



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Antônio Oliveira de Souza

**Síntese e Caracterização Estrutural
de Semicondutores Magnéticos
Diluídos do tipo (Zn,Mn)O**

Orientador: Prof^o. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-Orientador: Prof^o. Dr. Jusmar Valentin Bellini

Maringá-PR
Novembro / 2011



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Antônio Oliveira de Souza

**Síntese e Caracterização Estrutural
de Semicondutores Magnéticos
Diluídos do tipo (Zn,Mn)O**

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

Orientador: Prof^o. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-Orientador: Prof^o. Dr. Jusmar Valentin Bellini

Maringá-PR
Novembro / 2011

**Todo bem é de Deus qui vem
Quem tem bem lôva a Deus seu bem
Quem não tem pede a Deus qui vem**

“Campo Branco”

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

Agradecimentos

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

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

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

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

À minha doce e amada esposa (Edilenia Queiroz), pela paciência, apoio e ajuda nas figuras com o Corel Draw, te amo muito;

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

Ao Co-orientador Prof^o. Dr. Jusmar Valentin Bellini por está sempre presente;

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao M.Sc. Fabio Longen e ao Dr. Valdecir Biondo pela colaboração, onde, nunca souberam dizer não ao pedido de ajuda;

Aos meus nobres amigos da graduação (na UESB), em especial *Égilo, Wadson, Carlos e Guilherme* por serem sempre como irmãos.

A todos os galhos da grande árvore da *Oliveira* – **meus ONZE irmãos**- que tanto me apóiam. Vou citá-los em ordem de nascimento (Adelmário, João, Lourdes, Domingos, Antônia, Manoel, Cilene, Juscélia, Enedina, Graziela & Darley);

A todos os meus cunhados, cunhadas e sobrinhos, por serem especiais e fazerem parte de minha vida;

Aos meus sogros (Ildete Queiroz e Manoel Pereira) e meu cunhado Enio Queiroz pelo apoio constante.

Aos professores da UESB, em especial ao Dr. Luizdarcy de Matos Castro e a Dr^a. Cristina Porto Gonçalves, por terem me dado suporte e apoio para o mestrado;

Aos professores do DFI-UEM, em especial ao Dr. Luiz Roberto Evangelista, pelos ensinamentos e contribuição cultural;

A todos os colegas, estudantes e funcionários do DFI, em especial a secretária Akiko, por ser sempre muito simpática, competente e prestativa;

Por fim, ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

Resumo

O sistema $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{O}$ foi sintetizado no intervalo de composições $0,03 \leq x \leq 0,20$, por liofilização e tratamento térmico, utilizando como precursores o óxido de zinco em pó (para matriz) e o acetato de manganês (para dopagem). Os tratamentos térmicos foram conduzidos em atmosfera livre, a diferentes temperaturas e períodos de tempo. As amostras como-tratadas foram caracterizadas estrutural e magneticamente por termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X e magnetometria. Como resultado destas análises, foi verificado que o limite de solubilidade do manganês na rede do ZnO é de 5 %at.. O parâmetro de rede e o tamanho médio do cristalito da solução sólida crescem monotonicamente com o aumento da concentração de manganês e, acima da concentração limite, precipita uma fase espinélio do tipo ZnMn_2O_4 . Medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado revelaram que, em temperatura ambiente, as soluções sólidas monofásicas $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ são paramagnéticas. A susceptibilidade magnética mostrou-se inversamente proporcional à temperatura de tratamento térmico do material liofilizado. Estes resultados são discutidos à luz da hipótese existente na literatura sobre ordem ferromagnética no composto $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$.

Abstract

The $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{O}$ system was synthesized in the $0.03 \leq x \leq 0.20$ composition range by lyophilization and heat treatment, using ZnO powder (as matrix) and manganese acetate (for the doping) as precursors. The heat treatments were conducted in free atmosphere, at different temperatures and periods of time. The as-prepared samples were structurally and magnetically characterized by thermogravimetry, differential scanning calorimetry and magnetometry. This analysis showed that the solubility limit for the manganese on the ZnO matrix is 5 at.%. The lattice parameter and the crystallite mean size increased monotonically with the manganese concentration and, beyond the solubility limit, there is precipitation of a spinel-like phase of the ZnMn_2O_4 type. Magnetization as a function of applied magnetic field revealed that, at room temperature, the $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ solid solutions are paramagnetic. The magnetic susceptibility was shown to be inversely proportional to the temperature of the thermal annealing of lyophilized material. All these results are discussed according to the hypothesis current in the literature on the ferromagnetic order for the $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ compound.

Sumário

1 Introdução	08
2 Revisão Bibliográfica	13
2.1 Os Semicondutores Magnéticos Diluídos	13
2.2 Os Óxidos Magnéticos Diluídos.....	18
2.3 Nitretos e Arsenetos dopados com Metais de Transição (MT)	20
2.4 Óxidos, Nitretos e Arsenetos dopados especificamente com Mn.....	22
2.5 O ZnO dopado com MT	25
2.6 O ZnO dopado especificamente com Mn	31
2.7 Modelos para o Ferromagnetismo em SMD's	39
2.8 Corolário	42
3 Descrição Experimental	45
3.1 Preparação das Amostras	45
3.2 Técnicas de Caracterização	48
4 Resultados e Discussão	51
4.1 Caracterização dos Precursores	51
4.2 Sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$	60
5 Conclusões.....	81
Perspectivas Futuras	82
Apêndices.....	83
A – Dopagem dos Semicondutores	83
B – Liofilização	86
C – O Método de Rietveld	89
D - Magnetismos dos Óxidos de Manganês.....	94
Referências	96

CAPÍTULO 1 - Introdução

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

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

A spintrônica [1,2,3] é um novo ramo da eletrônica, onde o *spin* do elétron é o elemento usado para armazenamento e transporte da informação. Enquanto nos sistemas utilizados atualmente os elétrons na corrente elétrica têm *spins* com direções aleatórias, com a spintrônica pretende-se utilizar a duplicidade de estados do *spin* (*up* e *down*) para armazenar, manipular e transferir informações. Dentre as inúmeras vantagens potenciais a serem obtidas com a spintrônica estão a não-volatilidade (i.e., não perder as informações quando a fonte de energia é desligada), o aumento da velocidade de processamento de dados, a diminuição da potência elétrica consumida e o aumento da densidade de integração [1]. Estas novas propriedades

possibilitariam dispositivos menores, mais versáteis e mais robustos, num mercado potencial de bilhões de dólares por ano.

Também deve ser salientado que os efeitos surpreendentes da spintrônica são inerentemente ligados ao tamanho das estruturas envolvidas. A investigação científica e tecnológica em escala nanométrica, geralmente classificada como situada no intervalo entre **1 e 100 nm**, é comumente denominada **nanotecnologia** [4]. O desenvolvimento científico nessa área, que é muito recente, amplo e de caráter multidisciplinar, se deu devido à criação de novas ferramentas de pesquisa e ao desenvolvimento de melhores métodos teóricos e técnicas experimentais. Nessa escala, as propriedades diferem significativamente do material na escala volumétrica (*bulk*) e, devido a este fator, a aplicação prática da nanotecnologia pode originar novas classes de dispositivos.

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

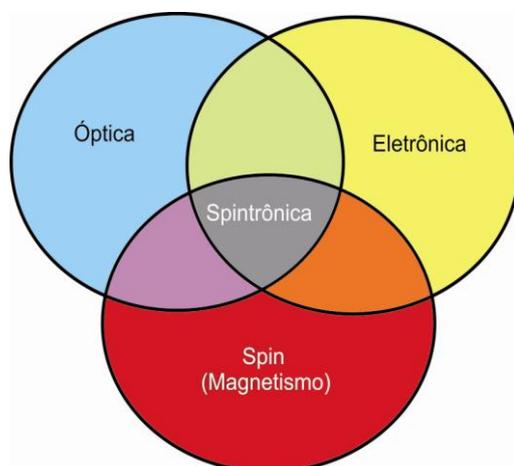


Figura 1.1 – Propriedades elétrica, óptica e magnética, que utilizadas simultaneamente resultam na Spintrônica, adaptada de [5].

Com o aparecimento deste novo ramo da ciência, surgiu a necessidade de trocar os materiais frequentemente usados na eletrônica convencional, por outros que apresentem propriedades semicondutoras e magnéticas, simultaneamente. Os assim denominados semicondutores ferromagnéticos (SF's) [6] seriam uma fonte potencial de elétrons polarizados em relação ao *spin*, e seriam de fácil integração em dispositivos de semicondutores. Os SF's ideais devem ter temperatura de Curie (T_C) acima da temperatura ambiente e ser capazes de incorporar dopantes do tipo *p* e *n* [1]. Na verdade, já existem semicondutores magnéticos (i.e., há mais de décadas), mas, ainda que apresentam ferromagnetismo, possuem temperaturas de transição ferromagnética-paramagnética (T_C) muito abaixo da temperatura ambiente. Ademais, estes materiais são difíceis de serem obtidos e possuem estruturas cristalinas completamente diferentes das estruturas dos semicondutores convencionais (apresentam fases secundárias), sendo, portanto incompatíveis para aplicação na spintrônica.

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

Assim, um dos empecilhos à execução de dispositivos com base na spintrônica tem sido a falta, justamente, de materiais que combinem as propriedades de semicondutor e de ferromagneto à temperatura ambiente.

Uma estratégia promissora para concluir com êxito a injeção de *spin* dentro de materiais semicondutores é através da substituição magnética de

íons, tais como Cr^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} e Fe^{+2} dentro de semicondutores originalmente não magnéticos [7]. De fato, inúmeras pesquisas estão sendo conduzidas com o intuito de introduzir pequenas quantidades de impurezas magnéticas em materiais semicondutores, que por isso são denominados de **Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD's**, ou do inglês **DMS's: Diluted Magnetic Semiconductors**). Estes novos materiais representam uma outra classe de semicondutores que podem, plausivelmente, exibir ferromagnetismo à temperatura ambiente.

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

Neste trabalho, particularmente, foi investigado o sistema SMD tipo $(\text{Zn,Mn})\text{O}$, utilizando a liofilização como técnica de síntese. A liofilização é uma técnica empregada para desidratação de misturas aquosas, resultando num produto final com uma estrutura porosa, homogênea, livre de umidade e quimicamente reativa. Foi pioneiramente aplicada pelo Grupo de Materiais Especiais do DFI-UEM, com o trabalho de mestrado de Fábio R. Longen [8]. Para este trabalho em particular, o tratamento térmico conduzido em atmosfera livre resultou em soluções sólidas monofásicas de $(\text{Zn,Co})\text{O}$ com até 20% at.Co e soluções sólidas de $(\text{Zn,Fe})\text{O}$ 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.

Dando continuidade a esta linha de pesquisa, no presente trabalho o principal objetivo foi identificar os produtos originados da liofilização e dos consequentes tratamentos térmicos do sistema ZnO + Ac.Mn-L (acetato de manganês liofilizado), e caracterizar estruturalmente e magneticamente os pós resultantes.

Com o intuito de dar subsídios ao leitor deste trabalho, no Capítulo 2 foi feita uma revisão bibliográfica, onde são apresentadas as propriedades e características pertinentes aos semicondutores magnéticos diluídos (SMD's) e óxidos magnéticos diluídos (OMD's).

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

A análise e discussão dos resultados experimentais aqui obtidos estão apresentadas no Capítulo 4.

As conclusões fundamentais deste trabalho estão desenvolvidas no Capítulo 5.

Por fim, nos Apêndices A, B, C e D, são apresentados sucintamente tópicos como a dopagem ordinária de semicondutores, a descrição do processo de liofilização, fundamentos do método de Rietveld e o magnetismo dos óxidos de manganês, respectivamente.

CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Os Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os SMD's são compostos fabricados a partir de semicondutores não-magnéticos (**figura 2.1 (X)**), como o ZnO e o GaAs, por exemplo, dopados com pequenas concentrações de cátions dos metais de transição como Mn^{+2} , Fe^{+3} ou Co^{+2} , que são íons magnéticos. Os íons magnéticos são diluídos na rede do material semiconductor (**figura 2.1 (Y)**), de forma aleatória, substituindo cátions da matriz do semiconductor não-magnético.

As propriedades magnéticas destes materiais estão associadas ao fato de que, nos metais de transição citados, os níveis d estão incompletos e apresentam geralmente um valor elevado de momento magnético. Sendo assim, o ordenamento ferromagnético ocorre devido à introdução na rede cristalina de um metal de transição magnético, comumente com a camada $3d$ incompleta.

Os SMD's são fortes candidatos para utilização em spintrônica. A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e os momentos magnéticos dos íons (magnéticos) que dopam os SMD's. Essa interação de troca possibilita o controle de propriedades elétricas e ópticas através de campos magnéticos externos, em regimes dificilmente alcançados em outros materiais [9].

Outros materiais (i.e., os semicondutores ferromagnéticos) são bem conhecidos por apresentarem propriedades semicondutoras e magnéticas ao mesmo tempo. Tais materiais são compostos formados por dois tipos de íons,

um tipo magnético e outro não-magnético, como apresenta a **figura 2.1 (Z)** [10].

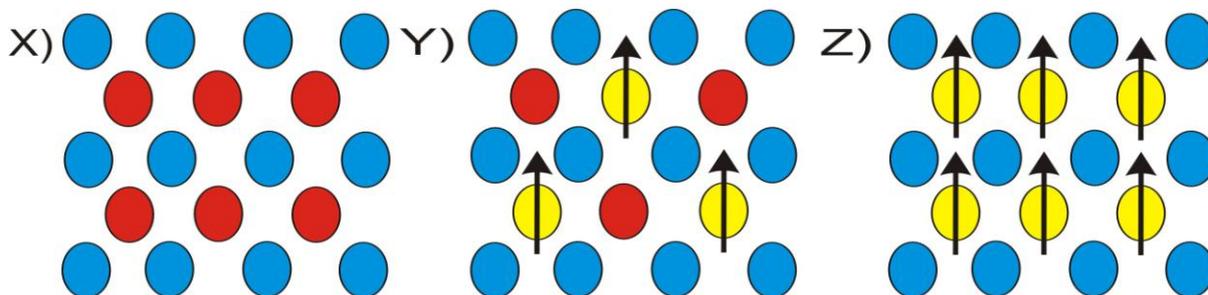


Figura 2.1 – Três tipos de semicondutores: (X) semicondutor não-magnético, o qual não contém íons magnéticos; (Y) semicondutor magnético diluído, uma liga de um semicondutor não-magnético e íons magnéticos e; (Z) semicondutor magnético, em que uma matriz periódica de íons magnéticos está presente, adaptada de [10].

A confecção de materiais que combinam o magnetismo com o comportamento semicondutor tem sido por muito tempo um sonho da física de materiais. Os primeiros esforços para se obter SMD's foram feitos no final da década de 70, por Jaczynski *et al.* [11] e Gaj *et al.* [12]. No entanto, pode-se dizer que o grande incentivo das pesquisas dos novos semicondutores magnéticos (i.e., os diluídos) se deu a partir de 1998, pelo trabalho de Ohno *et al.* [10], com a descoberta que semicondutores de GaAs dopados com Mn (preparados por Epitaxia de Feixe Molecular - MBE) apresentavam ferromagnetismo, com temperatura de Curie de 110 K. Esta temperatura estava muito abaixo da temperatura ambiente, porém este valor ainda era muito maior do que os valores de T_c encontrados até então para outros SMD's.

Atualmente, verifica-se que os semicondutores mais utilizados para produção dos SMD's são dos grupos II-VI e III-V da tabela periódica. A observação de transições ferromagnéticas em semicondutores II-VI e III-V em

alta temperatura ($T_c > 100$ K) por Ueda *et al.* [13] tem atraído muita atenção nos últimos anos. O principal obstáculo na obtenção de SMDs do segundo grupo tem sido a baixa solubilidade dos íons magnéticos (como p.ex., o manganês) nestes compostos.

Dentre os mais pesquisados para a confecção dos SMD's do primeiro grupo, o ZnO dopado merece distinção. O interesse no ZnO para o desenvolvimento destes SMD's teve seu impulso maior com o trabalho teórico de Dietl *et al.* [14], que previu um comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 5% de Mn e com uma concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A **figura 2.2** exibe a previsão teórica para temperaturas de Curie em óxidos e semicondutores, como proposto por Dietl *et al.*

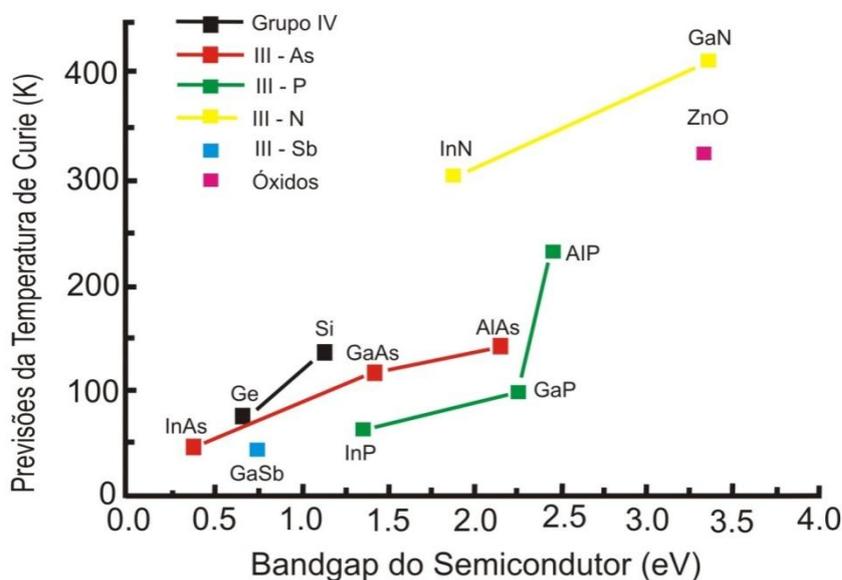


Figura 2.2 - Temperatura de Curie avaliada para vários semicondutores dos grupos III-V bem como IV e II-VI contendo 5% de Mn e com uma concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, adaptada de [14,15].

O SMD apresenta grande vantagem em relação às outras abordagens por ser naturalmente um material semicondutor, eliminando assim o problema de transporte de *spin* entre contatos de camadas magnéticas e não-magnéticas, como já demonstrado em experimento de injeção de *spin* [16] de (In,Mn)As em (Ga,Mn)As.

Também, os semicondutores dopados têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo valor é controlado pela concentração de impurezas [17].

Segundo Furdyna *et al.* [18], os semicondutores magnéticos diluídos do tipo $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ são interessantes por várias razões distintas:

(a) A sua natureza ternária dá a possibilidade de "controlar" a constante de rede e até o *gap*, variando a composição do material;

(b) A distribuição aleatória de íons magnéticos na sub-rede do cátion da matriz leva a importantes efeitos magnéticos, por exemplo, à formação em baixas temperaturas da fase vidro de *spin*;

(c) A substituição de íons de metais de transição, como átomos de Mn na estrutura II-VI são também caracterizados por eletroluminescência altamente eficiente, o qual faz a liga do semicondutor magnético diluído II-VI importante no contexto das aplicações de monitores ópticos de tela plana;

(d) A presença de íons com magnetismo localizado nessas ligas semicondutoras leva a uma interação de troca entre elétrons da banda *sp* e *d* associados com o Mn^{+2} , resultando num "Zeeman splitting" extremamente grande (banda e impureza) dos níveis eletrônicos;

(e) As propriedades dependentes de *spin* levam a novos efeitos físicos, tais como a rotação gigante de Faraday, o campo magnético induzido por metais de transição isolante e à formação de pólarons magnéticos ligados;

(f) Devido ao controle dos parâmetros de rede e dos *gaps* de energia, as ligas II-VI são ótimas candidatas para a preparação de poços quânticos, super-redes e outras configurações que envolvam engenharia de *gap* de banda.

A descoberta recente de ferromagnetismo, ainda em controvérsia, para temperaturas superiores à temperatura ambiente para os sistemas (Ga, Mn)N, (Ga,Mn)As, (Zn,Mn)O, (Zn,Co)O e (Zn,V)O, alimentou esperanças de que estes materiais terão impacto tecnológico profundo [19].

Além disso, encontra-se na literatura científica uma extensa sucessão de trabalhos experimentais e teóricos que descrevem ou preveem ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, especialmente em amostras de ZnO dopadas com diferentes metais de transição.

Nos trabalhos precursores com InAs e GaAs dopados com íons magnéticos de Mn, observa-se uma dependência das propriedades com a concentração de portadores livres (elétrons ou buracos eletrônicos) vinculados às impurezas [20]. Os autores concluíram que, nestes compostos, o acoplamento ferromagnético entre átomos de Mn é devido à interação intermediária antiferromagnética destes átomos com buracos introduzidos no semicondutor hospedeiro por intermédio das impurezas de Mn.

Em conseqüente, von Molnár *et al.* [21] relataram que na falta de buracos, a interação magnética dos átomos de manganês, demonstrou ser antiferromagnética em SMDs do tipo *n*, por exemplo, no (In, Mn)As e totalmente compensada por portadores no (Ga, Mn)As. Diante destes

resultados, propõe-se que a interação ferromagnética seja induzida por buracos na banda de valência.

2.2 Os Óxidos Magnéticos Diluídos

O mais interessante grupo entre os novos materiais semicondutores magnéticos a surgir nos últimos anos são os **Óxidos Magnéticos Diluídos** (**OMD's**, do inglês **DMO's: Diluted Magnetic Oxides**), que são semicondutores de *gap* largo, com temperaturas de Curie bem acima da temperatura ambiente. Os primeiros relatos de óxidos dopados foram respectivos a filmes finos de TiO_2 , ZnO e SnO_2 , dopados com Co [22]. São classificados como OMD's os óxidos (semicondutores), como ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 etc. Particularmente, os OMD's dopados com elementos dos metais de transição (MT) como Mn, Co, Fe, Ni etc., também são fortes candidatos para a obtenção de SMD's, capazes de viabilizar a spintrônica em temperatura ambiente.

Extensos estudos durante a década passada deixaram claro que os SMD's e os OMD's são efetivamente ferromagnéticos, e formam dois grupos distintos: a primeira categoria compreende semicondutores tipo **p** baseados, por exemplo, no Mn, em que o ferromagnetismo está associado com a presença de buracos [23], enquanto que a segunda categoria enquadra os óxidos semicondutores tipo **n**. Ressalte-se que, enquanto classificação, os SMD's são mais gerais, uma vez que englobam os compostos óxidos e os não-óxidos (como GaN, GaAs, InAs etc).

A **tabela 2.1** mostra alguns óxidos magnéticos diluídos, bem como seus respectivos *gaps* de energia (E_g), dopagem, momento (μ_B) e T_c (K). Como se

observa na **tabela**, praticamente todos os óxidos semicondutores apresentam uma temperatura T_c satisfatória para efeitos de aplicações práticas.

Tabela 2.1 – Parâmetros de interesse para alguns óxidos magnéticos diluídos, adaptada de [24].

Material	E_g (eV)	Dopagem	Momento (μ_B)	T_c (K)
TiO ₂	3.2	V – 5%	4.2	> 400
		Co 1-2%	0.3	>300
		Co – 7%	1.4	>650
		Fe - 2%	2.4	300
SnO ₂	3.5	Fe -5%	1.8	610
		Co -5%	7.5	650
ZnO	3.3	V -15%	0.5	>350
		Mn – 2.2%	0.16	>300
		Fe -5%	0.75	550
		Cu -1%		
		Co – 10%	2.0	280 -300
		Ni – 0.9%	0.06	>300
Cu ₂ O	2.0	Co – 5%	0.2	>300
		Al – 0.5%		
		Mn – 0.3%	0.6	>300
In ₂ O ₃	3.7	Fe -5%	1.4	>600
		Cr – 2%	1.5	900
(In _{1-x} Sn _x) ₂ O ₃	3.5	Mn – 5%	0.8	>400
CeO ₂	3.4	Co -3%	6.0	~800
(LaSr)TiO ₃		Co – 2%	3.0	>400

Por esta e outras importantes propriedades dos óxidos magnéticos diluídos (p.ex. *gap* largo), observam-se uma onda crescente de pesquisas sobre estes sistemas, conforme apresenta a **figura 2.3**. Segundo Pan *et al.*

[25], o fato de esta família estar atraindo interesse crescente, também é devido às aplicações promissoras em spintrônica, bem como às excelentes propriedades físicas dos materiais formados (p.ex., estabilidade química).

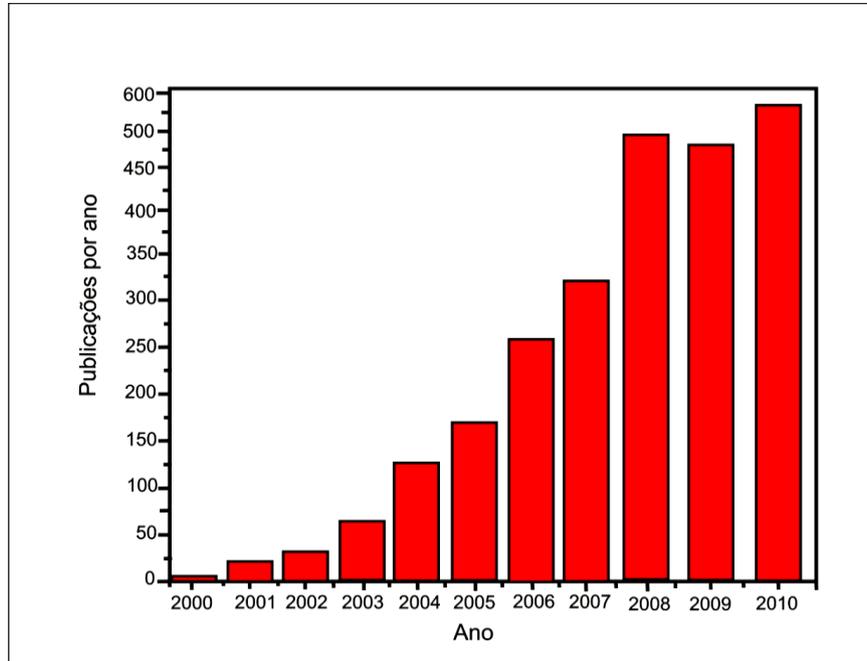


Figura 2.3 - Publicações por ano sobre os SMD's e os OMD's de acordo com a Web of Science <http://apps.isiknowledge.com/>.

2.3 Nitretos e Arsenetos dopados com Metais de Transição (MT)

De uma forma geral, verifica-se na literatura um grande interesse pelos nitretos e arsenetos semicondutores, os quais são extensivamente usados como matrizes semicondutoras para a dopagem (ver **Apêndice A**) com os cátions magnéticos de transição.

Recentemente, Wu *et al.* [26] reportaram a natureza ferromagnética do sistema $Ga_{1-x}Cr_xAs$ (com $x = 2.38\%$ e 4.59%), preparado com o uso da técnica de epitaxia de feixe molecular em baixa temperatura (LT-MBE, *Low*

Temperature-Epitaxy Beam Molecular). Segundo estes autores, ambas as técnicas SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) e MCD (*Magnetic Circular Dichroism*) mostraram muito claramente histereses ferromagnéticas. Para Wu *et al.*, embora o SQUID tenha uma alta sensibilidade (10^{-9} emu) foi necessário realizar medidas de MCD, uma vez que esta técnica fornece informações sobre o magnetismo local em torno de um determinado elemento químico.

Também muito recentemente, Li *et al.* [27] prepararam amostras policristalinas do tipo AlN:Cu com concentrações de Cu de 0.037 at% e 0.067 at%, via reação de estado sólido. Neste estudo, em particular, foi observado ferromagnetismo em temperatura ambiente para as concentrações de Cu acima especificadas. O sinal ferromagnético observado em temperatura ambiente foi atribuído à característica intrínseca do material AlN:Cu. No entanto, num trabalho anterior de Ji *et al.* [28], além da observação com a dopagem do AlN com Cu, também foi observado o comportamento ferromagnético em temperatura ambiente para AlN puro, colocando em dúvida a origem intrínseca deste fenômeno para o sistema AlN:Cu.

Park *et al.* apresentaram um estudo bastante sistemático para o composto ternário $Ga_{1-x}Fe_xAs$, preparado por MBE, com concentrações nominais de 0.005 até 0.03 [29]. De acordo com os autores, os efeitos dos tratamentos térmicos sobre os defeitos do sistema afetaram as propriedades estruturais e magnéticas do composto, uma vez que o sistema GaFeAs apresentou comportamento paramagnético após calcinação em 400 e 500 °C, mas exibiu magnetização quando o tratamento foi em 600 °C. Ainda segundo

os autores, essa mudança no comportamento da amostra foi, possivelmente, causada pela formação de precipitados ferromagnéticos de Fe metálico.

2.4 Óxidos, Nitretos e Arsenetos dopados especificamente com Mn

Até agora, existe uma longa lista de sistemas SMDs que foram obtidos via dopagem com Mn. Entre os SMDs baseados no grupo III-V, o GaN dopado com metais de transição (MT) especialmente com Mn, tem atraído muita atenção desde que Dietl *et al.* [30] previram que a temperatura de Curie (T_c) para o GaN dopado com este metal está acima da temperatura ambiente.

Num criterioso trabalho com o grupo III-V, Li *et al.* sintetizaram, por reação de estado sólido, pós policristalinos de $Ga_{1-x}Mn_xN$ ($x = 0,06$ e $0,1$) e observaram ordenamento ferromagnético com T_c em torno de 300K [31]. Como não foram encontradas fases secundárias devido às dopagens, os autores atribuíram as propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente à substituição do Ga pelo Mn na rede do GaN.

Outro material muito estudado e bastante promissor para aplicações que dependam de densidade de portadores polarizados por *spin* é o (Ga,Mn)As. Jungwirth *et al.* fizeram um abrangente estudo combinado - teoria e experimento - e descreveram que, na verdade, filmes finos de GaAs depositado por (LT-MBE), dopado com 10% de Mn pode exibir comportamento ferromagnético em temperatura ambiente [32]. A abordagem teórica aplicou a aproximação de campo médio para descrever os átomos de Mn localizados.

Até então, só filmes ultrafinos (~5 nm) eram obtidos com sucesso em GaMnAs com composições de Mn maiores de 10%. Para favorecer ao aumento do limite de solubilidade do Mn no GaAs, que usualmente era menor que 8% para amostras massivas, a técnica (LT - MBE) tem como principal característica o controle do crescimento dos filmes em nível de camadas atômicas, podendo produzir filmes monocristalinos com baixa densidade de defeitos. No entanto, para conseguir certas concentrações de Mn sem que ocorra segregação desse elemento faz-se necessário o uso de temperaturas mais baixas que as ideais para a preparação do GaAs, de maneira que os materiais podem apresentar grandes quantidades de defeitos.

Numa abordagem para os óxidos semicondutores, Matsumoto *et al.* [33] conduziram o primeiro estudo que aponta ferromagnetismo em temperatura ambiente para filmes finos de TiO₂ dopado com metais de transição. Saliente-se que existem poucos relatos sobre a síntese de pós policristalinos e amostras massivas de TiO₂ dopado com Mn, ou seja, os estudos relativamente extensos têm sido feitos mais propriamente com filmes finos.

Outro trabalho referente ao sistema Ti_{1-x}Mn_xO₂, é o de Tian *et al.* [34], que estudaram amostras massivas deste sistema, preparados por reação de estado sólido, com concentrações nominais $x = 0.02, 0.04$ e 0.08 . Para verificar se existe um efeito da temperatura de sinterização sobre a magnetização eventualmente obtida, todas as amostras foram tratadas termicamente em atmosfera de argônio, num intervalo de 450 °C até 900 °C. Como resultado, todas as concentrações apresentaram ferromagnetismo em temperatura ambiente e foi observado que a magnetização diminui consistentemente com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Xiao *et al.* [35] descreveram ferromagnetismo em temperatura ambiente para filmes finos do tipo $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x \leq 0.11$), preparados pelo método sol-gel e depositados em substrato de Si (111). Como exhibe a **figura 2.4**, os dados de magnetização obtidos pelos autores mostram que o momento magnético médio por átomo de Mn diminui com o aumento do teor de Mn, enquanto que a coercividade aumenta. Xiao *et al.* sugerem que a origem do ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente para este sistema pode estar associada à percolação do pólaron magnético ligado (BMP).

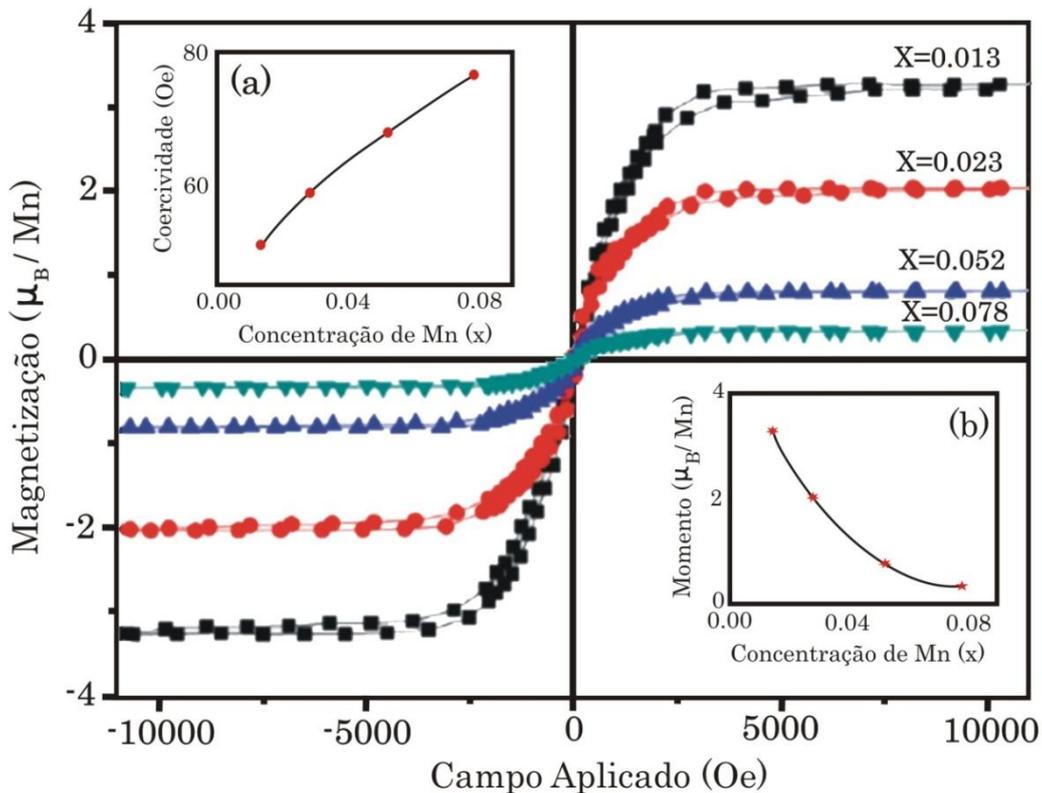


Figura 2.4 – Curvas de magnetização vs. campo aplicado, para os filmes de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, obtidas em temperatura ambiente. Os suplementos (a) e (b) mostram a dependência da coercividade e magnetização, respectivamente, com o conteúdo de Mn dos filmes no substrato de Si, adaptada de [35].

Gao *et al.* investigaram amostras massivas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,05$), preparados pelo método de reação de estado sólido e não encontraram nenhuma evidência de ferromagnetismo em altas temperaturas. Entretanto, observaram ordem supostamente ferromagnética abaixo de 27 K [36]. De acordo com as observações dos autores, em 290 K foram observadas comportamentos paramagnéticos para as amostras dopadas e diamagnetismo para $x = 0$.

2.5 O ZnO dopado com MT

O óxido de zinco (**ZnO**) é um sólido que cristaliza com estrutura hexagonal, como a wurtzita, com parâmetros de rede $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,12 \text{ \AA}$ [37]. Também é conhecido como zincita e possui grupo espacial $P63mc$. A zincita é um típico semicondutor do grupo **II-VI** da tabela periódica, possuindo um *gap* de energia largo, aproximadamente igual a 3,4 eV, sendo, por isto, transparente à luz visível. A **figura 2.5** ilustra a estrutura tipo wurtzita do ZnO. Esta possui um arranjo tetragonal (i.e., tetraedros de ZnO_4 orientados em uma só direção), onde um átomo de zinco é rodeado por quatro átomos de oxigênio, ocorrendo hibridização dos elétrons **s** do zinco com os elétrons **p** do oxigênio. A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta e, portanto, torna-se mais ou menos fácil incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu reticulado [38].

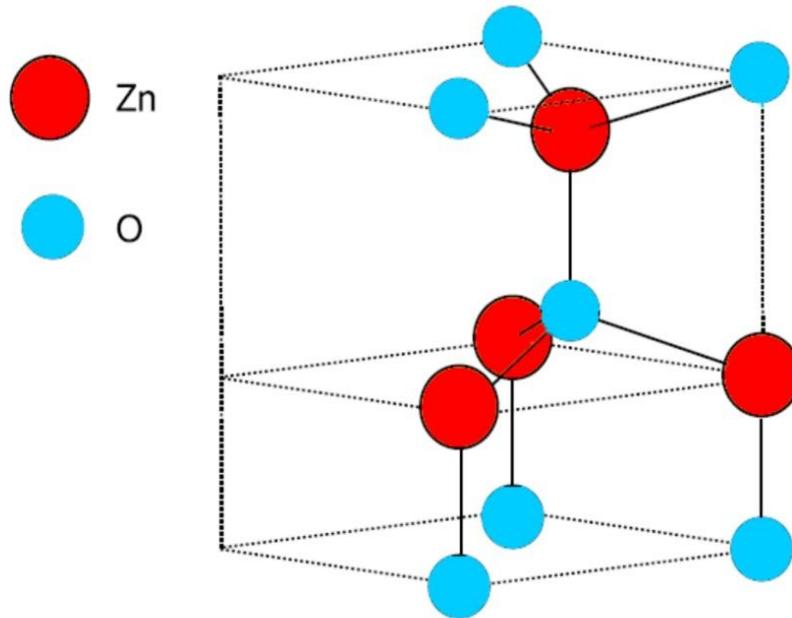


Figura 2.5- Célula primitiva do ZnO, na sua forma estável, adaptada de [19].

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

O ZnO puro, isto é, livre de dopagens, é bem conhecido por exibir um comportamento diamagnético, com susceptibilidade em temperatura ambiente de -1.62×10^{-7} emu/(g x Oe) [39]. **A figura 2.6** mostra o diamagnetismo do óxido de zinco.

O interesse no óxido de zinco é gerado pelas aplicações em optoeletrônica, devido ao grande *gap* direto ($E_g \sim 3,4$ eV a 300 K). Algumas das aplicações optoeletrônicas do ZnO coincidem com as do GaN, outro semicondutor de grande *gap* direto (i.e., $E_g \sim 3,4$ eV, a 300 K), o qual é amplamente utilizado para a produção de emissores de luz verde, ultravioleta,

azul e branca. Quando comparado com o GaN, por exemplo, o ZnO tem como vantagens ser um material que apresenta maior disponibilidade no mercado de monocristais de alta qualidade, por possuir uma alta energia de ligação do *éxciton* ($\sim 60\text{meV}$) e ser obtido por técnicas de síntese mais simples tendo, como consequência, um menor custo de produção[19].

Com o advento da nanotecnologia, seu uso se tornou ainda mais amplo, podendo ser empregado na composição de nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros. Tem surgido como um material promissor para a fabricação de óxidos condutores transparentes (filmes finos transparentes), devido ao baixo custo e abundância do zinco [40].

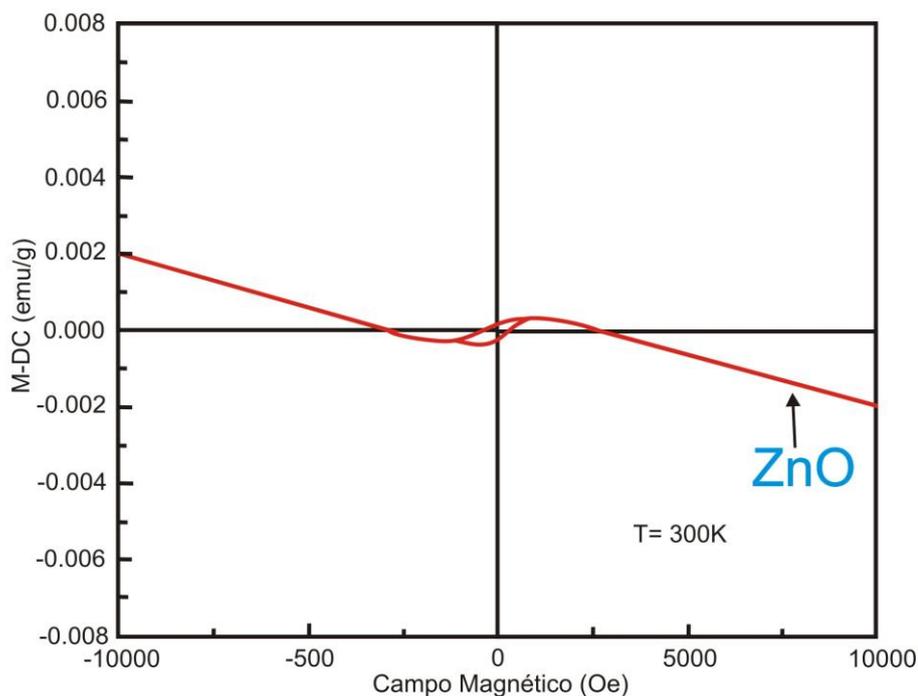


Figura 2.6 – Magnetização vs. campo, para o óxido de zinco, adaptada de [39].

Longen *et al.* [8] estudaram o sistema $(\text{Zn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}$, pioneiramente sintetizado por liofilização, partindo de precursores como o óxido de zinco e os acetatos de ferro e de cobalto. Neste trabalho, tratamentos térmicos foram

feitos em atmosfera livre e de hidrogênio (H_2). As amostras de $(Zn,Co)O$ tratadas em H_2 mostraram um maior limite de solubilidade, i.e., 25% at.Co contra 20% at.Co para o tratamento em ar. No entanto, as amostras $(Zn,Fe)O$ mantiveram-se monofásicas em até 5% at.Fe, em ambas atmosferas.

Caracterizações magnéticas (i.e., magnetização vs. campo aplicado) nas amostras com baixo teor de dopante mostraram comportamento ferromagnético, com histerese em temperatura ambiente. No entanto, a reprodutibilidade destes resultados ainda está sendo avaliada.

Lu *et al.* investigaram filmes cristalinos de $(Zn,Co)O$, preparados por MBE em substrato de safira, com ampla variação de concentração de portadores [41]. Segundo os autores, geralmente, a origem ferromagnética do ZnO dopado com Co é diferente para diferentes regimes de condutividade. No regime metálico, em que a maioria dos portadores está fracamente localizada, a interação de troca entre os portadores livres seria dominante. Todavia, no regime isolante, os portadores tendem a ser localizados, o que favorece a formação dos pólarons magnéticos ligados, levando ao ferromagnetismo.

Ainda com relação ao ZnO dopado com Co, Lee *et al.* [42] descreveram que o sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ com $0 \leq x \leq 0.25$, fabricado pelo método de sol-gel, mostra interação ferromagnética para $x = 0.25$, com T_c acima de 350 K. Os filmes mostraram-se isolantes do tipo n para amostras com concentração de portadores $x > 20\%$ de Co, e o aumento na concentração dos portadores aumentou a magnetização.

Os resultados obtidos na difração de raios X para estes sistemas mostram, com $x \leq 0.2$, apenas a estrutura wurtzita do ZnO; no entanto, para $x = 0.25$, uma fase secundária (não identificada pelos autores) foi detectada.

Num amplo estudo em filmes do sistema ZnO:Fe, sintetizado pelo método hidrotérmico, Xia *et al.* observaram interação ferromagnética em temperatura ambiente para pequenas concentrações de dopante [43]. A qualidade cristalográfica para este sistema, foi prejudicada para teores de Fe maiores que 2%, surgindo precipitados da forma ZnFe₂O₄, (**figura 2.7**). Na figura, o pico marcado com um asterisco no difratograma 3 (i.e., de uma amostra termicamente tratada por 48h em 180 °C), refere-se à fase ZnFe₂O₄. Tal observação confirma o baixo limite de solubilidade do Fe na matriz da zinicita, devido ao raio iônico do Fe⁺³ (0,68 Å) ser maior que do Zn⁺² (0,60 Å). Os autores sugerem que o ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente para este sistema pode ser descrito pela teoria RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).

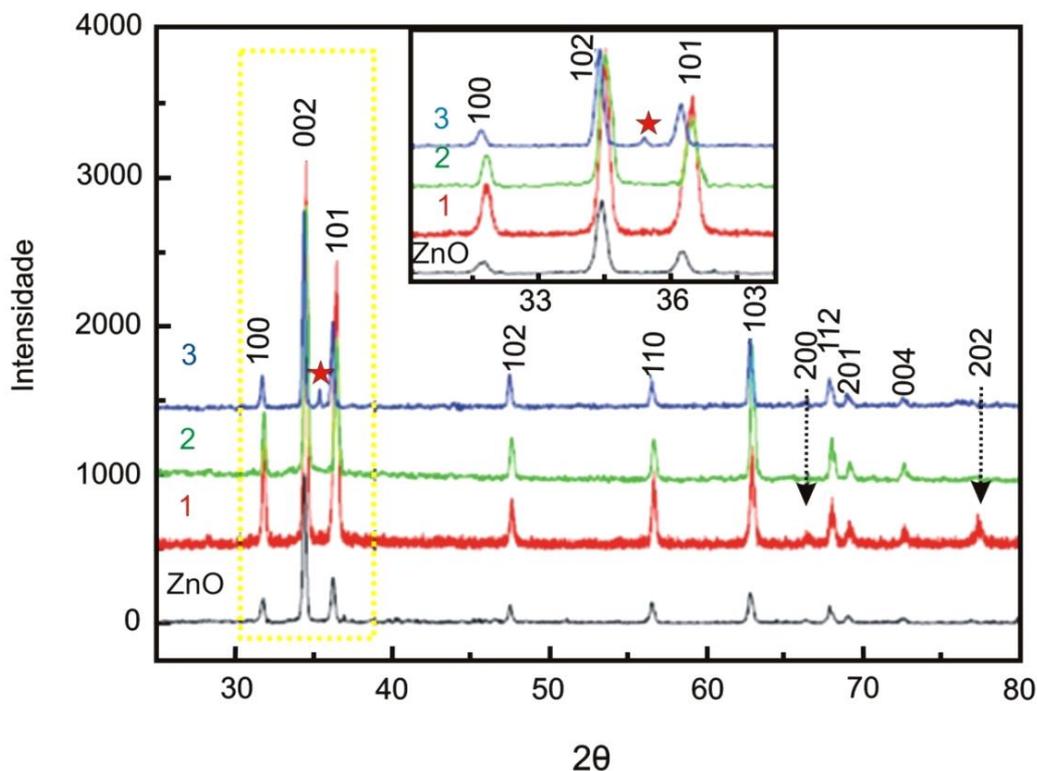


Figura 2.7 – Padrões de Raios X para o ZnO puro e dopado com Fe (a ampliação refere-se a parte da região retangular seccionada), adaptada de [43].

Entretanto, Lu *et al.* [44], utilizando a técnica *magnetron sputtering*, caracterizaram filmes de ZnO dopados com Ni ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, $x = 0, 0.03, 0.06, 0.11$). Neste estudo, foi constatado que as amostras (**figura 2.8**) com concentrações $x = 0.06$ e $x = 0.11$ mostraram sinal ferromagnético em temperatura ambiente, com magnetizações de saturação 0.33 e $0.39 \mu_B/\text{Ni}$, respectivamente. A curva de magnetização para a amostra com $x = 0.03$ por outro lado, exibiu um comportamento paramagnético característico. Análises de DRX mostraram que para todas as dopagens, a estrutura wurtzita do óxido de zinco manteve-se inalterada.

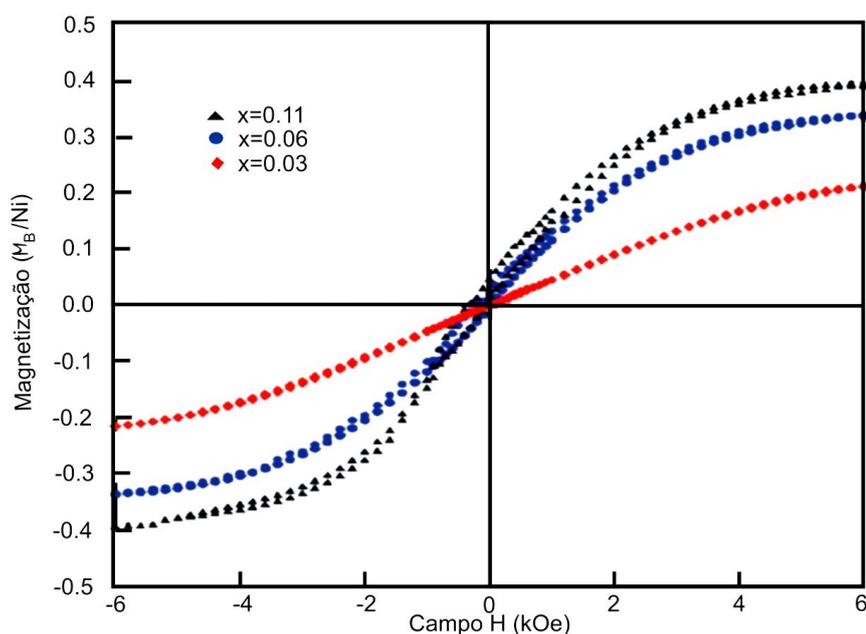


Figura 2.8 – Curvas de histerese magnética em 300K para filmes de ZnO dopado com Ni, adaptada de [44].

Também, Liu *et al.* [45] obteve, em temperatura ambiente, um sinal ferromagnético para filmes policristalinos e pós de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$, preparados pelos métodos *co-sputtering* e sol-gel, respectivamente. Para as amostras dopadas com até 3% de Cr, não houve formação de fases secundárias; no entanto, para $x \geq 0.05$, surgiu a fase ZnCr_2O_4 . A caracterização por fotoluminescência nos

filmes constatou Zn_i e vacâncias de zinco (V_{Zn}), os quais, juntamente com o dopante, podem ser fundamentais na origem do ferromagnetismo do sistema ZnO:Cr.

2.6 O ZnO dopado especificamente com Mn

A possibilidade de ferromagnetismo no ZnO dopado com Mn foi, originalmente, levantada pelo trabalho teórico de Dietl *et al.*[14], o qual prevê ordenamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para este sistema (**figura 2.2**). Neste trabalho, cálculos teóricos preveem uma concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o ZnO dopado com 5% de Mn e indicam que o comportamento magnético previsto se correlaciona com a alta concentração de portadores.

No óxido de zinco, o limite de solubilidade em equilíbrio termodinâmico de metais de transição 3d (tais como o Mn) é maior do que 10% mol, podendo, em tese, chegar até 35%, sem afetar muito a qualidade cristalográfica do sólido [19]. Este limite é muito maior do que no semicondutor GaN, que admite uma dopagem de, no máximo, 5% de Mn, sem alteração da estrutura. Isto se deve ao fato que nos semicondutores do tipo II-VI, como a zincita, a substituição fácil de elementos do grupo II pelo Mn é atribuída ao fato que o átomo de Mn ($d^5 s^2$) cede dois elétrons para as ligações tetraédricas com o átomo da coluna VI. Os orbitais 3d do Mn^{+2} ficam semi-preenchidos, apresentando um momento magnético relativamente grande ($S = 5/2$ e $L = 0$). Como consequência, pela regra de Hund, todos os cinco *spins* são paralelos neste orbital, assim irá gastar uma energia considerável para adicionar um elétron com *spin* oposto ao do átomo, resultando numa órbita completa $3d^5$.

No entanto, para o caso dos semicondutores tipo III-V, isto não se verifica, pois o Mn que toma o lugar do átomo da coluna III tem que doar 3 elétrons para que as ligações tetraédricas com os átomos da coluna V se concretizem. Além do mais, o Mn^{+2} é eletricamente neutro (não doa nem recebe) quando substituem os átomos da coluna II nos semicondutores hospedeiros do tipo II-VI. Tal fenômeno não se observa quando o Mn dopa os semicondutores III-V, no qual age como impureza aceitadora, quando ocupa o lugar do átomo da coluna III.

Por outro lado, encontra-se na literatura trabalhos que constataram variações estruturais no sistema ZnO, mesmo dopado com baixas concentrações de Mn. Aumentando a concentração de Mn, os parâmetros de rede, a e c , da wurtzita ($Zn_{1-x}Mn_xO$) também aumentam e essas variações podem ser explicadas pelo maior tamanho do raio iônico do $Mn^{+2}(0,67 \text{ \AA})$ para com do $Zn^{+2}(0,6 \text{ \AA})$ [37,46,47].

A **figura 2.9** mostra as constantes de rede, a e c , da estrutura wurtzita, obtidas por Han *et al.* [47], a partir de medidas de difração de raios X, como uma função da concentração de Mn. Percebe-se que os parâmetros aumentam quase que linearmente com o aumento da concentração de Mn.

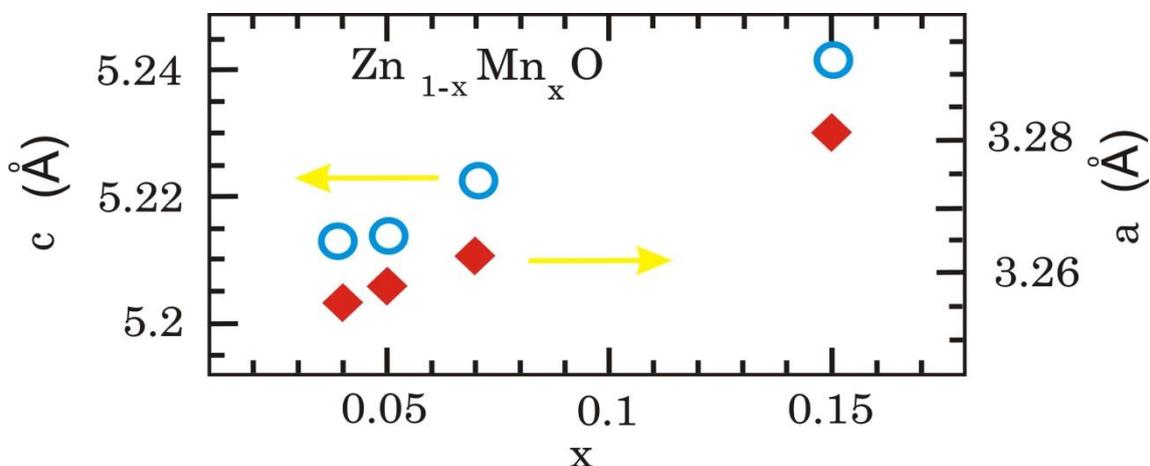


Figura 2.9 – Parâmetros de rede, a (♦) e c (○), do $Zn_{1-x}Mn_xO$ (*bulk*) como função da concentração de Mn, adaptada de [47].

Num importante trabalho sobre o ZnMnO, Sharma *et al.* [48] observaram ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, tanto em material policristalino (*bulk*), preparado por reação de estado sólido quanto em filmes finos de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$. Os autores afirmam que tal material foi obtido homogêneo e uniforme, pelo processo cerâmico tradicional conduzido em baixas temperaturas (500 – 700 °C) e que o ordenamento ferromagnético depende da temperatura de tratamento térmico das amostras, como mostra a **figura 2.10**. Isto é testemunho da influência significativa da temperatura de tratamento térmico para as propriedades magnéticas resultantes.

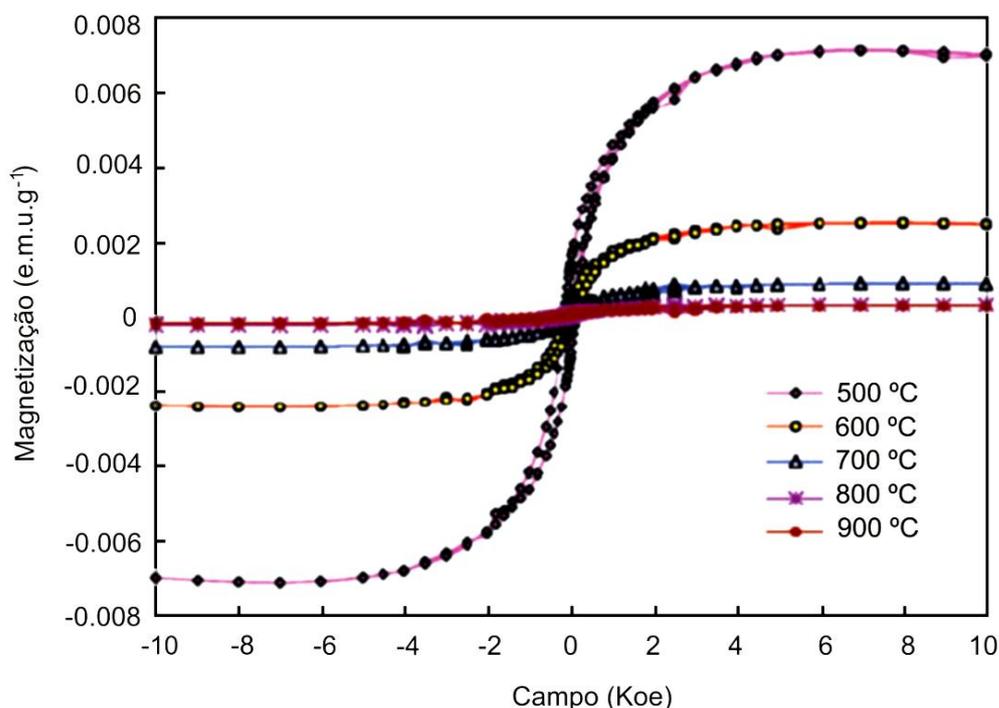


Figura 2.10 – Curvas de magnetizações vs. campo aplicado, obtidas em temperatura ambiente, mostrando histerese ferromagnética, para pastilhas de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ sinterizadas em diferentes temperaturas, (variando de 500 °C até 900 °C), adaptada de [48].

Em outro estudo sistemático, Ramachandran *et al.* investigaram filmes finos de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (com $x = 0,01 - 0,1$), crescidos em monocristais de safira

por deposição de laser pulsado (PLD), em uma pressão parcial (O_2) de 10^{-7} torr [49]. Os autores concluíram que o tratamento térmico reduz as vacâncias de oxigênio e, possivelmente, o número de átomos Zn_i . Devido ao decréscimo na concentração destes portadores, produzido pelo tratamento térmico, a magnetização do material diminui, sugerindo uma correlação entre a concentração de portadores e o magnetismo. Análises difratométricas nas amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (com $x = 0.01, 0.05$ e 0.1) indicaram que todas as amostras apresentaram uma única fase, i.e., evidenciando a ausência da formação de fases secundárias, mesmo para maiores concentrações de Mn. Esta observação está ilustrada na **figura 2.11**.

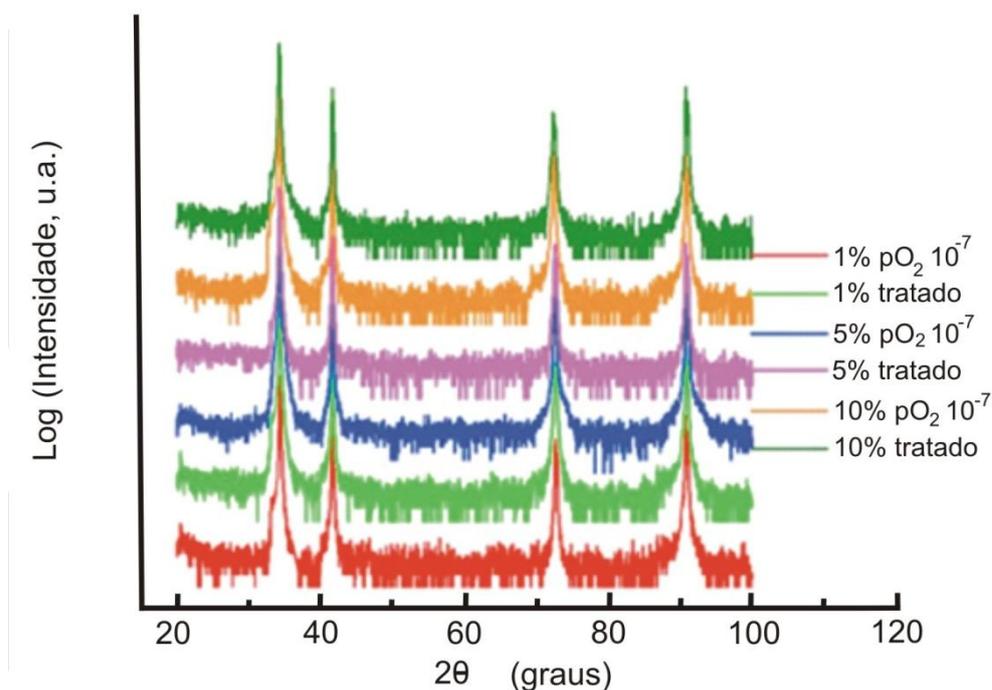


Figura 2.11 – Difratomogramas de filmes finos de $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.01, 0.05$ e 0.1), adaptado de [49].

Em um recente artigo, também sobre o magnetismo em temperatura ambiente do sistema $Zn_{0,75}Mn_{0,25}O$, (i.e., pós policristalinos preparados por reação de estado sólido), Hakeem *et al.* reportaram que o momento magnético

de saturação diminui com o aumento do tamanho dos grãos [50]. Assim, sugerem que o ferromagnetismo é devido a defeitos e/ou vacâncias de oxigênios confinados nas superfícies dos grãos e não devido à presença de impurezas. Neste trabalho, também foi confirmada a dependência da interação ferromagnética com a temperatura de tratamento térmico das amostras.

Num detalhado trabalho, com $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ policristalino e filmes finos de $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ($x = 0.02, 0.04, 0.10$), sintetizados por reação de estado sólido e PLD, respectivamente, Kundaliya *et al.* [51] sugerem que o ferromagnetismo origina-se numa possível fase metaestável $Mn_{2-x}Zn_xO_{3-\delta}$, estabilizada por vacâncias de oxigênios, ao invés de um mecanismo intrínseco induzido pelos portadores. Segundo o estudo (bastante completo), esta fase metaestável seria responsável pelo ordenamento ferromagnético observado em altas temperaturas. Porém, neste trabalho, análises de raios X mostraram que amostras tratadas termicamente exibiram fases secundárias, mesmo em teores de 2% de Mn.

Para a investigação do comportamento do Zn incorporado nos óxidos de manganês ($Zn_xMn_{3-x}O_4$), foi usada alta temperatura de sinterização (500 °C). A **figura 2.12** mostra a dependência da magnetização com a concentração de Zn e o crescimento das amostras sob pressão de oxigênio (mtorr). Com 2% de Zn incorporado nos filmes crescidos em 400 mtorr, o ferromagnetismo foi observado (inserção 1) e o DRX correspondente (preto) mostrou a presença das fases Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . No caso de 4% de Zn incorporado nos filmes crescidos em 400 mtorr, ferromagnetismo também foi observado (inserção 2), com picos de Mn_2O_3 novamente vistos, adicionalmente a picos Mn_3O_4 (DRX vermelho). Quando 10% de Zn foi incorporado nos filmes crescidos, seja em

400 mtorr ou em pressões diferentes, só picos de Mn_3O_4 foram vistos no DRX (azul), não sendo observado sinal ferromagnético. Quando 2% de Zn foram incorporados nos filmes crescidos em baixa pressão (100 mtorr), só picos de Mn_3O_4 foram vistos (DRX verde), mas não foi observado ferromagnetismo. Esferas pretas e azuis nos picos indicam as fases Mn_2O_3 e Mn_3O_4 , respectivamente.

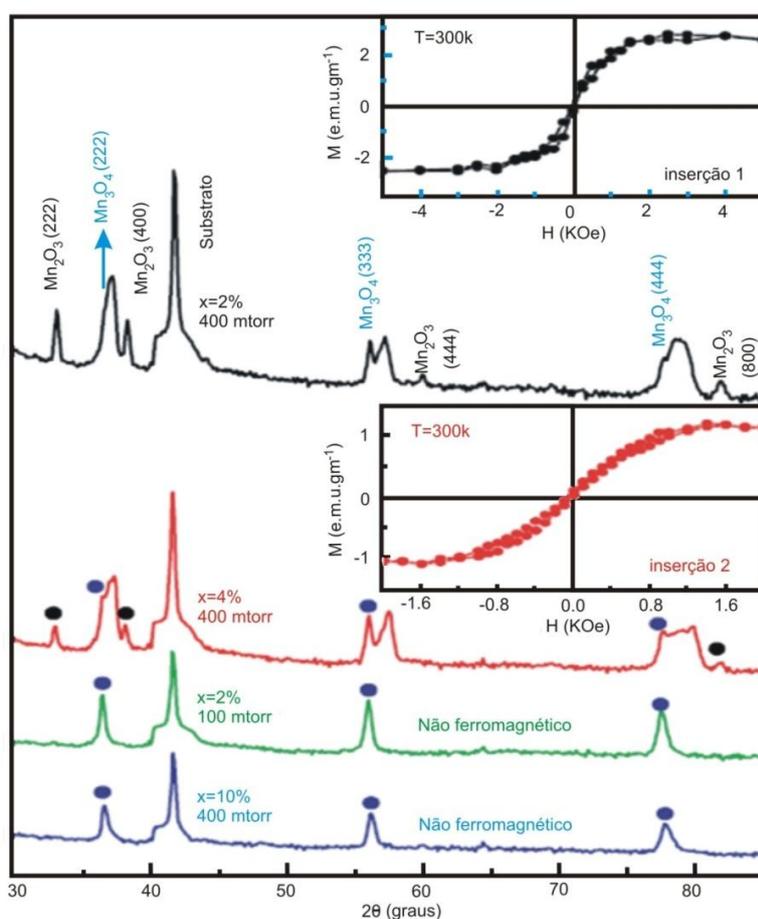


Figura 2.12 – Difractogramas e curvas de magnetização (inserções), adaptado de [51].

Mesmo diante desse grande número de trabalhos experimentais que constata no ZnO dopado com Mn ferromagnetismo em temperatura ambiente ou superior, a origem da ordem magnética e, mesmo, sua real existência neste sistema ainda se mantém em discussão.

Li *et al.* [46], por exemplo, fizeram um estudo com nanoprecipitados de $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$, sintetizados pelo método sol-gel e atribuíram o ferromagnetismo observado em temperatura ambiente à fase (secundária) do espinélio ZnMn_2O_4 .

Estudos feitos no $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (com $x = 0,01 - 0,1$), sintetizados por co-precipitação, também não exibiram comportamento ferromagnético, nem em baixa dopagem ($x \leq 0,05$), nem em alta dopagem ($0,05 \leq x \leq 0,10$) [37,52]. A ausência da ordem magnética foi atribuída, neste caso, à falta de portadores livres, devido ao baixo limite de solubilidade para os íons de Mn na matriz hospedeira do ZnO (i.e., cerca de 5%).

Em outra abordagem igualmente interessante, conduzida com amostras massivas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (preparadas por reação de estado sólido, no intervalo de concentração $0,05 \leq x \leq 0,2$), Kolesnik *et al.* [53] relataram um comportamento Curie-Weiss, mas com interações antiferromagnéticas na fase paramagnética.

Anteriormente, Kolesnik *et al.* [54] verificaram um comportamento de vidro de *spin*, para amostras policristalinas preparadas nas mesmas condições acima citadas, mas sugerindo que o comportamento observado é devido à presença das impurezas ZnMnO_3 . Segundo os autores, o comportamento de vidro de *spin* é induzido pelo tratamento térmico da amostra, feito sob alta pressão de oxigênio, uma vez que a fase ZnMnO_3 foi suprimida pelo subsequente tratamento térmico em ar.

Mais uma vez, agora filmes finos, com até 35% de Mn dopando o ZnO, depositados por PLD, mostraram comportamento de vidro de *spin* [55]. A fase

ZnMnO₃ exibe um comportamento *spin glass*, com temperatura de congelamento de 15 K [39].

Em outro estudo, agora com dopagem adicional, Ivill *et al.* realizaram a codopagem com Sn em filmes finos de ZnO dopados com 3% de Mn, obtidos pelo método convencional PLD [56]. Os filmes, codopados ou não, exibiram ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente, com as amostras codopadas com Sn revelando histerese mais acentuada, como mostra a **figura 2.13**.

Wan *et al.* [57] também não encontraram ferromagnetismo intrínseco à temperatura ambiente, investigando filmes finos de ZnO dopados com 4% de Mn, depositados em substrato de safira, também por PLD. Porém, os mesmos filmes, codopados com P (até 1%), exibem ferromagnetismo.

Igualmente, Xu *et al.* [58] e Gu *et al.* [59] descreveram resultados análogos para filmes codopados com N para os teores de 5% e 3% de Mn, respectivamente. Essas observações experimentais estão de acordo com as previsões teóricas [60].

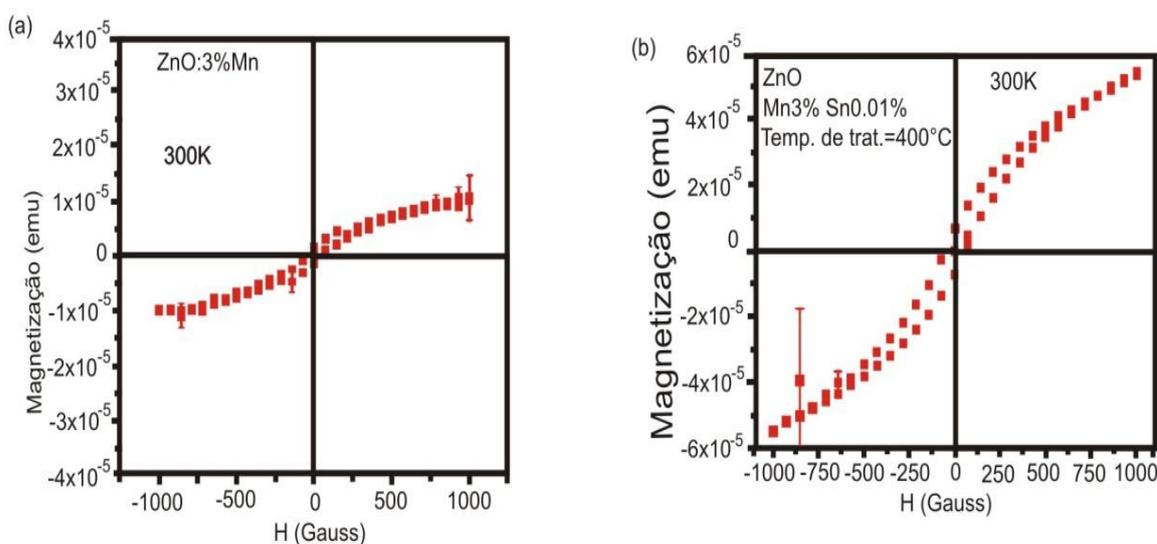


Figura 2.13 – Medidas de magnetização vs. campo aplicado por (SQUID), para filmes de ZnO:3% Mn sem (a) e com (b) co-dopagem de Sn, adaptada de [56].

2.7 Modelos para o Ferromagnetismo em SMD's

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

A primeira teoria proposta para explicar a interação (indireta) entre os momentos (localizados) dos íons magnéticos foi a troca mediada por portadores de cargas livres, por Clarence Zener.

Segundo Zener [61], o *spin* de um íon com camada **d** incompleta está fortemente acoplado ao *spin* dos elétrons de condução, e este acoplamento entre os íons através dos elétrons de condução tende a alinhar os *spins* da camada incompleta **d** numa ordem ferromagnética (FM), a qual acontece somente quando este acoplamento indireto domina sobre o acoplamento direto entre as camadas adjacentes. Isto ocorre devido a que para os átomos isolados, um elétron simples na camada externa **s** está sempre acoplado fortemente ao *spin* da camada interna **d** incompleta, para a qual a energia mínima corresponde quando o *spin* do elétron na camada **s** é paralelo ao da camada **d**. Este acoplamento é proporcional á densidade de elétrons na camada **s** na região do átomo onde a densidade dos elétrons **d** é máxima. Este mecanismo de interação s-d proposto por Zener é um mecanismo de primeira ordem que leva em conta uma polarização uniforme dos elétrons de condução.

Recentemente, outras ideias de Zener para explicar o ferromagnetismo foram retomadas por alguns pesquisadores. O modelo de Zener, por exemplo, aplicado por Dietl *et al.* [30,62], tem sido bem sucedido para explicar as temperaturas de transição ferromagnética observadas para SMD's do grupo III-V tipo p como (Ga,Mn)As e SMD's II-VI como o (Zn,Mn)Te. O modelo proposto por Dietl *et al.* é baseado no modelo original de Zener e na interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY).

O modelo assume que o ferromagnetismo em um SMD conta com uma interação de troca indireta do tipo RKKY baseada numa interação de troca sp-d entre os estados dos metais de transição e dos portadores livres. Este modelo do tipo RKKY mediado por portadores tem explicado satisfatoriamente a origem do ferromagnetismo no GaMnAs, onde o acoplamento ferromagnético de longo alcance mediado por buracos dos momentos magnéticos das impurezas de Mn diluídas é superior à interação de troca antiferromagnética de curto alcance que ocorre no Mn em forma de *bulk*. As correlações ferromagnéticas são mediadas por buracos de superfícies aceitadoras (i.e., que recebem elétrons), de uma matriz de *spins* localizados em um semiconductor dopado magneticamente, especificamente, íons de manganês são substituídos no sítio dos elementos II ou III para fornecer o *spin* local. No caso dos semicondutores do grupo III-V, o manganês também fornece o dopante aceitador. Admitem-se altas concentrações de buracos, para mediar as interações ferromagnéticas entre os íons de manganês.

No entanto, para Coey *et al.* [63], as interações convencionais de supertroca ou de dupla troca não podem produzir a ordem magnética de longo alcance em concentrações de cátions magnéticos em pequenos percentuais.

Neste importante trabalho, Coey *et al.* propõem que a interação ferromagnética em óxidos magnéticos diluídos e em nitretos ferromagnéticos diluídos é mediada pelos de elétrons superfícies doadoras (i.e., que doam elétrons) que formam os Pólarons Magnéticos Ligados (BMP's, do inglês: *Bound Magnetic Polaron*), os quais se sobrepõem para criar uma banda de impureza *spin-split*.

É importante salientar que existem dois tipos de Pólarons Magnéticos (quase-partículas formadas por um portador e uma nuvem de polarização magnética ao redor). O tipo mais simples é o livre (pólaron isolado, **figura 2.14**), que é formado por um portador livre, preso num poço de potencial magnético, que ele mesmo induz ao alinhar os *spins* localizados na região a seu redor. A interação de troca entre os *spins* localizados e o *spin* do portador faz com que os *spins* localizados, vizinhos ao portador, tendam a se alinhar antiparalelamente ao *spin* do portador e, paralelamente entre eles. Quando ocorre o alinhamento dos *spins* localizados, cria-se uma região de polarização ferromagnética com maior alinhamento FM dos *spins* localizados em torno do portador, que funciona como poço de potencial magnético e diminui a energia do portador.

O outro tipo de pólarons são os BMP's. Estes se originam a partir de portadores ligados a impurezas, defeitos pontuais, flutuações de composição etc. A característica comum aos BMP's é que o portador que induz a região de polarização incrementada está espacialmente localizado, ligado a algum tipo de assimetria do cristal.

Na **figura 2.14** os cátions são representados por pequenos círculos. O oxigênio não é mostrado; os sítios de oxigênios desocupados são representados por quadrados.

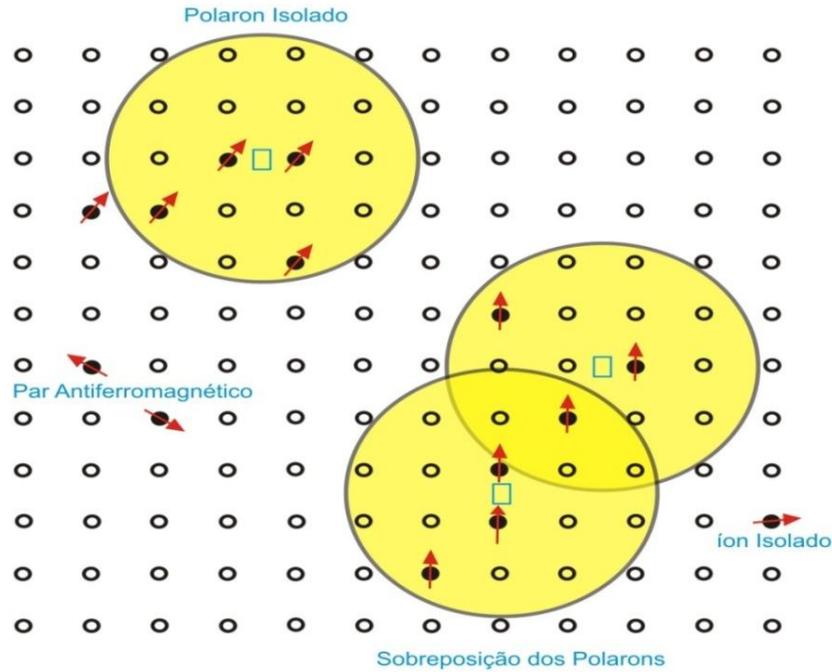


Figura 2.14 - Representação dos pólarons magnéticos, adaptada de [63].

Em função do campo magnético aplicado, a energia dos BMP's diminui na medida em que aumenta o campo, produto do desdobramento Zeeman. Este desdobramento é bem maior do que para portadores isolados, pois o *spin* efetivo dos BMP's é bem maior. A este efeito se sobrepõe uma diminuição da energia de confinamento dos portadores que formam os BMP's.

2.8 Corolário

Da revisão apresentada anteriormente, pode-se inferir que os SMD's e OMD's têm instigado crescentemente o interesse e os esforços de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo, à síntese por diferentes técnicas e à caracterização estrutural, magnética e das propriedades semicondutoras destes sistemas. Uma vasta gama de técnicas para síntese é utilizada, como

reação de estado sólido, método sol-gel, e a deposição de filmes finos seja por deposição por laser pulsado e epitaxia de feixe molecular.

A origem do ordenamento ferromagnético nos SMD's e OMD's é atribuída e explicada por mecanismos distintos. Há relatos em favor de vacâncias de zinco (V_{zn}), vacâncias de oxigênio (V_o), átomos de zinco intersticiais (I_{zn}), impurezas etc., mas ainda há dissensão entre os pesquisadores sobre qual é o mecanismo mais plausível para explicar o ferromagnetismo até então verificado experimentalmente.

Além disso, verifica-se que após predições teóricas de ferromagnetismo em semicondutores dopados com metais de transição, o óxido de zinco despertou um imenso interesse da comunidade científica para ser usado como matriz hospedeira dos átomos magnéticos. Neste sentido, como amplamente constatado na literatura, muitos grupos de pesquisas reportam ordem magnética para o ZnO dopado com o átomo magnético de manganês, fato este, que nos enveredou para o estudo do sistema (Zn,Mn)O.

No entanto, neste trabalho, em especial, optou-se por sintetizar o sistema (Zn,Mn)O pela técnica de liofilização. Isto, porque ordinariamente os pós obtidos resultantes da liofilização são altamente homogêneos, livres de impurezas por contaminações e quimicamente reativos. Assim, misturas muito homogêneas entre o óxido de zinco e o acetato de manganês poderiam ser alcançadas, evitando possíveis contaminações no processo de síntese. Além disto, um possível tratamento térmico subsequente à liofilização poderia produzir a dopagem da matriz semicondutora com átomos dos metais de transição.

Vale à pena mencionar que a literatura estabelece relações entre o ordenamento ferromagnético e a temperatura de tratamento térmico das amostras, uma vez que quanto menor for essa temperatura melhor é a ordem ferromagnética verificada. Diante disso, a técnica de síntese usada neste trabalho apresenta uma vantagem em relação às citadas acima.

Encontra-se até então, no limite da nossa pesquisa, apenas um trabalho (pertencente ao grupo de Materiais) que tenha utilizado a liofilização como técnica de síntese para os SMDs, por isso entendeu-se que este processo de síntese representaria um importante estudo exploratório para estes sistemas. De acordo com nosso conhecimento, esse estudo em questão é o primeiro trabalho com o sistema (Zn,Mn)O sintetizado via liofilização.

Destarte, no presente trabalho o sistema (Zn,Mn)O foi sintetizado e caracterizado, visando a determinação das propriedades estruturais e magnéticas do sistema.

CAPÍTULO 3 - Descrição Experimental

3.1 Preparação das Amostras

Neste trabalho as amostras foram preparadas a partir da matriz hospedeira do óxido de zinco (ZnO), tendo como precursor para a dopagem o acetato de manganês (II) tetrahidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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

Tabela 3.1 - Materiais utilizados na preparação das amostras.

Material	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%at.)
Óxido de Zinco	ZnO	Alfa-Aesar	99,99
Acetato de manganês (II) Tetrahidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,5

Respeitando a estequiometria pré-estabelecida, os materiais foram pesados individualmente em uma balança analítica. Em seguida, o acetato de manganês (como-recebido) foi dissolvido completamente em, aproximadamente, 100 ml de água (destilada e deionizada) num béquer, a temperatura ambiente.

Logo depois, o ZnO foi acrescentado à solução (água + acetato), obtendo-se uma mistura heterogênea, i.e., de ZnO em pó (porque o ZnO é insolúvel em água) e o acetato dissolvido na água.

As proporções de acetato utilizadas para se obter as composições do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, com $0.03 \leq x \leq 0.2$, foram calculadas de acordo com a **equação**

3.1 [8]:

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

onde PM é a massa molar do óxido ou do acetato, X é a porcentagem de moles do cátion incorporado na matriz hospedeira da zincita e que substitui o Zn⁺².

Imediatamente depois de pronta esta mistura heterogênea, foi colocada num frasco de plástico próprio do equipamento de liofilização, congelada em nitrogênio líquido e secada por liofilização, como descrito no **Apêndice B**. O equipamento utilizado para a liofilização foi um liofilizador da Liotop, modelo L101 (**figura 3.1**), do Laboratório de Materiais do DFI-UEM. Durante o estágio da liofilização, a amostra congelada foi sublimada sob baixas pressão (~250 µmHg) e temperatura (-58 °C). O processo para secagem completa das amostras durou aproximadamente 24 horas. Os pós resultantes da liofilização (pós de baixa densidade e com aparência amorfa, como se observa no *zoom* da **figura 3.1**) foram peneirados em uma peneira com abertura de malha de 53 µm e na sequência, armazenados em frascos de plástico.

Posteriormente, todos os pós foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera livre, em diferentes temperaturas e tempos. Fez-se uso de barquinhas de alumina para suportar as amostras durante os tratamentos térmicos, tratamentos estes conduzidos em um forno resistivo (tipo mufla marca EDG, EDG10P – S, modelo 3000), com taxa de aquecimento de 10 °C / min, nas temperaturas de 250 °C, 350 °C e 500 °C durante 1h ou 3h. Ao fim do patamar isotérmico o forno foi desligado e as amostras resfriadas lentamente no interior do forno, até a temperatura ambiente (~27 °C).

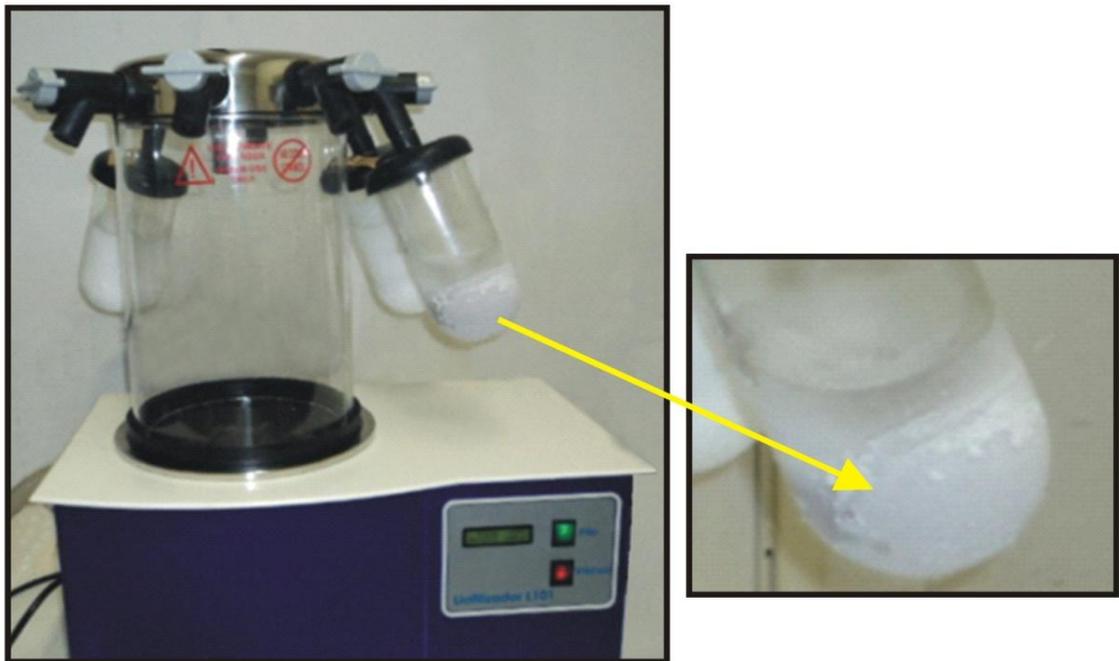


Figura 3.1 – Liofilizador utilizado no recobrimento do ZnO com o acetato de Mn.

Na **tabela 3.2** são apresentadas todas as composições e as respectivas condições de tratamento térmico com que foram preparadas as amostras.

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

Composição	Temperatura / Tempo					
	250°C /1h	350°C /1h	500 °C /1h	250°C /3h	350°C /3h	500 °C/3h
$Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$	x	x	x	x	x	x
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	x	x	x	x	x	x
$Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$	x	x	x	-	-	x
$Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$	x	x	x	-	-	x

3.2 Técnicas de Caracterização

Uma vez concluídos os tratamentos térmicos do material obtido na forma de pó, todas as amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) em temperatura ambiente, termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Magnetização. Esta última foi realizada em dois Magnetômetros distintos, um na USP (grupo U) e outro no Japão (grupo J). Foram feitas medidas de magnetização, apenas das amostras que acreditamos serem soluções sólidas monofásicas.

Difração de Raios X

As medidas de DRX foram conduzidas em um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando na geometria convencional $\theta-2\theta$, do Laboratório de Difração de Raios-X do Grupo de Materiais Especiais (DFI - UEM). A radiação utilizada foi a K_{α} do tubo de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e corrente de filamento 30 mA. Os espectros de difração foram tomados num intervalo de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, com passo de 0.02° e tempos de 3s (para as amostras submetidas ao refinamento) e 0,6s (para as demais).

Para algumas amostras foram realizados refinamentos Rietveld (ver **Apêndice C**) com o programa DBWS – 9807, e os difratogramas refinados serão apresentados como usualmente especificados na literatura.

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

acordo com o banco de dados do **ICDD** (*International Center For Diffraction Data*).

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

Por exemplo, para o óxido cerâmico precursor (o ZnO), os picos foram identificados de acordo com os dados da ficha da zincita (089-7102). Esta mesma ficha foi usada para o ZnO dopado ou tratado termicamente (T.T.) por 3h em 500 °C.

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

Nome do Composto	Fórmula Química	Estrutura	Número da Ficha
Zincita	ZnO	Hexagonal	089-7102
Acetato de Manganês Hidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$		029-0879
Óxido de Manganês	MnO	Cúbica	075-1090
Óxido de Manganês	Mn_5O_8	Monoclínico	072-1427
Óxido de Manganês	Mn_3O_4	Tetragonal	080-0382
Óxido de Manganês	Mn_2O_3	Cúbica	071-0636
Carbonila de Manganês	$\text{C}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$	Monoclínica	26-1233
Óxido de Manganês zinco	ZnMn_2O_4	Tetragonal	077-0470

TG/DSC

As medidas de TG/DSC (tomados apenas para os acetatos precursores com massa de 9,42 mg) foram realizadas em um analisador térmico, da marca Netzsch, modelo STA (Sistema de Análise Térmica Simultânea) 409 PG/4/G Luxx, pertencente à Central Analítica da UEM (COMCAP). Para a referência da linha de base (tanto para TG como para DSC) foi usado um cadinho de alumina (Al_2O_3) em ar sintético ($\text{N}_2=80\%$ com fluxo 40 ml/min e $\text{O}_2=20\%$ com fluxo 10 ml/min). A temperatura foi elevada da ambiente até 500°C com uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Magnetização

As medidas das curvas de magnetização vs. campo aplicado, realizadas em temperatura ambiente, foram obtidas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante – VSM (no Instituto de Física da USP e no Shinshu University-Japan), atingindo campos magnéticos com intensidade de 5-20 kOe.

Todas as amostras indicadas na **tabela 3.4** foram caracterizadas por magnetização, lembrando que as demais não o foram porque não é o objetivo deste trabalho, medir ferromagnetismo em fases indesejadas.

Tabela 3.4 – Amostras dopadas e caracterizadas por magnetização.

Composição	Temperatura / Tempo					
	250°C /1h	350°C /1h	500 °C /1h	250°C /3h	350°C /3h	500 °C/3h
$\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$	x	x	x	x	x	x
$\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$	x	x	x	x	x	x
$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$	-	-	-	-	-	-

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Precursores

Na **figura 4.1.a** está o difratograma refinado de raios X pertencente ao ZnO como-recebido. Verifica-se que apresenta um único padrão, relativo à estrutura hexagonal compacta (HCP). Na **figura 4.1.b** temos o espectro do ZnO (como-tratado por 3h em 500 °C), o qual também expõe um padrão único, referente à zincita. A única diferença é que houve uma diminuição na largura das linhas, indicando uma melhor cristalização da fase HCP na amostra tratada.

A **figura 4.2.a** exhibe o difratograma do acetato de manganês como-recebido (Ac.Mn), o qual apresenta, além do padrão respectivo àquele composto tetrahidratado, pequenos picos que podem – como adiante revelado por TG / ver **figura 4.3** - ser atribuídos ao acetato di-hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A **figura 4.2.b**, por sua vez, refere-se ao acetato de manganês liofilizado (Ac.Mn-L) e mostra um padrão de difração diferente do anterior, possivelmente da fase (única) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, parcialmente amorfizada.

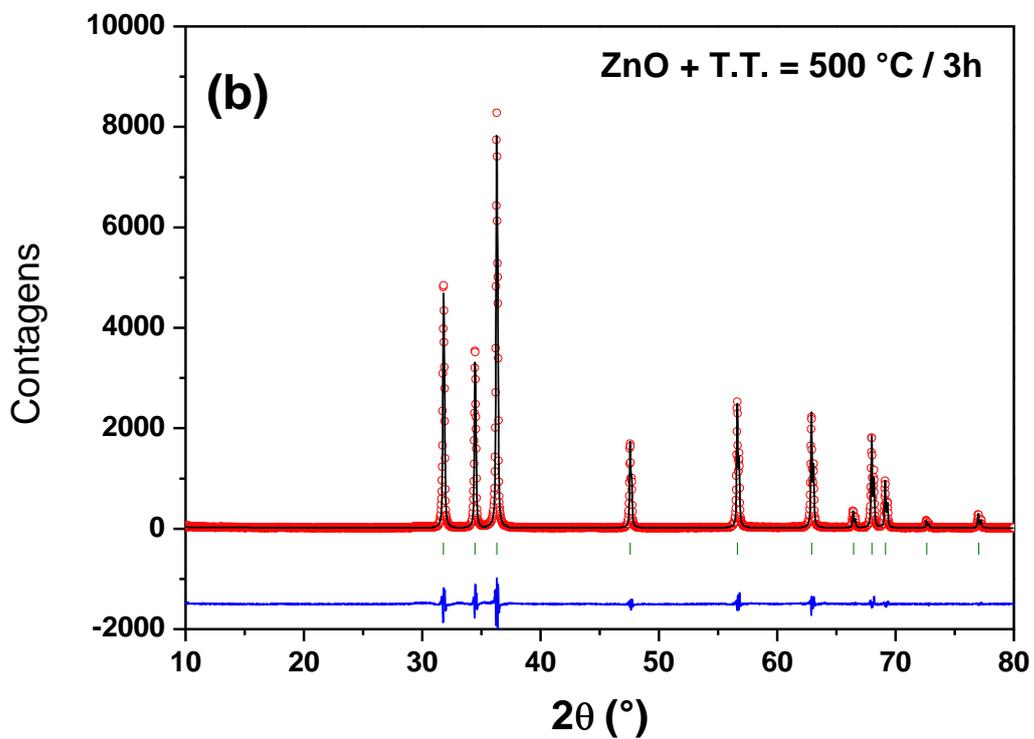
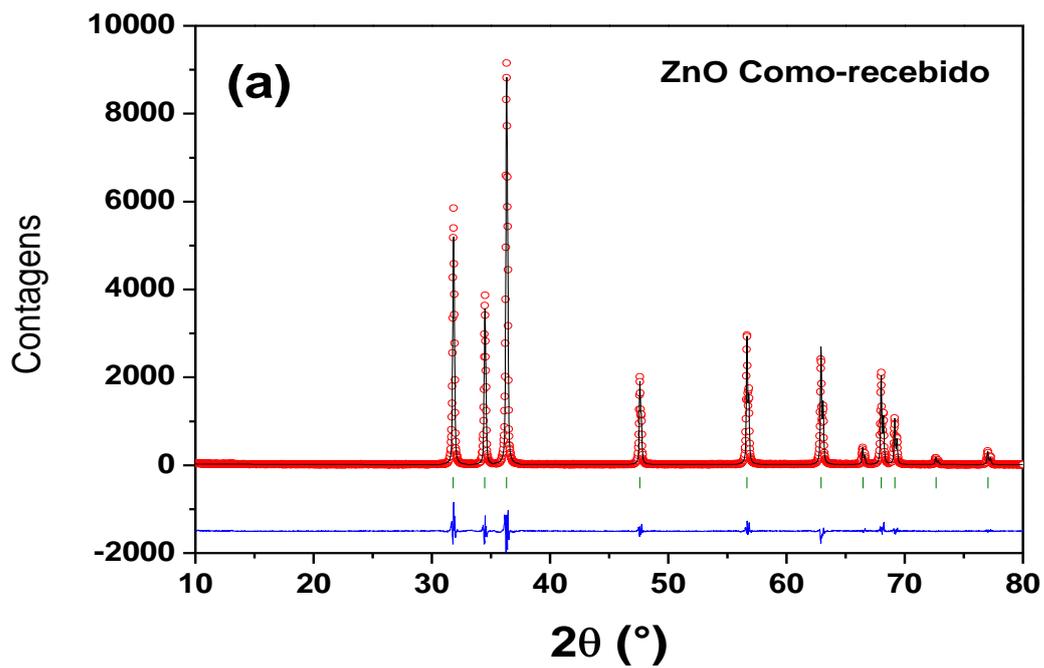


Figura 4.1- Difratogramas de raios X do precursor cerâmico utilizado: **(a)** ZnO como-recebido, **(b)** ZnO + T.T. = 500 °C / 3h. ○ obs, — cal, — obs-calc, | posição de Bragg do ZnO.

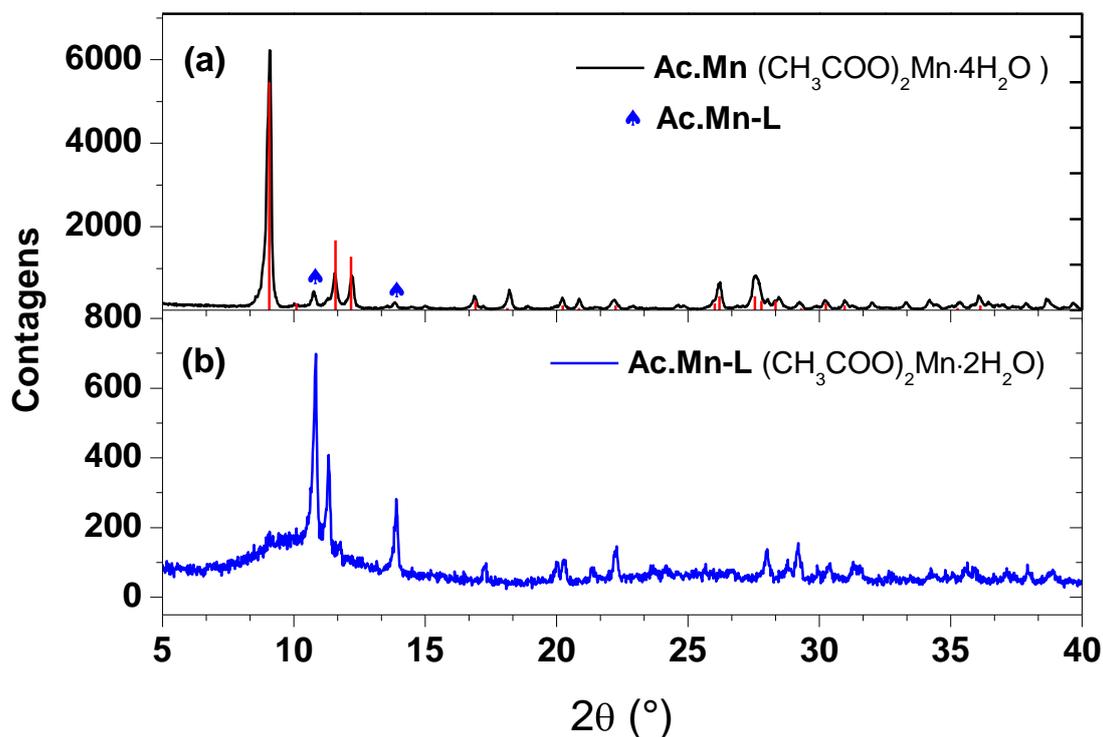


Figura 4.2 – Difractogramas de raios X dos acetatos precursores utilizados: **(a)** Ac.Mn e **(b)** Ac.Mn-L.

TG/DSC

As medidas de TG/DSC, realizadas sob fluxo de ar sintético, estão apresentadas na **figura 4.3**. Análises das curvas de TG/DSC indicam a presença de dois importantes eventos térmicos (I-II).

Observando a **figura 4.3.a** verifica-se que o evento I (27-200 °C) está associado à perda de água estrutural, tanto para o Ac.Mn-L quanto para o Ac.Mn como-recebido. Após o evento I, a perda de massa para o Ac.Mn-L, medida em 200 °C, foi de 18,2%. Teoricamente, a perda de 2H₂O corresponde a uma perda de massa de 17,2% [64]. Pode-se concluir que após a liofilização o Ac.Mn-L contém duas águas em sua estrutura (CH₃COO)₂Mn·2H₂O. A perda de massa para o Ac.Mn, medida em 200 °C, foi de 29,4%. Teoricamente, a

perda de $4\text{H}_2\text{O}$ corresponderia a uma perda de massa de 34,5% [64]. Cálculos realizados a partir dos dados de TG para o Ac.Mn indicam que o mesmo contém 3,4 H_2O em sua estrutura. Comparação dos picos de DRX do Ac.Mn (**figura 4.2.a**) com o Ac.Mn-L (**figura 4.2.b**) indica que o precursor utilizado (Ac.Mn) pode conter uma pequena porção de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em sua estrutura. Usando os dados de TG foi possível estimar a porcentagem dos dois compostos presentes ($x=70\%$ de $\text{Ac.Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $y=30\%$ de $\text{Ac.Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no Ac.Mn, através da relação $x4\text{H}_2\text{O} + y2\text{H}_2\text{O} = 3,4\text{H}_2\text{O}$.

A **figura 4.3.b** exibe as curvas de DSC, onde o evento I (27-200 °C) envolve transições endotérmicas, com dois picos (92 e 111 °C) para o Ac.Mn-L e três picos (75, 92 e 129 °C) para o sistema Ac.Mn. Esses picos endotérmicos correspondem ao processo de desidratação para esses materiais. A presença de três picos para o Ac.Mn indica um processo mais complexo para liberação das águas estruturais (30% de $\text{Ac.Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 70% de $\text{Ac.Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), em comparação com o Ac.Mn-L (~100% $\text{Ac.Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Dados de TG da **figura 4.3.a** indicam que o evento II (200-500 °C) com 64,1% de perda de massa total para o Ac.Mn-L e 68,6% de perda de massa total do Ac.Mn, ambos medidos em 400 °C, representam a decomposição térmica da amostra. A diferença entre a perda de massa total e a perda de massa para a decomposição foi de 45,9% para o Ac.Mn-L e de 39,2% para o Ac.Mn. Teoricamente, a decomposição do acetato de manganês desidratado $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$, símbolo Ac.Mn-D) leva a formação do Mn_2O_3 , com uma perda de massa de 45,6%. Esse valor está muito próximo do dado experimental de 45,9% obtido a partir de TG. Portanto, a fase Mn_2O_3 corresponde ao produto sólido da decomposição do Ac.Mn-D. O fato de se obter 39,2% de perda de

massa para a decomposição do Ac.Mn, poderia corresponder a formação de uma mistura de óxidos contendo Mn_2O_3 (majoritário) e Mn_3O_4 (minoritário). Essa característica pode estar relacionada com a morfologia do pó, sendo este composto por aglomerados mais compactados em comparação ao Ac.Mn-L que se mostrou mais reativo (contendo uma porção amorfa observada ao DRX). Portanto, o Mn_3O_4 poderia ser considerado uma fase intermediária para a formação do Mn_2O_3 , mesmo no Ac.Mn.

Dados de DSC da **figura 4.3.b** indicam que o evento II (200-500 °C) envolve transições exotérmicas, com três picos (308, 318 e 331 °C) para o Ac.Mn-L, enquanto que existem três picos (305, 317 e 336 °C) para o Ac.Mn. Isso indica que ambos os acetatos desidratados se decompõem praticamente da mesma forma, como indicado pelo formato dos picos exotérmicos e pelas temperaturas dos mesmos. Essas diferenças poderiam estar associadas com as morfologias dos pós, como foi discutido anteriormente.

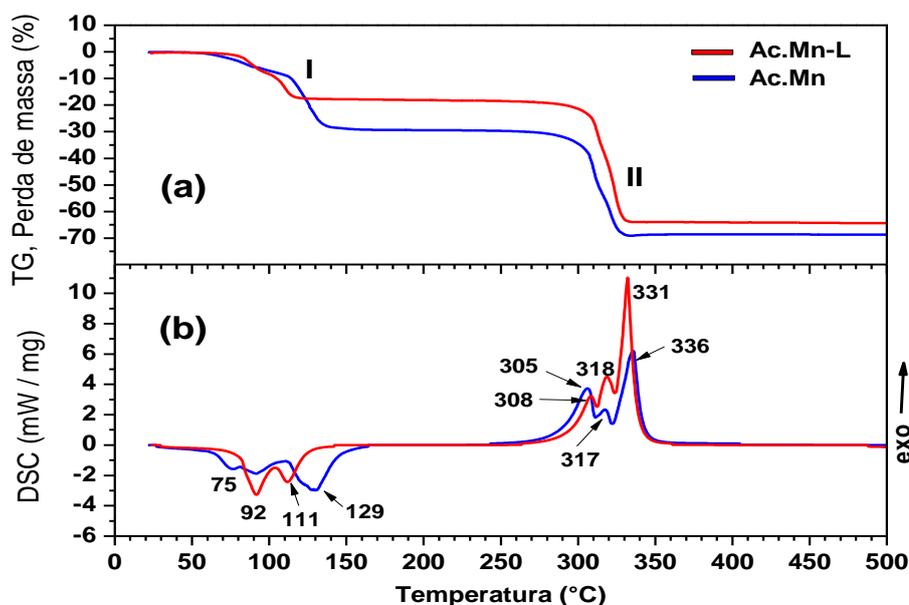


Figura 4.3 – Curvas de TG (a) e DSC (b) para os pós de Ac.Mn e Ac.Mn-L.

Ac.Mn-L Tratado Termicamente

Na **figura 4.4** são apresentados os difratogramas do acetato de manganês, liofilizado e tratado termicamente em atmosfera livre, em diferentes tempos e temperaturas.

O difratograma da **figura 4.4.a** refere-se ao Ac.Mn-L, tratado na temperatura de 250 °C por 1 h. Como pode ser verificado, este resultado mostra a decomposição parcial do Ac.Mn-L, resultando na hausmanita (Mn_3O_4 , fase majoritária) e carbonila de manganês ($C_{10}Mn_2O_{10}$, fase minoritária).

A amostra Ac.Mn-L tratada em 250 °C, mas por 3h (**figura 4.4.b**) fornece, tão somente, o perfil de difração do Mn_3O_4 . Pode-se concluir com esse resultado que a decomposição da carbonila de manganês resultou também em Mn_3O_4 (com a estrutura da hausmannita), que passa a componente única da amostra.

Na **figura 4.4.c** está o difratograma referente ao Ac.Mn-L, tratado termicamente em 350 °C por 1 h. Para esta condição, constatou-se que o acetato decompôs-se em manganosita (MnO) fase minoritária e Mn_3O_4 (majoritária).

A **figura 4.4.d** refere-se ao Ac.Mn-L tratado em 350 °C por 3h. Como se observa, o tratamento térmico mais longo deu origem ao óxido de manganês (Mn_5O_8), acompanhado de Mn_3O_4 . De acordo com a literatura, a Hausmanita, efetivamente, se oxida para a bixbyita quando aquecida / tratada acima de 400 °C, enquanto para temperaturas inferiores há a formação da fase Mn_5O_8 , intermediária a Mn_3O_4 e Mn_2O_4 . Em todos os casos, em temperaturas maiores que 400 °C o Mn_5O_8 se transforma totalmente em Mn_2O_4 [65].

Observando o DRX da amostra Ac.Mn-L tratada em 500 °C por 1h (**figura 4.4.e**), verifica-se a ausência dos picos referentes à manganosita. Supõe-se que a essa temperatura a manganosita esteja se decompondo em Mn_2O_3 (bixbyita), dando indícios de que, nas proximidades de 500 °C o sesquióxido torna-se o constituinte majoritário.

O padrão de raios X da amostra Ac.Mn-L tratada em 500°C por 3h (**figura 4.4.f**) fornece, perfeitamente, o perfil de difração do Mn_2O_3 . Pode-se associar esse resultado à transformação da hausmanita e do Mn_5O_8 totalmente em bixbyita, que passa a ser fase única da amostra. Desta forma, a fase Mn_2O_3 , é o óxido de manganês mais estável a essa temperatura e tempo, o que está de acordo com os dados de TG já discutidos.

Como foi verificado anteriormente, o tratamento térmico no Ac.Mn-L causou a transformação da matéria orgânica do acetato em óxidos. Assim, as várias fases da decomposição do acetato de manganês são atribuídas à variedade de estados de oxidação do manganês, permitindo a formação de óxidos com muitas estequiometrias distintas e a maioria deles com um comportamento antiferromagnético (ver **Apêndice D**).

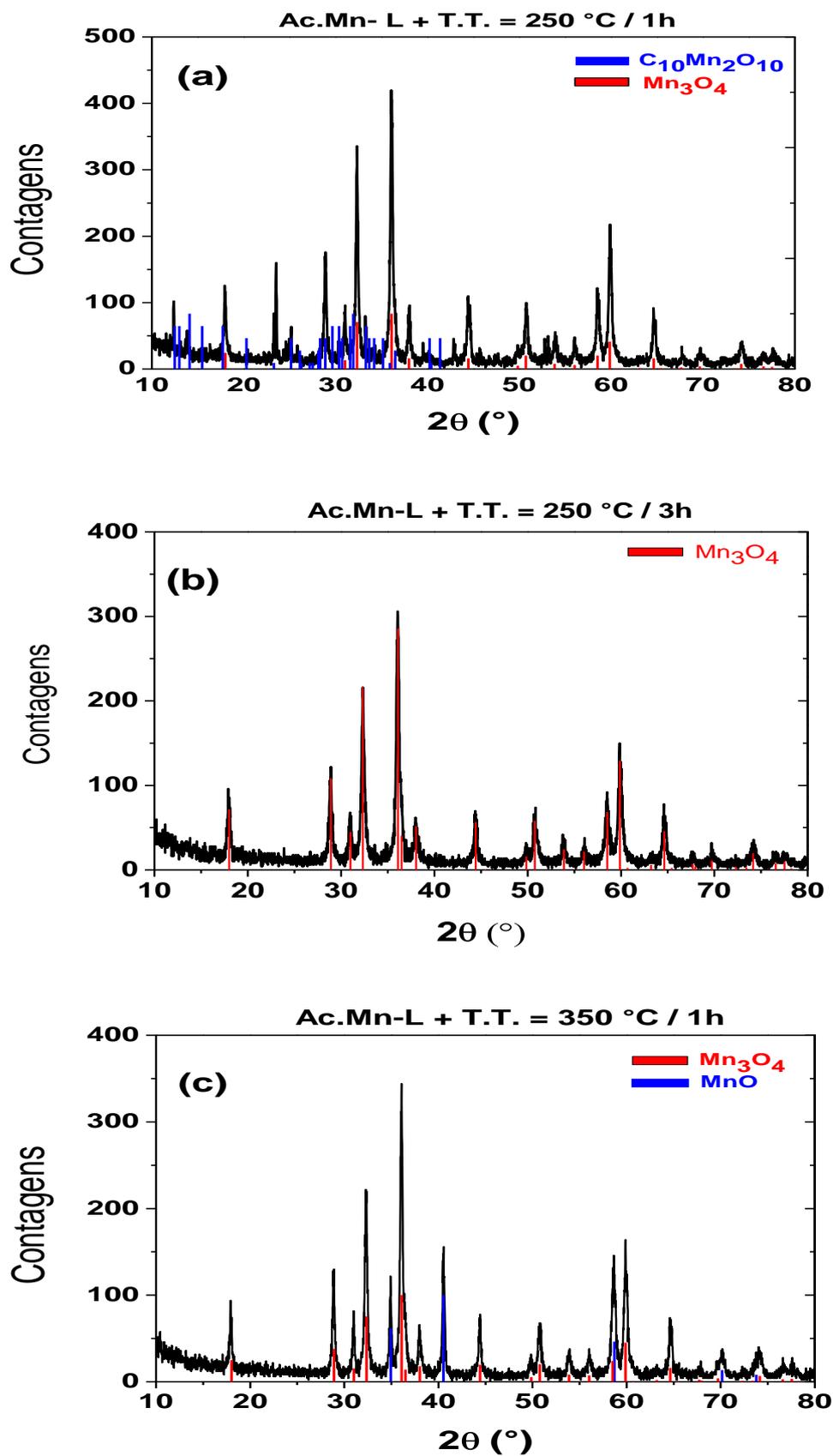
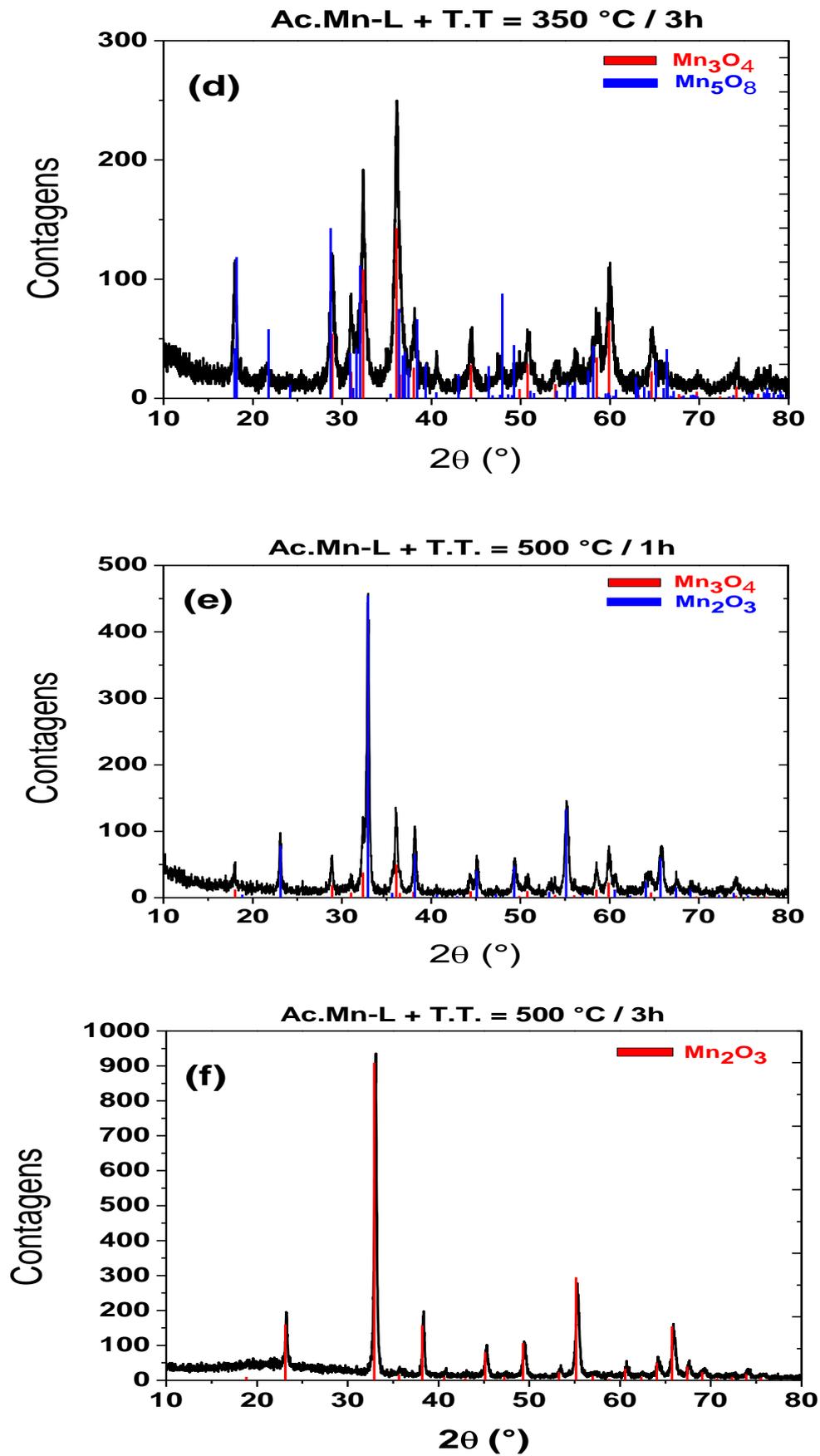


Figura 4.4 - Difratoqramas do Ac.Mn-L tratado termicamente em: (a) 250 $^{\circ}$ C / 1h, (b) 350 $^{\circ}$ C / 1h, (c) 500 $^{\circ}$ C / 1h, (d) 250 $^{\circ}$ C / 3h, (e) 350 $^{\circ}$ C / 3h e (f) 500 $^{\circ}$ C / 3h.

Figura 4.4 – Continuação.



4.2 Sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$

Os padrões de raios X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$, $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$, $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ e $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratadas termicamente durante 1h ou 3h nas temperaturas de 250, 350 e 500 °C, são mostrados nas **figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8**, respectivamente.

As amostras caracterizadas neste estudo serão apresentadas em ordem decrescente quanto à concentração de Mn, até se encontrar o limite de solubilidade do manganês na matriz do óxido de zinco e além.

Para todas as amostras dopadas com 20% at. e 10% at. de Mn (**figura 4.5**) durante 1h nas temperaturas de 250, 350 e 500 °C, os difratogramas de raios X revelaram uma segunda fase: o espinélio $ZnMn_2O_4$. A fase dominante encontrada nos difratogramas ainda é a zincita, mas alguns picos de espinélio, de baixa intensidade, podem ser inequivocamente identificados.

Observando as **figuras 4.5.a, 4.5.b e 4.5.c**, percebe-se que a fase espinélio aumenta discretamente com a elevação da temperatura. Por outro lado, diminuindo a concentração do dopante, **figuras 4.5.d, 4.5.e e 4.5.f**, detecta-se um decréscimo na segunda fase.

É interessante lembrar que vários trabalhos sobre o sistema $(Zn,Mn)O$ são encontrados na literatura reportando a formação da fase espinélio como fase intermediária, quando a concentração de manganês excede o limite de solubilidade no ZnO [46,51,66, 67, 68].

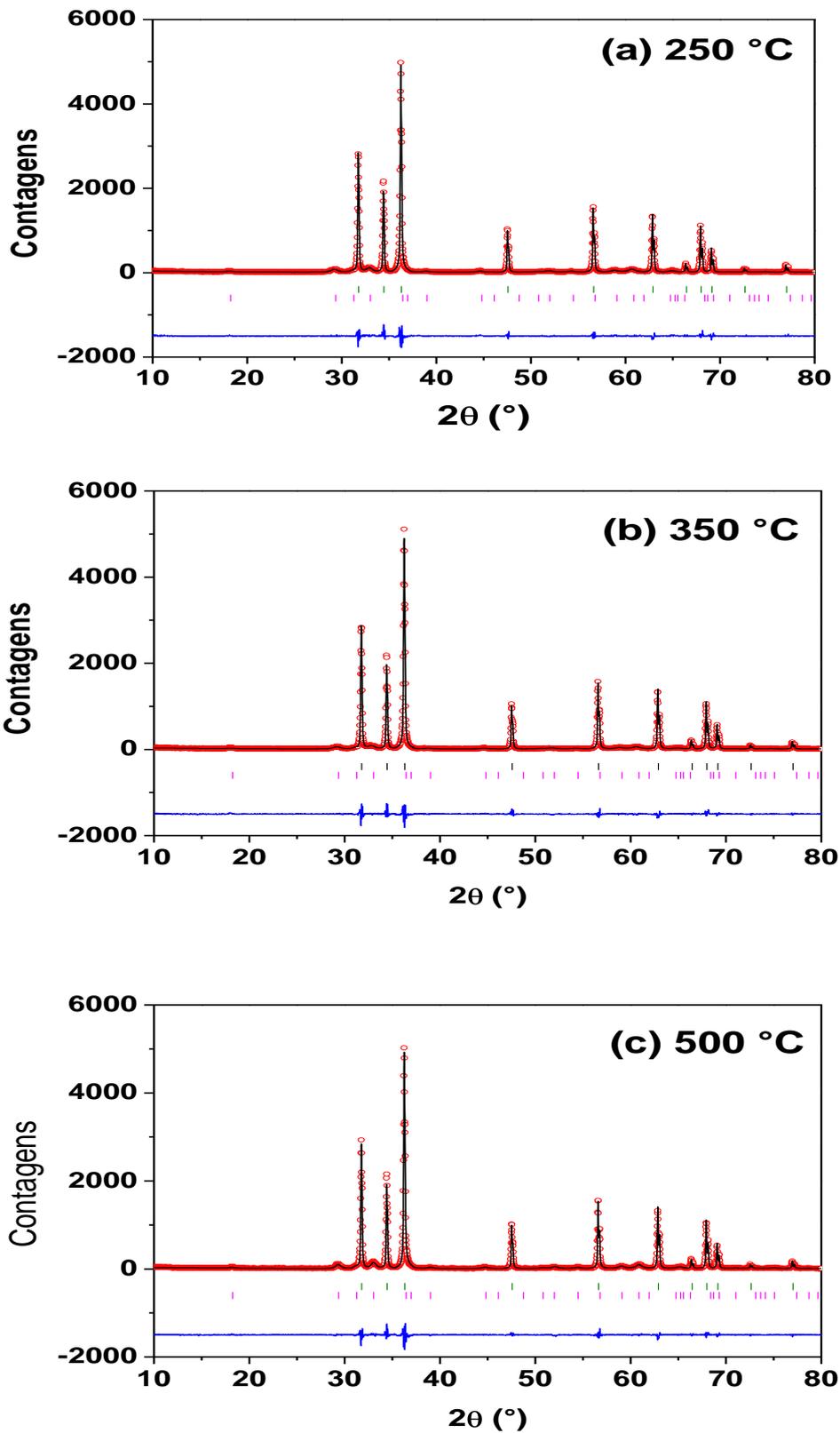
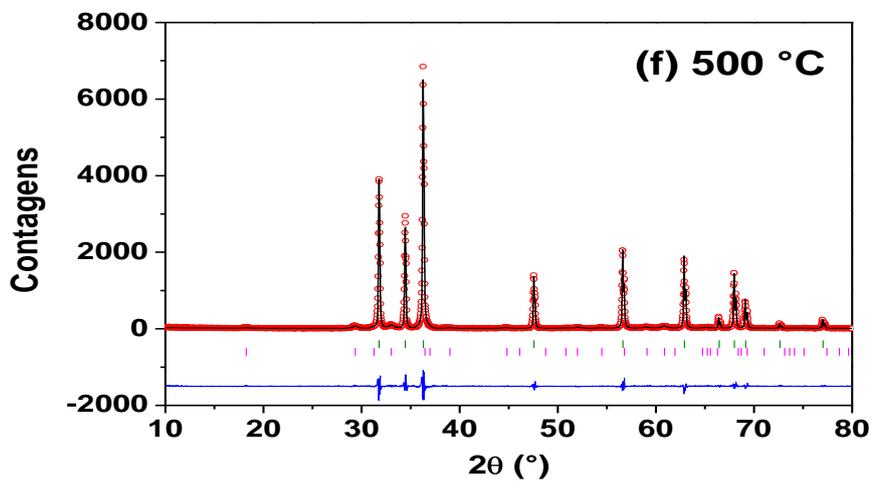
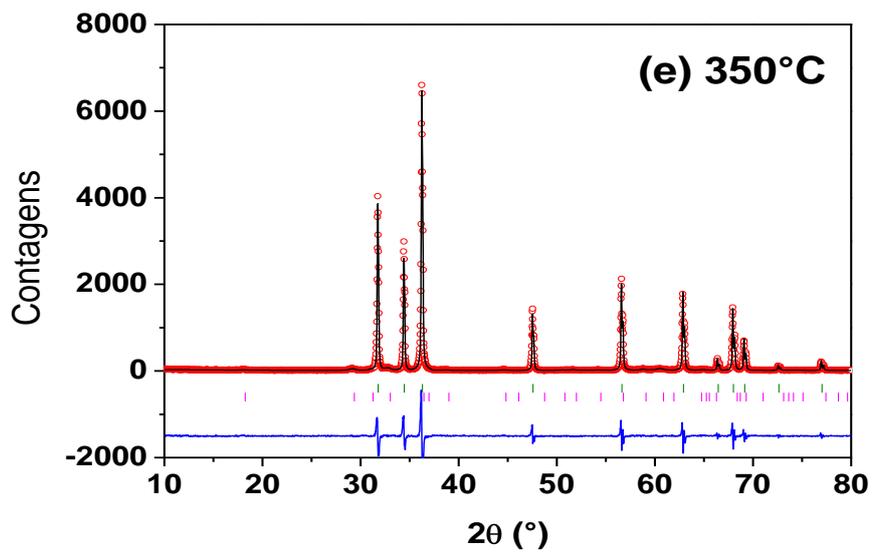
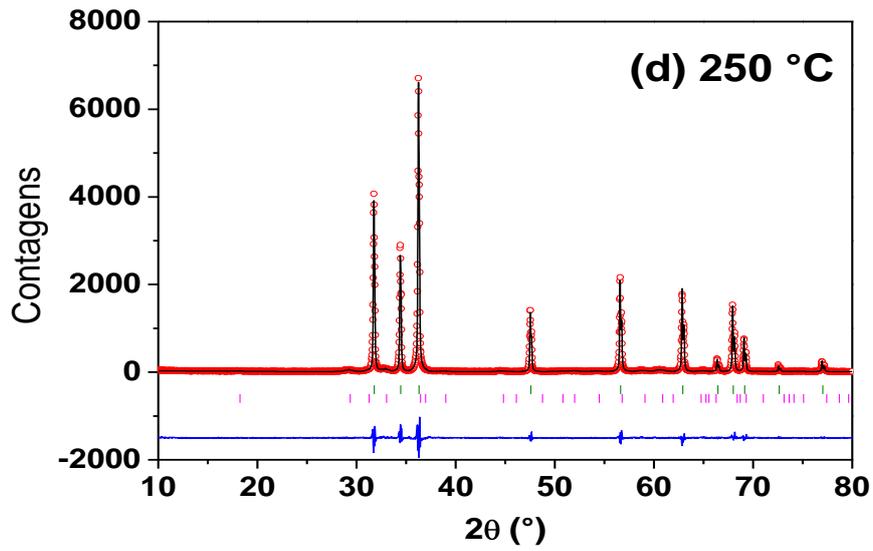


Figura 4.5 – Difratomogramas refinados das amostras tratadas em 1h: $\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$ (a) 250 °C, (b) 350 °C, (c) 500 °C e $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$ (d) 250 °C, (e) 350 °C, (f) 500 °C. \circ obs, $-$ cal, $-$ obs-calc, $|$ posição de Bragg do ZnO, $|$ posição de Bragg do ZnMn_2O_4 .

Figura 4.5 – Continuação.



A **figura 4.6** apresenta os difratogramas refinados para as composições $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ e $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ por 3h em 500 °C.

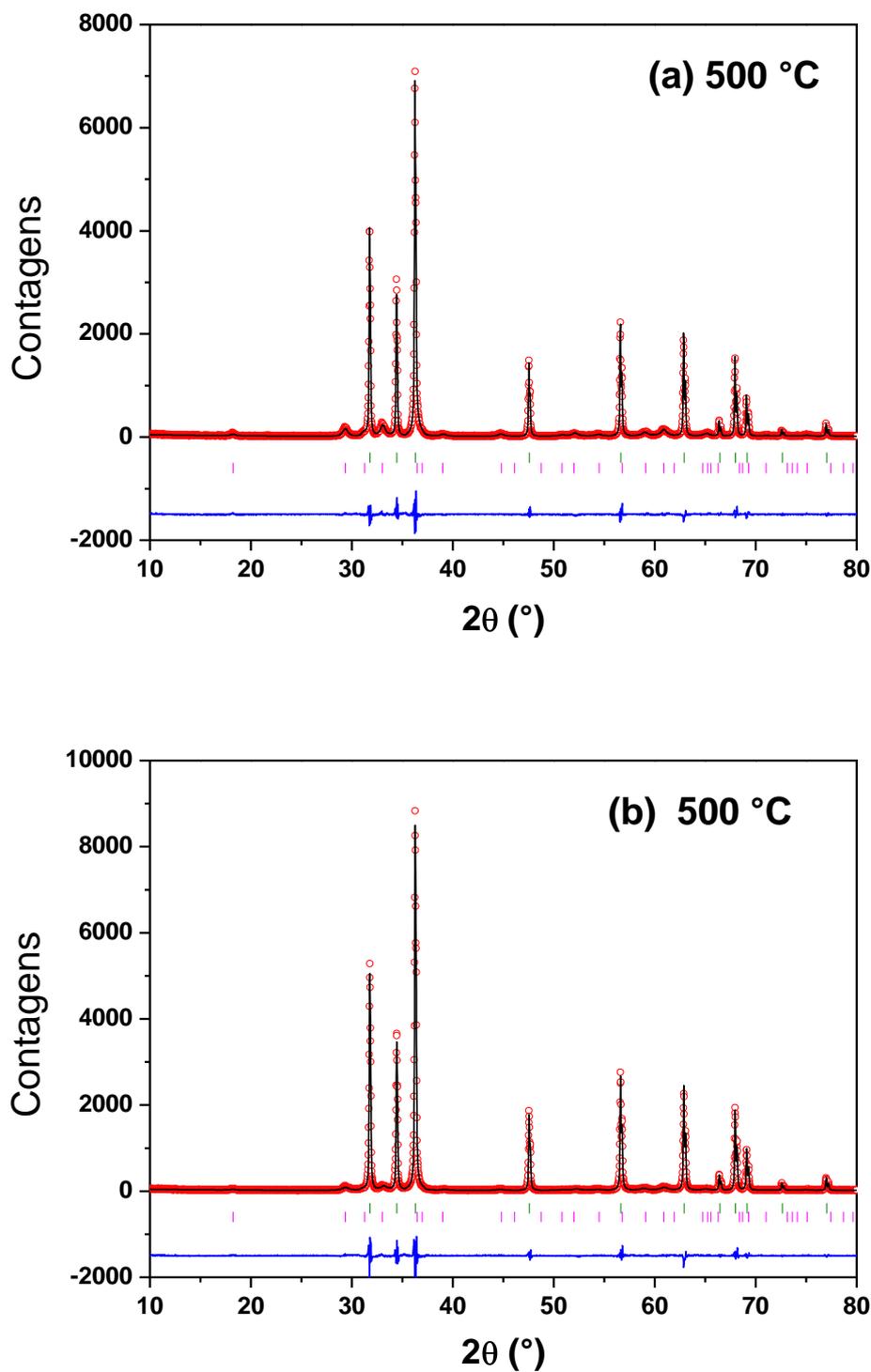


Figura 4.6- Difratogramas refinados das amostras tratadas em 3h: $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ (a) 500 °C e $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ (b) 500 °C. \circ obs, $-$ cal, $-$ obs-calc, $|$ posição de Bragg do ZnO e $|$ posição de Bragg do $ZnMn_2O_4$.

Aumentando-se o tempo de tratamento térmico em 500 °C para as amostras $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ e $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ detecta-se, como antes, a ocorrência de duas fases, com a diferença de que, agora, a fase indesejada também está aumentando com a evolução do tempo **figuras 4.6.a e 4.6.b**.

A **figura 4.7** apresenta os difratogramas refinados para as composições $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ e $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratadas termicamente por 1h em 250, 350 e 500 °C.

Da **figura 4.7.a** até a **4.7.f** não há evidências de uma segunda fase, apenas, é verificada a estrutura cristalográfica da zincita, correspondente a soluções sólidas monofásicas do composto $(Zn,Mn)O$.

A existência de uma única fase para 3 ou 5% at. de dopagem com Mn, indica a faixa de solubilidade dos íons de Mn^{+2} na rede do semicondutor ZnO. Isto pode ser explicado pelo fato do raio iônico do Mn^{+2} (0,67Å) ser, aproximadamente, 12% maior do que o raio iônico do Zn^{+2} (0,6 Å), o que dificulta a formação de uma solução sólida monofásica de $(Zn, Mn)O$ com altas concentrações do dopante.

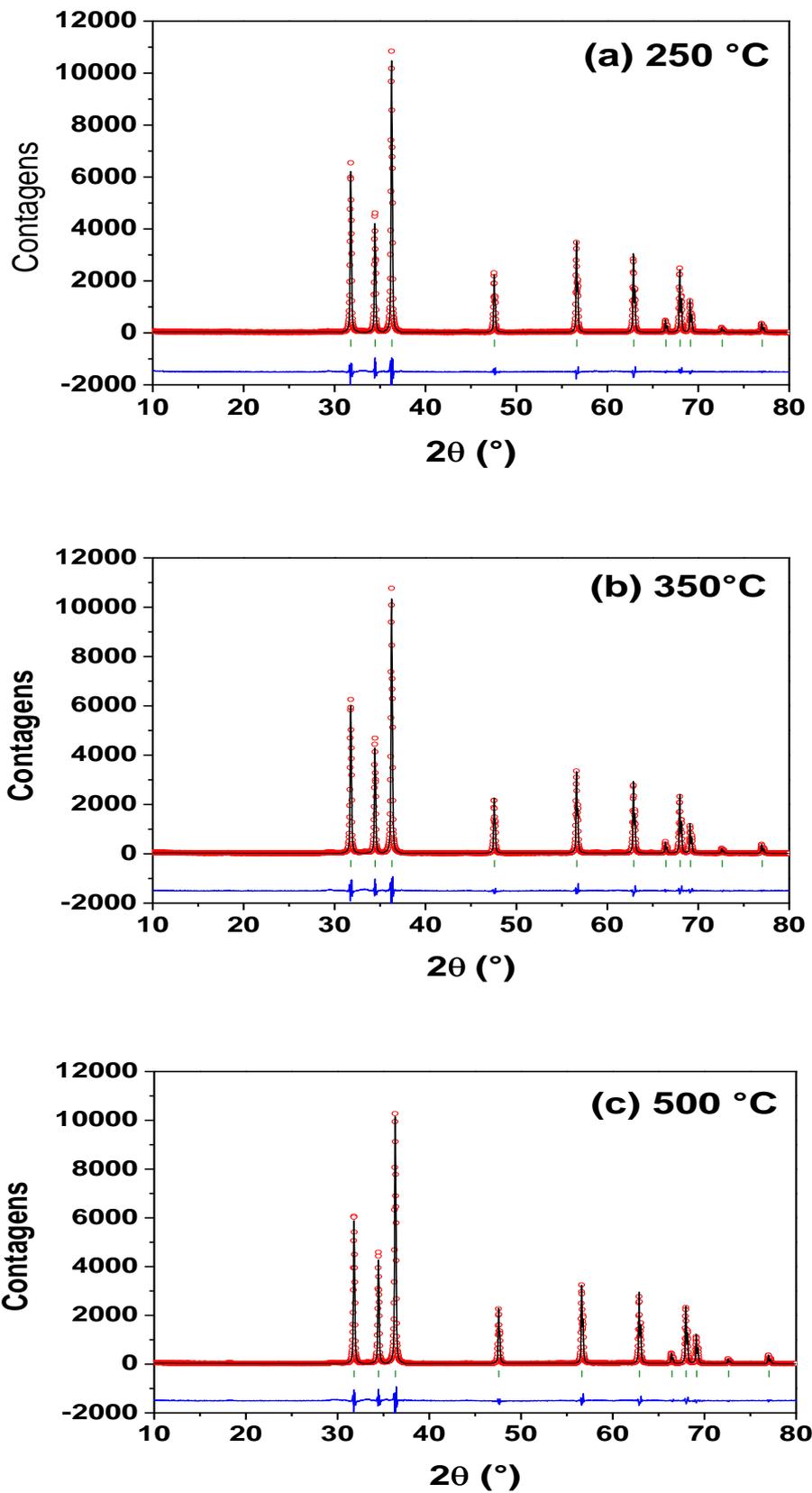
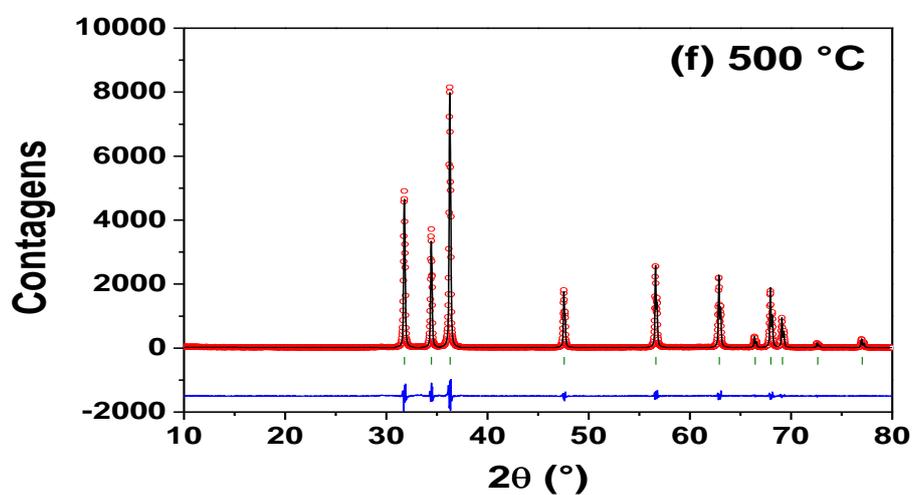
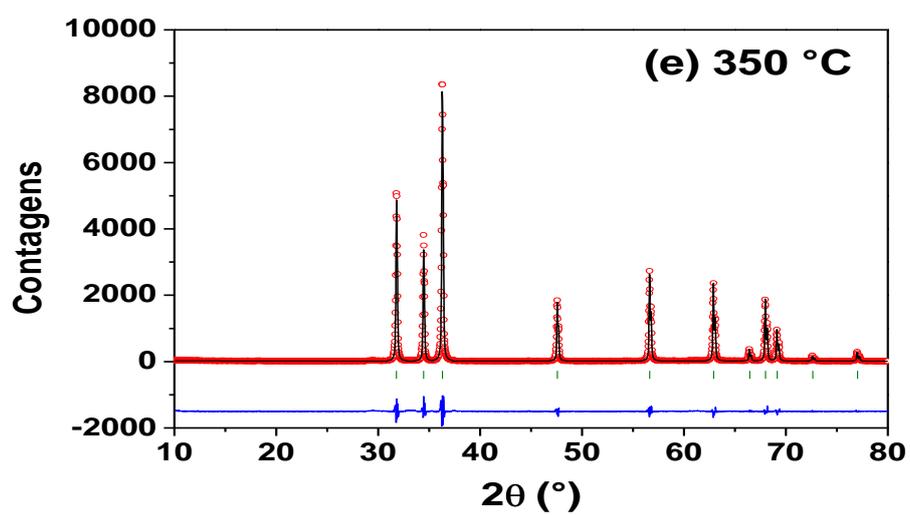
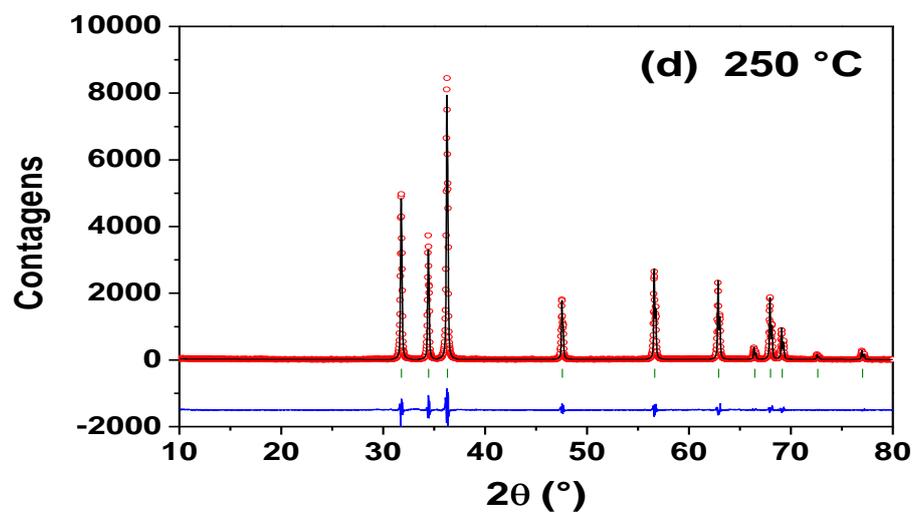


Figura 4.7 – Difratomogramas refinados para as amostras tratadas em 1h: $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ (a) 250 °C, (b) 350 °C, (c) 500 °C e $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$ (d) 250 °C, (e) 350 °C, (f) 500 °C. \circ obs, $-$ cal, $-$ obs-calc, $|$ posição de Bragg do ZnO.

Figura 4.7 – Continuação.



Para essas condições de dopagens e tratamentos térmicos, especificamente, foram obtidos (por refinamento) os parâmetros de rede das soluções sólidas (Zn,Mn)O. Constata-se a ocorrência de uma suave variação nos parâmetros de rede (**Tabela 4.1**), evidenciando que, realmente, houve uma efetiva dopagem. Essa mudança nos parâmetros de rede é, assim, uma consequência da diferença entre os raios iônicos dos dois átomos.

Geralmente, estas variações nas constantes de rede, satisfazem à Lei de Vegard [39], de acordo com a qual os parâmetros devem mudar linearmente com a composição. Entretanto, na prática, esta regra pode ser apenas aproximadamente obedecida, havendo desvios na linearidade prevista.

Na **tabela 4.1** estão os valores referentes aos parâmetros de rede de cada fase para a série de amostras dopadas no intervalo $0.03 \leq x \leq 0.05$, como obtido no refinamento Rietveld. Também se encontram os valores referentes ao tamanho médio de cristalitos e os seus respectivos resíduos para cada amostra e temos os seguintes resíduos: peso padrão (R_{wp}) e valor esperado (R_{exp}).

De um modo geral, que os resíduos R_{wp} apresentam valores aceitáveis para um refinamento. Os valores para R_{wp} considerados bons resultados são de 2-10%, enquanto que os valores típicos (para simples observações estruturais) obtidos variam de 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste, dividiu-se o valor final de R_{wp} pelo valor do erro esperado R_{exp} . Esta operação resultou no valor de S (índice de qualidade do refinamento), que deve satisfazer ao intervalo $1 \leq S \leq 2$ para um bom ajuste.

Tabela 4.1- Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld para algumas das amostras estudadas.

Teor Mn (%)	T.T. (°C)	Tempo (h)	Resíduos (%)		Tamanho médio do cristalito (nm)		R _{wp} /R _{exp}	Parâmetro de rede (Å)	
			R _{wp}	R _{exp}	ZCR*	ZnMnO		S	ZCR
0	---	---	14,05	9,41	18,8	---	1,49	a=3,22303 c=5,19019	---
3	250	1	15,26	9,82	---	25,2	1,55	---	a=3,22523 c=5,19239
		3	15,72	9,87	---	25,81	1,59	--	a= 3,22543 c= 5,19259
	350	1	15,45	9,79	---	27,1	1,57	---	a= 3,22524 c= 5,19241
		3	15,88	9,83	---	27,92	1,61	---	a= 3,22544 c= 5,19261
	500	1	15,57	9,83	---	28,43	1,58	---	a= 3,22526 c= 5,19243
		3	15,66	9,82	20,3	28,97	1,59	a=3,22305 c=5,19038	a= 3,22547 c= 5,19264
5	250	1	16,66	9,57	---	35,44	1,94	---	a=3,22746 c= 5,19463
		3	18,44	10,1	---	40,17	1,82	---	a= 3,22787 c= 5,19503
	350	1	15,84	8,55	---	37,54	1,85	---	a=3,22745 c=5,19465
		3	17,55	10,2	---	49,08	1,72	---	a= 3,22788 c= 5,19505
	500	1	16,51	8,59	---	43,12	1,92	---	a=3,22751 c=5,19467
		3	18,33	10,1	---	56,93	1,81	---	a=3,22791 c=5,19508

* ZnO Como-Recebido, onde a=b

Sobre o tamanho médio dos cristalitos na **tabela 4.1**, constata-se o aumento dos mesmos com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que está de acordo com o trabalho de Wang et al. [69]. É interessante lembrar que a energia interfacial total é menor em materiais com grãos grandes do que em materiais com grãos menores, uma vez que existe menos área de contorno total naqueles primeiros. Portanto, os grãos crescem quando se encontram a

temperaturas elevadas, a fim de reduzir a energia de contorno total. O crescimento de grão ocorre pela migração de contornos de grão.

O tamanho médio do cristalito obtido para o ZnO como-recebido foi de 18,8 nm e está muito próximo do obtido por alguns grupos de pesquisa [70,71], que é de 20 nm. O ZnO como-tratado (por 3h em 500 °C) apresentou um tamanho médio de cristalito de 20,3 nm, que é devido à diminuição da largura de linha observada no difratograma de raio X.

A **figura 4.8** apresenta os difratogramas refinados para as composições $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ e $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$, tratadas termicamente por 3h em 250, 350 e 500 °C.

Elevando-se o tempo de tratamento térmico para os sistemas $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ e $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ (**figura 4.8**) verifica-se, como antes, a permanência de uma única fase referente à zinicita. Destarte, para as amostras dopadas com 3% at. e 5% at. de Mn, mesmo com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, nenhuma outra fase, além do ZnO, foi revelada por meio desta técnica de medida.

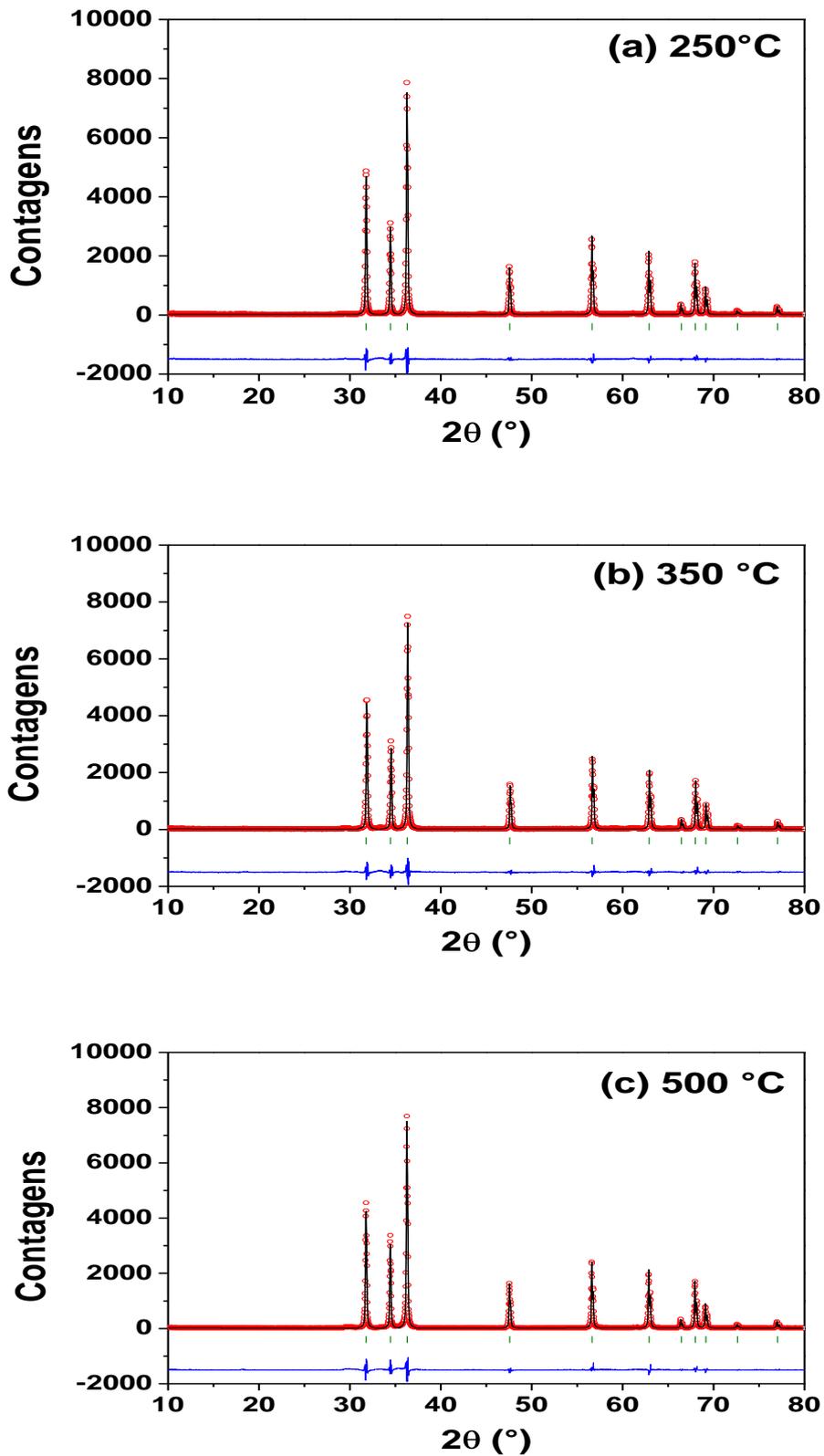
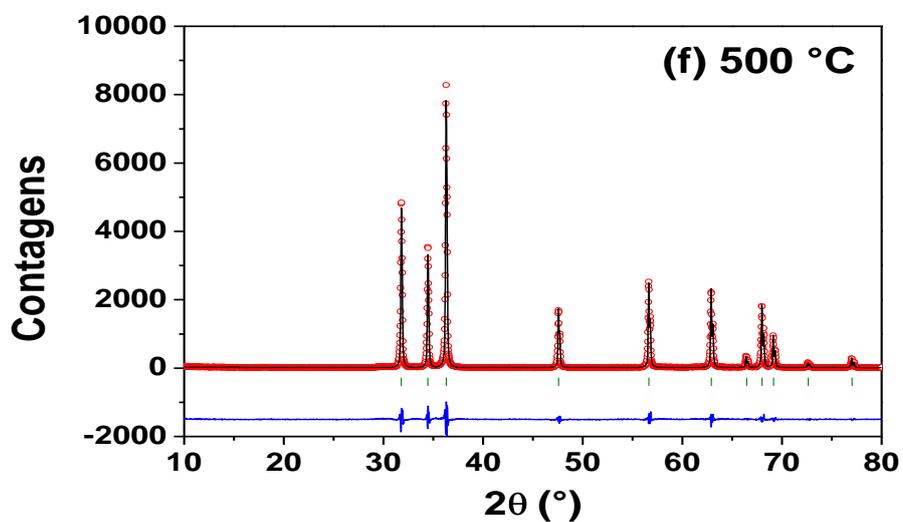
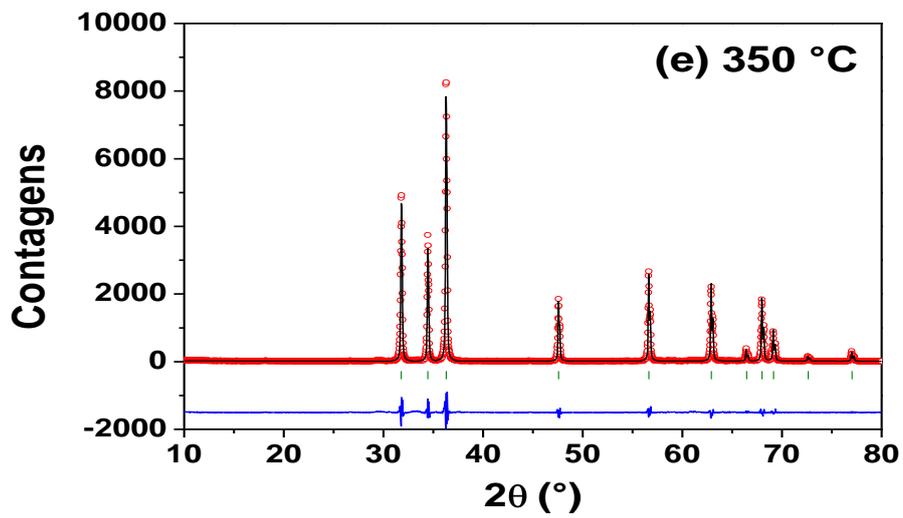
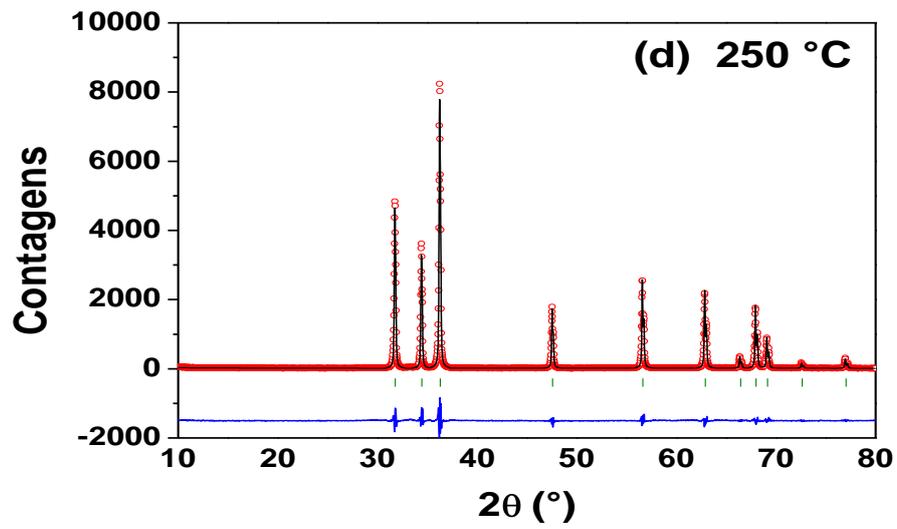


Figura 4.8 – Difratomogramas refinados das amostras tratadas em 3h: $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ (a) 250 °C, (b) 350 °C, (c) 500 °C e $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$ (d) 250 °C, (e) 350 °C, (f) 500 °C. \circ obs, - cal, - obs-calc, | posição de Bragg do ZnO.

Figura 4.8 – Continuação.



A **figura 4.9.a** exibe as constantes de rede, como função da concentração de Mn e da temperatura de tratamento térmico. Percebe-se que os parâmetros de rede aumentam quase que linearmente com o aumento da concentração de Mn, mostrando, assim, certa consistência com a Lei de Vegard e com o trabalho de Han *et al.* [47]. Também houve um aumento das constantes de rede (**figura 4.9.b**) à medida que a temperatura de tratamento térmico foi incrementada, sendo este um indicativo da difusão de uma maior quantidade de átomos de Mn na matriz do ZnO.

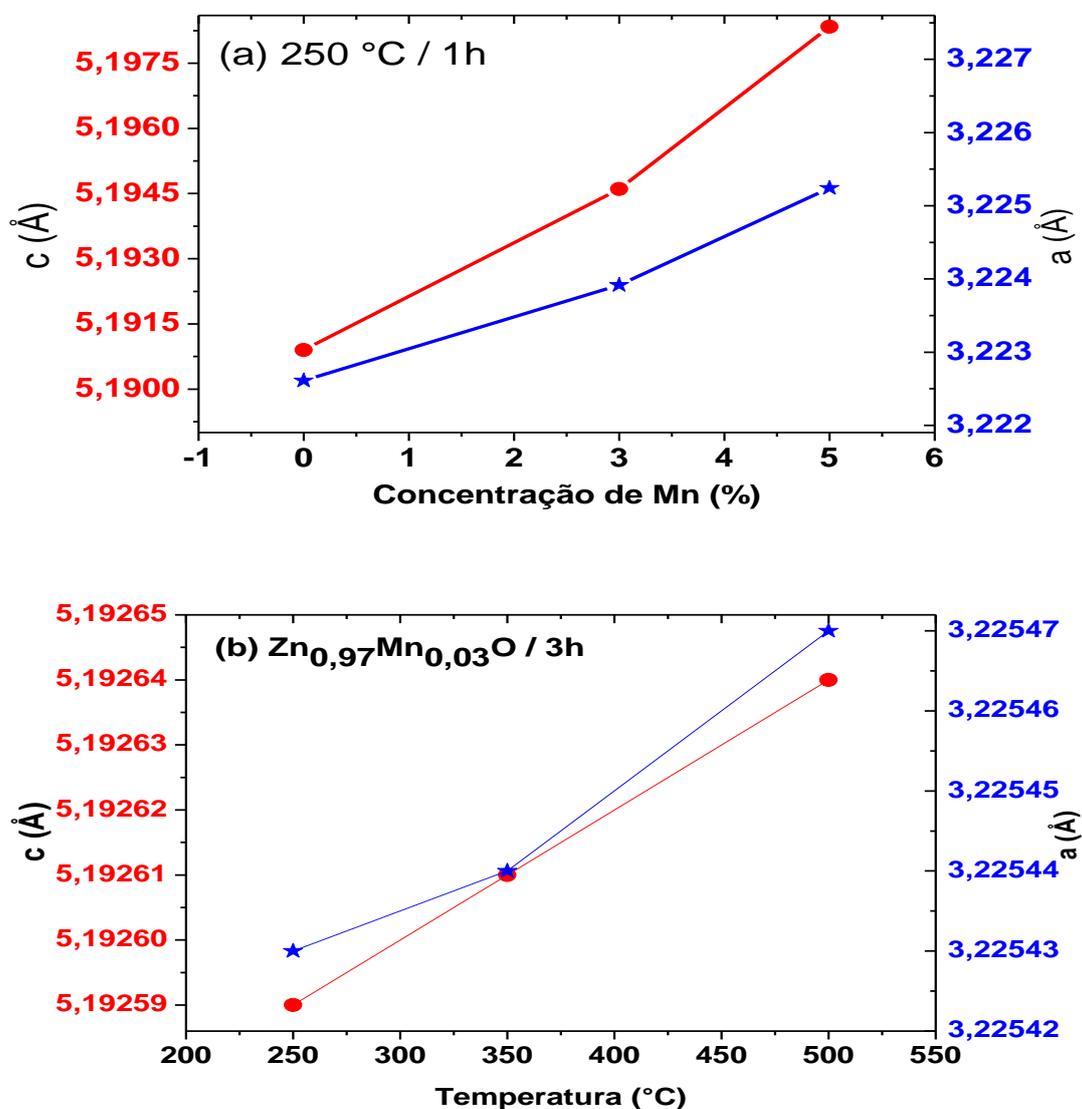


Figura 4.9- Parâmetros de rede da solução sólida (Zn,Mn)O em função da concentração de Mn (a) e em função da temperatura (b); **a** (estrela) e **c** (esfera).

Caracterização Magnética

A figura 4.10 apresenta as curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado, obtidas em temperatura ambiente (grupo J), para as soluções sólidas $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ e $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ tratadas termicamente por 1h ou 3h, em 250, 350 e 500 °C.

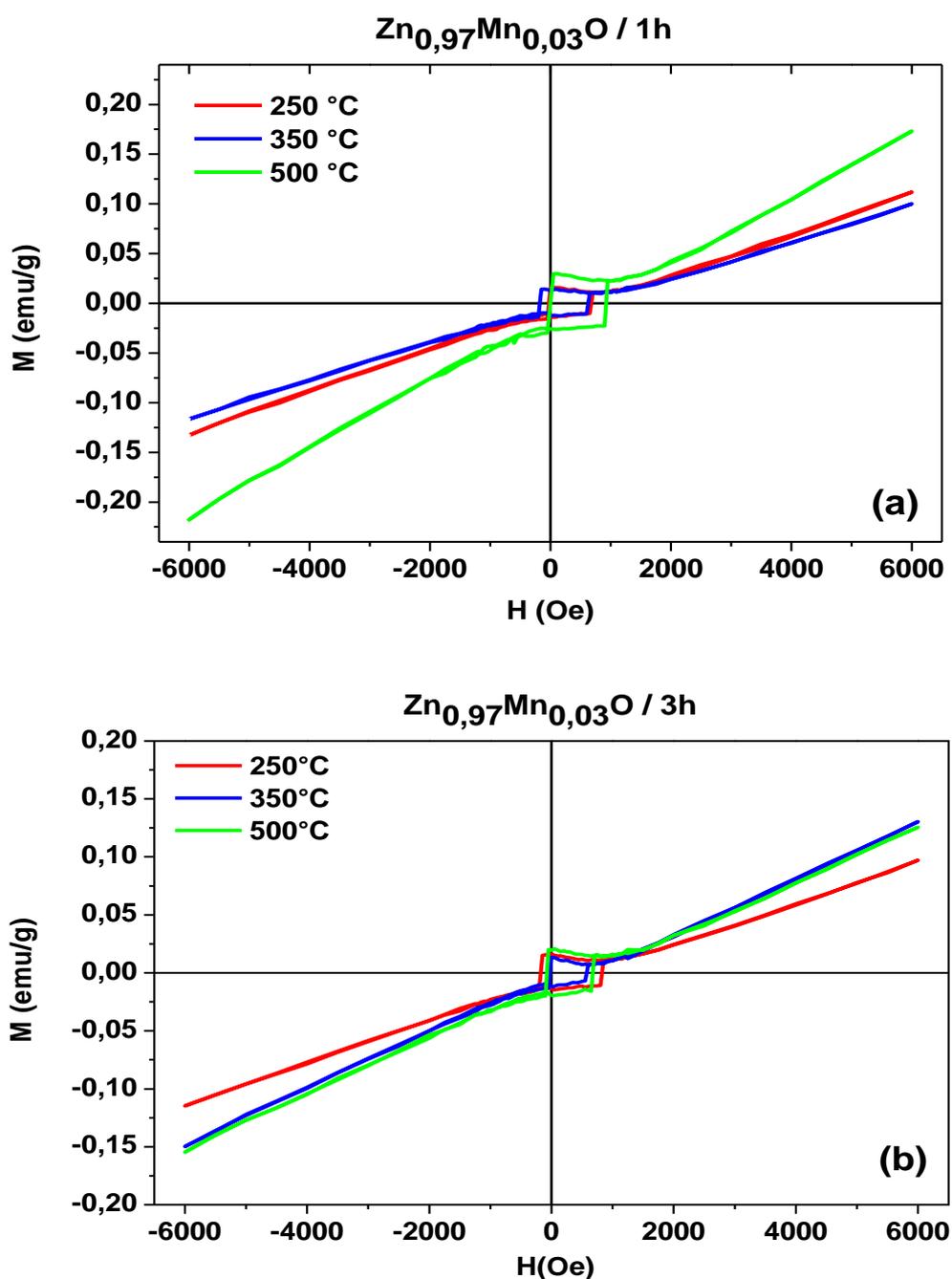
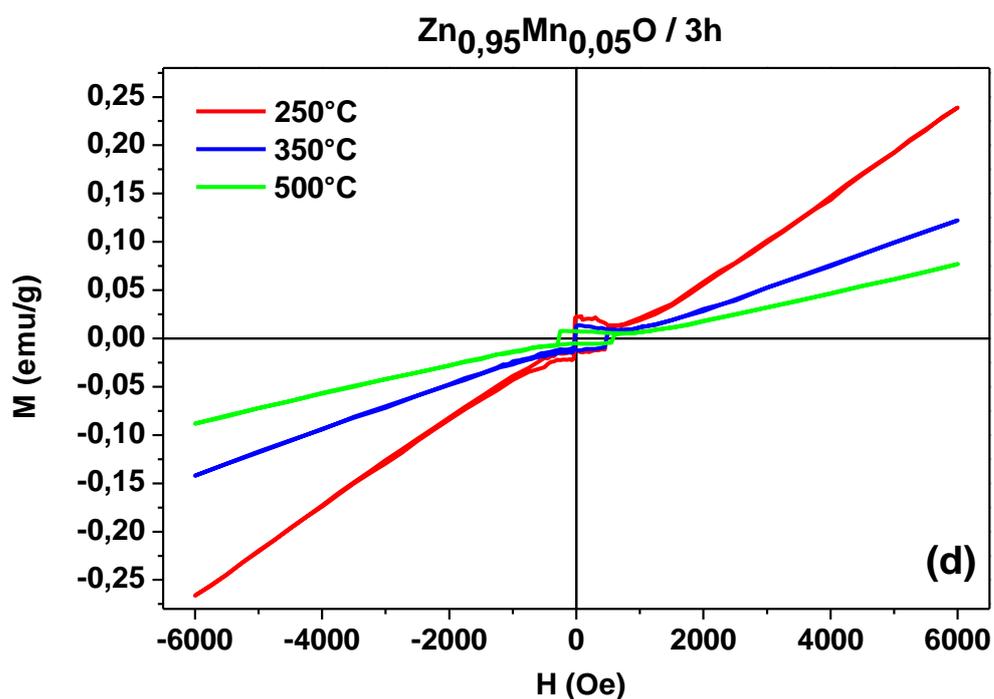
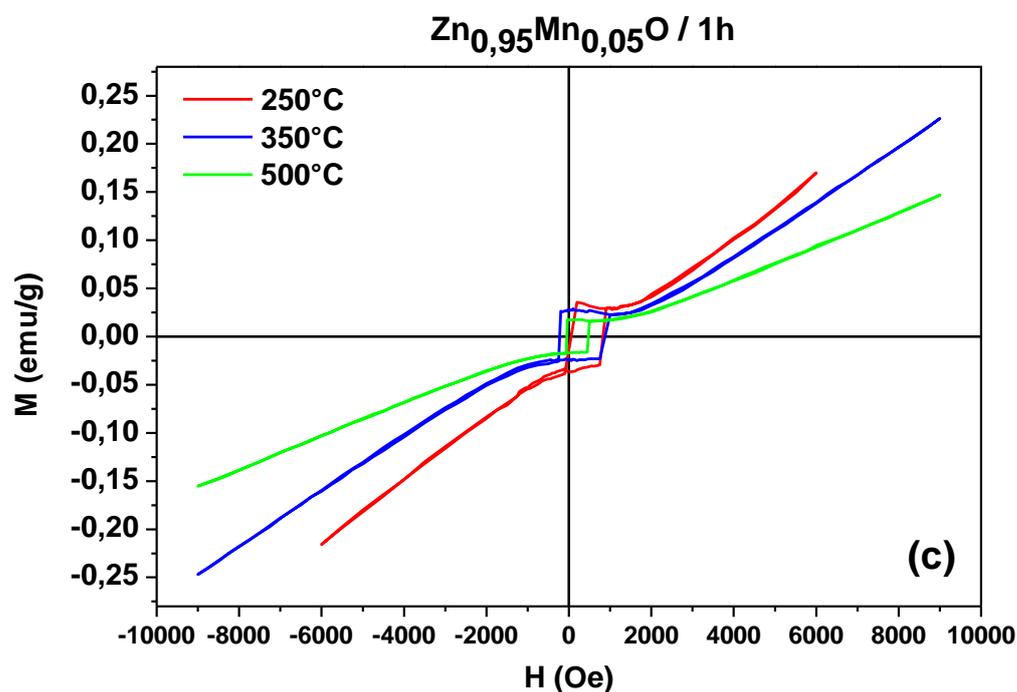


Figura 4.10- Curvas de magnetização vs. campo, obtidas em temperatura ambiente para as soluções sólidas tratadas em 1h ou 3h em 250, 350 e 500°C: $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ (a) e (b) e $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (c) e (d).

Figura 4.10- Continuação.



Da figura 4.10.a até a 4.10.d, observa-se um comportamento paramagnético para todos os sistemas, embora as curvas apresentem histereses aproximadamente retangulares e deslocadas na abscissa. A parte

linear das curvas é característica de materiais que possuem momentos magnéticos intrínsecos não interagentes entre si. As histereses existentes devem ser atribuídas a erros ou artefatos de medidas, e podem ser desconsideradas.

Por outro lado, a pequena magnetização observada nas amostras em questão pode ser explicada, parcialmente, considerando o baixo conteúdo de manganês relativo [37,52].

Na **tabela 4.2** estão os valores referentes à susceptibilidade paramagnética para esta série de amostras.

Tabela 4.2- Susceptibilidade paramagnética para as soluções sólidas (Zn,Mn)O.

Amostra	Tratamento Térmico	Tempo	Susceptibilidade χ (10^{-5} emug $^{-1}$ /Oe)
	Temperatura (°C)	Horas	
Zn_{0,97}Mn_{0,03}O	250	1	2,0225
		3	1,7529
	350	1	1,8203
		3	2,4944
	500	1	3,2361
		3	2,2247
Zn_{0,95}Mn_{0,05}O	250	1	2,9933
		3	4,4494
	350	1	2,4477
		3	2,3596
	500	1	1,6181
		3	1,4663

Como se verifica na **tabela** acima, os sistemas $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$ não apresentaram muita consistência quanto á linearidade da variação da suscetibilidade paramagnética com a temperatura de tratamento térmico. No entanto, os sistemas $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ mostraram um comportamento quase linear de χ com a temperatura de tratamento térmico, ou seja, quando a temperatura aumenta a suscetibilidade diminui.

A **figura 4.11** mostra a dependência linear de $1/\chi$ com a temperatura de tratamento térmico por 1h ou 3h para a amostra $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$.

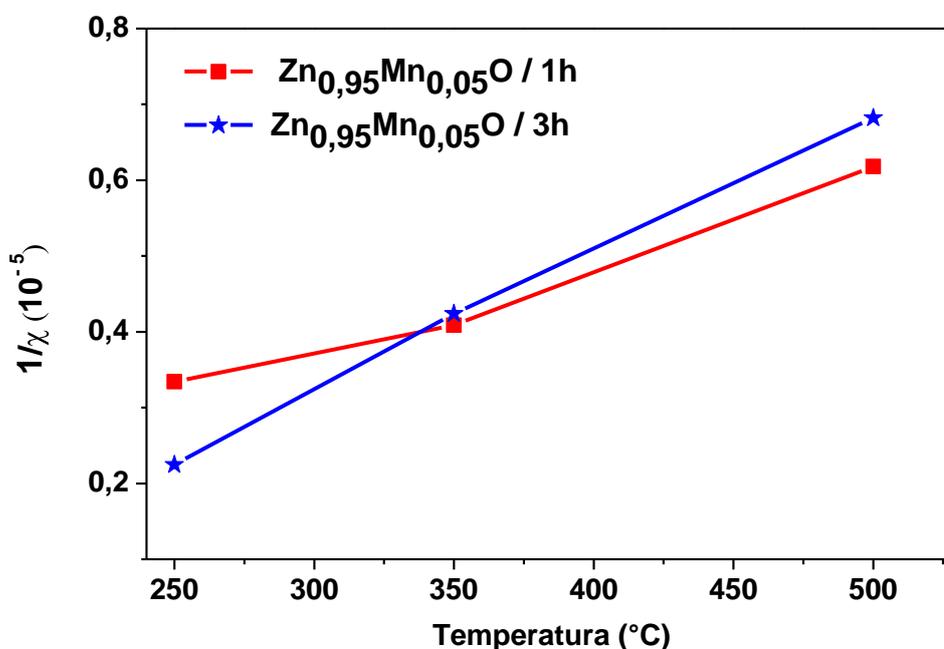


Figura 4.11 – Dependência de $1/\chi$ com a temperatura de tratamento térmico.

A **figura 4.12** apresenta as curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado, obtidas em temperatura ambiente (grupo U), representativas para as soluções sólidas $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$ e $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$, tratadas termicamente por 1h ou 3h em 250, 350 e 500 °C.

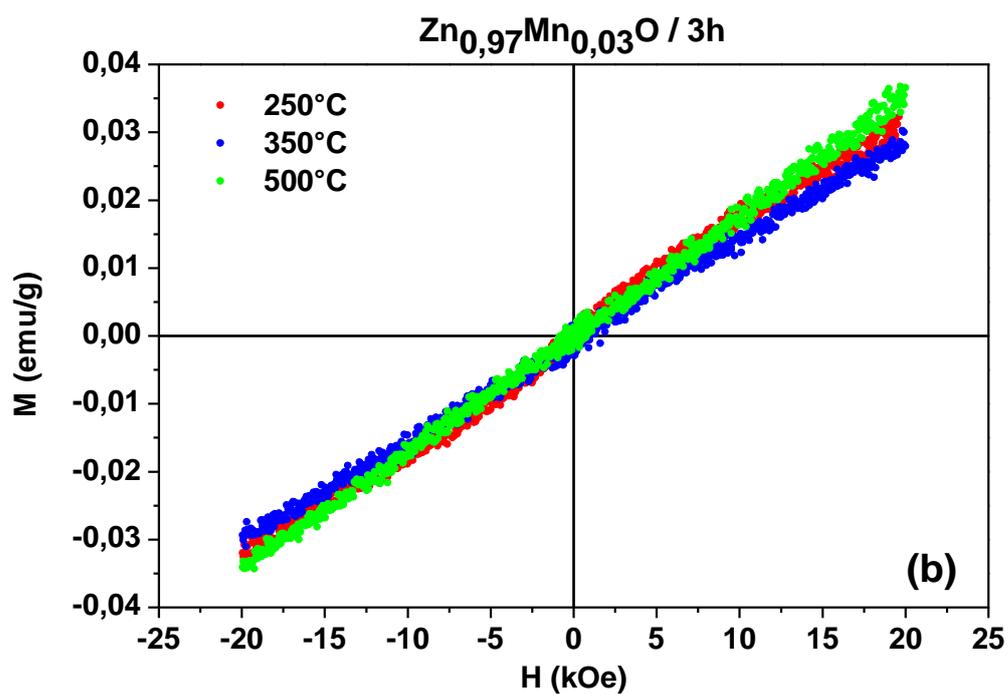
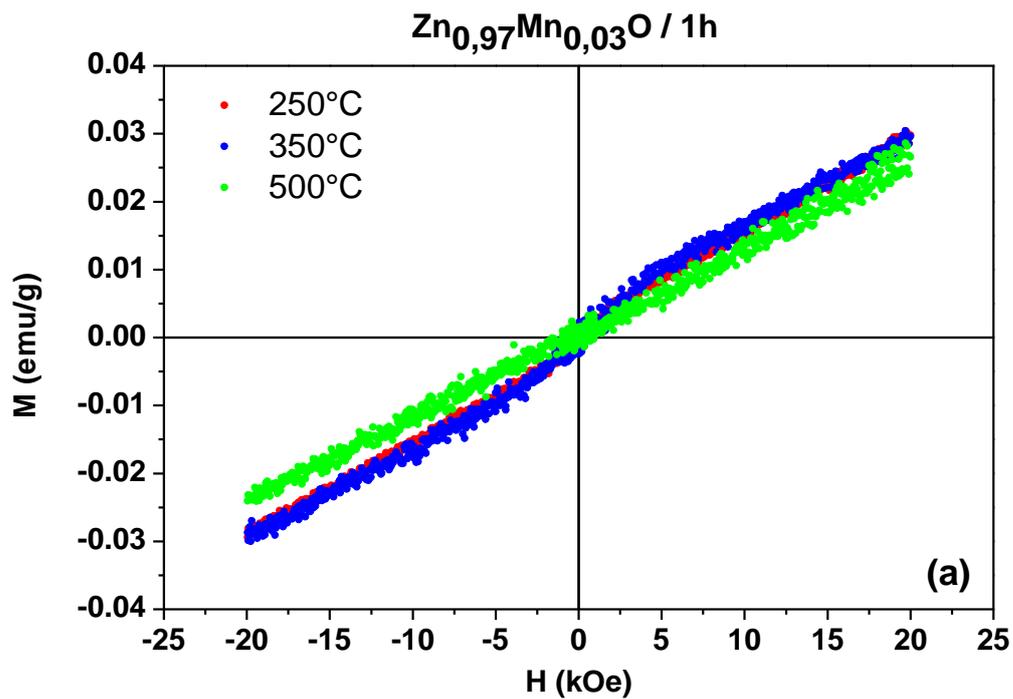
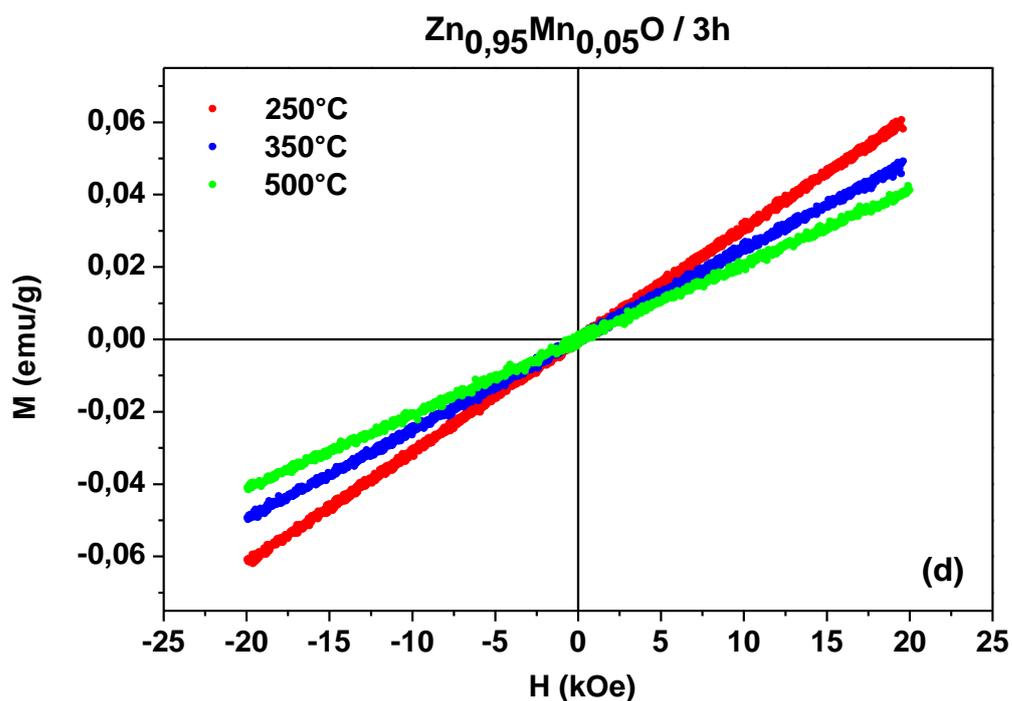
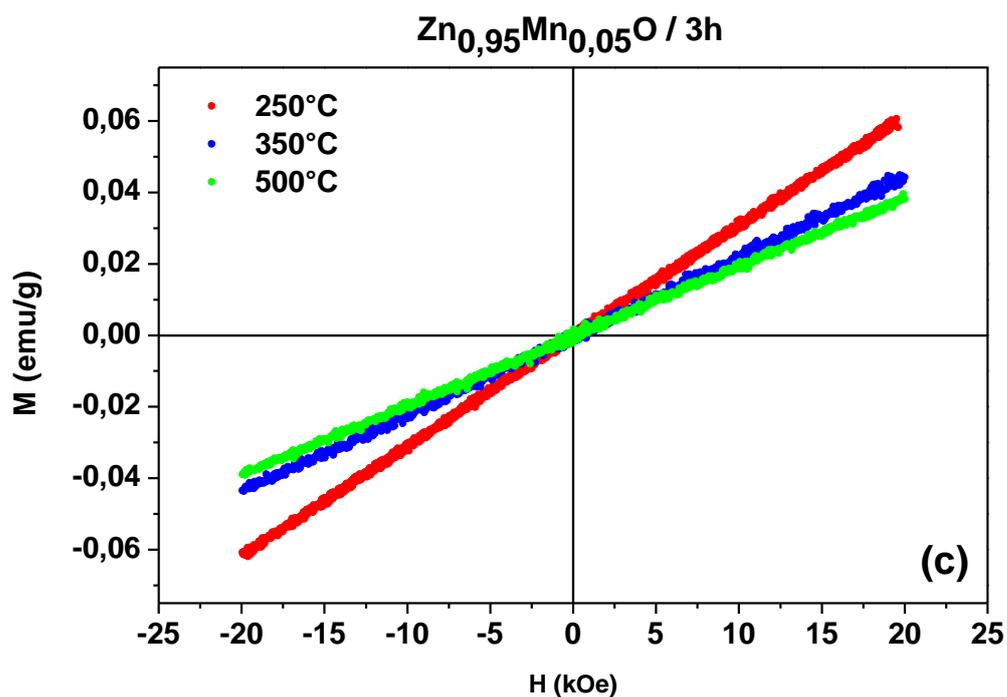


Figura 4.12- Curvas de magnetização vs. campo, obtidas em temperatura ambiente, para as soluções sólidas tratadas em 1h ou 3h em 250, 350 e 500°C: $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ (a) e (b) e $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (c) e (d).

Figura 4.12 – Continuação.



Da figura 4.12.a até a 4.12.d observa-se, como antes, a permanência de um comportamento paramagnético para todas as soluções sólidas monofásicas $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$, com a diferença que, agora, as “curvas” não apresentam, praticamente, nenhum grau de histerese. Resultados semelhantes

foram reportados na literatura anteriormente por vários autores [37,46,52,53,57].

Na **tabela 4.3** estão os valores referentes à susceptibilidade paramagnética de cada fase para a série de amostras dopadas no intervalo $0.03 \leq x \leq 0.05$.

Tabela 4.3- Susceptibilidade paramagnética para as soluções sólidas (Zn,Mn)O.

Amostra	Tratamento Térmico		Susceptibilidade χ (10^{-3} emug $^{-1}$ /Oe)
	Temperatura (°C)	Tempo Horas	
Zn _{0,97} Mn _{0,03} O	250	1	1,4026
		3	1,5962
	350	1	1,4120
		3	1,3506
	500	1	1,3506
		3	1,6576
Zn _{0,95} Mn _{0,05} O	250	1	3,0696
		3	3,0796
	350	1	2,1181
		3	2,5785
	500	1	1,8418
		3	1,8418

Como pode ser observado na **tabela** acima, os sistemas Zn_{0,97}Mn_{0,03}O, para todos os tempos e temperaturas, também não apresentaram muita consistência quanto a linearidade da variação da susceptibilidade paramagnética com a temperatura de tratamento térmico. No entanto, os sistemas Zn_{0,95}Mn_{0,05}O novamente exibiram um comportamento quase linear de χ com a temperatura de tratamento, i.e., χ diminui quando a temperatura de tratamento térmico aumenta.

A **figura 4.13** apresenta a dependência aproximadamente linear de $1/\chi$ com a temperatura de tratamento térmico por 1h ou 3h para o sistema $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$.

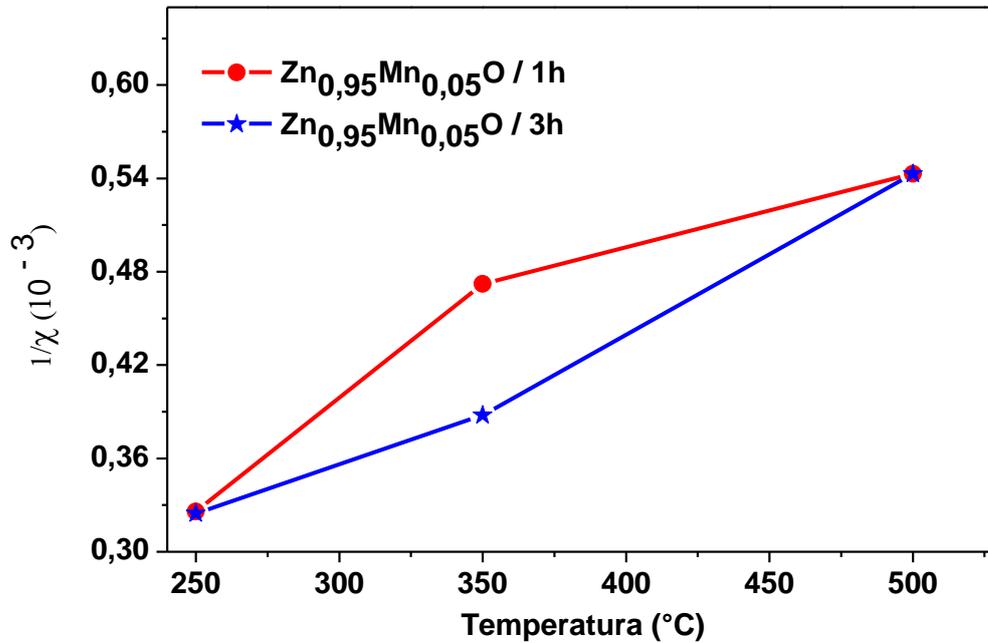


Figura 4.13 – Dependência de $1/\chi$ paramagnética com a temperatura.

Como verificado anteriormente (**figura 4.11**) e na **figura 4.13**, o $1/\chi$ paramagnética é aproximadamente linear com a temperatura de tratamento térmico para a solução sólida $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$.

Capítulo 5 - Conclusões

- A síntese por liofilização e tratamentos térmicos subsequentes revelou-se eficaz na preparação de soluções sólidas do tipo $(\text{Zn}_{1-x},\text{Mn}_x)\text{O}$;
- O limite de solubilidade do Mn no ZnO é de 5% at.;
- O parâmetro de rede da solução sólida cresce linearmente com a concentração de Mn;
- O tamanho médio do cristalito da solução sólida cresce com a concentração de Mn e com o aumento da temperatura de tratamento térmico;
- As soluções sólidas monofásicas de $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$ apresentaram comportamento paramagnético em temperatura ambiente;
- A susceptibilidade magnética revelou-se inversamente proporcional à temperatura de tratamento térmico.

Perspectivas Futuras

- Investigar, por Ressonância Paramagnética Eletrônica, a valência do cátion de manganês presente nas soluções sólidas do sistema (Zn,Mn)O;
- Fazer medidas de magnetização vs. temperatura para estes sistemas;
- Refazer as medidas de magnetização vs. campo aplicado para o sistema (Zn,Mn)O, incluindo medidas adicionais em baixa temperatura;
- Caracterizar o material por Microscopia Eletrônica, objetivando determinar o tamanho de cristalito das soluções sólidas;
- Estudar outros sistemas candidatos a SMD's, tais como (Ga, Mn)As, (Ga, Mn)N, GdN, etc;
- Preparar e caracterizar por Espectroscopia Mössbauer os sistemas (Zn,⁵⁷Fe)O e (Ga, ⁵⁷Fe)As, (Sn, ⁵⁷Fe)O₂, etc .

Apêndices

A– Dopagem dos Semicondutores

Desde os primeiros estudos de semicondutores, o principal interesse centrou-se no fabrico destes materiais com diferentes centros de impurezas introduzidas de modo propositado e bem controlado na rede cristalina, produzindo níveis eletrônicos localizados próximos dos limites das bandas: chamados doadores **n** (na vizinhança da banda de condução) e aceitadores **p** (na vizinhança da banda de valência). Os materiais resultantes deste processo chamam-se **semicondutores dopados ou extrínsecos** e as impurezas introduzidas chamam-se **dopantes**. Semicondutores puros - não dopados - são chamados **intrínsecos**.

O método mais comum de dopagem de semicondutores é a difusão em alta temperatura. Os átomos da impureza desejada difundem para o interior do material hospedeiro através de sua superfície. A profundidade da camada superficial que fica dopada e a concentração de impurezas dependem da temperatura e do tempo de exposição [17]. 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.

É o controle das propriedades dos semicondutores através da dopagem que possibilita utilizar estes materiais para fabricar uma enorme variedade de dispositivos eletrônicos. Pode-se observar na **figura A.1**, a representação esquemática dos níveis de impurezas no *gap* de semicondutores dopados.

Em um semicondutor tipo n (figura A.1 (a)), o nível de energia (de Fermi) introduzido por uma impureza doadora está a uma pequena distância E_d da banda de condução. Como os elétrons do átomo doador podem ser facilmente excitados para a banda de condução, passam a existir muito mais elétrons nessa banda. O número de buracos na banda de valência se torna ainda menor que no semicondutor puro, já que alguns buracos se recombinam com elétrons da banda de condução. Em um semicondutor tipo p (figura A.1(b)), o nível de energia introduzido por uma impureza aceitadora está a uma distância E_a da banda de valência. Como os elétrons da banda de valência podem ser facilmente excitados para o nível dos aceptores, passam a existir muito mais buracos nesta banda. O número de elétrons na banda de condução se torna ainda menor que no semicondutor puro, já que alguns elétrons se recombinam com buracos da banda de valência. As diferenças entre os números de elétrons e buracos nos dois casos são muito maiores que as mostradas na figura A.1 [72].

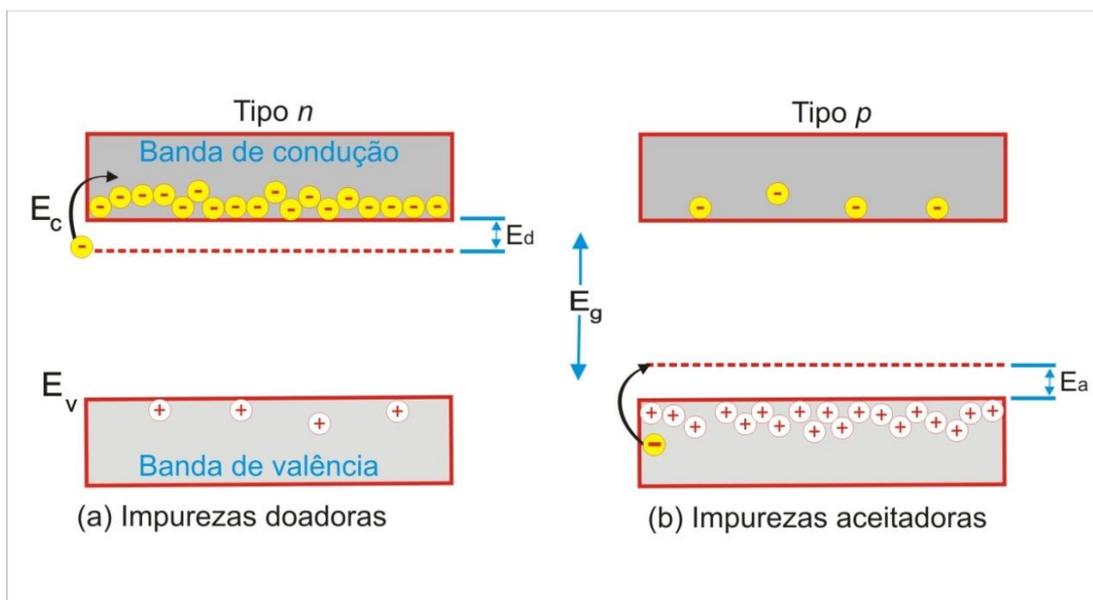


Figura A.1- Representação esquemática dos níveis de impurezas no gap de semicondutores dopados. E_c e E_v representam as energias mínimas e máximas das bandas de condução e valência, respectivamente, adaptada de [17,72].

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

A dopagem tipo **n** no ZnO é relativamente fácil em comparação com dopagem tipo **p**. A dificuldade em se obter uma dopagem tipo **p** no ZnO atribui-se ao grande *gap* deste semicondutor. Portanto, um dos pontos sublimes para o avanço na utilização do semicondutor ZnO é o controle da dopagem deste óxido. A fim de atingir o potencial oferecido pelo ZnO, ambas dopagens tipo **n** ou **p** de alta qualidade são indispensáveis neste material [19]. Uma vez que, o modo mais simples de fornecer propriedades elétricas, magnéticas e alterar a estrutura dos semicondutores é por intermédio da **dopagem**.

Devido à exigência para materiais com aplicação em spintrônica serem monofásicos, as técnicas de dopagem devem evitar uma distribuição não-homogênea dos íons magnéticos nas amostras, para não formarem fases secundárias. A dopagem desejável seria do tipo substitucional, em que os íons magnéticos sejam introduzidos na rede do semicondutor substituindo os íons não magnéticos. Tal procedimento ameniza as grandes mudanças estruturais da fase estável do material.

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

B - Liofilização

A liofilização, do grego, “amigo de solvente” é uma técnica controlável de desidratar compostos químicos pouco estáveis, através da dessecação sob pressão reduzida (alto vácuo) e baixas temperaturas, fazendo com que a água (dos materiais) que foi transformada em gelo seja sublimada, ou seja, passará diretamente do estado sólido para o estado gasoso, resultando num produto final com uma estrutura porosa, homogênea, livre de umidade e capaz de ser reconstituída pela simples adição de água [73].

Os pós obtidos, resultantes da liofilização são esperados para serem altamente homogêneos, livres de impurezas por contaminações e quimicamente reativos [64].

Esta técnica consiste em, inicialmente, congelar o produto muito rapidamente, para que os materiais liofilizados mantenham suas propriedades químicas originais preservadas – forma, cor, aroma e sabor – sendo por isto uma técnica de desidratação muito utilizada para preservar produtos biológicos. Em produtos não-biológicos, o processo é usado para desidratar ou concentrar reativos ou substâncias químicas sensíveis ao calor [73]. Utilizou-se a liofilização neste trabalho com o intuito de concentrar reativos nas misturas de óxidos de zinco com acetatos de manganês hidratados.

A **figura B.1** mostra um esquema geral do liofilizador que foi usado neste trabalho. Em meio aos acessórios essenciais do liofilizador encontram-se a câmara de vácuo ou de secagem (I), o condensador (II) e a bomba de vácuo (III). Na câmara de vácuo podem ser colocados prateleiras (IV) e/ou frascos (V) nos encaixes apropriados, que são destinados a receberem o material a secar. A câmara de vácuo está diretamente ligada ao condensador e este, por sua

vez, à bomba de vácuo. O condensador opera numa temperatura muito baixa (em torno de $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob vácuo. A função do condensador é capturar as moléculas de água que sublimam e impedi-las de chegar até a bomba de vácuo. Caso entre água pela tomada de vácuo e atinja a bomba de vácuo será necessária a troca do óleo.

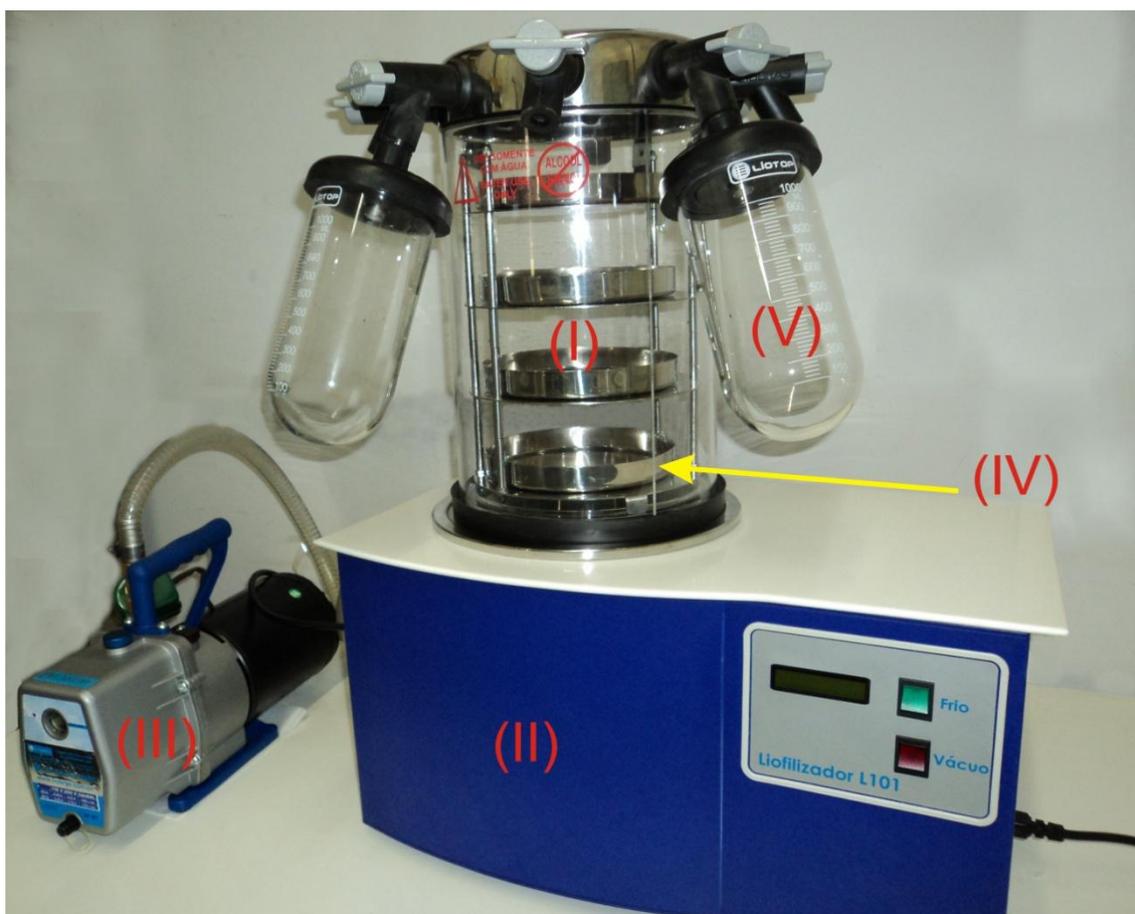


Figura B.1 – Liofilizador utilizado neste trabalho.

Para que o processo de liofilização ocorra é preciso que a faixa da temperatura de sublimação situe-se abaixo do ponto triplo. O diagrama de fases para a água e um sal está esquematizado na **figura B.2**; é uma representação gráfica das suas propriedades em termos de duas variáveis intensivas, temperatura e pressão. Observam-se neste diagrama as regiões

onde a fase líquida, sólida e vapor se situam. No ponto triplo situa-se a interseção das três linhas, numa temperatura de 0,0098 °C e uma pressão de 4,58 mmHg. Neste ponto, todas as três fases da água coexistem.

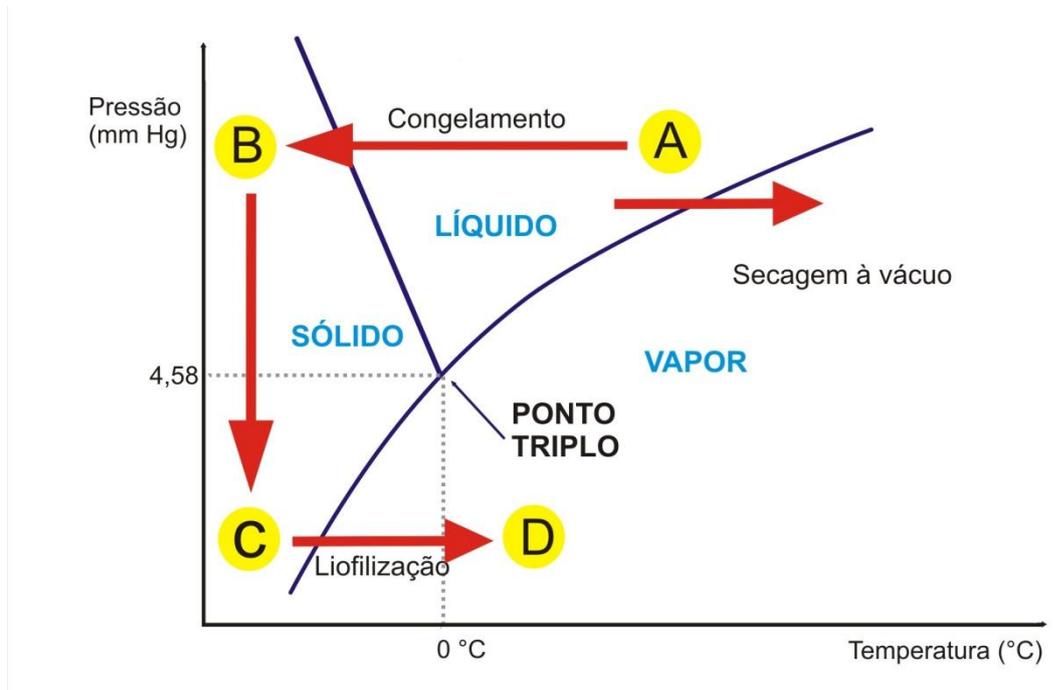


Figura B.2- Diagrama de equilíbrio sólido-líquido, adaptada de [73].

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

Procedimento (A) → (B): congelamento: colocou-se, imediatamente a mistura no frasco de plástico apropriado do equipamento de liofilização, congelou-a por alguns minutos em nitrogênio líquido (-196 °C). O congelamento foi executado em ar livre numa temperatura abaixo do ponto triplo. Durante o resfriamento, tomou-se o cuidado em fazer com que a mistura formasse uma fina casca de cristais de gelo dentro do frasco, uma vez que, a razão de remoção da umidade depende da espessura do material. A formação desses cristais de gelo resultou

na separação do soluto do solvente. Pode-se dizer que os solutos foram então confinados a uma localização conhecida como a região intersticial da matriz. Uma vez que o material atingiu o estado sólido, deve-se conectá-lo imediatamente no vácuo, antes que sua temperatura aumente ocorrendo à fusão.

Procedimento (B) → (C): o frasco com a mistura no estado sólido foi, então, acoplado ao *liofilizador*. Neste momento o sistema se encontra na pressão atmosférica, mas logo após diminui vagarosamente até oscilar-se em torno de 250 μ Hg. Neste período a pressão cai, ficando abaixo do ponto triplo e o produto é mantido no estado sólido.

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

C – O Método de Rietveld

O Método Rietveld [74] é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de nêutrons ou difração de raios X, por pó. A estrutura cristalina é refinada, ou seja, ajustada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o máximo possível” do difratograma observado. A utilização deste Método vem crescendo desde a sua criação na década de 60. Durante todo esse tempo foram criados diversos programas de refinamento Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões. Entre os quais cabe citar o *DBWS*, *GSAS*,

Fullprof, que hoje são os programas mais utilizados pelos pesquisadores. Nesta dissertação foi usado somente o programa *DBWS – 9807*.

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

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

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

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

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

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

- S é o fator de escala;
- k representa os índices de Miller (hkl) para cada reflexão de Bragg;
- L_k é uma função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade;
- Φ é a função perfil da reflexão que modela tanto os efeitos instrumentais como da amostra;
- P_k é a função de orientação preferencial;

- A é um fator de absorção;
- F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg; e
- Y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto.

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

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

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

Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R's, chamados de fatores de confiança [75]. Esses fatores são definidos a seguir.

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

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

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

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

(c) R-Padrão=R-P;

$$R - P = \frac{\sum_i |Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)}|}{\sum_i Y_{i(obs)}} \quad (C.5)$$

(d) R-Peso Padrão=R-WP;

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

(e) R-Esperado=R-E

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

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

O R-WP é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados [75].

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

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

Composição	Temperatura / Tempo					
	250°C /1h	350°C /1h	500 °C /1h	250°C /3h	350°C /3h	500 °C/3h
Zn _{1-x} Mn _x O						
Zn _{0,97} Mn _{0,03} O	x	x	x	x	x	x
Zn _{0,95} Mn _{0,05} O	x	x	x	x	x	x
Zn _{0,9} Mn _{0,1} O	x	x	x	-	-	x
Zn _{0,8} Mn _{0,2} O	x	x	x	-	-	x

A equação de Scherrer

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

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

onde β é a diferença entre largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão (obtidos pela relação $\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2$, em que β_a e β_p correspondem a largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão Si, respectivamente), λ é o comprimento de onda do raio X e k é um fator que dependerá estritamente da morfologia do cristal, ou seja, k é uma constante. Consideraram-se, neste estudo, as partículas deformadas ($k = 0.9$). O valor de k pode variar entre 0.89 e 1.39, e quando consideramos $k = 1$ (partícula esférica), o erro no valor do tamanho de cristalito é da ordem de $\pm 10\%$.

No entanto, antes de obter os valores dos tamanhos médios dos cristalitos, foi necessário realizar uma medida de um padrão (silício) para “subtrair” a divergência do feixe de raios X contida na largura do pico das amostras, através dos valores de U , V e W , obtidos do refinamento do padrão silício. O motivo da escolha do padrão **Si**, como amostra padrão para correção dos valores calculados, é o fato de suas partículas serem da ordem de micrômetros. Como essas partículas são muito grandes elas possuem microdeformações insignificantes, e conseqüentemente mostra apenas a largura instrumental, que corresponde aos erros causados pelo equipamento, principalmente pela divergência do feixe [76].

D - Magnetismos dos Óxidos de Manganês

O manganês é encontrado na natureza na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos. Os óxidos mais comuns são MnO_2 (pirolusita), Mn_3O_4 (hausmanita), Mn_2O_3 (bixbyita) e MnO (manganosita).

O composto Mn_3O_4 , assim como os óxidos de metais de transição Fe_3O_4 e Co_3O_4 têm estruturas semelhantes ao do espinélio natural MgAl_2O_4 , e podem ser representados por uma fórmula geral do tipo AB_2O_4 . A estrutura de espinélio pode ser observada na **Figura D.1**, consiste de uma rede cúbica de face centrada de empacotamento denso com íons O^{2-} , em que os íons **A** se localizam em um oitavo de buracos tetraedros e os íons **B** estão em metade dos buracos octaédricos.

Alguns compostos com a composição AB_2O_4 possuem uma estrutura do espinélio inversa. Quando o composto tem essa estrutura, ele é distribuído na forma $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$, onde se inverte a posição dos íons residentes em relação ao espinéliol normal. Cálculos da entalpia da rede, baseado sobre um simples modelo iônico indicam que, para A^{2+} e B^{3+} a estrutura *spinel* normal AB_2O_4 , é a mais estável. Os espinélios, de modo geral, têm a sua importância comercial, são muito utilizados em baterias recarregáveis, indutores, núcleos de transformadores e cabeças leitoras/escritoras para gravação magnética.

A hausmanita é conhecida por cristalizar na estrutura espinélio (ZnMn_2O_4) com distorção tetragonal alongada ao longo do eixo c , com parâmetros de rede $a = b = 5.76 \text{ \AA}$ $c = 9.46 \text{ \AA}$ [77]. Espinélios, do tipo Mn_3O_4 , são bem conhecidos por seu ferrimagnetismo em baixa temperatura de Curie ($\sim 42 \text{ K}$), principalmente devido às interações entre as subredes A-B antiferromagnéticas

[77]. No entanto, há autores que afirmam que este composto é ferromagnético abaixo de 45 K [39].

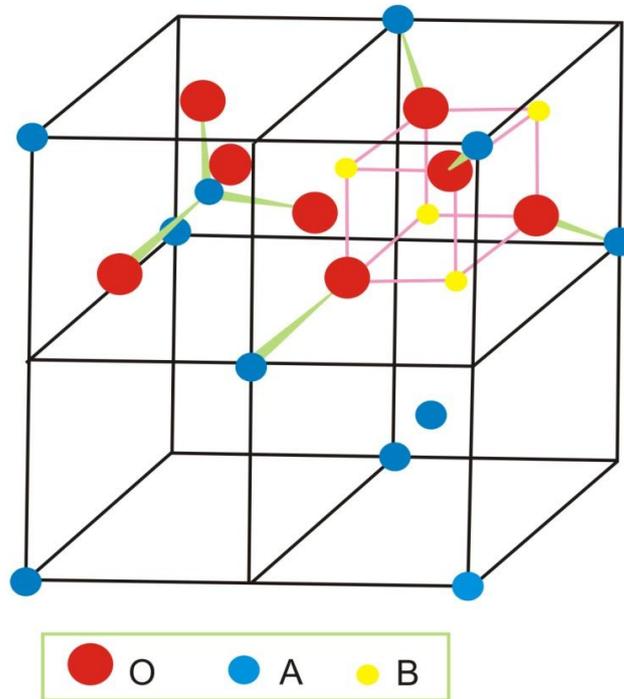


Figura D.1 – Célula unitária do espinélio AB_2O_4 , mostrando o ambiente tetraedro dos íons **A** e o ambiente octaedro dos íons **B**.

Por outro lado, os óxidos de manganês, MnO , MnO_2 e Mn_2O_3 são bem conhecidos como antiferromagnéticos abaixo da temperatura de Néel 116 K, 84 K e 76 K, respectivamente [39,68]. As fases destes óxidos apenas contribuem para a transição ferromagnética-antiferromagnética, diminuindo a magnetização das amostras. Além de quase todas as possíveis fases dos óxidos de manganês serem antiferromagnéticas, o Mn metálico também apresenta um comportamento antiferromagnético [39].

Referências

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M Treger, Spintronics: A spin-based electronics vision for the future, *Science* 294, 1488, 2001.
- [2] S. Das Sarma, J. Fabian, X. Hu, I. Žutic, Theoretical Perspectives on Spintronics and Spin-Polarized Transport, *IEEE Transactions on Magnetics* 36, 2821, 2000.
- [3] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *rev. mod. phys.* 76, 323, 2004.
- [4] Ministério da Ciência e Tecnologia. Nanotecnologia. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/77609.html>. Acessado em 20 de julho (2011).
- [5] R. S. Da Silva, Síntese e Estudo das Propriedades ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ Crescidos em Matrizes Vítreas, Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2008.
- [6] T. Dietl, Ferromagnetic semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 377, 2002.
- [7] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim, J.-H. Jung, Ferromagnetism in Mn-doped Ge, *Phys. Rev. B* 66, 033303, 2002.
- [8] F. R. Longen, Semicondutores magnéticos diluídos do tipo (Zn,Co,Fe)O sintetizados por liofilização, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [9] D. H. Rodrigues, A. M. Alcalde, N. O Dantas, Synthesis and characterization of MnTe nanocrystals in glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3540, 2006.
- [10] H. Ohno, Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic, *Science* 281, 951, 1998.

- [11] M. J. Jaczynski, J. Kossut, R. R. Galazka, Influence of exchange interaction on the quantum transport phenomena in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, Phys. Status Solidi B 88, 73, 1978.
- [12] A. J. Gaj, J. Ginter, R. R. Galazka, Exchange interaction of manganese $3d^5$ states with band electrons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, Phys. Status Solidi B 89, 655, 1978.
- [13] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, Appl. Phys. Lett. 79, 988, 2001.
- [14] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, Physical Review B 63, 195205, 2001.
- [15] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, T. Steiner, Dilute magnetic semiconducting oxides, Semicond. Sci. Technol. 19, R59, 2004.
- [16] M. Y. Zhuravlev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, R. F. Sabirianov, Ferroelectric for spin injection, Appl. Phys. Lett. 87, 222114, 2005.
- [17] S. M. Rezende, Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Editora Livraria da Física, 2004.
- [18] J.K. Furdyna, Diluted Magnetic Semiconductors, J. Appl. Phys. 64, R29-R64 1988.
- [19] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98, 041301, 2005.
- [20] S. Das Sarma, E. H. Hwang, A. Kaminski, How to make semiconductors ferromagnetic: a first course on spintronics, Solid State Communications 127, 99, 2003.
- [21] 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.

- [22] J. M. D. Coey, M. Venkatesan C. B. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, *Nature Materials* 4, 173, 2005.
- [23] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides, *Nature Materials* 9, 964, 2010.
- [24] J. M. D. Coey, Dilute magnetic oxides, *Current Opinion in Solid State and Mater. Science* 10, 83, 2006.
- [25] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, *Materials science & Engineering R* 62, 1-35, 2008.
- [26] H. Wu, H.D. Gan, H.Z. Zheng, J. Lu, H. Zhu, Y. Ji, G.R. Li, J.H. Zhao, Ferromagnetic nature of (Ga, Cr)As epilayers revealed by magnetic circular dichroism, *Solid State Communications* 151, 456, 2011.
- [27] H. Li, X. L. Chen, B. Song, H. Q. Bao, W. J. Wang, Copper-doped AlN polycrystalline powder: A class of room-temperature ferromagnetic materials, *Solid State Commun.* 151, 499, 2011.
- [28] X. H. Ji, S. P. Lau, S. F. Yu, H. Y. Yang, T. S. Heng, J. S. Chen, Ferromagnetic Cu-doped AlN nanorods, *Nanotechnology* 18, 105601, 2007.
- [29] Y.J. Park, H.T. Oh, C.J. Park, H.Y. Cho, Y. Shon, E.K. Kim, R. Moriya, H. Munekata, Characteristics of molecular beam epitaxy-grown GaFeAs, *Current Applied Physics* 2, 379, 2002.
- [30] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science* 287, 1019, 2000.
- [31] H. Li, B. Song, H. Q. Bao, G. Wang, W. J. Wang, X. L. Chen, Ferromagnetism of Mn-doped GaN polycrystalline powders, *J. Magn. Magn. Matter.* 321, 222, 2009.
- [32] T. Jungwirth, K. Y. Wang, J. Mašek, K. W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N. A. Goncharuk, A. H. MacDonald, M. Sawicki, A. W. Rushforth, R. P. Campion, L. X. Zhao, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, Prospects for high

temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors, Phys. Rev. B 72, 165204, 2005.

[33] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.-Y. Koshihara, H. Koinuma, Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide, Science 291, 854, 2001.

[34] Z. M. Tian, S. L. Yuan, Y. Q. Wang, J. H. He, S. Y. Yin, K. L. Liu, S. J. Yuan, L. Liu, Magnetic studies on Mn-doped TiO₂ bulk samples, J. Phys. D: appl. Phys. 41, 055006, 2008

[35] Y. Xiao, S. Ge, L. Xi Y. Zuo, Z. Zhou, B. Zhang, L. Zhang, C. Li, X. Han, Zhenchao, Room temperature ferromagnetism of Mn-doped SnO₂ thin films fabricated by sol-gel method, Applied Surface Science 254, 7459, 2008.

[36] K. H. Gao, Z. Q. Li, X. L. Liu, W. Song, H. Liu, E. Y. Jiang, Bulk Sn_{1-x}Mn_xO₂ magnetic semiconductors without room-temperature ferromagnetism, Solid State Commun. 138, 175, 2006.

[37] J. Alaraia, P. Turek, M. Bernard, M. Boulodenine, A. Berbadj, N. Brihi, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia, Noferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors, Chemical Physics Letters 415, 337, 2005.

[38] D. A. Vieira, M. A. Ribeiro, A. C. F. M. Costa, A. N. Simões, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama, Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn_{0,9}Co_{0,1} sintetizados pelos métodos de reação de combustão e Pechini, Revista Eletrônica de Materiais e Processos 3.3, 26, 2008.

[39] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu, Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped diluted magnetic semiconductors, Materials Science and Engineering B 176, 1306, 2011.

[40] N. L. Marana, J. R. Sambrano, A. R. Souza, Propriedades eletrônicas e constantes elásticas do ZnO, Quim. Nova 33, 810, 2010.

[41] Z. L. Lu, H. S. Hsu, Y. H. Tzeng, F. M. Zhang, Y. W. Du, J. C. A. Huang, The origins of ferromagnetism in Co-doped ZnO single crystalline films: From

bound magnetic polaron to free carrier-mediated exchange interaction, Appl. Phys. Lett. 95, 102501, 2009.

[42] 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.

[43] C. Xia, C. Hu, Y. Tian, p. Chen, B. Wan, j. Xu, Room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped ZnO rod arrays, Solid State Sciences 13, 388, 2011.

[44] J. J. Lu, T. C. Lin, S. Y. Tsai, T. S. Mo, K. J. Gan, Structural, magnetic and transport properties of Ni-doped ZnO films, J. Magn. Magn. Mater. 323, 829, 2011.

[45] H. Liu, X. Zhang, L. Li, Y. X. Wang, K. H. Gao, Z. Q. Li, R. K. Zheng, S. P. Ringer, B. Zhang, X. X. Zhang, Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO, Appl. Phys. Lett. 91, 072511, 2007

[46] J. H. Li, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, B. S. Li, Y. M. Lu, Y. C. Liu, X. W. Fan, Magnetism origin of Mn-doped ZnO nanoclusters, J. Magn. Magn. Mater. 302, 118, 2006.

[47] 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.

[48] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, Nat. Mater. 2, 673, 2003.

[49] S. Ramachandran, J. Narayan, J. T. Prater, Effect of oxygen annealing on Mn doped ZnO diluted magnetic semiconductors, Appl. Phys. Lett. 88, 242503, 2006.

[50] A. M. A. Hakeem, Room-temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Mn_xO$, J. Magn. Magn. Mater. 322, 714, 2010.

- [51] D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. E. Lofland, S. Dhar, C. J. Metting, S. R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K. V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, T. Venkatesan, On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn-Zn-O system, *Nat. Mater.* 3, 709, 2004.
- [52] M. D. Mukadam, S. M. Yusul, Absence of ferromagnetism in nanocrystalline $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$, *Physica B* 403, 2602, 2008.
- [53] S. Kolesnick, B. Dabrowski, J. Mais, Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO, *J. Appl. Phys.* 95, 2582, 2004.
- [54] S. Kolesnick, B. Dabrowski, J. Mais, Origin of spin-glass behavior of $Zn_{1-x}Mn_xO$, *J. Supercond.* 15, 251, 2002.
- [55] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, Magnetic properties of Mn-doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 78, 959, 2001.
- [56] M. Ivill, S. J. Pearton, D. P. Norton, J. Kelly, A. F. Hebard, Magnetization dependence on electron density in epitaxial ZnO thin films codoped with Mn e Sn, *J. Appl. Phys.* 97, 053904, 2005.
- [57] Q. Wan, Structural and magnetic properties of manganese and phosphorus codoped ZnO films on (0001) sapphire substrates, *Appl. Phys. Lett.* 89, 082515, 2006.
- [58] H. Y. Xu, Y. C. Liu, C. S. Xu, Y. X. Liu, C. L. Shao, R. Mu, Room-temperature ferromagnetism in (Mn,N)-codoped ZnO thin films prepared by reactive magnetron cosputtering, *Appl. Phys. Lett.* 88, 242502, 2006.
- [59] Z.-B. Gu, M.-H. Lu, J. Wang, Di Wu, S.-T. Zhang, X.-K. Meng, Y.-Y. Zhu, S.-N. Zhu, Y.-F. Chen, X.-Q. Pan, Structure, optical, and magnetic properties of sputtered manganese and nitrogen-codoped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 88, 082111, 2006.
- [60] X. Feng, Electronic structures and ferromagnetism of Cu-and Mn-doped ZnO, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, 4251, 2004.

- [61] C. Zener, Interaction between the d shell in the transition metals, *Phys. Rev.* 81, 440, 1951.
- [62] T. Dietl, Ferromagnetic semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 377, 2002.
- [63] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, *Nature Mater.* 4, 173, 2005.
- [64] J.V. Bellini, S.N. de Medeiros, A.L.L. Ponzoni, F.R. Longen, M.A.C. de Melo, A. Paesano Jr., Manganese ferrite synthesized from Mn(II) acetate + hematite freeze-dried powders, *Materials Chemistry and Physics* 105, 92, 2007.
- [65] B. Gillot, M. El Guendouzi, M. Laarj, Particle size effects on the oxidation–reduction behavior of Mn₃O₄ hausmannite, *Materials Chemistry and Physics* 70, 54, 2001.
- [66] Y. Y. Song, K. S. Park, K. H. Park, S. K. Oh, S. C. Yu, H. J. Kang, K. W. Lee, Ferromagnetic and transport properties of Mn-doped ZnO, *Journal of the Korean Physical Society* 52, 106, 2008.
- [67] K. H. Park, Y. Y. Song, E. K. Lee, L. S. Son, S. K. Oh, S. C. Yu, H. J. Kang, D.-S. Yang, Magnetic and structural properties of Mn:ZnO thin film grown on sapphire (0001) substrates by using pulsed laser deposition, *Journal of the Korean Physical Society* 55, 2685, 2009.
- [68] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, Origin of spin-glass behavior of Zn_{1-x}Mn_xO, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism* 15, 251, 2002.
- [69] J. Wang, L. Gao, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order, *Inorganic Chemistry Communications* 6, 877, 2003.
- [70] B. Straumal, B. Baretzky, A. Mazilkin, S. Protasova, A. Myatiev, P. Straumal, Increase of Mn solubility with decreasing grain size in ZnO, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1963, 2009.

- [71] T.T.Trinh, N. H. Tu, H. H. Le, K. Y. Ryu, K. B. Le, K. Pillai, J. Yi, Improving the ethanol sensing of ZnO nano-particle thin films –The correlation between the grain size and the sensing mechanism, *Sensors and Actuators B* 152, 73, 2011.
- [72] HALLIDAY D.; RESNICK R., WALKER J., *Fundamentos de Física*, vol. 4-6ª edição.- Editora Livros técnicos e Científicos S.A. Rio de Janeiro - 2009 - p.200.
- [73] Ayrosa A. M. I. B., Liofilização: Ciência ou Arte? Disponível em: WWW.faap.br/revista_faap/engenharia/ped/44_parte02.pdf. Acessado em 20 de março-2011.
- [74] H. M. Rietveld, Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica* 22, 151, 1967.
- [75] A. O. G. Maia, Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2005.
- [76] C. T. De Meneses, Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X, Tese (Doutorado)-Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [77] L. W. Guo, D. L. Peng, H. Makino, K. Inaba, H. J. Ko, K. Sumiyama, Y. Yao, *Structural and magnetic properties of Mn₃O₄ films grown on MgO(001) substrates by plasma-assisted MBE*, *J. Magn. Magn. Mater.* 213, 321, 2000.