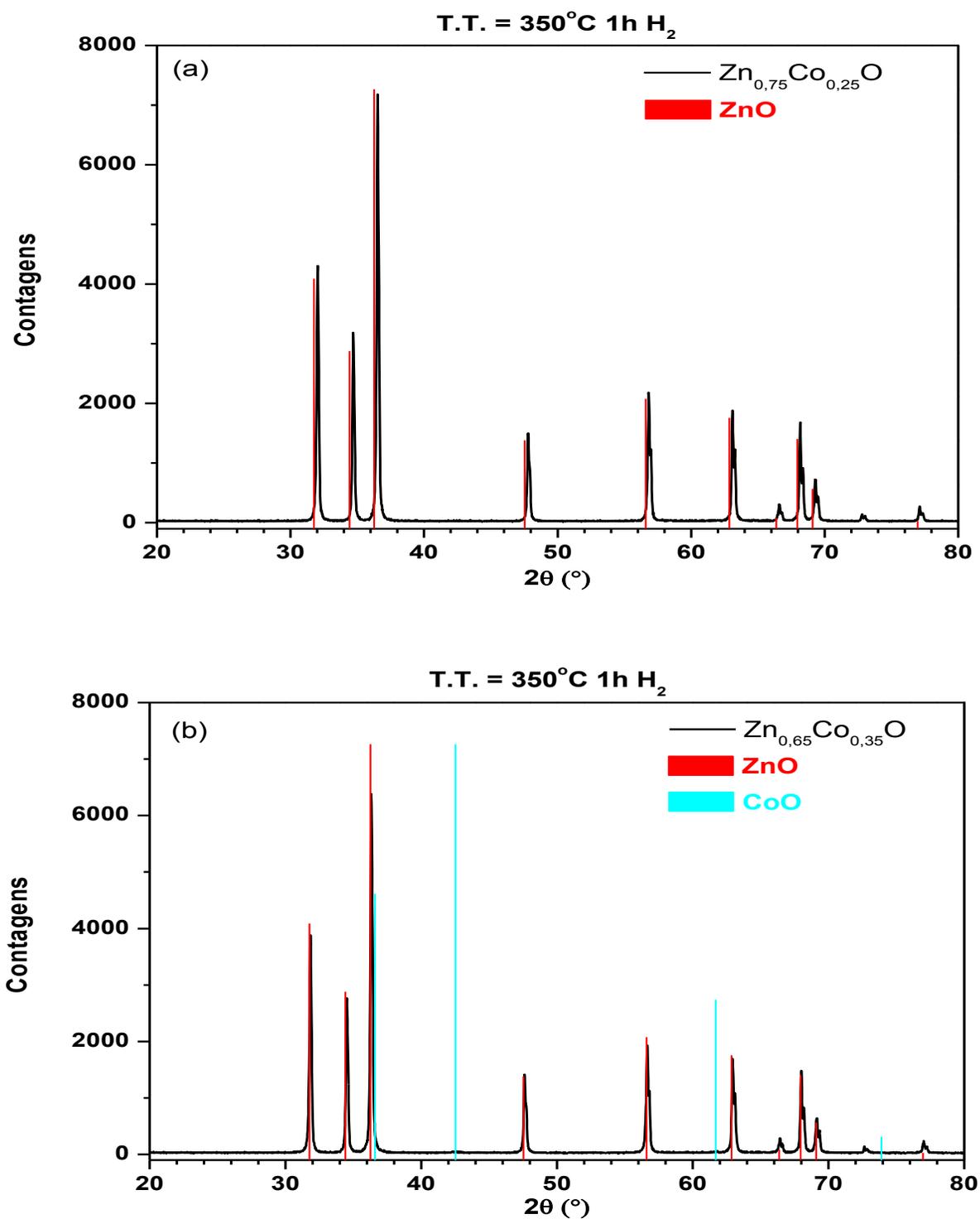
**Figura 4.7** – Difratoogramas de amostras tratadas em atmosfera livre a 1000°C: (a)  $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$  e (b)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$ .

### **Tratamento em $H_2$**

Na figura 4.8 estão dispostos os difratogramas de raios-X das amostras  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  e  $Zn_{0,65}Co_{0,35}O$ , tratadas em  $H_2$  por 1 h, na temperatura de  $350^\circ C$ .

O difratograma da amostra  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  (figura 4.8.a) mostra a presença somente da zinicita, mais uma vez com um pequeno deslocamento dos picos para a direita, como resultado da dopagem do ZnO com íons de  $Co^{2+}$ . Já a amostra  $Zn_{0,65}Co_{0,35}O$  (figura 4.8.b), apresenta duas fases: a zinicita e o óxido de cobalto (CoO), como fase residual em quantidades traço.

*Assim, os tratamentos térmicos realizados na temperatura de  $350^\circ C$  revelaram uma dopagem de até 25%at. de íons de  $Co^{2+}$  no ZnO, na formação monofásica da solução sólida  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$ . Para composições superiores a 25%at., por outro lado, foi observada a presença de uma segunda fase. Isto quer dizer que os tratamentos realizados em atmosfera redutora promovem um limite de solubilidade maior para os íons de  $Co^{2+}$  na rede hexagonal compacta do ZnO se comparado com os tratamentos realizados em atmosfera livre, tanto para as temperaturas de  $250^\circ C$  e  $1000^\circ C$ .*



**Figura 4.8** – Difratoogramas de amostras tratadas em atmosfera de H<sub>2</sub> a 350°C: (a) Zn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>O e (b) Zn<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>O.

### Caracterização Magnética

Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, representativas para o sistema monofásico  $Zn_{1-x}Co_xO$  (i.e.,  $x = 0,05 / 0,10 / 0,15 / 0,20$  e  $0,25$ ) tratadas em atmosfera livre e redutora de  $H_2$ , estão dispostas na figura 4.9.

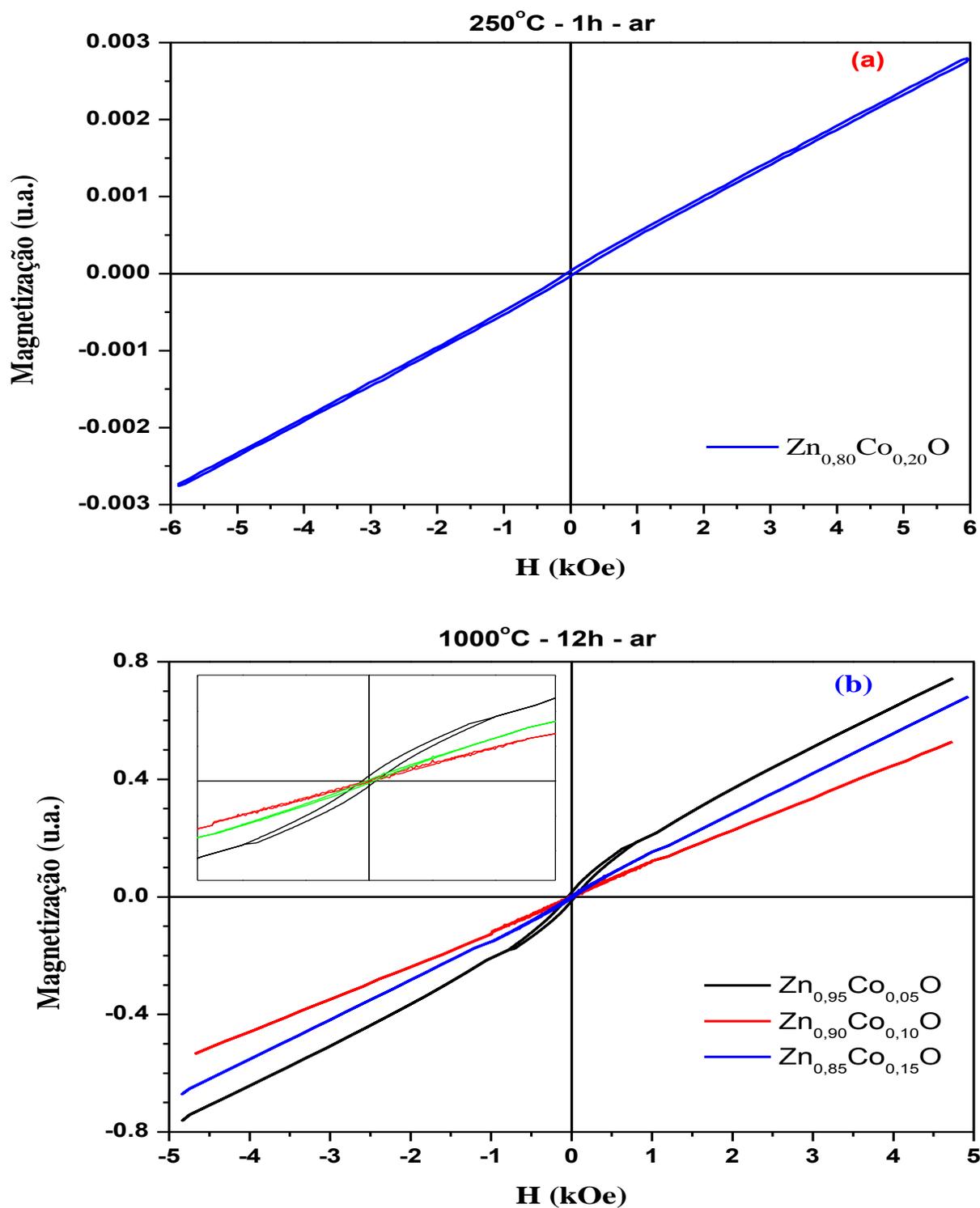
A curva de magnetização (figura 4.9.a) da amostra tratada em atmosfera livre,  $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$  ( $250^\circ C / 1$  h), mostrou comportamento paramagnético em temperatura ambiente.

Na figura 4.9.b, verifica-se que nenhuma das curvas satura, todas têm a forma de **S** e somente a amostra com a composição  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  apresenta algum grau de histerese. Considerando que os resultados de DRX destas amostras revelaram a presença só da zinicita dopada – apenas para o tratamento em atmosfera livre ( $1000^\circ C / 12$  h), é difícil explicar a ordem magnética observada na amostra em questão (i.e.,  $x = 0,05$ ), considerando o baixo conteúdo de cobalto relativo.

A curva de magnetização (figura 4.9.c) da amostra de composição  $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$ , tratada em atmosfera livre ( $1000^\circ C / 6$  h) e resfriada rapidamente, apresentou comportamento paramagnético em temperatura ambiente.

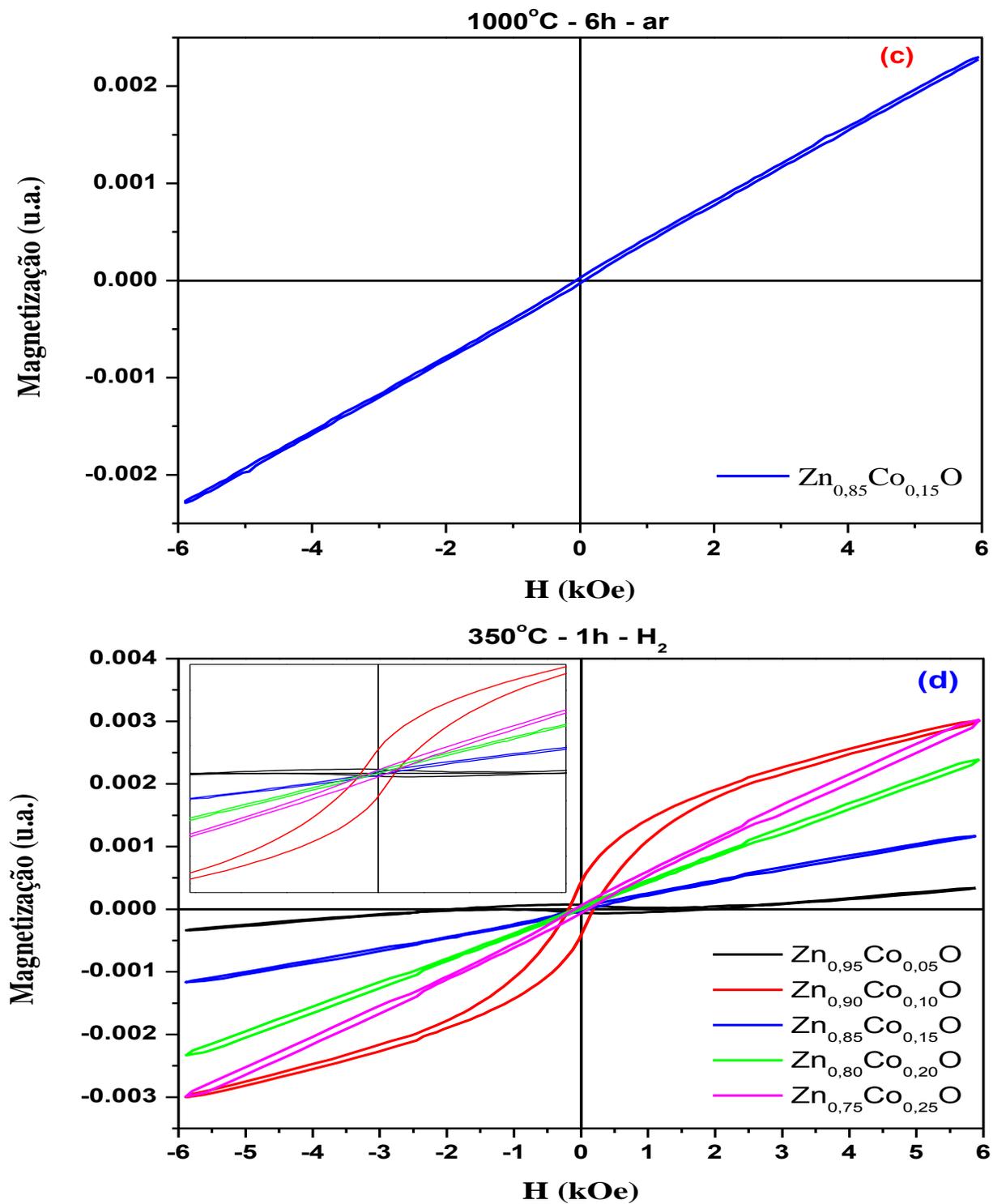
Na figura 4.9.d, como antes, nenhuma das curvas satura, todas têm a forma de **S** e somente as amostras com as composições  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  e  $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$  apresenta algum grau de histerese. Considerando que os resultados de DRX destas amostras revelaram a presença só da zinicita dopada – apenas para o tratamento em  $H_2$  ( $350^\circ C / 1$  h), confirma-se para as amostras em questão (i.e.,  $x = 0,05$  e  $0,10$ ), o mesmo e surpreendente resultado observado anteriormente.

Ou seja, fica claro que somente as composições com baixo teor de dopante ( $x = 0,05$  e  $0,10$ ) mostra algum grau de histerese, independente da temperatura, tempo e atmosfera de tratamento térmico, semelhante ao reportado por Venkatesan *et.al.* [61].



**Figura 4.9** – Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ( $5 \leq x \leq 25$ ) tratadas em atmosfera livre – 250°C / 1 h (a), 1000°C / 12 h (b), 1000°C / 6 h (c) e em atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  – 350°C / 1 h (d).

Continuação da figura 4.9:



### 4.3 Sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$

#### *Tratamento em atmosfera livre (ar)*

Na figura 4.10 estão dispostos os difratogramas de raios-X das amostras  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  e  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ , tratadas em atmosfera livre por 1 h e 12 h, nas temperaturas de 250°C e 1000°C, respectivamente.

O difratograma da amostra  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  (figura 4.10.a) revela a presença da estrutura da zincita como única presente. Ao contrário da solução sólida com cobalto, aqui é possível observar um pequeno deslocamento dos picos para a esquerda, indicando a dopagem do ZnO, agora com cátions de ferro. Diferentemente do caso do cobalto, o deslocamento dos picos para a esquerda deve-se ao fato do tamanho do íon de  $Fe^{3+}$  ser maior do que o íon de  $Zn^{2+}$  - considerando ambos com número de coordenação quatro - o que gera uma expansão na rede do ZnO dopado.

Quando o sistema é tratado na temperatura de 1000°C, já para a composição  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ , é observada, além do ZnO dopado com ferro, a presença em quantidade traço da franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ) (figura 4.10.b).

Assim, conclui-se que o limite de solubilidade do ferro, na formação de uma solução sólida monofásica  $Zn_{1-x}Fe_xO$ , é maior (i.e.,  $x = 0,05$ ) quando o sistema é tratado na temperatura de 250°C do que quando tratado a 1000°C (i.e.,  $x < 0,01$ ).

Diferentemente da incorporação dos íons de  $Co^{2+}$  na rede do ZnO, cuja facilidade é atribuída ao tamanho semelhante dos íons de Co e Zn, além da própria coordenação tetraédrica, a incorporação dos íons de  $Fe^{3+}$  não é tão eficiente, apesar de mesmo número de coordenação, uma vez que os íons  $Fe^{3+}$  possuem diferentes tamanho e estado de oxidação.

Além disto, a difusão dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na rede hexagonal compacta do ZnO pode ser explicada pelos mecanismos usuais, isto é, ordinariamente através de defeitos ou vacâncias na rede cristalina. A presença de um íon de  $\text{Fe}^{3+}$  na matriz de ZnO gera um desequilíbrio eletrônico, e, para restaurar este equilíbrio, é necessário a criação de um defeito ou uma vacância dos íons de  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura cristalina. Os coeficientes de difusão do oxigênio e do zinco no ZnO, mostram que a difusão do zinco é mais rápida do que a difusão do oxigênio, aproximadamente duas ordens de grandeza [73]. Por isto, a difusão de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no ZnO está acoplada à difusão de ambos os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ .

### ***Tratamento em Hidrogênio***

Quando o tratamento térmico é feito em atmosfera de hidrogênio, na temperatura de 250°C por 1 h, o limite de solubilidade do ferro é de 5%at. no ZnO. A amostra  $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$  revela-se monofásica quando tratada a 250°C, mas a amostra de igual composição apresenta traços de franklinita quando tratada na temperatura de 350°C / 1 h, como mostra a figura 4.11.

*Desta forma, conclui-se que, para estas condições de tratamento térmico, o limite efetivo de solubilidade do ferro no ZnO é de  $x = 0,05$ , sendo igual ao limite das amostras tratadas em atmosfera livre (250°C / 1 h), onde o limite estabelecido foi de  $x = 0,05$ . De novo, este resultado indica que o limite de solubilidade é maior quando as amostras são tratadas em temperatura menor. No presente caso, aumentar a temperatura de tratamento térmico facilita a formação da franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).*

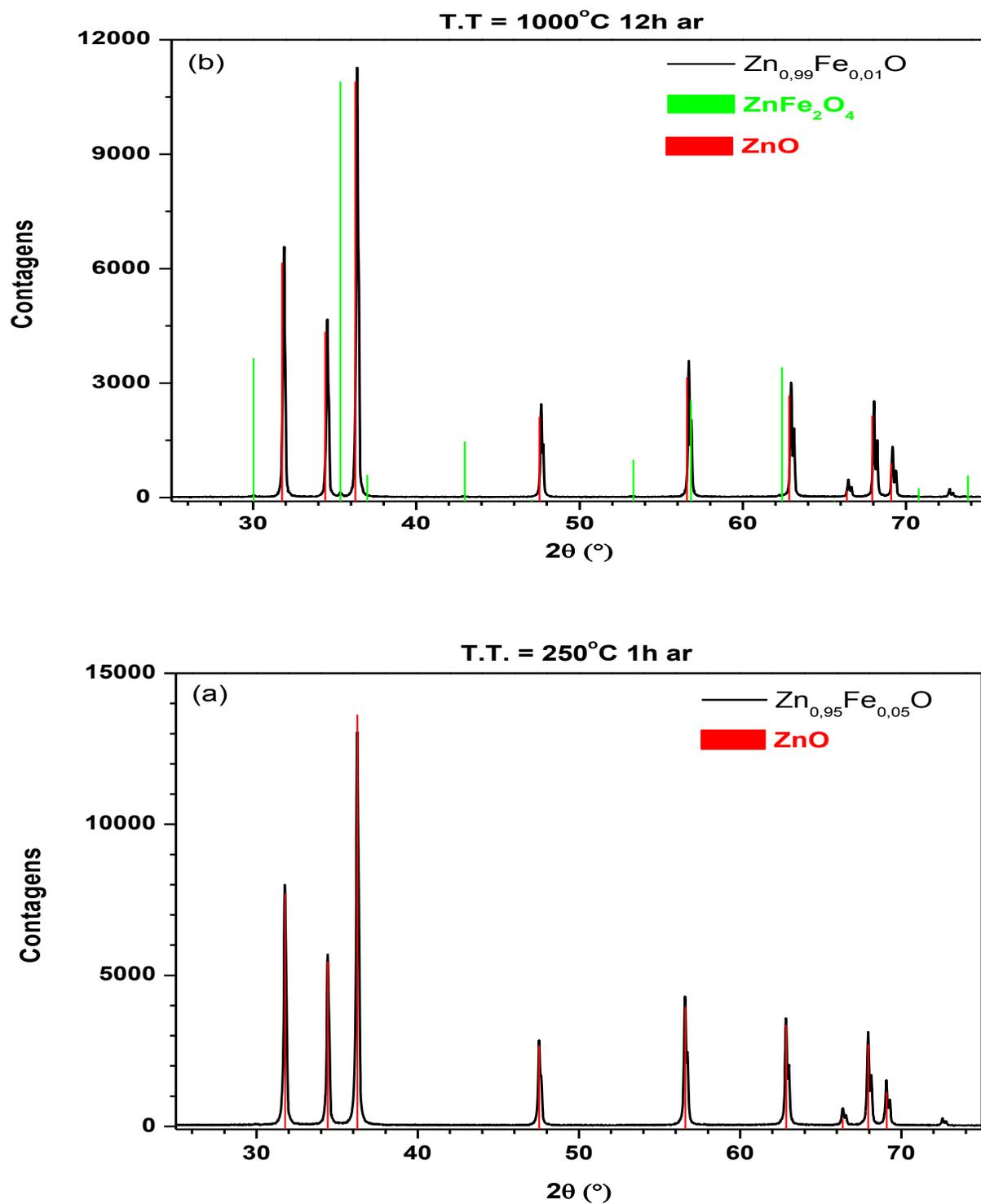
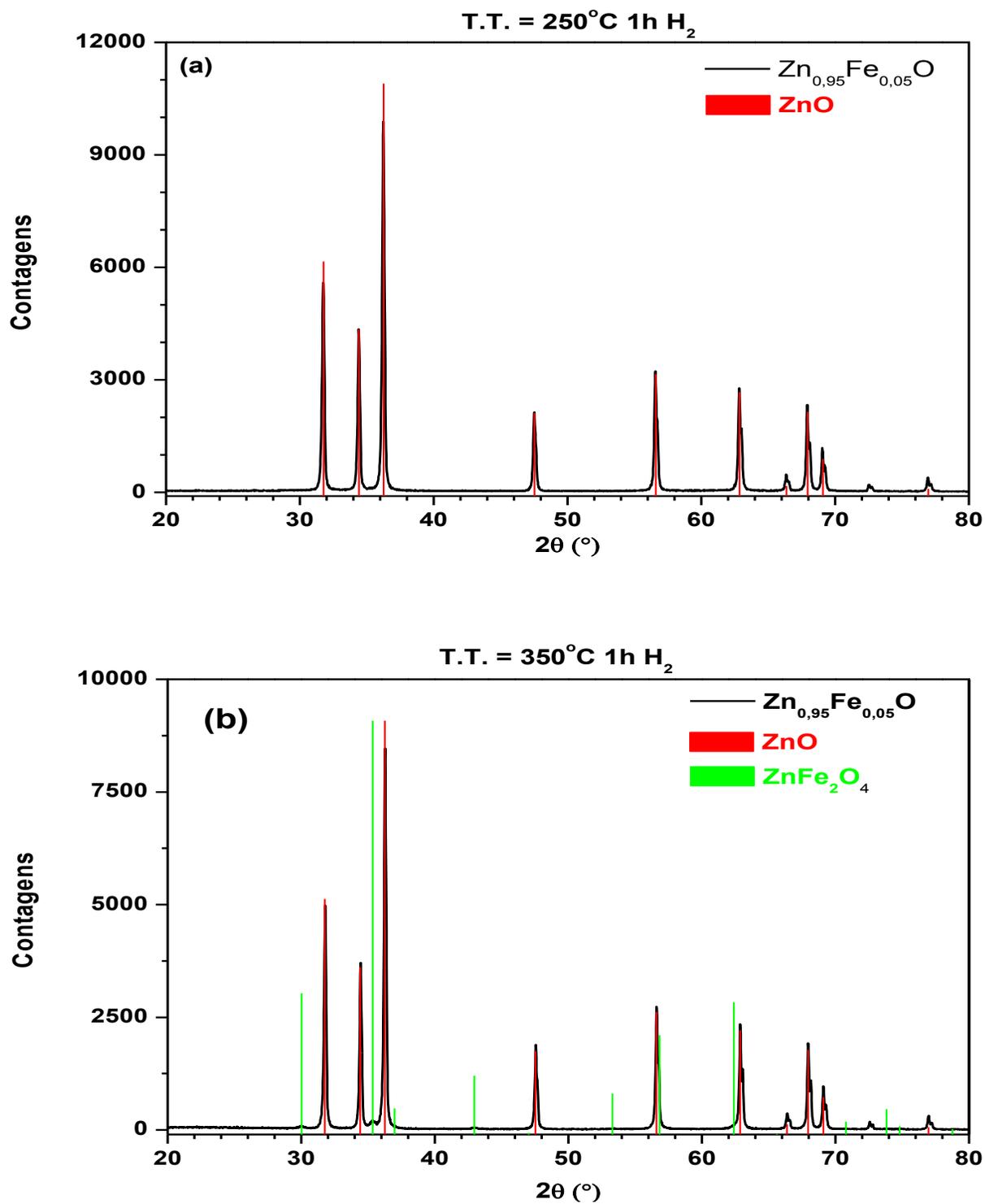


Figura 4.10 – Difratomogramas das amostras  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$  (a) e  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  (b).



**Figura 4.11** – Difratoogramas das amostras de composição Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O, tratadas por 1 h a 250°C (a) e a 350°C (b).

### Caracterização Hiperfina e Magnética

Na figura 4.12 são apresentados os espectros Mössbauer para as amostras de composição  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ , tratadas a  $250^{\circ}C / 1 h$ , em atmosfera livre (a) e de  $H_2$  (b). Verifica-se que ambos os espectros apresentam apenas um dubleto, sem a presença de nenhuma componente magnética claramente observável.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros hiperfinos ajustados para estas e outras amostras, contendo ferro e cobalto juntos. Pelos valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar percebe-se que, em ambos os casos, o cátion de ferro é trivalente. Os valores obtidos para as amostras do sistema  $Zn_{1-x}Fe_xO$ , são muito semelhantes aos reportados por Sharma *et. al.* [71].

Considerando que os resultados de DRX destas amostras revelaram apenas a presença de uma solução sólida  $(Zn, Fe)O$ , é difícil explicar a ordem magnética observada nas amostras em questão. É possível, como apontado por outros autores, que a histerese observada seja devida à existência de pequenos precipitados de óxidos de ferro-zinco magnéticos. Entretanto, neste caso, os espectros Mössbauer deveriam apresentar evidências de um campo magnético hiperfino.

**Tabela 4.2** – Parâmetros hiperfinos das amostras liofilizadas e como-tratadas.

| Amostra                        | Temperatura -<br>Atmosfera | I.S.<br>(mm/s) | Q.S.<br>(mm/s) | $\Gamma$<br>(mm/s) |
|--------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|--------------------|
| $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$          | $250^{\circ}C - ar$        | <b>0,34</b>    | <b>0,72</b>    | <b>0,55</b>        |
|                                | $250^{\circ}C - H_2$       | <b>0,30</b>    | <b>0,52</b>    | <b>0,40</b>        |
| $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$ | $1000^{\circ}C - ar$       | <b>0,33</b>    | <b>0,46</b>    | <b>0,36</b>        |
| $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$ | $350^{\circ}C - H_2$       | <b>0,34</b>    | <b>0,69</b>    | <b>0,53</b>        |
| $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$ | $350^{\circ}C - H_2$       | <b>0,42</b>    | <b>0,49</b>    | <b>0,71</b>        |

IS: Deslocamento Isomérico (*Isomer Shift*); QS: Desdobramento Quadrupolar (*Quadrupole Splitting*);  $\Gamma$ : Largura de linha.

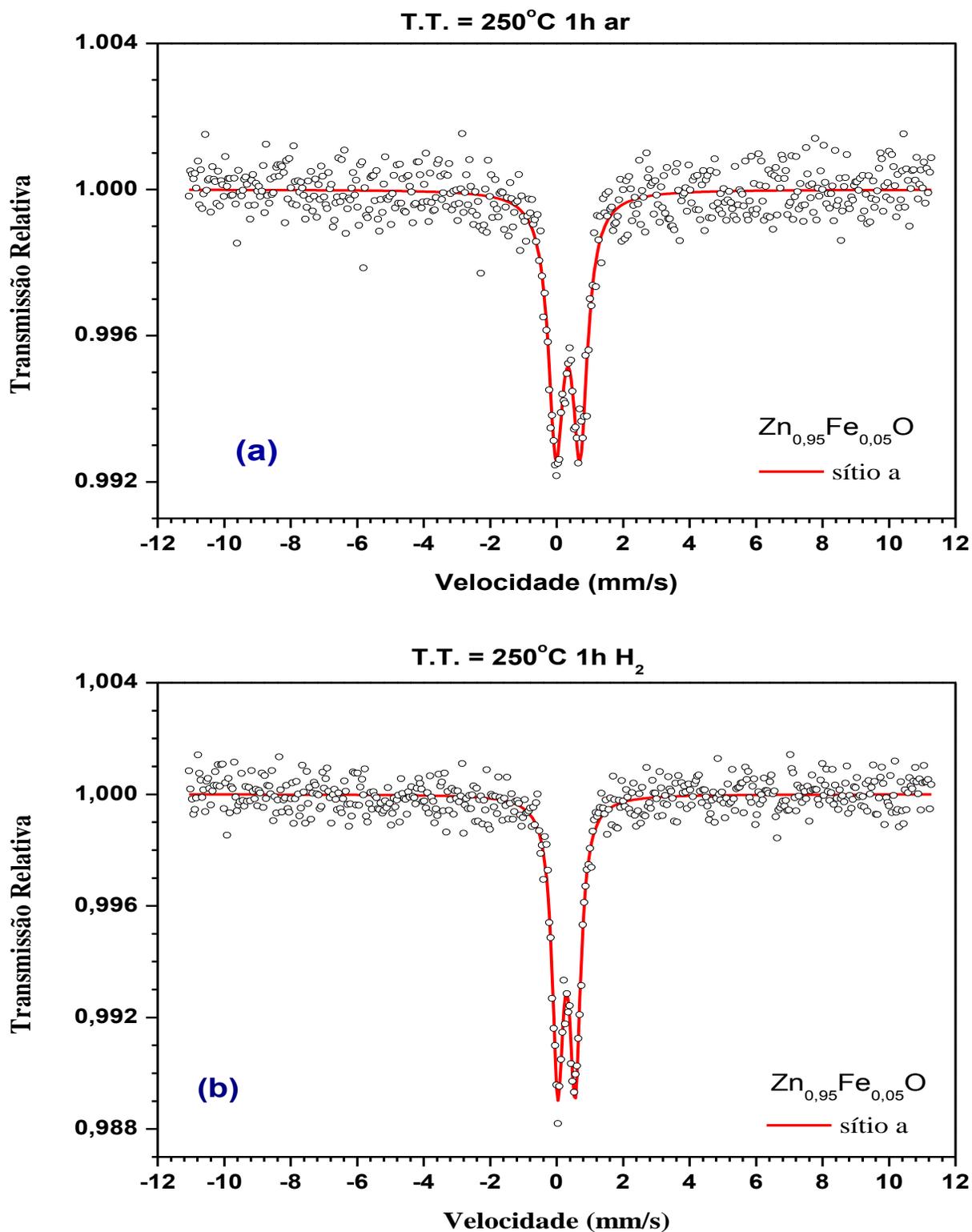
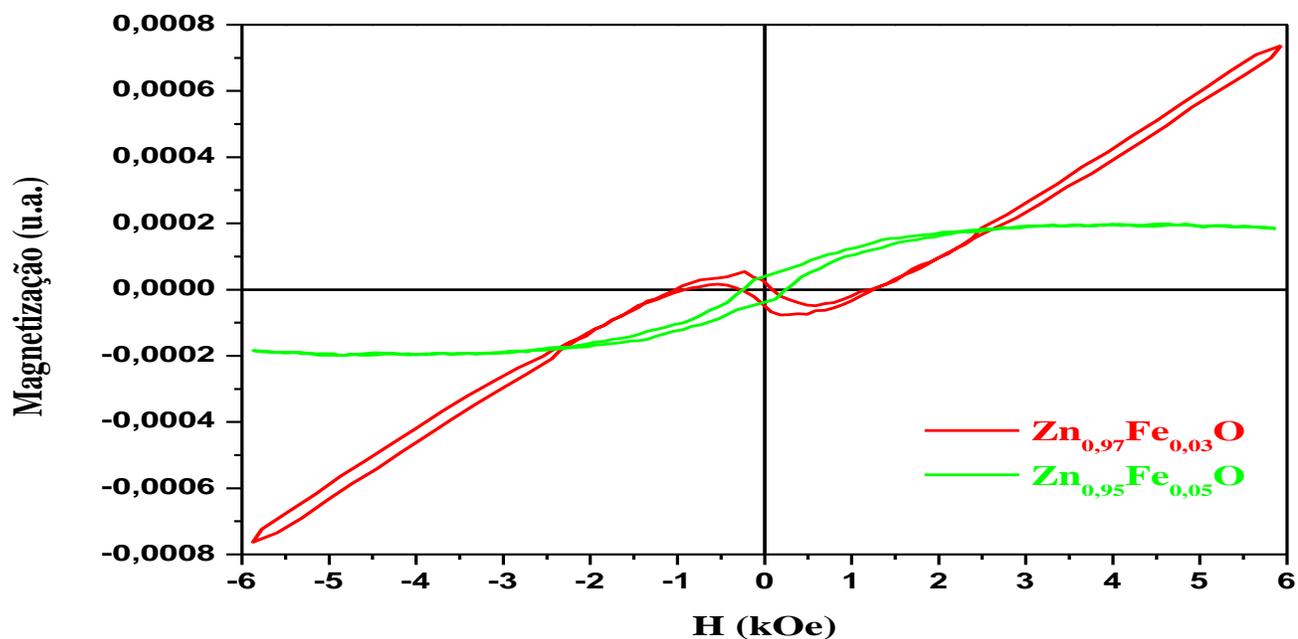


Figura 4.12 – Espectros Mössbauer das amostras  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  tratadas em atmosfera livre (a), redutora (b).

Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, representativas para o sistema  $Zn_{1-x}Fe_xO$  (i.e.,  $x = 0,03 / 0,05$ ) tratado em atmosfera livre em  $250^\circ C / 1 h$ , estão dispostas na figura 4.13.

Na figura 4.13, verifica-se que nenhuma das curvas satura, todas têm a forma de S e ambas as amostras apresentam algum grau de histerese. Considerando que os resultados de DRX destas amostras revelaram a presença de uma única fase, isto é, uma solução sólida  $(Zn, Fe)O$  – apenas para o tratamento em atmosfera livre ( $250^\circ C / 1 h$ ), é possível, no entanto, que a histerese observada seja devida à dopagem do ZnO com íons de ferro.

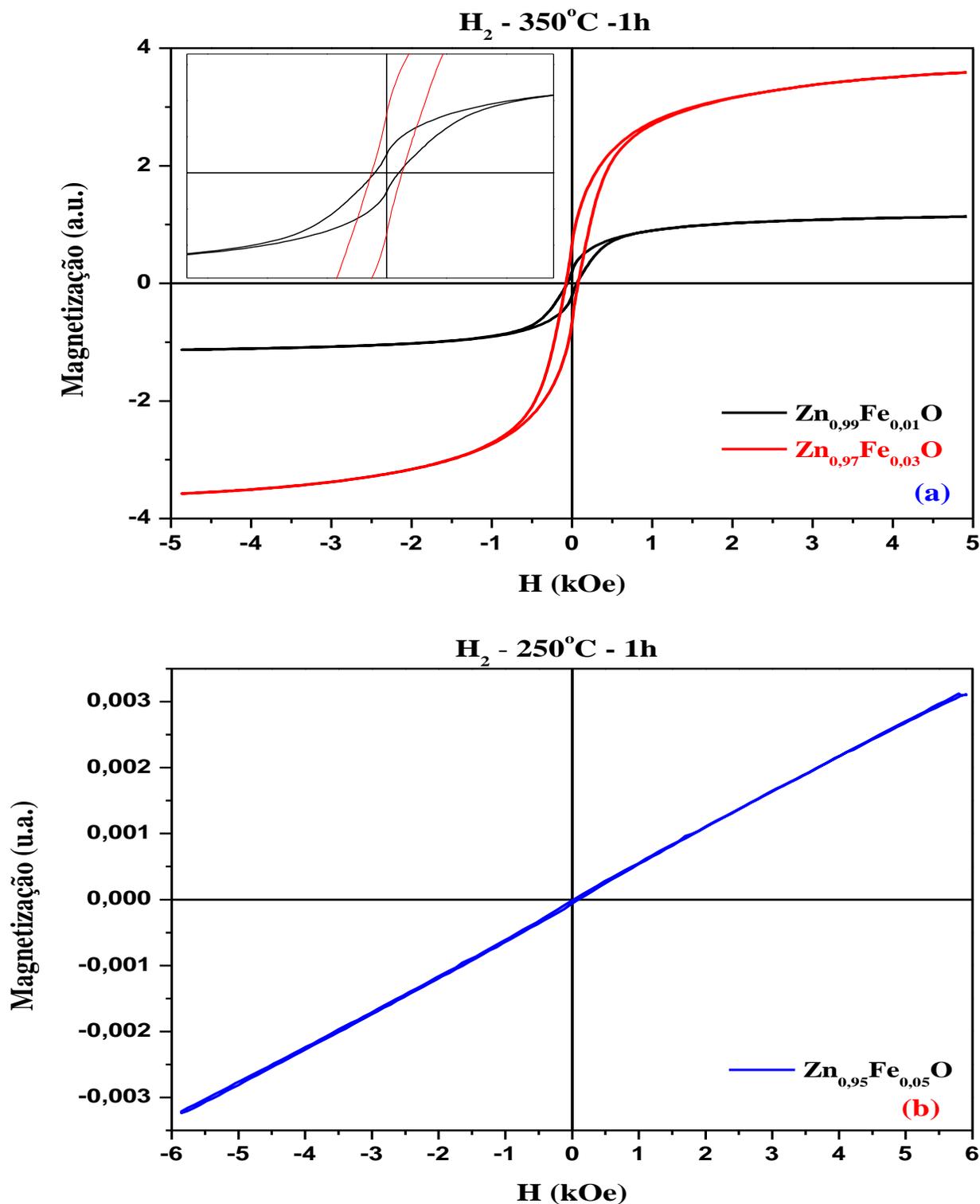
Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, representativas para o sistema  $Zn_{1-x}Fe_xO$  (i.e.,  $x = 0,01 / 0,03$  e  $0,05$ ) tratado em atmosfera redutora de  $H_2$ , estão dispostas na figura 4.14.



**Figura 4.13** – Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras tratadas em atmosfera livre ( $250^\circ C / 1 h$ ) -  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$  e  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ .

Na figura 4.14.a, são apresentados os resultados das amostras com as composições  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  e  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$  tratadas em  $350^{\circ}C / 1 h$ , e a figura 4.14.b apresenta o resultado da amostra com a composição  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  tratada em  $250^{\circ}C / 1 h$ .

No caso das amostras  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  e  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ , verifica-se que nenhuma das curvas satura, todas têm a forma de **S** e apresentam histerese. Os valores de magnetização em campo máximo  $M_{mc}$  aumentaram com a concentração de ferro na amostra, sendo aproximadamente três vezes maiores para amostra com a composição  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ , quando comparado com a amostra de  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ . Já a amostra  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ , apresentou comportamento paramagnético em temperatura ambiente.



**Figura 4.14** – Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras tratadas em H<sub>2</sub>: Zn<sub>0,99</sub>Fe<sub>0,01</sub>O e Zn<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,03</sub>O - 350°C / 1 h (a), Zn<sub>0,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>O - 250°C / 1 h (b).

## 4.4 Sistema $Zn_{1-x-y}Co_xFe_yO$

### *Tratamento em Atmosfera Livre (ar)*

Na figura 4.15 são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  ( $250^{\circ}C / 1 h$ ) e  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  ( $250^{\circ}C / 1 h$  e  $3 h$ ), ambas tratadas em atmosfera livre.

Enquanto a amostra  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  (fig. 4.15.a) apresenta só a zincita dopada com íons  $Co^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , a amostra  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  (figura 4.15.b) revela, em adição, uma fração residual do acetato do óxido de cobalto  $[Co_3O(CH_3COO)_4]$ . Esta mesma amostra, tratada por 3 h, também apresentou duas fases, uma respectiva à zincita e, outra, ao óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) (figura 4.15.c).

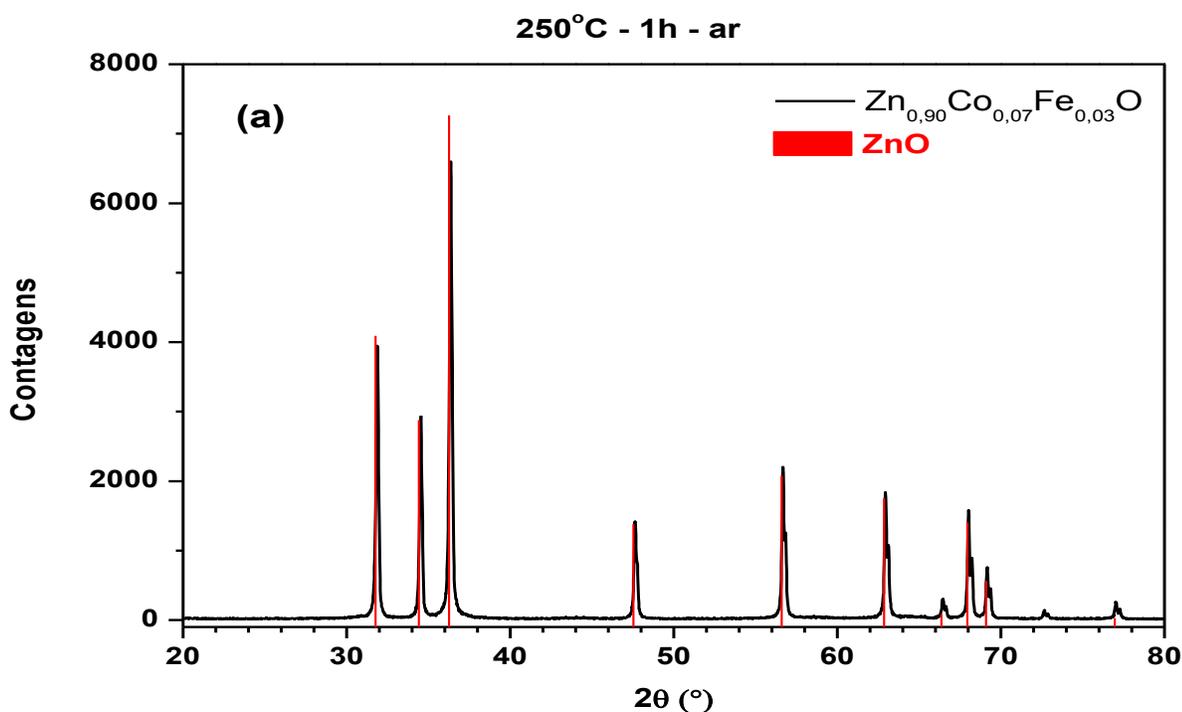
Quando o tratamento é feito na temperatura de  $1000^{\circ}C$  – ainda em atmosfera livre - o difratograma da amostra  $Zn_{0,90}Co_{0,09}Fe_{0,01}O$  (figura 4.16) revela a franklinita como fase residual, indicando um limite de solubilidade de ferro + cobalto na rede do ZnO inferior à 10%at. Assim, confirma-se mais uma vez que o aumento de temperatura é deletério para a formação de soluções sólidas do tipo  $(Zn, Co, Fe)O$ .

### *Tratamento em Hidrogênio*

Na figura 4.17 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  e  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$ , tratadas em  $H_2$ , por ( $350^{\circ}C / 1 h$ ).

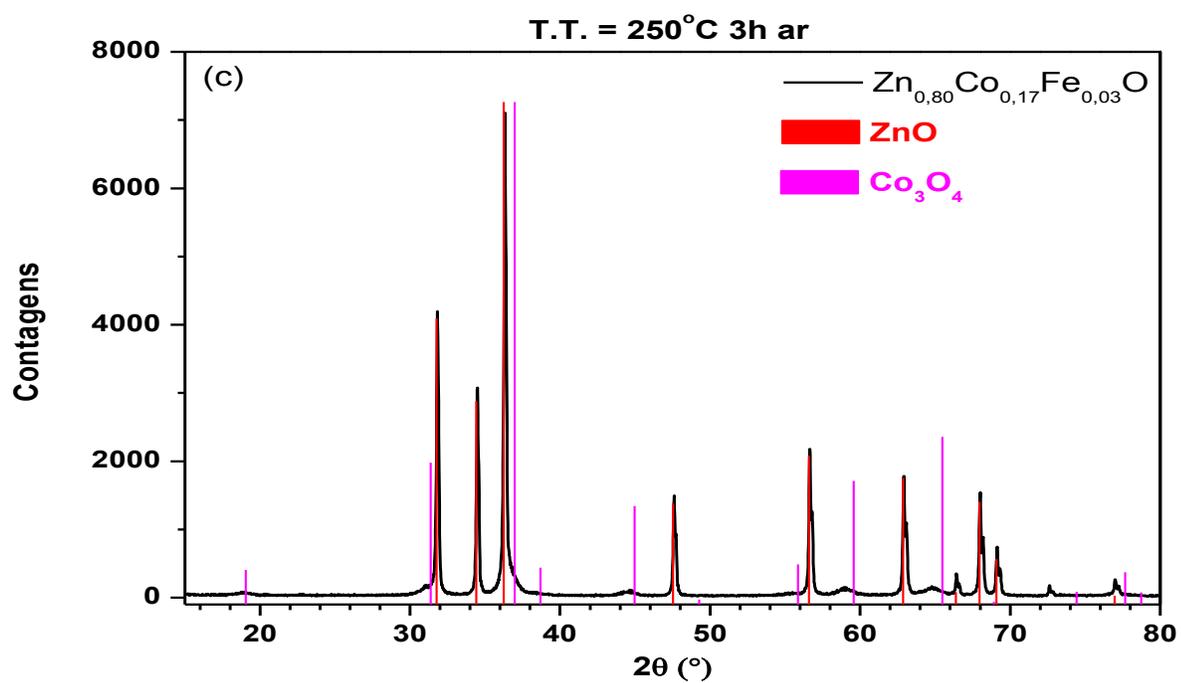
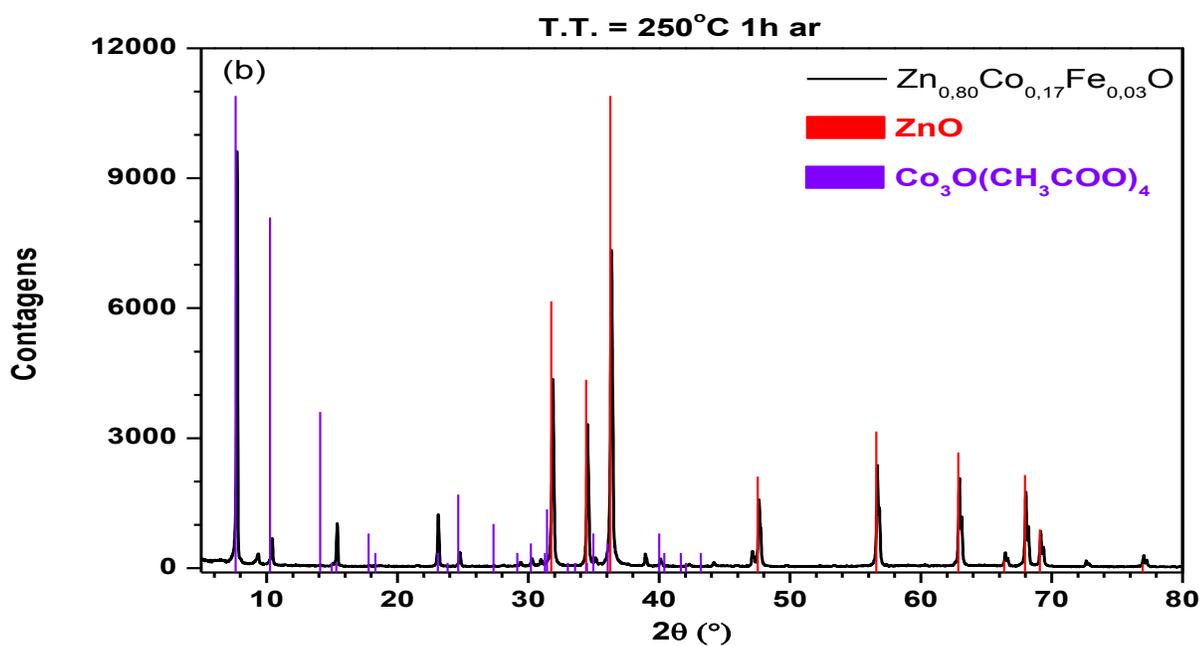
Enquanto a amostra  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  (figura 4.17.a) apresenta-se monofásica (i.e., só zincita dopada), a amostra  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$  acusa a presença de duas fases, sendo o óxido de cobalto (CoO) a fase residual.

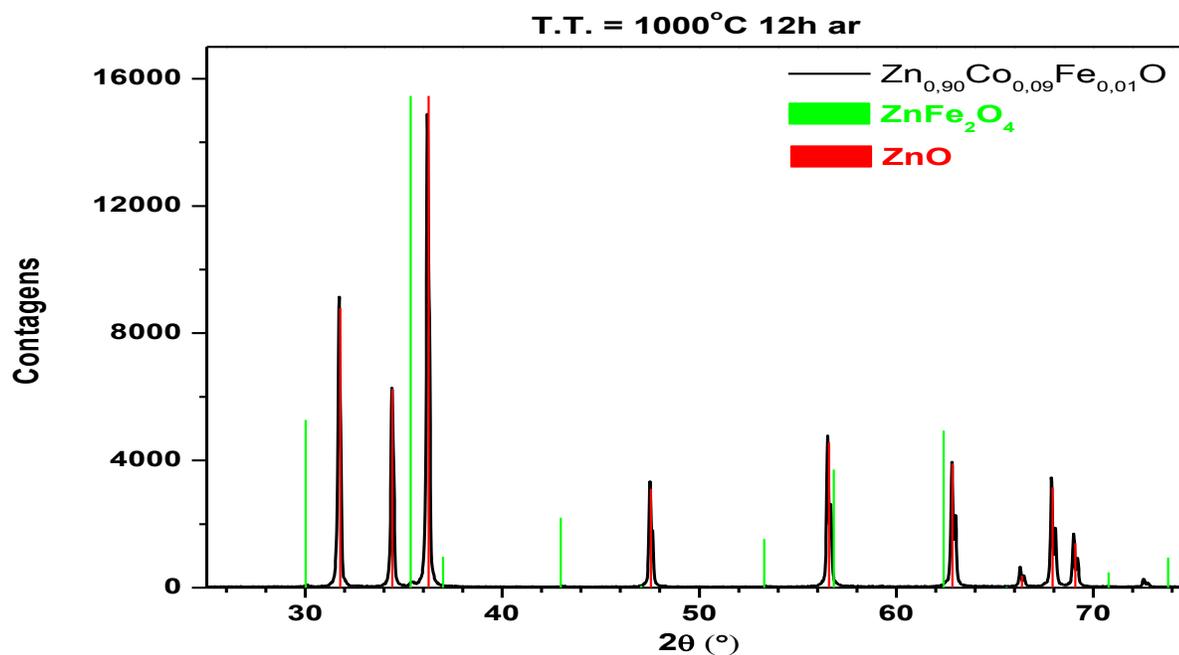
Assim, os resultados indicam um limite de solubilidade maior para os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na rede hexagonal do ZnO, quando o tratamento térmico é realizado em  $\text{H}_2$ , comparativamente aos tratamentos realizados em atmosfera livre, na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 12 h. Comparando com as amostras tratadas em  $250^\circ\text{C}$ , o limite de solubilidade é o mesmo nas duas condições de tratamento térmico.



**Figura 4.15** – Difractogramas das amostras  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  (a),  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  (b) e  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  (c), tratadas em atmosfera livre ( $250^\circ\text{C}$ )

Continuação da figura 4.15:



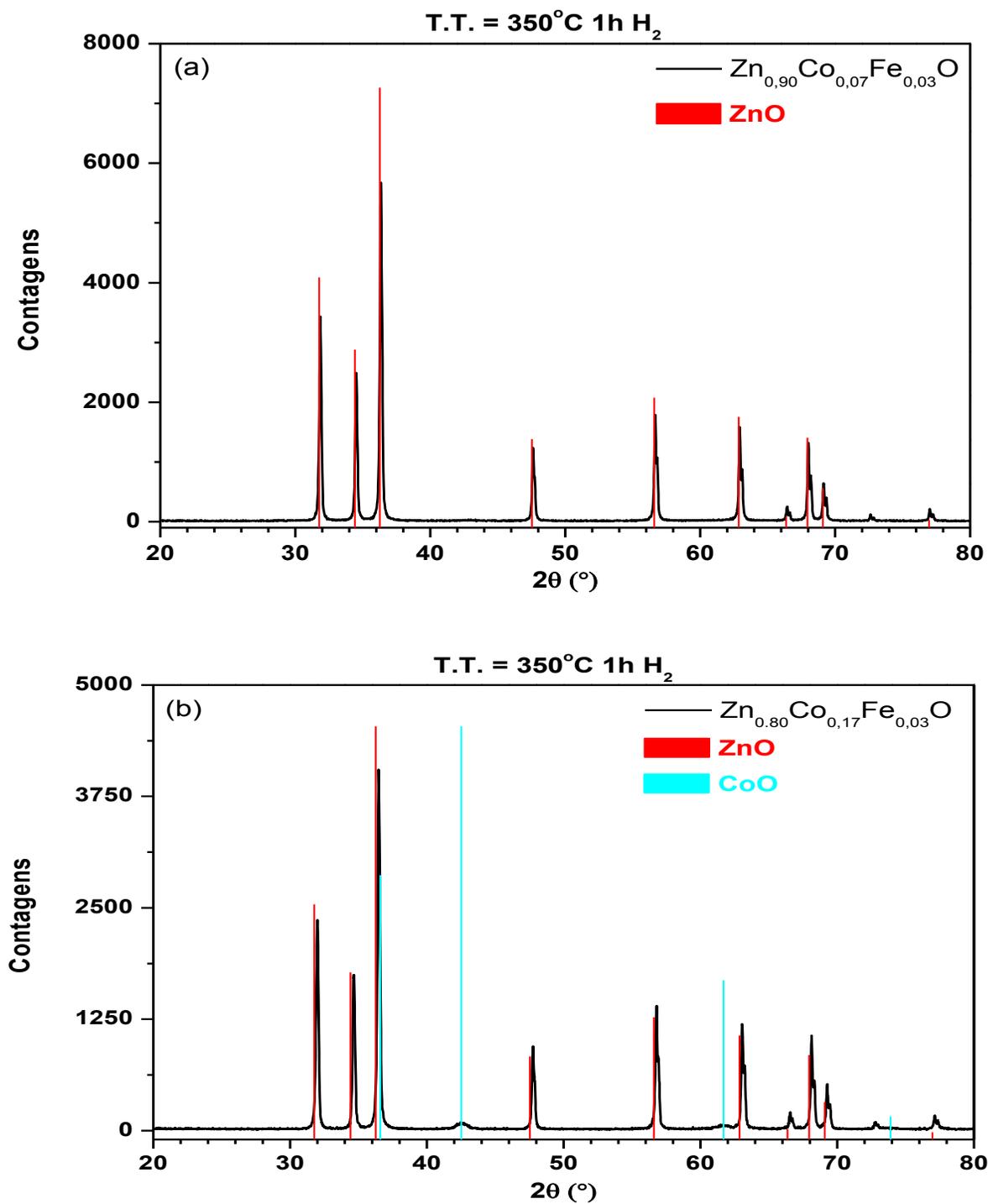


**Figura 4.16** – Difratoograma da amostra  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$  tratada em atmosfera livre (1000°C / 12 h).

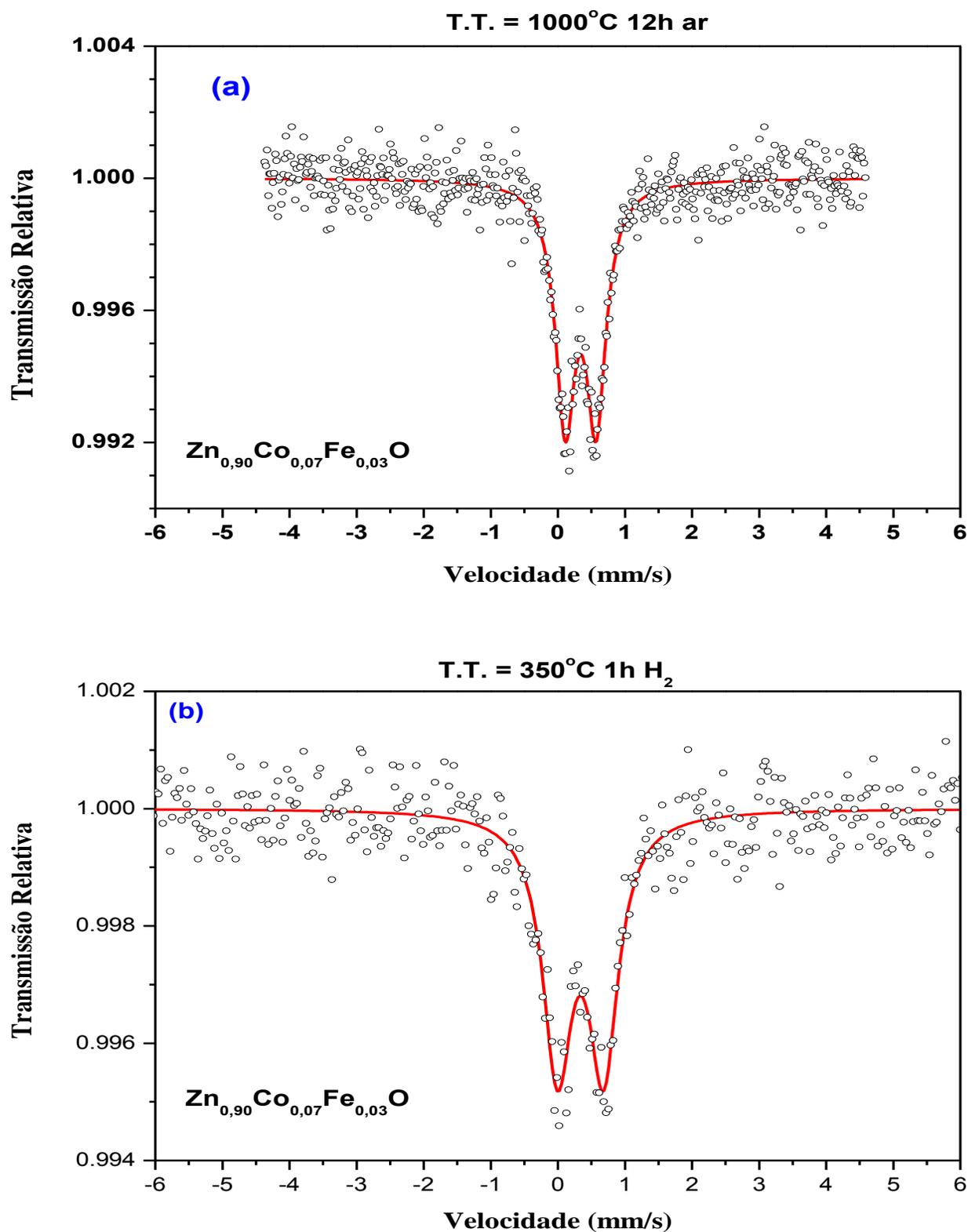
### *Caracterização Hiperfina e Magnética*

Os espectros Mössbauer para as amostras  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  tratadas em atmosfera livre (1000°C / 12 h) e de  $\text{H}_2$  (350°C / 1 h) e para amostra  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  tratada em atmosfera de  $\text{H}_2$  (350°C / 1 h) estão mostrados na figura 4.18.

Verifica-se que ambos os espectros das figura 4.18.a 4.18.b e 4.18.c apresentam apenas um dubleto, característico de  $\text{Fe}^{3+}$ , revelando que o ferro encontra-se em apenas um tipo de sítio. É importante, ainda, notar a ausência de qualquer componente magnética claramente observável. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros hiperfinos ajustados para esta série de amostras.

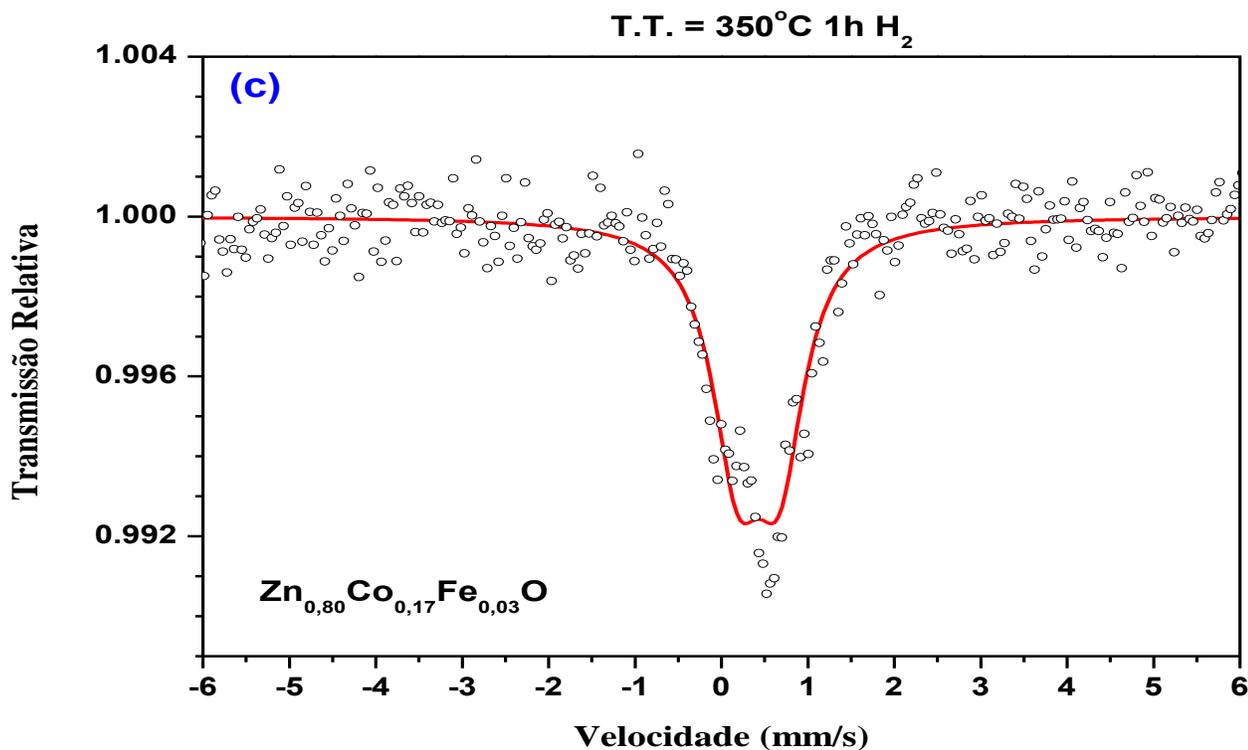


**Figura 4.17** – Difratomogramas das amostras  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  (a) e  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  (b), tratadas em atmosfera redutora (350°C).



**Figura 4.18** – Espectros Mössbauer das amostras  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  tratada em atmosfera livre (a) e de  $\text{H}_2$  (b), e da amostra  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  tratada em atmosfera de  $\text{H}_2$  (c).

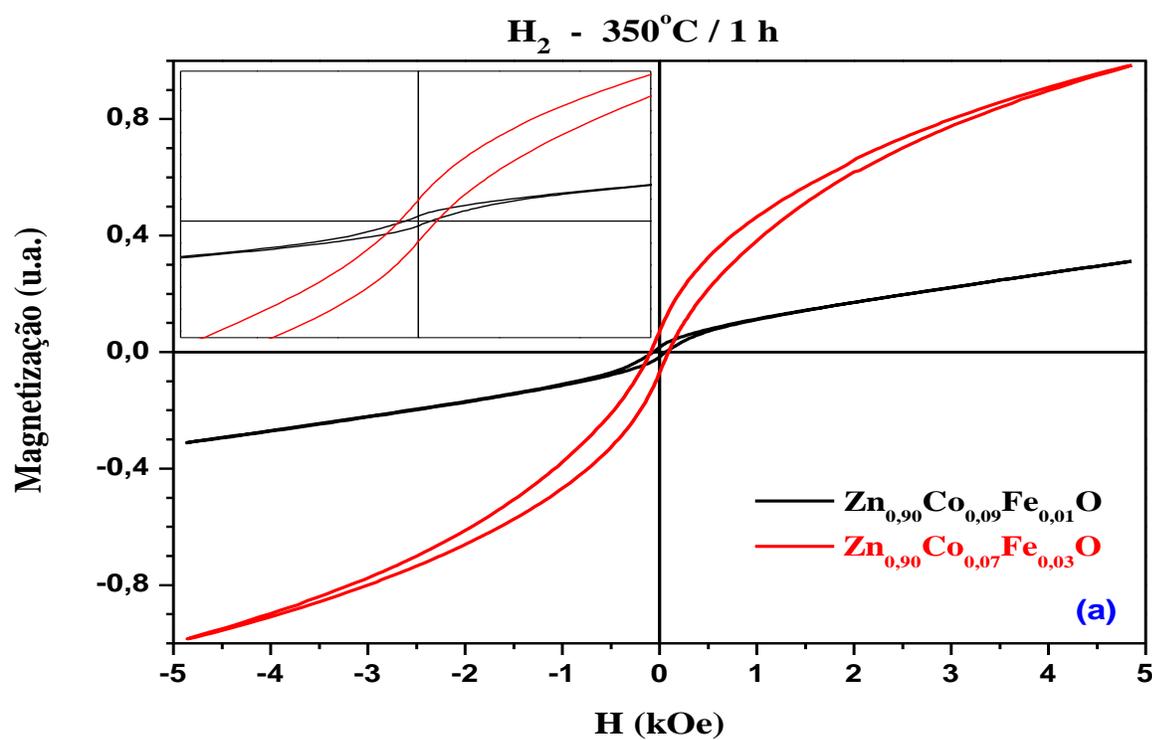
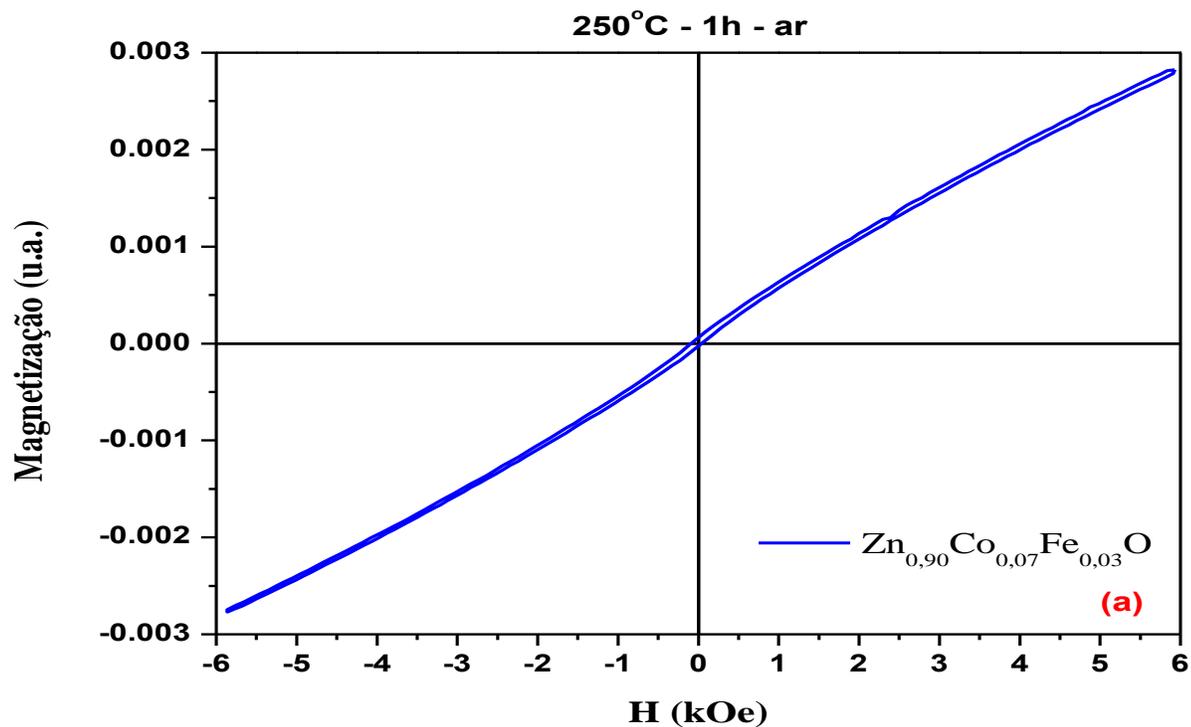
Continuação da figura 4.18:



Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, representativas para o sistema  $Zn_{1-x-y}Co_xFe_yO$  (i.e.,  $x, y = 0,09 / 0,01; 0,07 / 0,03$ ) tratado em atmosfera livre ( $250^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ ) e em atmosfera redutora de  $H_2$  ( $350^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ ), estão dispostas na figura 4.19.

Aqui, mantém-se o padrão de que nenhuma das curvas satura, todas têm a forma de **S** e apresentam algum grau de histerese.

A Tabela 4.3 apresenta os valores numéricos dos parâmetros **M<sub>S</sub>**, **H<sub>C</sub>** e **M<sub>R</sub>**, para todas as amostras monofásicas que foram magneticamente caracterizadas.



**Figura 4.19** – Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado*, para as amostras do sistema (Zn, Co, Fe)O tratadas em atmosfera livre - 250°C / 1 h (a) e de H<sub>2</sub> - 350°C / 1 h (b).

**Tabela 4.3** – Parâmetros magnéticos para amostras  $Zn_{1-x-y}Co_yFe_xO$  como-tratadas.

| Composição                     | Temperatura/Tempo<br>/Atmosfera | $M_S$<br>(x $10^{-2}$ u.a.) | $M_R$<br>(x $10^{-4}$ u.a.) | $H_C$ (Oe) |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
| $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$          | 250°C / 1h / ar                 | -                           | -                           | 59,30      |
| $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$          |                                 | 78,23                       | 1,47                        | 42,84      |
| $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$          | 1000°C / 12h / ar               | 55,85                       | 0,21                        | 18,57      |
| $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$          |                                 | 67,95                       | 1,00                        | 17,32      |
| $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$          | 1000°C / 6h / ar                | -                           | -                           | 59,97      |
| $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$          |                                 | -                           | -                           | 1927,80    |
| $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$          |                                 | -                           | -                           | 190,44     |
| $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$          | 350°C / 1h / H <sub>2</sub>     | -                           | -                           | 69,0       |
| $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$          |                                 | -                           | -                           | 99,77      |
| $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$          |                                 | -                           | -                           | 91,15      |
| $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$          | 250°C / 1h / ar                 | -                           | -                           | 1014,00    |
| $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$          |                                 | -                           | -                           | 242,80     |
| $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$          | 350°C / 1h / H <sub>2</sub>     | 108,68                      | 440,0                       | 57,68      |
| $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$          |                                 | 339,20                      | 149,0                       | 75,19      |
| $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$          | 250°C / 1h / H <sub>2</sub>     | -                           | -                           | 92,97      |
| $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$ | 250°C / 1h / ar                 | -                           | -                           | 93,69      |
| $Zn_{0,90}Co_{0,09}Fe_{0,01}O$ | 350°C / 1 h / H <sub>2</sub>    | 31,10                       | 2,38                        | 59,15      |
| $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$ |                                 | 81,97                       | 15,00                       | 88,61      |

\* (-) Estas amostras não foram normalizadas pela massa e, portanto, não mantém proporção de momento magnético.

A amostra  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  tem o maior campo coercivo da série das amostras contendo somente cobalto na composição e tratadas em atmosfera livre (1000°C / 12 h). O campo coercivo é maior nas amostras que contém ferro em sua composição e tratadas em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> (350°C / 1 h), aumentando significativamente com a concentração de ferro na amostra. A Tabela 4.4 mostra um resumo dos resultados de DRX apresentados nas seções anteriores do trabalho, contendo as condições de tratamento e fases residuais das amostras em questão.

**Tabela 4.4** – Resumo dos resultados de DRX apresentados nas seções anteriores.

| Composição   | Temperatura |       |        | Tempo |    |    |     | Atmosfera |                | Fases  |
|--|-------------|-------|--------|-------|----|----|-----|-----------|----------------|--|
|  | 250°C       | 350°C | 1000°C | 1h    | 3h | 6h | 12h | ar        | H <sub>2</sub> | Identificadas  |
| Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O                    | X           |       |        | X     |    |    |     | X         |                | (Zn, Co)O  |
| Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O                    | X           |       |        | X     |    |    |     | X         |                | (Zn, Co)O;<br>[Co <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ]     |
| Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O                    | X           |       |        |       | X  |    |     | X         |                | (Zn, Co)O; Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                |
| Zn <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O                    |             |       | X      |       |    |    | X   | X         |                | (Zn, Co)O  |
| Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O                    |             |       | X      |       |    |    | X   | X         |                | (Zn, Co)O;<br>Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; CoO                       |
| Zn <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O                    |             |       | X      |       |    | X  |     | X         |                | (Zn, Co)O  |
| Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O                    |             |       | X      |       |    | X  |     | X         |                | (Zn, Co)O; CoO   |
| Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O                    |             | X     |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Co)O  |
| Zn <sub>0,65</sub> Co <sub>0,35</sub> O                    |             | X     |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Co)O; CoO   |
| Zn <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> O                    | X           |       |        | X     |    |    |     | X         |                | (Zn, Fe)O  |
| Zn <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> O                    |             |       | X      |       |    |    | X   | X         |                | (Zn, Fe)O;<br>ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                           |
| Zn <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> O                    | X           |       |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Fe)O  |
| Zn <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> O                    |             | X     |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Fe)O  |
| Zn <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> O                    |             | X     |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Fe)O;<br>ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                           |
| Zn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,07</sub> Fe <sub>0,03</sub> O | X           |       |        | X     |    |    |     | X         |                | (Zn, Co, Fe)O  |
| Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,17</sub> Fe <sub>0,03</sub> O | X           |       |        | X     |    |    |     | X         |                | (Zn, Co, Fe)O;<br>[Co <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] |
| Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,17</sub> Fe <sub>0,03</sub> O | X           |       |        |       | X  |    |     | X         |                | (Zn, Co, Fe)O;<br>Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                         |
| Zn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,09</sub> Fe <sub>0,01</sub> O |             |       | X      |       |    |    | X   | X         |                | (Zn, Co, Fe)O;<br>ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                       |
| Zn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,07</sub> Fe <sub>0,03</sub> O |             | X     |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Co, Fe)O  |
| Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,17</sub> Fe <sub>0,03</sub> O |             | X     |        | X     |    |    |     |           | X              | (Zn, Co, Fe)O; CoO   |

## 5 CONCLUSÕES

1. A técnica de secagem por liofilização mostrou-se eficaz na preparação de misturas de ZnO com acetatos de cobalto e ferro;
2. Tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, tempos e atmosferas mostraram-se eficientes na obtenção de soluções sólidas monofásicas do tipo (Zn, Co, Fe)O;
3. O sistema (Zn, Co)O revelou um limite de solubilidade de 20%at.Co quando tratado em atmosfera livre (250°C / 1 h) e 25%at.Co em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> (350°C / 1 h);
4. O sistema (Zn, Fe)O tem um limite de solubilidade de 5%at.Fe na rede do ZnO, independente da atmosfera de tratamento térmico (livre ou redutora) em 250°C por 1 h;
5. O sistema (Zn, Co, Fe)O tem um limite de solubilidade de 7%at.Co e 3%at.Fe na rede do ZnO, quando tratado em atmosfera livre (250°C / 1 h) e redutora (350°C / 1 h);
6. As soluções sólidas (Zn, Co, Fe)O com baixos teores de dopagem têm ordem ferromagnética em temperatura ambiente (i.e., até 10%at.Co e 3%at.Fe), mas comportamento paramagnético acima dessas concentrações.

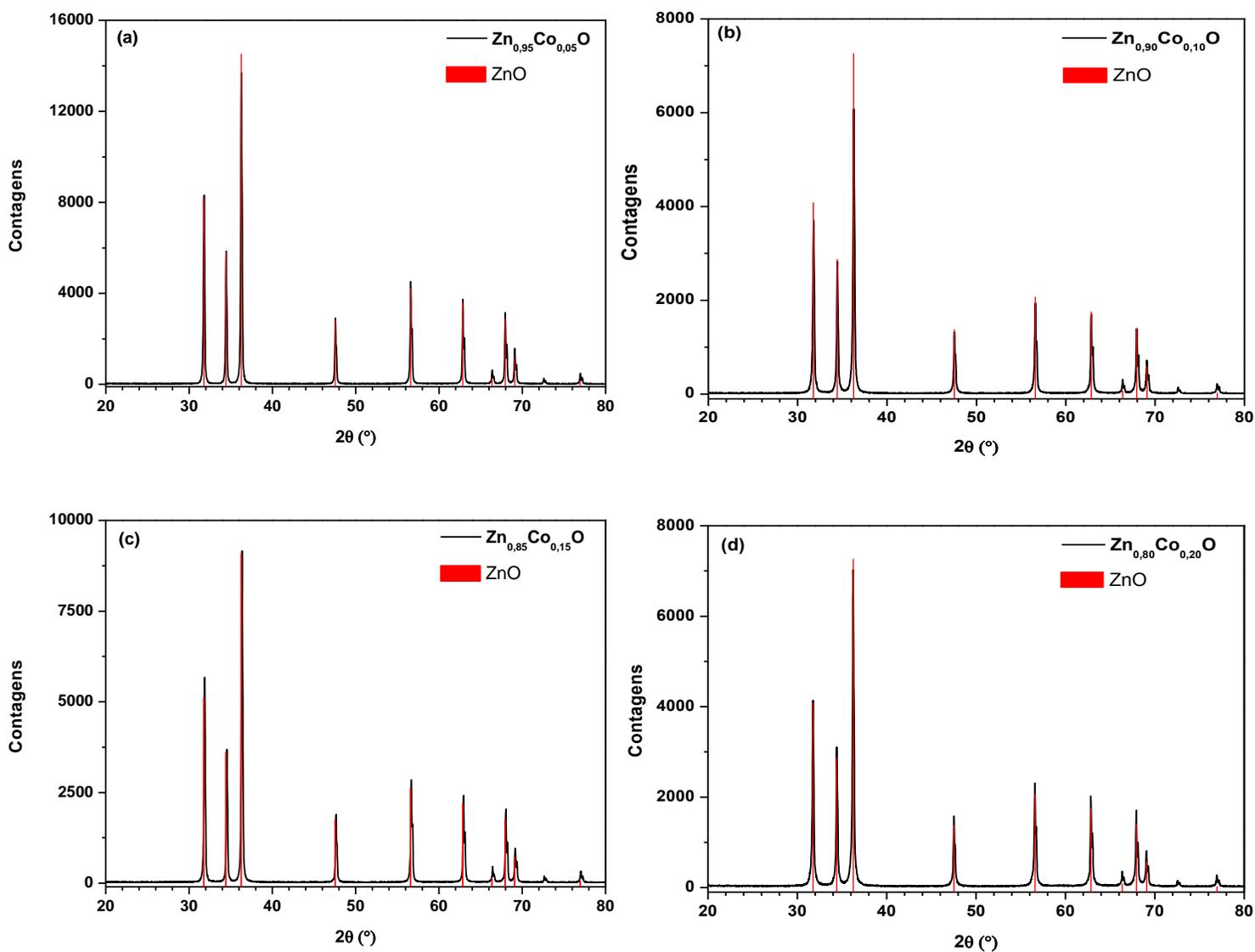
## 6 APÊNDICES

### 6.1 Apêndice A

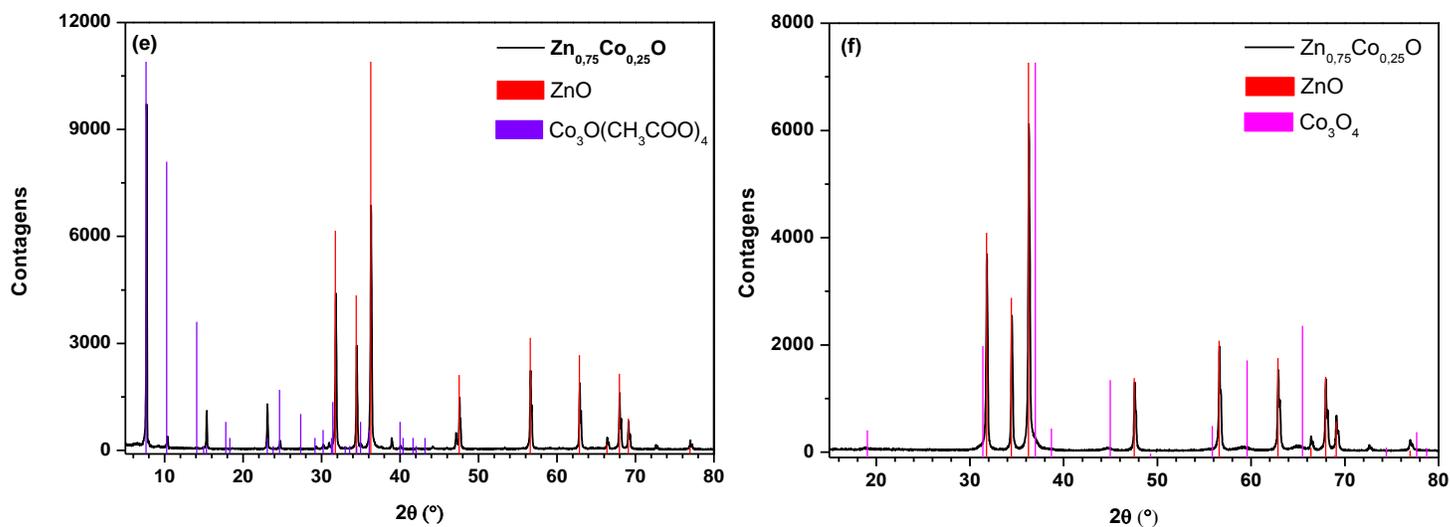
#### A.1 Sistema $Zn_{1-x}Co_xO$

##### *Tratamento em atmosfera livre (ar)*

Abaixo são apresentados (fig. A.1) os padrões de DRX da série de amostras do sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $5 \leq x \leq 25$ ) tratadas termicamente na temperatura de  $250^\circ\text{C}$  por 1 h ou 3 h em atmosfera livre.

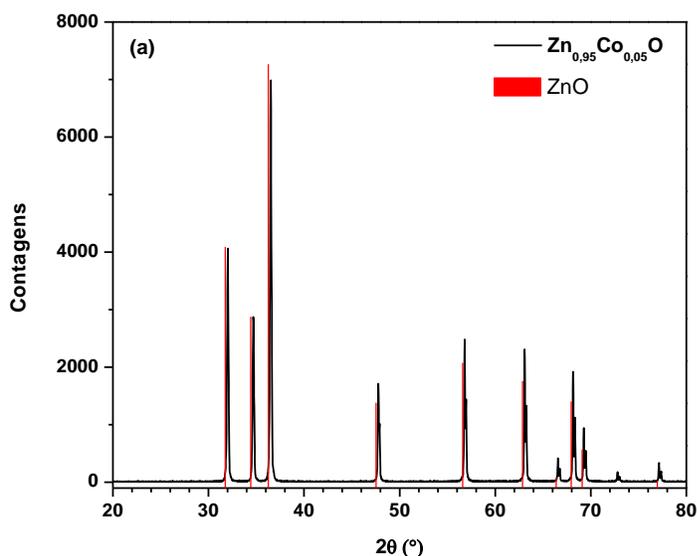


Continuação da figura A.1:

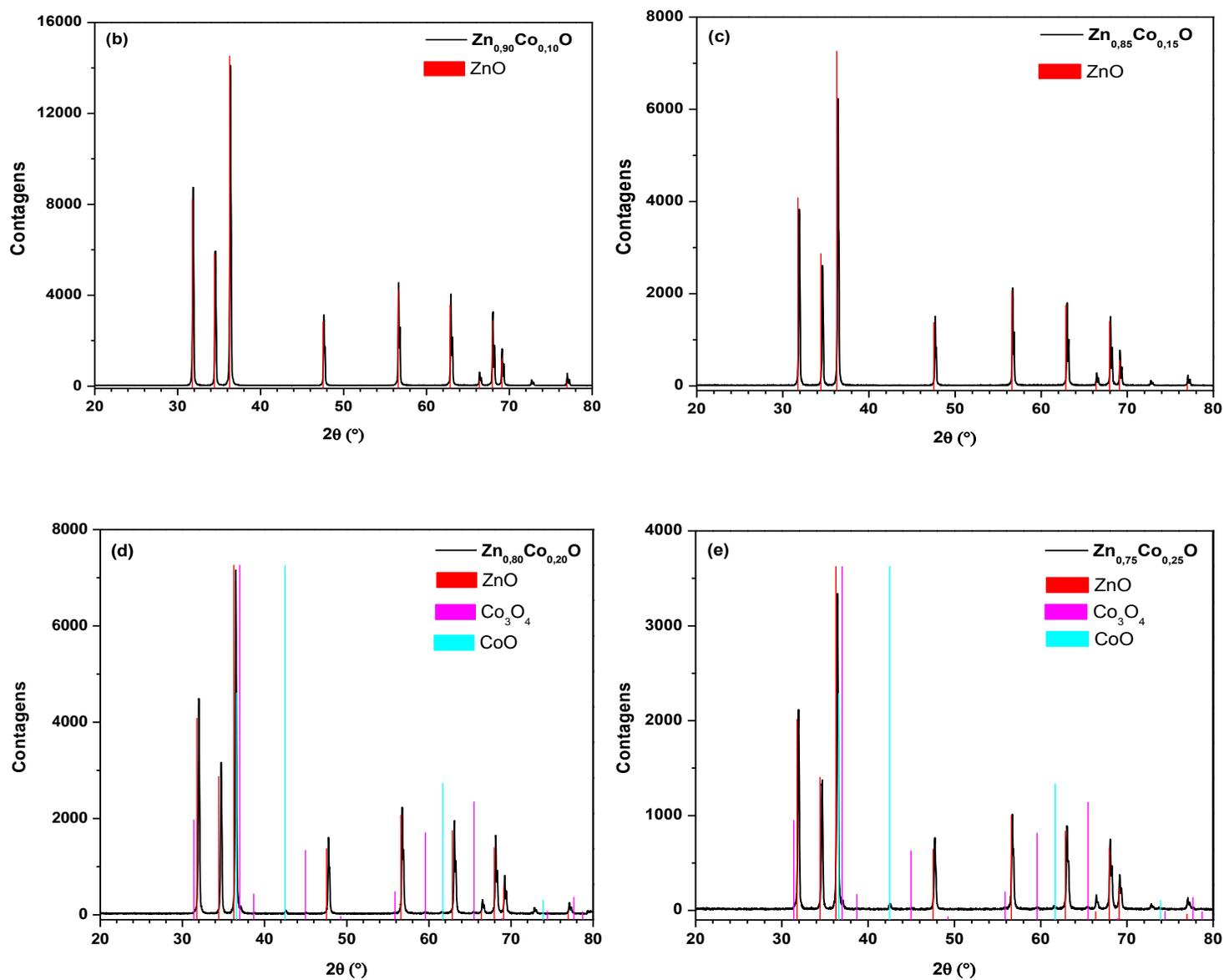


**Figura A.1** – Difratomogramas das amostras tratadas em  $250^\circ\text{C}$  em atmosfera livre: (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$ , (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}$ , (e)  $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$  / 1 h e (f)  $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$  / 3 h.

A figura A.2 mostra os resultados das análises por DRX da série  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ( $5 \leq x \leq 25$ ) tratadas termicamente na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 12 h em atmosfera livre.



Continuação da figura A.2:

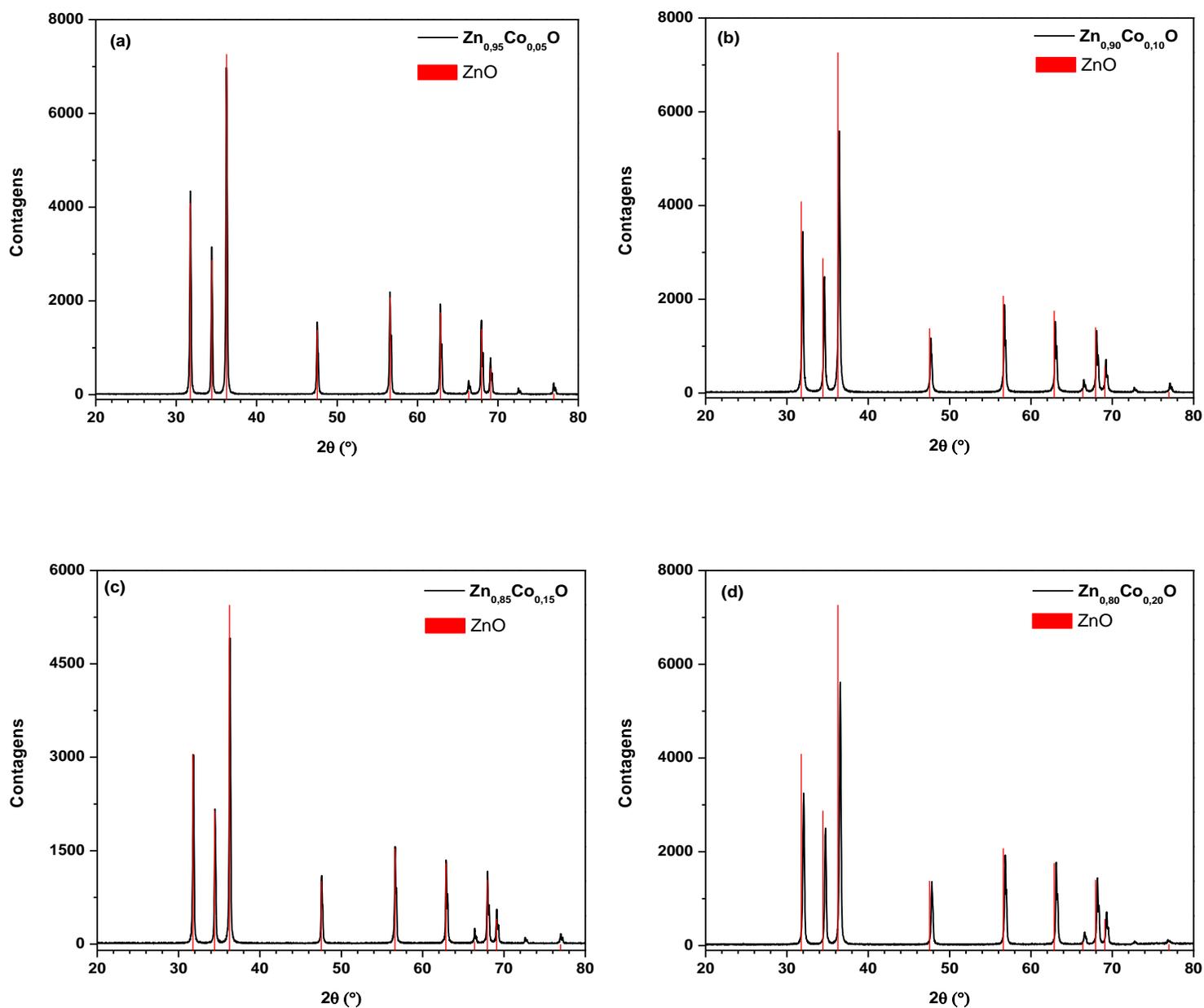


**Figura A.2** – Difratoogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $1000^\circ\text{C}$  / 12 h): (a)

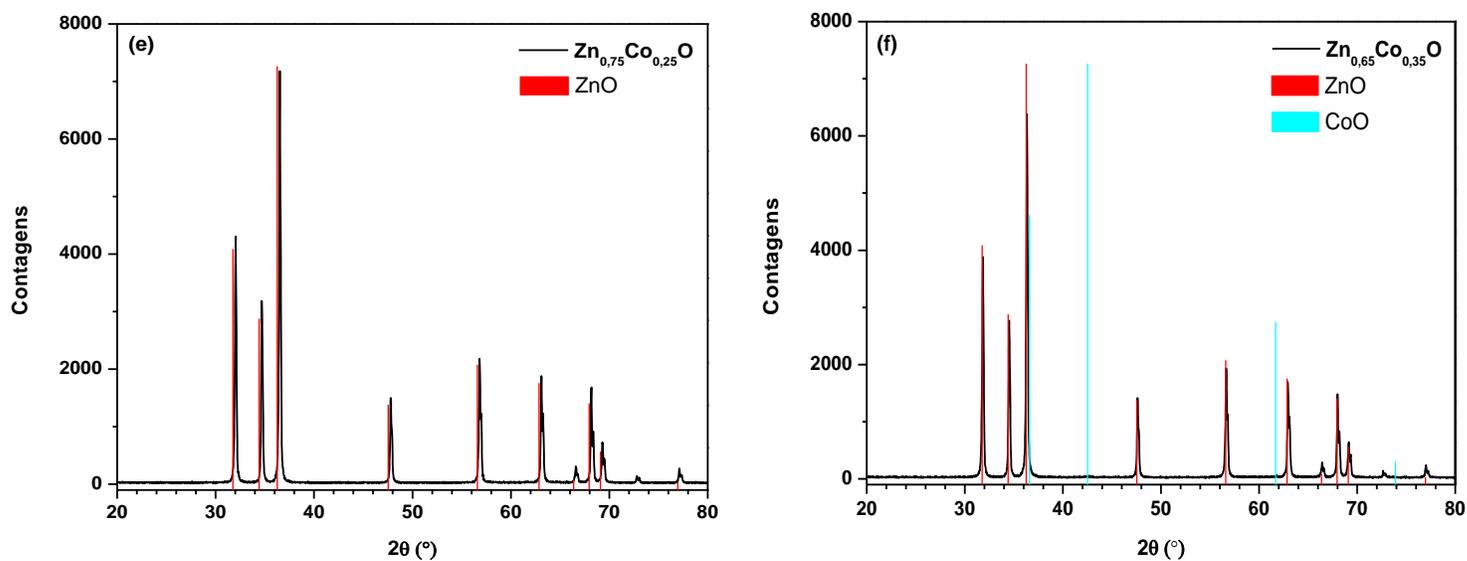
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$ , (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}$  e (e)  $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$ .

### Tratamento em $H_2$

Os resultados dos DRX das amostras da série  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $5 \leq x \leq 35$ ) tratadas termicamente em atmosfera redutora de  $H_2$  em  $350^\circ C$  por 1 h são apresentados na figura A.3.



Continuação da figura A.3:

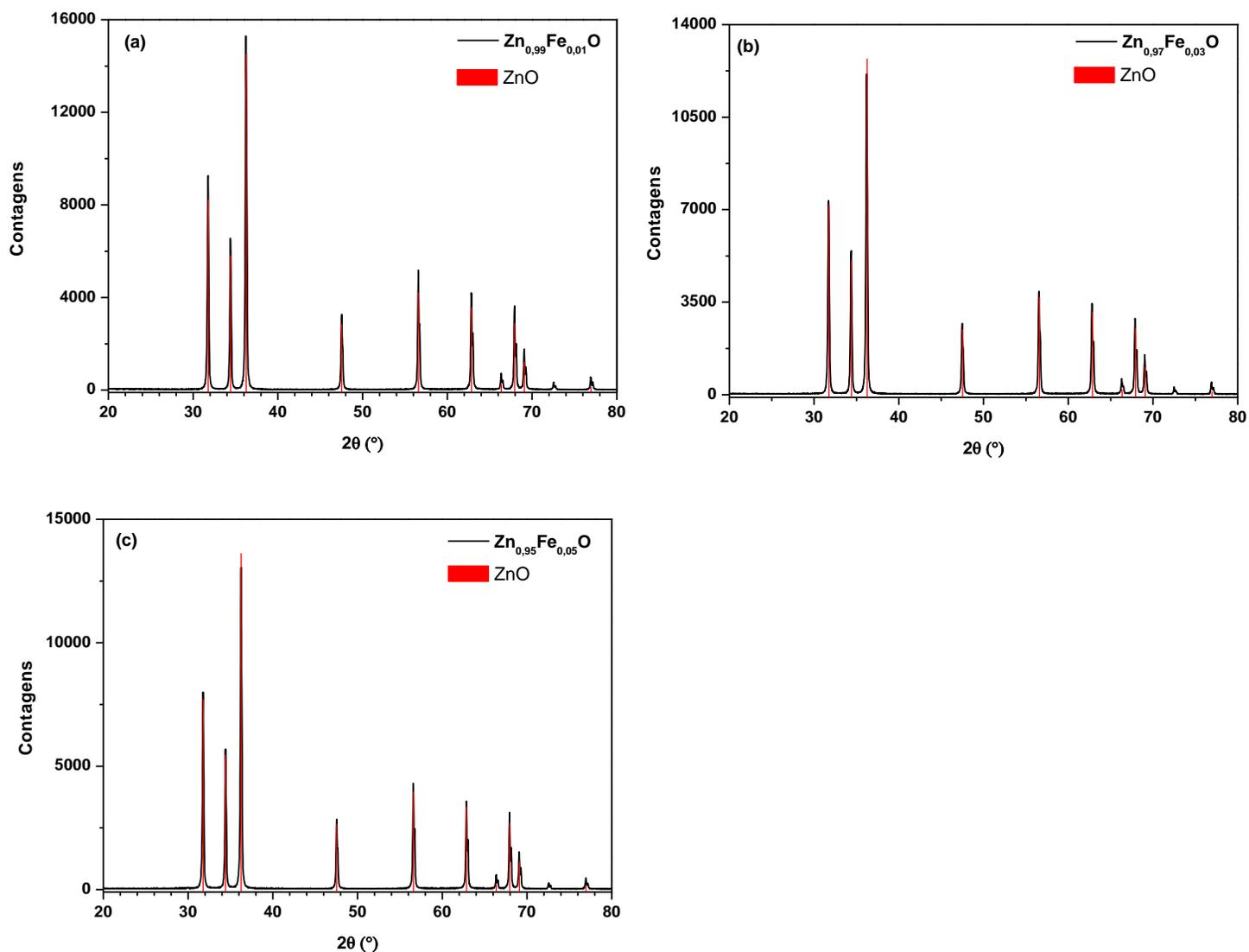


**Figura A.3** – Difratogramas das amostras tratadas em atmosfera redutora ( $350^{\circ}\text{C} / 1 \text{ h} - \text{H}_2$ ): (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$ , (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}$ , (e)  $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$  e (f)  $\text{Zn}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}$ .

## A.2 Sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$

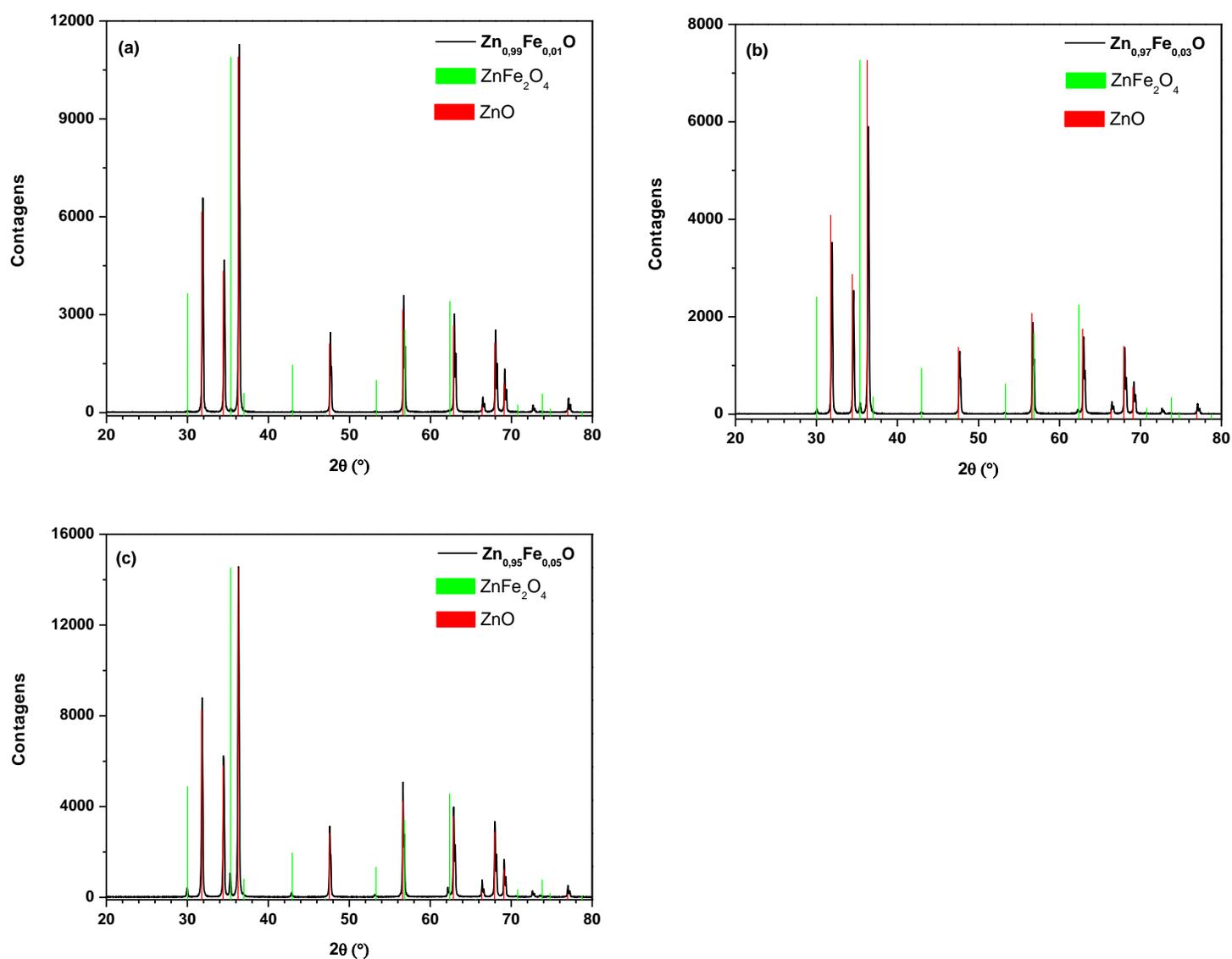
### *Tratamento em atmosfera livre (ar)*

A seguir (fig. A.4) são apresentados os resultados das medidas de DRX das amostras da série  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $1 \leq x \leq 5$ ) tratadas termicamente em atmosfera livre na temperatura de 250°C por 1 h.



**Figura A.4** – Difratomogramas das amostras tratadas em atmosfera livre (250°C / 1 h): (a)  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ , (b)  $Zn_{0.97}Fe_{0.03}O$  e (c)  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ .

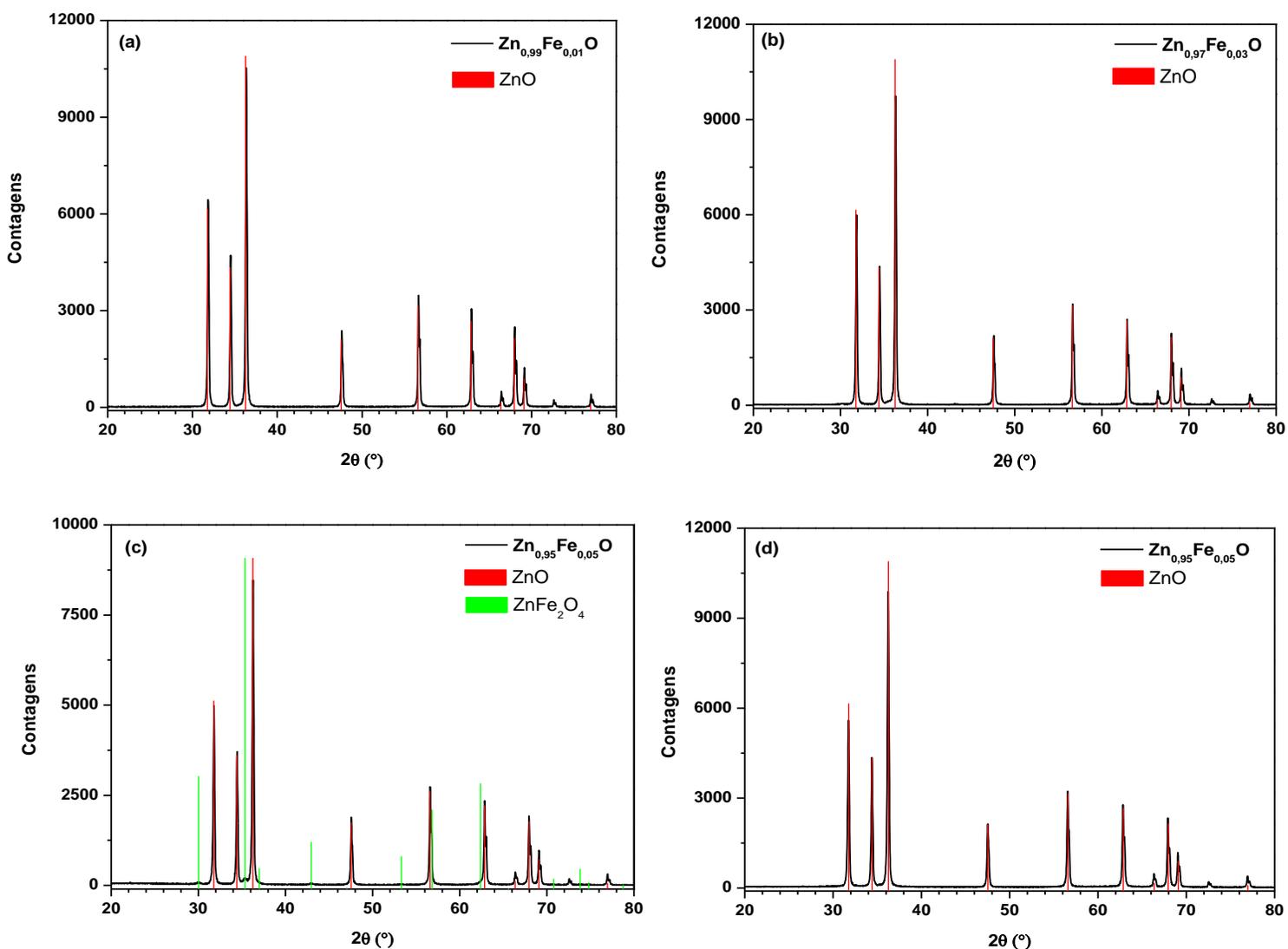
Os resultados da série de amostras tratadas termicamente, com a seguinte estequiometria  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $1 \leq x \leq 5$ ), na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 12 h em atmosfera livre é apresentado na figura A.5.



**Figura A.5** – Difratoogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $1000^\circ\text{C}$  / 12 h): (a)  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ , (b)  $Zn_{0.97}Fe_{0.03}O$  e (c)  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ .

### Tratamento em $H_2$

Os resultados dos tratamentos térmicos realizados em atmosfera redutora de  $H_2$  ( $250^\circ C$  ou  $350^\circ C$ ) por 1 h, das amostras com as composições  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ ,  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$  e  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  são apresentados abaixo na figura A.6.

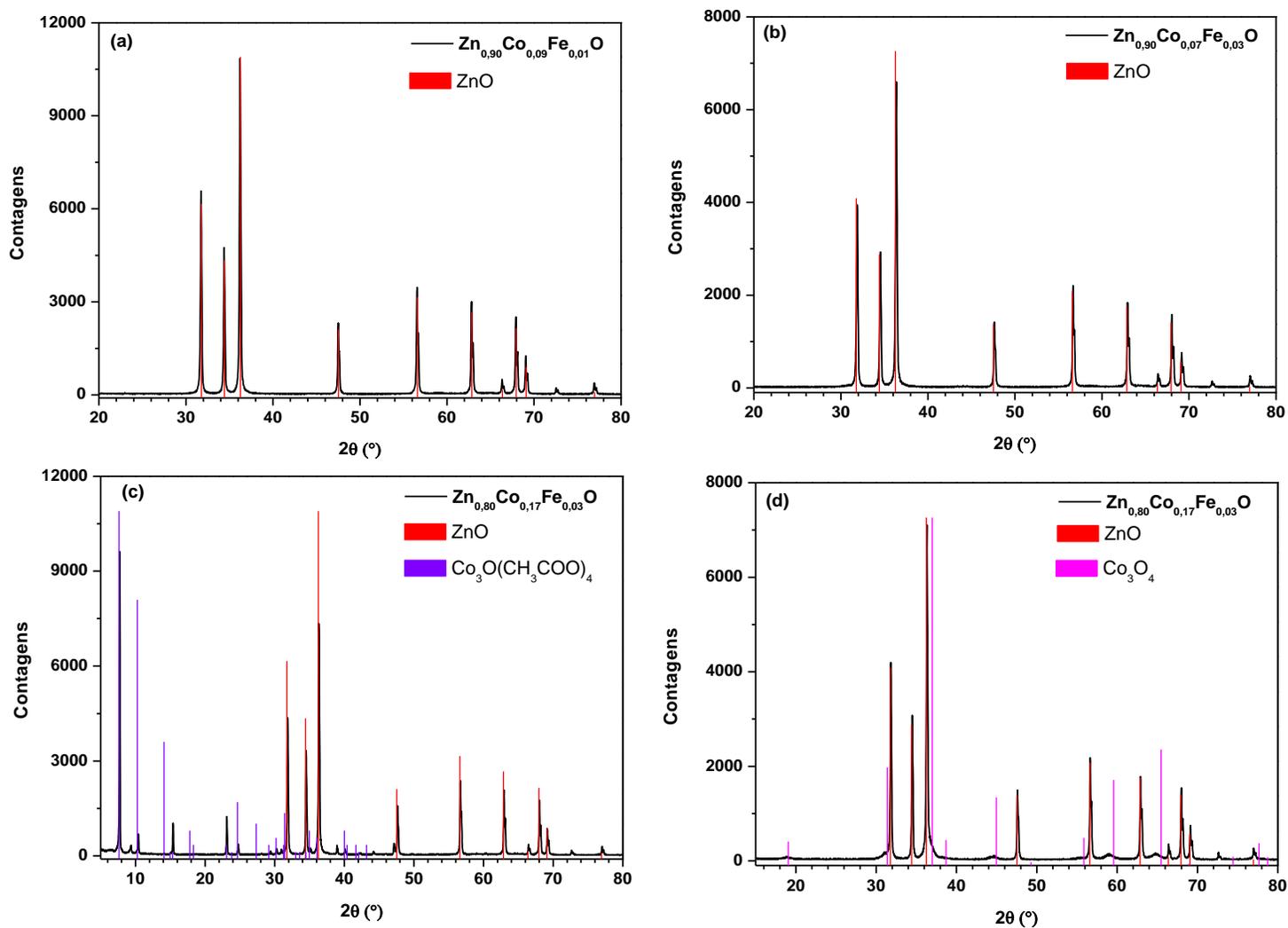


**Figura A.6** – Difratomogramas das amostras tratadas em atmosfera redutora: (a)  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ , (b)  $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ , (c)  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$  em  $350^\circ C$  / 1 h e (d)  $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$   $250^\circ C$  / 1 h.

### A.3 Sistema $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}$

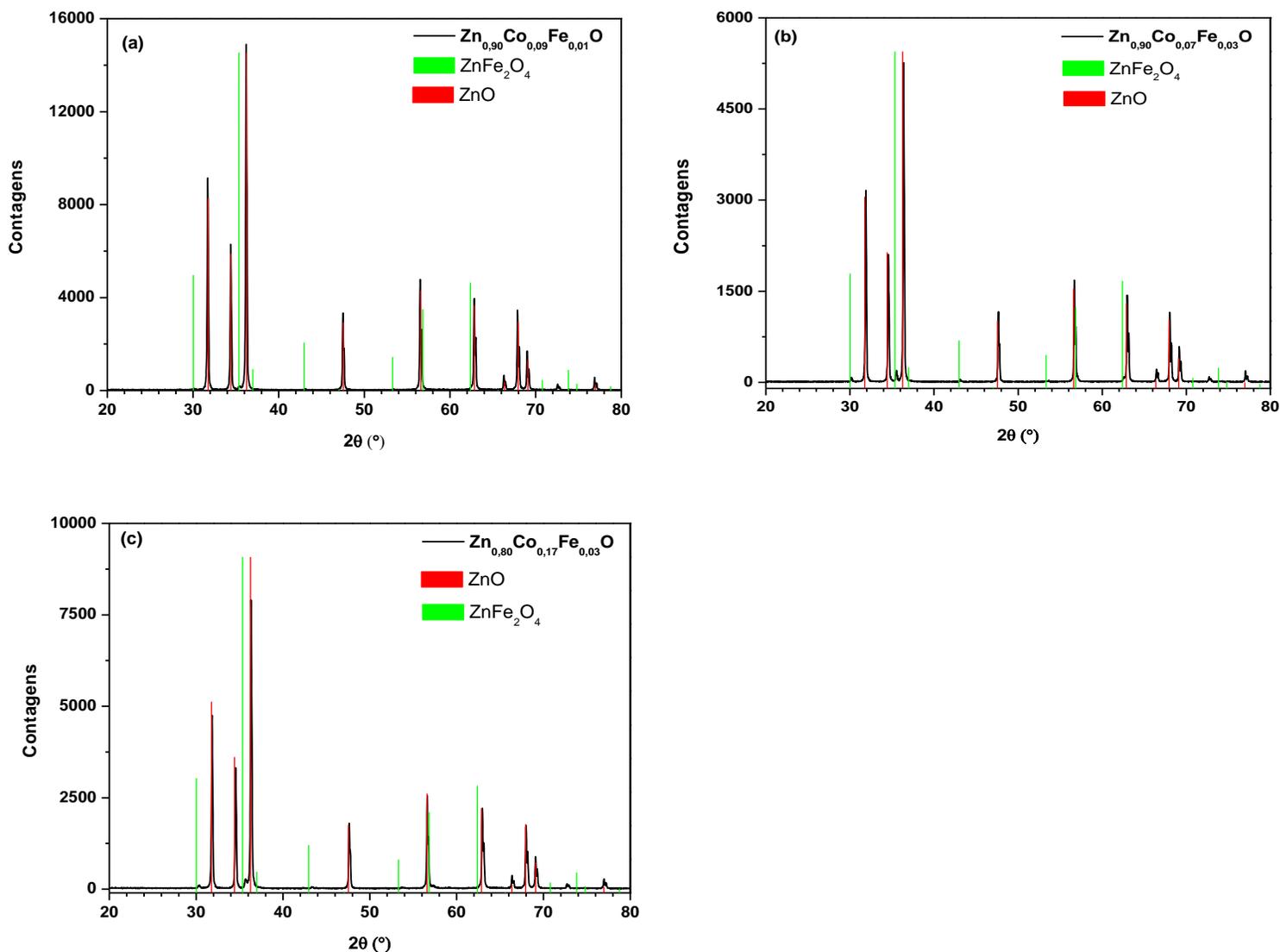
#### *Tratamento em atmosfera livre (ar)*

A figura A.7 mostra os resultados das medidas de DRX das amostras da série  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}$  ( $x = 0,09; 0,07; 0,17$  e  $y = 0,01; 0,03$ ) tratadas termicamente em  $250^\circ\text{C}$  por 1 h ou 3 h em atmosfera livre.



**Figura A.7** – Difratoogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $250^\circ\text{C}$ ): (a)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  / 1 h e (d)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  / 3 h.

A seguir são apresentados os DRX da série  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}$  ( $x = 0,09; 0,07; 0,17$  e  $y = 0,01; 0,03$ ) tratadas na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 12 h em atmosfera livre (fig. A.8).

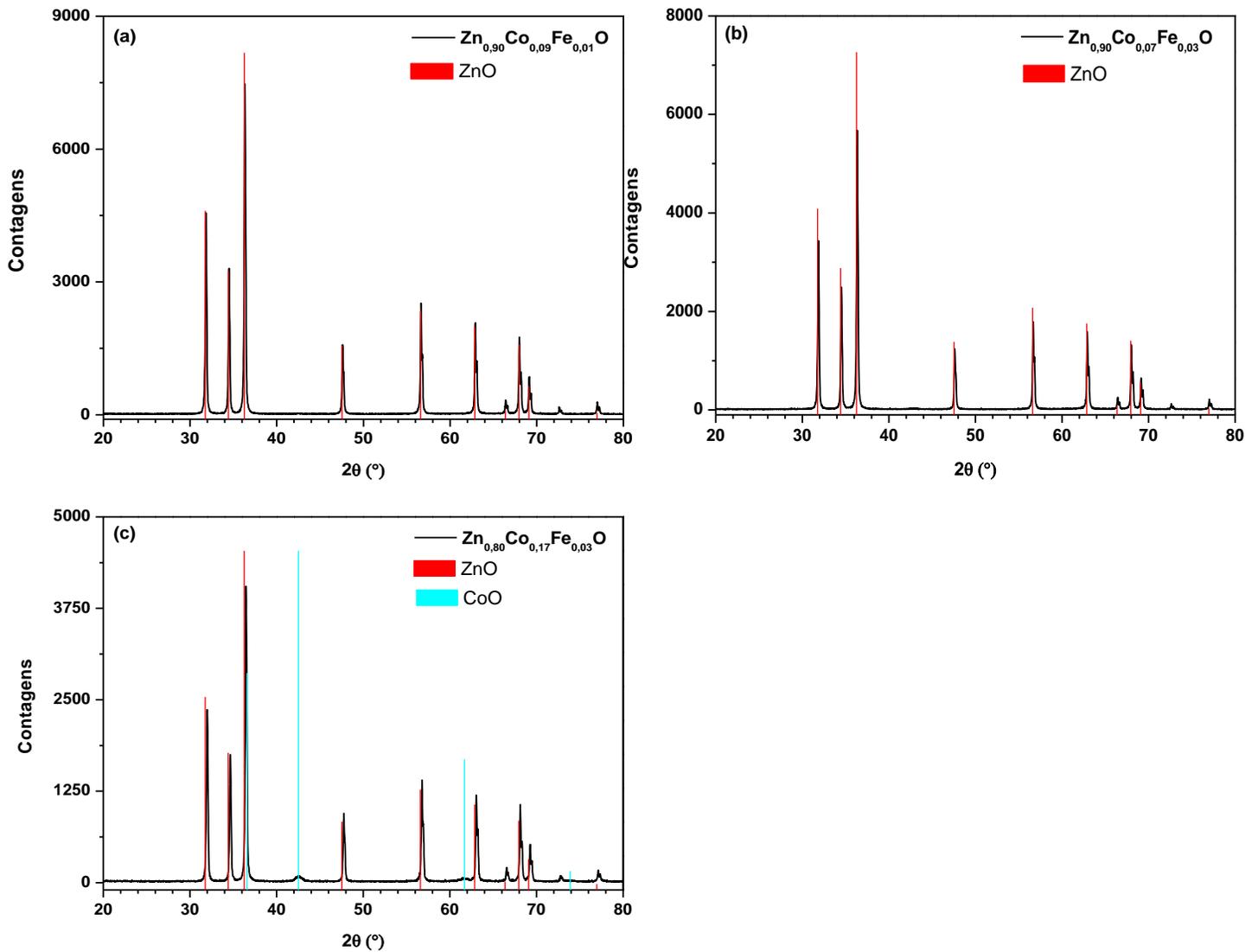


**Figura A.8** – Difratoogramas das amostras tratadas em atmosfera livre ( $1000^\circ\text{C}$  – 12 h): (a)

$\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$  e (c)  $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ .

### Tratamento em $H_2$

Abaixo na figura A.9 são apresentados os resultados das medidas de DRX das amostras da série  $Zn_{1-x-y}Co_xFe_yO$  ( $x = 0,09; 0,07; 0,17$  e  $y = 0,01; 0,03$ ) tratadas termicamente em  $350^\circ C$  por 1 h em atmosfera redutora de  $H_2$ .



**Figura A.9** – Difratoogramas das amostras tratadas em atmosfera redutora ( $350^\circ C - 1$  h): (a)

$Zn_{0,90}Co_{0,09}Fe_{0,01}O$ , (b)  $Zn_{0,90}Co_{0,07}Fe_{0,03}O$  e (c)  $Zn_{0,80}Co_{0,17}Fe_{0,03}O$ .

## 6.2 Apêndice B

Secagem por liofilização trata-se de uma técnica eficiente para desidratação de misturas aquosas de pós cerâmico, obtendo-se um produto final homogêneo e livre de impurezas. É uma técnica muito utilizada na ciência, nas indústrias farmacêuticas e até alimentícias. A liofilização foi empregada neste trabalho para se obter uma mistura de óxido com acetatos hidratados, a partir dos precursores utilizados.

O processo de liofilização pode ser descrito utilizando-se um diagrama de fases esquemático de uma mistura (ou solução) aquosa, como aquele que é mostrado na figura B.1. As etapas da liofilização são:

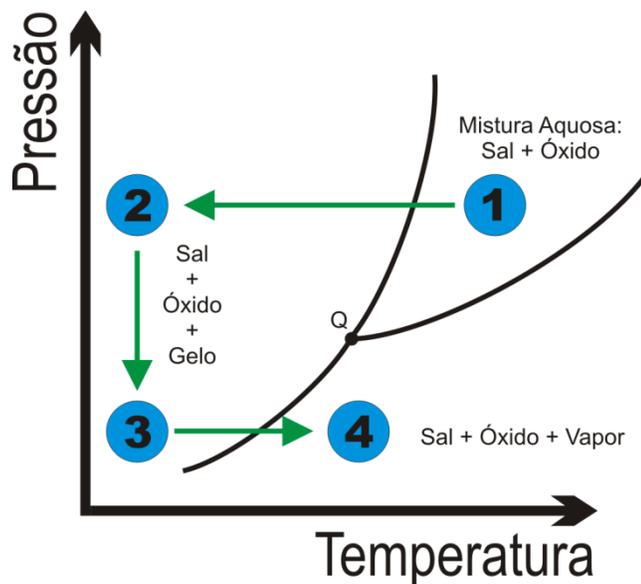
*Etapa (1)→(2)*: a mistura é, então, transferida para um frasco de plástico, congelada por cerca de 15 min, em nitrogênio líquido ( $N_2L$ ). A mistura é congelada lentamente dentro do frasco, para se criar, em seu interior, uma fina casca congelada. O congelamento é conduzido à pressão atmosférica a uma temperatura de cerca de  $-196^\circ C$  (temperatura do banho refrigerante que está abaixo do ponto triplo Q da mistura). Durante este estágio são formadas finas camadas de gelo superpostas umas sobre as outras no interior da casca congelada, encarcerando o material em uma matriz sólida. Quando o material está neste estado congelado, a sua temperatura não deve aumentar até que ele esteja sob vácuo, ou a fusão do material poderá ocorrer.

*Etapa (2)→(3)*: o frasco com a mistura congelada é, então, conectado ao *liofilizador*, o qual é constituído de um sistema de vácuo composto de uma bomba de vácuo mecânica, com sensor e medidor de pressão e uma armadilha para água. Esta armadilha é, na realidade, um refrigerador, cuja serpentina encontra-se no interior do sistema. A temperatura da armadilha está abaixo de  $-60^\circ C$  sob vácuo. A função desta armadilha é capturar as moléculas de água que

sublimam e impedi-las de chegar até a bomba de vácuo. Se a água chegar até a bomba haverá contaminação do óleo e ele precisará ser substituído.

Nesta etapa o material é mantido congelado e a pressão é reduzida abaixo do ponto triplo Q. Imediatamente após a conexão do frasco, a pressão cai lentamente, desde a pressão atmosférica até estabilizar-se em  $2,4 \times 10^{-2}$  Torr (3,2 Pa).

*Etapa (3)→(4): secagem:* a água sublima isotermicamente no ponto (4), até que o material é desidratado. Esta etapa é um processo dinâmico envolvendo a transição da fase gelo para a fase vapor. Durante a secagem uma interface sobre o material é criada, a qual caminha a partir da superfície exposta ao sistema de vácuo até a superfície onde está a fonte de calor. Nesta interface o processo de sublimação ocorre. A secagem do pó leva cerca de 24 horas para se completar.



**Figura B.1** – Liofilização em um diagrama de fases esquemático de uma mistura aquosa.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora Livraria da Física, 2004.
- [2] G. A. PRINZ, *Magnetoeltronics*, Science 282, 1660, 1998.
- [3] H. Ohno, *Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic*, Science 281, 951, 1998.
- [4] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné, *Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett., 79, 1997.
- [5] M. von Schilfgarde, O. N. Myrasov, *Anomalous exchange interactions in III-V dilute magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B 63, 233205, 2001.
- [6] S. von Molnár, H. Munekata, H. Ohno, L. L. Chang, *New diluted magnetic semiconductors based on III-V compounds*, J. Magn. Magn. Mater. 93, 356 (1991).
- [7] T. Dietl, *Ferromagnetic semiconductors*, Semicond. Sci. Technol. 17, 377, 2002.
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*, Science 287, 1019, 2000.
- [9] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, T. Steiner, *Dilute magnetic semiconducting oxides*, Semicond. Sci. Technol. 19, R59, 2004.
- [10] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-based Magnetic Semiconductors*, Japan J. Appl. Phys. 39, L555, 2000.
- [11] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, T. Ito, *Magnetic and magneto-transport properties of ZnO:Ni films*, Physica E 10, 260, 2001.
- [12] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO*, Appl. Phys. Lett. 75, 3366, 1999.

- [13] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner, *Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides*, J. Appl. Phys. 93, 2003.
- [14] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, and K. Hiyata, *Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$* , Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 39, L949, 2000.
- [15] M. L. Reed, M. K. Ritums, H. H. Stadelmaier, M. J. Reed, C. A. Parker, S. M. Bedair, N. A. El-Masry, *Room temperature magnetic (Ga, Mn)N: a new material for spin electronic devices*, Mater. Lett. 51, 500, 2001.
- [16] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, *Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn)N*, Appl. Phys. Lett. 79, 3473, 2001.
- [17] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim, F. Ren, *Magnetic properties of n-GaMnN thin films*, Appl. Phys. Lett. 80, 3964, 2002.
- [18] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori, *Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga, Mn)N films on sapphire(0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature*, J. Cryst. Growth 237, 1358, 2002.
- [19] K. Ueda, H. Takata, and T. Kawai, *Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films*, Appl. Phys. Lett. 79, 988, 2001.
- [20] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, U. Diebold, *Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped  $TiO_2$  anatase*, Appl. Phys. Lett. 79, 3467, 2001.

- [21] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide*, Science 291, 854, 2001.
- [22] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, *Unconventional Carrier-Mediated Ferromagnetism above Room Temperature in Ion-Implanted (Ga, Mn)P:C*, Phys. Rev. Lett. 89, 107203, 2002.
- [23] M. E. Overberg, B. P. Gila, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy, S. B. Arnason, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, J. M. Zavada, Y. D. Park, *Room temperature magnetism in GaMnP produced by both ion implantation and molecular-beam epitaxy*, Materials Research Society Fall Meeting, Boston, 2001 ou J. Vac. Sci. Technol. B 20, 969, 2002.
- [24] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, B.-C. Choi, *Room-Temperature Ferromagnetism in  $(Zn_{1-x}Mn_x)GeP_2$  Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. 88, 257203, 2002.
- [25] G. A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V. G. Voevodin, and K. Sato, *New magnetic materials in ZnGeP<sub>2</sub>-Mn chalcopyrite system*, J. Cryst. Growth 236, 609, 2002.
- [26] M. Hashimoto, Y. Z. Zhou, M. Kanamura, H. Asahi, *High Temperature (>400K) ferromagnetism in III-V-based diluted magnetic semiconductor GaCrN grown by ECR molecular-beam epitaxy*, Solid State Commun. 122, 37, 2002.
- [27] S. Choi, G. B. Cha, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, S. Y. Jeong, G. C. Yi, *Room-temperature ferromagnetism in chalcopyrite Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub> single crystals*, Solid State Commun. 122, 165, 2002.
- [28] S. J. Pearton *et al.*, *Magnetic and structural characterization of Mn-implanted, single-crystal ZnGeSiN<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys. 92, 2047, 2002.

- [29] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, *Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN*, Appl. Phys. Lett. 78, 3475, 2001.
- [30] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, *Use of ion implantation to facilitate the discovery and characterization of ferromagnetic semiconductors*, J. Appl. Phys. 91, 7499, 2002.
- [31] N. Theodoropoulou, M. E. Overberg, S. N. G. Chu, A. F. Hebard, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, J. M. Zavada, K. P. Lee, and S. J. Pearton, *Magnetic Properties of Mn and Fe-Implanted p-GaN*, Phys. Status Solidi B 228, 337, 2001.
- [32] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Characterization of high dose Fe implantation into p-GaN*, Appl. Phys. Lett. 79, 3452, 2001.
- [33] S. J. Pearton, N. Theodoropoulou, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Characterization of Ni-implanted GaN and SiC*, Mater. Sci. Eng., B 94, 159, 2002.
- [34] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. Thaler, C. R. Abernathy, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, J. M. Zavada, A. Y. Polyakov, A. V. Osinsky, P. E. Norris, P. P. Chow, A. M. Wowchack, J. M. Van Hove, Y. D. Park, *Characterization of High Dose Mn, Fe, and Ni implantation into p-GaN*, J. Vac. Sci. Technol. A 20, 721, 2002.
- [35] K. P. Lee, S. J. Pearton, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, S. N. G. Chu, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, J. M. Zavada, *Magnetic Effects of Direct Ion Implantation of Mn and Fe into p-GaN*, J. Electron. Mater. 31, 411, 2002.

- [36] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Magnetic Properties of Fe- and Mn-Implanted SiC*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, G119, 2001.
- [37] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, Y. D. Park, *Magnetic and structural properties of Fe, Ni, and Mn-implanted SiC*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 579, 2002.
- [38] M. E. Overberg, N. Theodoropoulou, S. N. G. Chu, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, A. F. Hebard, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Effects of Ni implantation into bulk and epitaxial GaP on structural and magnetic characteristics*, *Mater. Sci. Eng., B* 94, 14, 2002.
- [39] C. Liu, F. Yun, H. Morkoç, *Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics* 16, 555, 2005.
- [40] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, *Nat. Mater.* 4, 42, 2005.
- [41] Y. M. Cho, W. K. Choo, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, *Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered  $Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO$  thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3358, 2002.
- [42] J. H. Kim, H. kim, Y. E. Ihm, W. K. Choo, *Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films by pulsed laser deposition*, *J. Appl. Phys.* 92, 6066, 2002.
- [43] S-J. Han, J. W. Song, C. -H. YANG, S. H. Park, J. -H. Park, Y. H. Jeong, K. W. Rhie, *A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO:Cu*, *Appl. Phys. Lett.* 81, 4212, 2002.

- [44] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J. F. Muth, J. Narayan, *Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting  $Zn_{1-x}Mn_xO$  films*, Solid State Commun. 121, 371, 2002.
- [45] G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez, R. Seshadri, *Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO*, Phys. Rev. B 71, 045201, 2005.
- [46] M. H. Kane, K. Shalini, C. J. Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C. R. Vestal, Z. J. Zhang, I. T. Ferguson, *Magnetic properties of bulk  $Zn_{1-x}Mn_xO$  and  $Zn_{1-x}Co_xO$  single crystals*, J. Appl. Phys. 97, 023906, 2005.
- [47] S. W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi, C. U. Jung, S.-I. Lee, S. Cho, *Ferromagnetic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  epitaxial thin films*, Appl. Phys. Lett. 80, 4561, 2002.
- [48] S. Kolesnik, B. Dabrowski, *Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO*, J. Appl. Phys. 96, 5379, 2004.
- [49] L. W. Guo, D. L. Peng, H. Makino, K. Inaba, H. J. Ko, K. Sumiyama, Y. Yao, *Structural and magnetic properties of  $Mn_3O_4$  films grown on MgO(001) substrates by plasma-assisted MBE*, J. Magn. Mater. 213, 321, 2000.
- [50] A. Chartier, P. D'Arco, R. Dovesi, V. R. Saunders, *Ab initio Hartree-Fock investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of  $Mn_3O_4$* , Phys. Rev. B 60, 14042, 1999.
- [51] S. - J. Han, T. -H. Jang, Y. B. Kim, B. -G. Park, J. -H. Park, Y. H. Jeong, *Magnetism in Mn-doped ZnO bulk samples prepared by solid state reaction*, Appl. Phys. Lett. 83, 920, 2003.
- [52] C. Liu, F. Yun, B. Xiao, S. - J. Cho, Y. -T. Moon, H. Morkoc, M. Abouzaid, P. Ruterana, K. M. Yu, W. Walukiewicz, *Structural analysis of ferromagnetic Mn-doped ZnO thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering*, J. Appl. Phys. 97, 126107, 2005.

- [53] D. P. Norton, M. E. Overberg, S. J. Pearton, K. Pruessner, J. D. Budai, L. A. Boatner, M. F. Chisholm, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, R. G. Wilson, *Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO*, Appl. Phys. Lett. 83, 5488, 2003.
- [54] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, *Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO*, J. Appl. Phys. 95, 2582, 2004.
- [55] W. H. Brumage, C. F. Dorman, C. R. Quade, *Temperature-dependent paramagnetic susceptibilities of  $Cu^{2+}$  and  $Co^{2+}$  as dilute impurities in ZnO*, Phys. Rev. B 63, 104411, 2001.
- [56] J. Shim, T. Hwang, S. Lee, J. Park, S. Han, Y. H. Jeong, *Bias voltage effect on tunnel magnetoresistance in fully epitaxial MgO double-barrier magnetic tunnel junctions*, Appl. Phys. Lett. 86, 082501, 2005.
- [57] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, *High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties*, Appl. Phys. Lett. 78, 3824, 2001.
- [58] Z. Jin, Y. -Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, H. Koinuma, *Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett. 83, 39, 2003.
- [59] A. F. Jalbout, H. Chen, S. L. Whittenburg, *Monte Carlo simulation on the indirect exchange interactions of Co-doped ZnO film*, Appl. Phys. Lett. 81, 2217, 2002.
- [60] E. -C. Lee, K. J. Chang, *Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Co-doped ZnO*, Phys. Rev. B 69, 085205, 2004.
- [61] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, *Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide*, Phys. Rev. Lett. 93, 177206, 2004.

- [62] 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.
- [63] Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton, S. J. Pearton, *Effects of high-dose Mn implantation into ZnO grown on sapphire*, Appl. Phys. Lett.. 84, 2292, 2004.
- [64] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, JR. , K. Krishnan, D. R. Gamelin, S. A. Chambers, *Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single-crystal substrates*, Phys. Rev. B 70, 054424, 2004.
- [65] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, Ram Seshadri, *Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide*, Phys. Rev. B 68, 205202, 2003.
- [66] X. Feng, *Electronic structures and ferromagnetism of Cu- and Mn-doped ZnO*, J. Phys.: Condens. Matter. 16, 4251, 2004.
- [67] H.-T. Lin, T.-S. Chin, J.-C. Shih, S.-H. Lin, T.-M. Hong, R.-T. Huang, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, *Enhancement of ferromagnetic properties in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O by additional Cu doping*, Appl. Phys. Lett. 85, 621, 2004.
- [68] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films*, Solid State Commun. 120, 439, 2001.
- [69] N. H. Hong, J. Sakai, A. Hassini, *Magnetism in V-doped ZnO thin films*, J. Phys.: Condens. Matter. 17, 199, 2005.
- [70] D. A. Schwartz, K. R. Kittilstved, D. R. Gamelin, *Above-room-temperature ferromagnetic Ni<sup>2+</sup>-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots*, Appl. Phys. Lett. 85, 1395, 2004.

- [71] 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.
- [72] M. Peiteado, D. Makovec, M. Villegas, A.C. Caballero, *Influence of crystal structure on the Co<sup>II</sup> diffusion behavior in the Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O system*, J. Sol. Ste. Chem., 181, 2456, 2008.
- [73] O. Köster-Scherger, H. Schmid, N. Vanderschaeghe, F. Wolf, W. Maderw, *ZnO with additions of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: microstructure, defects and Fe solubility*, J. Am. Ceram. Soc., 90, 3984, 2007.