



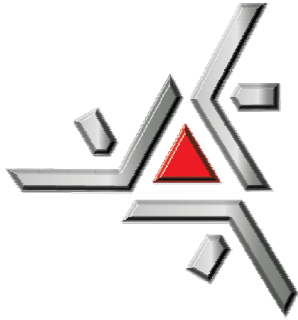
**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ELI CARLOS REISDOERFER

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA
ZnO – FeO SUBMETIDO À MOAGEM DE
ALTA ENERGIA***

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

Maringá - Pr
2008



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

Eli Carlos Reisdorfer

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA
ZnO – FeO SUBMETIDO À MOAGEM DE
ALTA ENERGIA***

Dissertação apresentada a Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de Mestre em Física.

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

Maringá - Pr
2008

Epígrafe

“Vi ainda debaixo do sol que não é dos ligeiros o prêmio, nem dos valentes, a vitória, nem tampouco dos sábios, o pão, nem ainda dos prudentes, a riqueza, nem dos inteligentes, o favor; porém tudo depende do tempo e do acaso”.

(Eclesiastes 9,11)

Resumo

O sistema $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ foi submetido à moagem de alta energia em moinho de bolas, variando-se a concentração em todo o intervalo (i.e., $0 \leq X \leq 1$). Os pós como-móidos foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e magnetometria de amostra vibrante. As amostras com $X = 0 ; 0,03 ; 0,07$ foram tratadas termicamente em atmosfera livre a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, e caracterizadas adicionalmente por microscopia eletrônica de varredura e quanto às propriedades de transporte elétrico. Os resultados revelaram que a moagem de alta energia ocasionou uma efetiva redução no tamanho das partículas, em todas as faixas de composição. As amostras como-móidas com $X \leq 0,07$ apresentaram a fase $(\text{Zn, Fe})\text{O}$, i.e., solução sólida de estrutura hexagonal compacta, com Fe^{3+} substituindo Zn^{2+} . Para as amostras sinterizadas, ainda nesta faixa de concentração, observou-se que resultaram com alta porosidade e comportamento varistor pobre, com a fase majoritária ZnO “puro” e a segregação da franklinita (ZnFe_2O_4). Para $0,09 \leq X \leq 0,18$ ocorreu a saturação da solução sólida $(\text{Zn, Fe})\text{O}$ produzindo, também no pó como-móido, a formação de $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$. A amostra $(\text{ZnO})_{0,65}(\text{FeO})_{0,35}$ apresentou até três fases: o ZnO “puro”, a solução sólida $(\text{Fe, Zn})\text{O}$ e o espinélio $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$. No restante do intervalo de concentrações (i.e., para $0,50 \leq X \leq 1$), revelaram-se presentes apenas as fases ZnO “puro” e o $(\text{Fe, Zn})\text{O}$. Todas as amostras como-móidas apresentaram histerese magnética, o que foi atribuído à contaminação com ferro metálico, originalmente presente no precursor FeO ou incorporado no sistema por abrasão na moagem, ou, no caso das concentrações intermediárias, à presença do espinélio $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$.

Abstract

The $(1-X)\text{ZnO} + X\text{FeO}$ system was ball-milled in a high-energy planetary mill, varying X throughout the concentration range (i.e., for $0 \leq X \leq 1$). The as-milled powders were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometry. Sintered pellets were also prepared for $X \leq 0.07$, by further thermal annealing pressed milled samples, during 1 h, at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, in free atmosphere. These samples were additionally characterized by scanning electron microscopy and respectively to the electric transport properties. The results revealed that the high-energy milling induced, for every starting nominal concentration, an effective particle size reduction. For $X \leq 0.07$, the as-milled samples showed the formation of a $(\text{Zn}_{1-X}\text{Fe}_X)\text{O}$ solid solution only, with a hexagonal compact structure. For $0.09 \leq X \leq 0.18$, a saturation of the $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$ solid solution took place forming, additionally, the franklinite (ZnFe_2O_4). Three phases appeared for the $X = 0.35$ sample: ZnO , a $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$ solid solution and a $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_4$ spinel-like phase. For the rest of the concentration range (i.e., $0.50 \leq X \leq 1$) only the ZnO and $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$ phases were observed. All the as-milled samples presented magnetic hysteresis, which was attributed to contamination with metallic iron, originally present as impurity in the FeO precursor, or incorporated in the system by abrasion during the milling process; or, in the case of intermediary concentrations, also due to the $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_4$ spinel. The sintered samples revealed the segregation of the franklinite in a ZnO matrix, with a highly porous ceramic body and poor varistor behavior.

Agradecimentos

Ao Professor Andrea e ao Professor Jusmar, pela orientação;

À minha noiva Suzana pelo incentivo e compreensão;

À minha família, pelo apoio incondicional aos estudos;

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, em especial ao Flávio, a Célia e ao Valdecir pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

A toda a equipe do Colégio Estadual Padre Anchieta e da Escola Estadual Duque de Caxias, pela compreensão e pelo incentivo prestado.

Dedicatória

Dedico à minha noiva Suzi, aos meus pais Serginho e Lemir, e aos meus irmãos Alex e Jhoni, com quem compartilho esta conquista.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	01
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
	2.1 Semicondutores.....	05
	2.2 Semicondutor Diluído Magnético (DMS).....	10
	2.3 Zincita (ZnO).....	14
	2.4 Wustita (FeO).....	18
	2.5 Composto DMS (ZnO) _{1-x} (FeO) _x	21
	2.6 Mecanosíntese.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
	3.1 Preparação das amostras.....	40
	3.2 Caracterização das amostras.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
	4.1 Difratomia de Raios X e Espectroscopia Mössbauer	45
	4.2 Magnetização x Campo Magnético Aplicado	67
5	CONCLUSÕES	74
6	APÊNDICE - A	75
	A.1 Influência da sinterização sobre as propriedades elétricas, estruturais, magnéticas e microestruturais.....	75
	A.2 Mecanismo da formação de defeitos.....	84
7	REFERÊNCIAS	89

Lista de Figuras

Figura 2.1	Banda de valência e banda de condução.....	06
Figura 2.2	Materiais isolantes, semicondutores e condutores	06
Figura 2.3	Representação de um semicondutor intrínseco... ..	07
Figura 2.4	Representação de um semicondutor extrínseco tipo N.....	09
Figura 2.5	Representação de um semicondutor extrínseco tipo P.....	10
Figura 2.6	Esquema básico de um transistor spintrônico.....	14
Figura 2.7	Estrutura cristalina do ZnO (Wurtzita).....	15
Figura 2.8	Estrutura cristalina do ZnO, mostrando sua não-estequiometria em b.....	16
Figura 2.9	Níveis de energia de defeitos nativos em ZnO.....	18
Figura 2.10	Parâmetros de rede do $Fe_{1-w}O$.....	19
Figura 2.11	Modelo simplificado da célula da wustita ou complexo de Roth.....	20
Figura 2.12	Modelo estrutural de Koch & Cohen para a wustita.....	20
Figura 2.13	Espectro Mössbauer do $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ em várias temperaturas.....	25
Figura 2.14	Curva <i>M-H</i> do $Zn_{1-x}Fe_xO$ a 77K (a), Curva <i>M-H</i> do $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ em várias temperaturas (b)	26
Figura 2.15	Relação de área entre as (%) de fases Fe^{2+} e Fe^{3+} do composto $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ determinada pela técnica Mössbauer em várias temperaturas.....	27
Figura 2.16	Curvas de histerese magnética do $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ tratado em diferentes atmosferas: Ar/H₂ 5% (a) e Ar (b), ambas a temperatura ambiente.....	28
Figura 2.17	Modelo de difração de raios X do $Zn_{1-x}Fe_xO$ (X = 0.0306, 0.0509, 0.0708, 0.0989) em temperatura ambiente.....	29
Figura 2.18	Curva de histerese magnética para o $Zn_{0,9491}Fe_{0,0509}O$ em temperatura ambiente.....	30

Figura 2.19	Espectros Mössbauer para o $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.0306, 0.0509, 0.0708, 0.0989$) a temperatura ambiente.....	32
Figura 2.20	Moinho de bolas (marca Fritsch, modelo Pulverisette 6) (a), Dinâmica de moagem (b)	35
Figura 4.1	Difratogramas dos precursores FeO, como-recebido (a) e como-moído (b) e ZnO, como-recebido (c) e como-moído (d)	46
Figura 4.2	Espectros Mössbauer dos precursores FeO como-recebido (a), FeO como-moído (b) e ZnO como-moído(c)	49
Figura 4.3	Difratogramas das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas para X: 0,01 (a); 0,03 (b); 0,05 (c) e 0,07 (d)	51
Figura 4.4	Espectros Mössbauer das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas para X: 0,01 (a); 0,03 (b); 0,05 (c) e 0,07 (d)	54
Figura 4.5	Difratogramas das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas para X: 0,09 (a); 0,12 (b) e 0,18 (c)	56
Figura 4.6	Espectros Mössbauer das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas para X: 0,09 (a), 0,12 (b), 0,18 (c)	59
Figura 4.7	Difratogramas das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas para X: 0,35 (a), 0,50 (b), 0,70 (c)	61
Figura 4.8	Espectros Mössbauer das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas para X: 0,35 (a); 0,50 (b); 0,70 (c).....	63
Figura 4.9	Área subspectral relativa da contribuição respectiva ao ferro trivalente, em função da concentração inicial de FeO, para as amostras como-moídas.....	64
Figura 4.10	Curvas de <i>magnetização x campo magnético aplicado</i> para o precursor ZnO, como-recebido e como-moído.....	67
Figura 4.11	Curvas de <i>magnetização x campo magnético aplicado</i> das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas, para X = 0,01, 0,03, 0,05 e 0,07.....	68
Figura 4.12	Curvas de <i>magnetização x campo magnético aplicado</i> das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas, para X = 0,09, 0,12, 0,18 e 0,35.....	69
Figura 4.13	Curvas de <i>magnetização x campo magnético aplicado</i> das amostras $(ZnO)_{1-x}(FeO)_x$ como-moídas, para X: 0,50; 0,70 e para o precursor FeO como-recebido e como-moído.....	70
Figura 4.14	Magnetização de máximo campo, M_{mc} , em função da concentração X para as amostras como-moídas.....	71

Figura 4.15	Magnetização remanente e campo coercivo, em função da concentração X, para as amostras como-móidas.....	72
Figura A.1	Curvas <i>J-E</i> das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, (ZnO)_{0,97}(FeO)_{0,03} e (ZnO)_{0,93}(FeO)_{0,07}.....	78
Figura A.2	Espectros de DRX dos pós obtidos a partir das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, (ZnO)_{0,97}(FeO)_{0,03} e (ZnO)_{0,93}(FeO)_{0,07}.....	79
Figura A.3	Espectros Mössbauer dos pós obtidos a partir das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, (ZnO)_{0,97}(FeO)_{0,03} e (ZnO)_{0,93}(FeO)_{0,07}.....	80
Figura A.4	Curvas de magnetização das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, (ZnO)_{0,97}(FeO)_{0,03} e (ZnO)_{0,93}(FeO)_{0,07}.....	82
Figura A.5	Microestrutura das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais: ZnO (a); (ZnO)_{0,97}(FeO)_{0,03} (b); (ZnO)_{0,93}(FeO)_{0,07} (c)	83
Figura A.6	Modelo de dupla barreira Schottky considerando a substituição do ferro na rede do ZnO, na região de contorno de grão.....	85

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Parâmetros hiperfinos do $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x= 0,0306; 0,0509; 0,0708; 0,989$).....	31
Tabela 3.1	Precusores utilizados na preparação das amostras.....	40
Tabela 3.2	Condições para moagem.....	41
Tabela 3.3:	Especificações sobre as fases identificadas e/ou discutidas no presente trabalho e as respectivas fichas do JCPDS.....	43
Tabela 4.1	Parâmetros hiperfinos das amostras.....	66
Tabela A.1	Parâmetros hiperfinos das amostras sinterizadas.....	79
Tabela A.2	Dados de caracterização estrutural e magnética.	81
Tabela A.3	Dados de caracterização microestrutural e elétrica.....	82

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais têm recebido enorme atenção nas últimas décadas, o que é percebido pela evolução de todas as áreas da engenharia, na indústria e na tecnologia. Um bom exemplo está na indústria eletrônica, onde descobertas na área de semicondutores resultaram no desenvolvimento de novos diodos, transistores e chips miniaturizados (O'CONNOR *et al.*, 2001).

O desenvolvimento dos materiais semicondutores provocou uma verdadeira revolução na tecnologia da eletrônica, estando presentes em todo e qualquer equipamento computadorizado ou que utiliza ondas de rádio.

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

As memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM) representam a nova geração de dispositivos spintrônicos. Uma alternativa interessante para a fabricação das MRAM são os semicondutores magnéticos diluídos (*Diluted Magnetic Semiconductors* - DMS), os quais são constituídos de matrizes semicondutoras, onde alguns dos cátions são substituídos por átomos

magnéticos (PRINZ, 1998).

Os semicondutores DMS são fabricados acrescentando-se uma pequena quantidade de um elemento químico magnético (i.e., dopando) a um composto semiconductor não-magnético. O processo de dopagem em semicondutores não-magnéticos com íons de metal de transição tem produzido propriedades magnéticas interessantes, entre as quais a existência de ferromagnetismo próximo ou acima da temperatura ambiente (PEARTON *et al.*, 2003).

Assim a efetiva aplicação dos semicondutores DMS como material spintrônico depende de uma junção entre as propriedades ferromagnéticas e semicondutoras (LIN *et al.*, 2006).

Vários semicondutores podem ser utilizados como matriz hospede, como GaN, GaP e ZnO, para os quais é necessário o entendimento das propriedades ópticas e elétricas básicas. O ZnO se destaca por ser um semiconductor com uma energia de *bandgap* direto de 3,37 eV à temperatura ambiente, excelentes características mecânicas, baixo custo e ambientalmente seguro (WEI *et al.*, 2006).

Existem várias técnicas de dopagem de um semiconductor com cátions metálicos. Dentre elas podem ser citadas o método de reação do estado sólido, a síntese por microondas, a técnica sol-gel e a mecanosíntese (*mechanical alloying*), esta última utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

Através da mecanosíntese, termo associado à moagem de alta energia em moinho de bolas, podem ser sintetizados mecanicamente compostos ou soluções sólidas. Neste método de processamento, pós precursores são pré-misturados em proporções determinadas e, a seguir, moídos em atmosfera inerte ou reativa, geralmente na busca de compostos ou ligas mono ou polifásicas, possibilitando a combinação de variadas combinações de precursores.

A mecano-síntese tem como maior apelo a obtenção de materiais metaestáveis ou, ainda, nanoestruturados. Por este motivo, tem sido extensivamente utilizado, nos últimos anos na preparação de materiais com propriedades especiais (SURYANARAYANA, 2001).

Desta forma, a moagem de alta energia é de grande interesse à Física de Materiais e vem sendo aplicada na preparação de amostras já há vários anos pelo Grupo de Materiais Especiais do DFI.

Recentemente optou-se por fazer um estudo do sistema (Zn,Fe)O utilizando-se moagem de alta energia. Assim, pela primeira vez no Grupo, procedeu-se à moagem dos pós precursores de ZnO e FeO, em toda a faixa de composições nominais (i.e. de acordo com a fórmula $Zn_{1-x}Fe_xO$, X foi variado de 0 a 1).

Os precursores também foram submetidos isoladamente ao processamento mecânico para entendimento da ação da moagem na estrutura dos mesmos. Para as menores concentrações, i.e. $0 \leq X \leq 0,07$, procedeu-se à sinterização em 1000 °C dos pós pastilhados.

Os produtos finais da moagem e do tratamento térmico foram caracterizados estruturalmente e magneticamente por difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer e magnetometria de amostra vibrante. As amostras sinterizadas também foram caracterizadas microestruturalmente e quanto às propriedades de transporte elétrico por, respectivamente, microscopia eletrônica de varredura e curvas ($I-V$),.

Trata-se, desta forma, de um estudo cujo objetivo é identificar os produtos resultantes da moagem do sistema ZnO-FeO e caracterizar as propriedades estruturais, hiperfinas, magnéticas, elétricas e microestruturais do produto. A utilização do FeO nos sistemas sob investigação é devido à possibilidade de se obter informações através de espectroscopia Mössbauer, técnica disponível no Laboratório de Materiais Especiais do DFI.

No Capítulo 2, apresentado a seguir, está disposto uma revisão bibliográfica, onde são apresentadas as propriedades e características dos semicondutores, dos matérias precursores e do sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$, comentando trabalhos previamente reportados sobre o sistema. Consta ainda neste Capítulo, detalhes do processo de mecanosíntese.

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

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo 4, tendo sido dispostos por técnica de medida e por blocos de amostras. As conclusões deste trabalho são apontadas no Capítulo 5. No Capítulo 6 encontra-se o Apêndice A, onde são apresentados os resultados do efeito do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, hiperfinas, magnéticas, elétricas e microestruturais das amostras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Semicondutores

O desenvolvimento dos materiais semicondutores provocou uma verdadeira revolução na tecnologia da eletrônica, estando presentes em todo e qualquer equipamento computadorizado ou que utiliza ondas de rádio, como nos *chips* de microprocessadores, em transistores ou num simples relógio digital.

De acordo com o modelo atômico de Bohr, na distribuição eletrônica em torno do núcleo, quanto maior a energia do elétron, numa órbita mais distante do núcleo ele se encontrará. A última órbita eletrônica de um átomo é denominada de banda de valência. Na banda de valência encontram-se os elétrons responsáveis pelas ligações químicas entre os átomos.

Os elétrons da banda de valência ao receberem um acréscimo de energia, são ejetados para a banda de condução tornando-se livres. Na banda de condução e sob a ação de um campo elétrico os elétrons livres formam a corrente elétrica, como mostra a Figura 2.1:

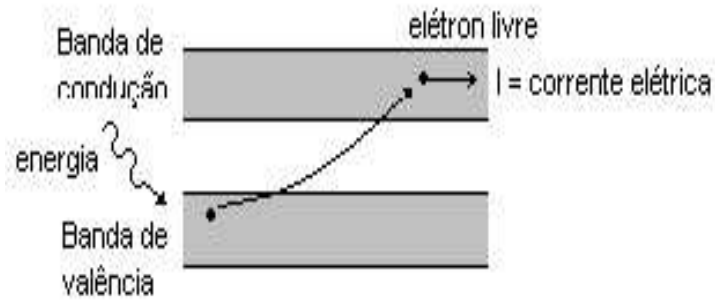


Figura 2.1 - Banda de valência e banda de condução (FERREIRA, 2005).

Entre as bandas de valência e de condução se encontra a banda proibida, região onde não é possível existir elétrons. Quanto maior a banda proibida, maior será a quantidade de energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e levá-lo para a banda de condução. A Figura 2.2 representa a banda proibida dos materiais isolantes, condutores e semicondutores:

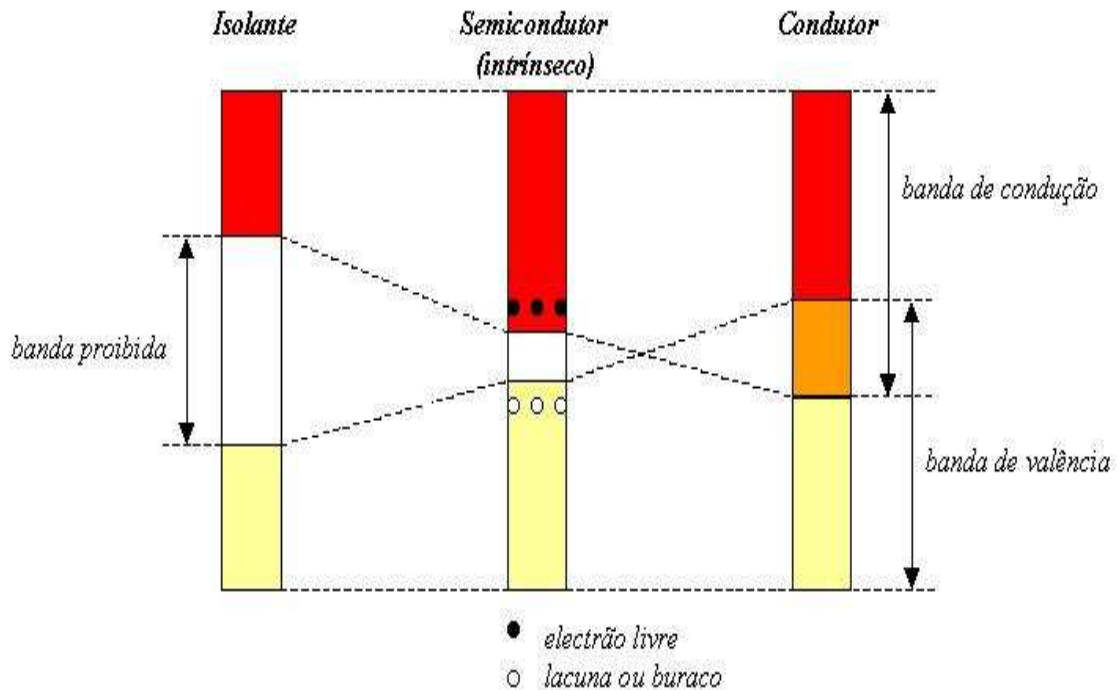


Figura 2.2 - Materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Os semicondutores são sólidos ou líquidos, capazes de mudar sua condição de isolante para a de condutor. Em baixas temperaturas, os semicondutores puros comportam-se como isolantes. Sob temperaturas altas, ou luz ou com a adição de impurezas, podem aumentar drasticamente a sua condutividade, se aproximando dos metais e comportando-se como condutores. Desta forma, os semicondutores são materiais que possuem uma resistência situada entre a dos materiais condutores e a dos isolantes.

Os materiais semicondutores podem ser intrínsecos ou extrínsecos.

Os semicondutores intrínsecos ou puros são aqueles encontrados em estado natural, como o silício e o germânio, que são elementos tetravalentes, com ligações covalentes estáveis, ou ainda, os semicondutores III-V que são formados por dois elementos: um trivalente e outro pentavalente como o arseneto de gálio e o fosfeto de índio. A Figura 2.3 representa um semicondutor intrínseco:

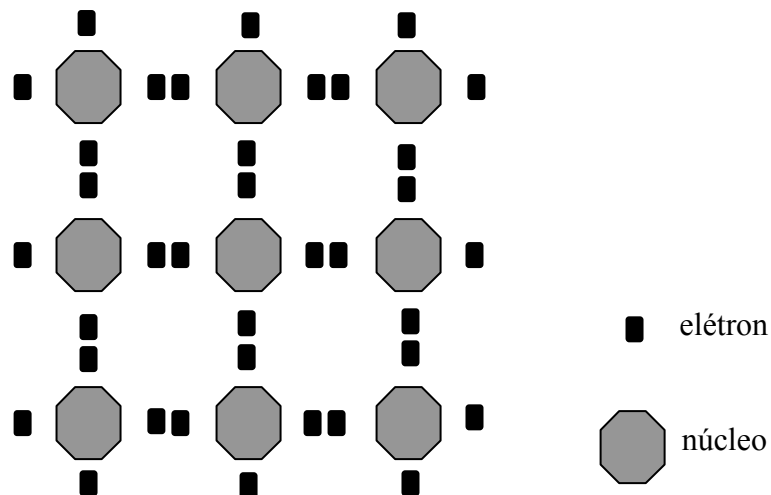


Figura 2.3 – Representação de um semicondutor intrínseco.

Um cristal semicondutor puro, em certas temperaturas é praticamente um isolante, pois muito pouca eletricidade passa por ele. O fenômeno da semicondutividade pode, em alguns casos, ser provocado ou acentuado pela técnica de dopagem (RUSSEL, 1929).

Desta forma, é possível alterar o comportamento desse cristal semicondutor puro e transformá-lo em um semicondutor melhorado, dopando-o. Na dopagem, mistura-se uma pequena quantidade de impurezas a um cristal puro, tornando-o um semicondutor extrínseco.

A dopagem pode ser realizada com dois tipos de impurezas:

Tipo N - Na dopagem tipo N, considerando-se uma rede hospedeira compartilhando 4 elétrons de ligação, usa-se elementos pentavalentes, adicionados ao semicondutor puro. Elementos pentavalentes possuem cinco elétrons na camada de valência, resultando no momento da substituição a sobra de um elétron, devido ao quinto elétron não ter a quem se ligar, ganhando liberdade de movimento. Apenas uma pequena quantidade de impurezas é necessária para criar elétrons livres o suficiente para permitir que uma corrente elétrica flua pelo semicondutor. O semicondutor tipo N é um bom condutor. Os elétrons livres possuem carga negativa, daí o nome tipo N. Neste tipo de semicondutor os elétrons são os portadores de carga majoritários e as lacunas os minoritários. A Figura 2.4 representa um semicondutor extrínseco tipo N:

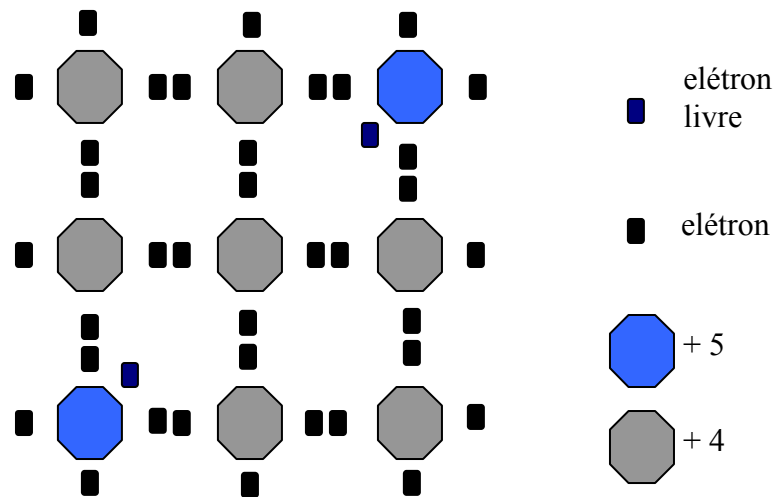


Figura 2.4 – Representação de um semicondutor extrínseco tipo N.

Tipo P - Na dopagem tipo P, considerando-se uma rede hospedeira compartilhando 4 elétrons de ligação, usa-se elementos trivalentes, adicionados ao semicondutor puro. Elementos trivalentes possuem três elétrons na camada de valência, resultando no momento da substituição a falta de um elétron, formando "lacunas" positivamente carregadas. A ausência de um elétron cria o efeito de uma carga positiva, daí o nome tipo P. As lacunas podem conduzir corrente, por aceitarem um elétron vizinho, movendo a lacuna em um espaço. O semicondutor tipo P é um bom condutor. No semicondutor tipo P, as lacunas são os portadores de carga majoritários e os elétrons minoritários. A Figura 2.5 representa um semicondutor extrínseco tipo P:

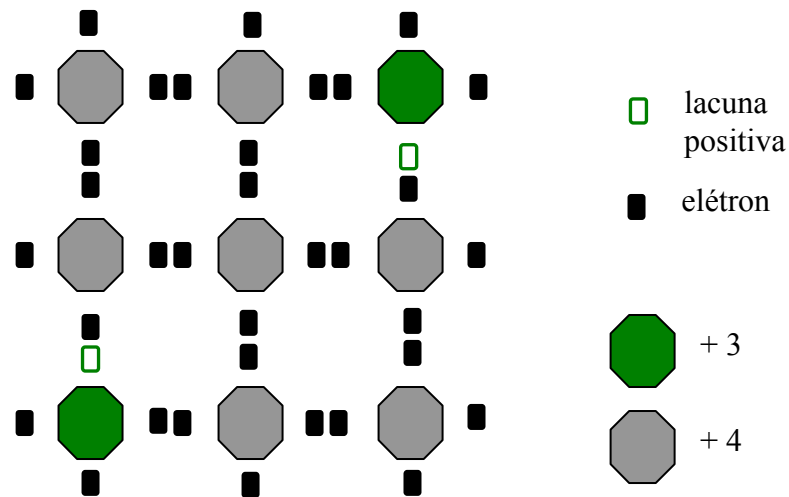


Figura 2.5 – Representação de um semicondutor extrínseco tipo P.

O óxido de zinco (ZnO), por exemplo, é um semicondutor do tipo-n com inúmeras aplicações em dispositivos eletroeletrônicos de estado sólido em que se destacam os sensores e os varistores (Clark, 1999).

2.2. Semicondutor Magnético Diluído (DMS)

Os avanços tecnológicos na produção de microprocessadores, que resultam na melhoria da capacidade de processamento, exigem o aumento constante no número de transistores. Entretanto, a atual tecnologia eletrônica de semicondutores (silício) vem encontrando limites devido à impossibilidade da miniaturização. Essa limitação pode ser superada com o surgimento de uma nova tecnologia: a spintrônica.

O termo spintrônica é proveniente de *spintronics*, ou “eletrônica de spin”, e visa o controle e a manipulação da carga e do *spin* do elétron ao invés do controle do movimento da carga do elétron, como ocorre na eletrônica. A direção do spin do elétron pode ser mudada através de um campo magnético e através dessa interação que se pode manipular essa propriedade.

Assim, a spintrônica estuda a contribuição do spin eletrônico na física do estado sólido e em possíveis dispositivos tecnológicos que exploram a manipulação de correntes polarizadas de spin. O estudo da relaxação e do transporte de spin em metais e semicondutores é de fundamental interesse por demonstrarem potencial de aplicação em dispositivos como motores, geradores, ímãs e atuadores magnéticos na indústria de gravação magnética de alta densidade. Algumas aplicações podem ser destacadas como na fabricação de cabeçotes de leitura magnetoresistivos e de memórias de acesso aleatório magnetoresistivas (MRAM's) (PRINZ, 1998).

As MRAM's, abreviação de Magnetoresistive Random Access Memory, representam à nova geração de dispositivos spintrônicos.

As MRAM's, além de serem não-voláteis, ou seja, preservarem o material gravado mesmo após a interrupção da corrente elétrica, não necessitam de eletricidade para disponibilizar as informações gravadas, diferindo das memórias não-voláteis confeccionadas com semicondutores (RAM, EPROM e EEPROM), que são lentas e requerem eletricidade para o acesso aos dados.

Uma alternativa interessante para a fabricação das MRAM são os semicondutores diluídos magnéticos (DMS). Os DMS's são fabricados acrescentando (dopando) uma pequena quantidade de um elemento químico magnético ao composto semicondutor não magnético.

Os DMS's são constituídos de matrizes semicondutoras, nos quais alguns de seus cátions são substituídos por átomos magnéticos. Desta forma, a carga e o spin são acomodados em uma única matriz, proporcionando design técnico e fenomenológico para novos dispositivos spintrônicos. Este fator é muito importante e propicia um grande potencial de aplicações tecnológicas em optoeletrônica e spintrônica. A substituição de cátions de semicondutores não-magnéticos III-V ou II-VI por íons magnéticos de metal de transição tal como Mn, Fe e Co em moderadas concentrações, já permitiu a utilização simultânea das propriedades de carga e de spin, como graus de liberdade num único sistema (OHNO, 1998).

A dopagem de íons de transição metálicos em semicondutores não-magnéticos que tem como produto um DMS, introduz propriedades magnéticas interessantes e tem chamado à atenção de muitos pesquisadores (OHNO, 1998), (UEDA *et al.*, 2001), (CHENG & CHIEN, 2003).

Acredita-se que a utilidade dos semicondutores ferromagnéticos para a aplicação como material spintrônico depende de uma junção entre as propriedades ferromagnéticas e semicondutoras (LIN *et al.*, 2006).

A determinação precisa do estado magnético destes materiais é uma tarefa difícil devido aos sítios magnéticos estarem bastante dispersos e de não haver segregação. Técnicas de caracterização cristalográfica tais como difração de raios X e a microscopia eletrônica de transmissão são necessárias mas não são suficientes para que a identificação do estado magnético. Por outro lado, magnetômetros detectam os sinais magnéticos totais sem fornecer informação do estado magnético local. Desta forma, a confirmação da existência de um sistema DMS requer um conjunto de resultados cristalográficos e magnéticos. Para que um material seja definido como DMS deve haver a confirmação da influência de campos magnéticos externos, através dos elétrons d sobre os portadores sp delocalizados.

As pesquisas apresentam resultados controversos sobre a origem do ferromagnetismo, independentemente da existência de segregação de dopantes 3d. Portanto, o entendimento do magnetismo destes sistemas é de fundamental importância para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos, que possam funcionar em condições ambientes.

Existem vários candidatos a matriz hospedeira como o GaN, o GaP e o ZnO, para os quais há razoável entendimento das propriedades ópticas e elétricas básicas (WEI *et al.*, 2006).

Exemplos de sistemas DMS são o InMnAs, o GaMnN e o GaMnP. Há especulações recentes que o mesmo ferromagnetismo pode ser obtido em matrizes semicondutoras dopados com impurezas de ferro.

Como aplicação prática, nos transistores spintrônicos, os elétrons com determinada polarização são gerados na camada ferromagnética (emissor), e injetados na porta semicondutora. Como as duas camadas ferromagnéticas têm magnetizações paralelas, os elétrons atravessarão a camada coletora se, na porta semicondutora, a polarização do spin permanecer imutável. Se ao longo da porta um campo magnético atuar sobre os elétrons e alterar a direção do spin, estes não serão captados pela camada coletora. Esse fenômeno é inteiramente análogo ao caso de um transistor eletrônico, que permite a passagem de corrente em um sentido e bloqueia no sentido contrário.

A Figura 2.6 representa um esquema básico de um transistor spintrônico.

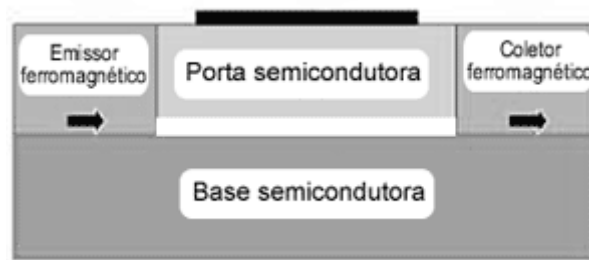


Figura 2.6 - Esquema básico de um transistor spintrônico.

Esse mecanismo funciona enquanto as camadas magnéticas permanecerem ordenadas, ou seja, abaixo da temperatura de Curie. Assim, para operar na temperatura ambiente, o dispositivo deve ser feito com material que tenha T_c maior do que, digamos, 40°C .

Alguns grupos de pesquisa relatam resultados experimentais que confirmam a manifestação do ferromagnetismo em temperaturas até maiores do que a temperatura ambiente em DMS à base de ZnO dopado com ferro, cobalto e níquel (CHAMBERS, 2006), (SATO & YOSHIDA, 2001).

No entanto, estes resultados estão ainda sendo debatidos e a origem do ferromagnetismo nesses compostos vem sendo atribuída a artefatos de fabricação, tais como, a formação de fases e compostos intermediários e segregação dos dopantes ferromagnéticos em nanopartículas e nanoagregados (CHAMBERS, 2006).

2.3. Zincita (ZnO)

A estrutura cristalina do ZnO é do tipo wurtzita hexagonal ($a=3,252\text{\AA}$, $c=5,206\text{\AA}$ e $c/a=1,6$) (AHN *et al.*, 2006^a).

As constantes de rede do ZnO são consideradas não-estequiométricas, devido a um excesso de metal ($Zn_{1+x}O$). O raio iônico do Zn^{2+} possui dimensão suficiente para ser coordenado com seis ânions O^{2-} , mas devido à presença dos orbitais mistos sp^3 nas ligações Zn-O, os íons Zn ocupam interstícios tetraedrais (BELLINI, 2001).

A estrutura cristalina do ZnO é mostrada na Figura 2.7:

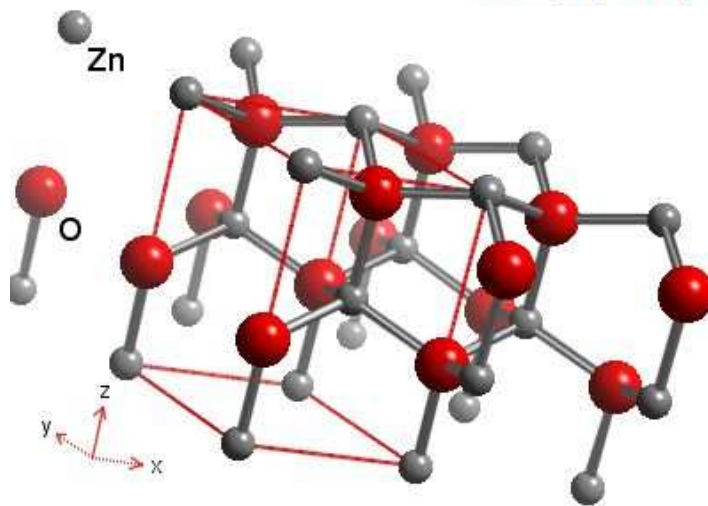


Figura 2.7 – Estrutura cristalina do ZnO (Wurtzita).

Nesta estrutura é difícil incorporar cátions com raios iônicos maiores, os quais tendem a aumentar o desvio da razão ideal ânion-cátion. Por outro lado, é mais fácil incorporar cátions com raios iônicos menores. A sublimação do ZnO torna-se significativa em temperaturas em torno de $1200^{\circ}C$. As ligações no ZnO são 50-60% iônicas e os defeitos dominantes são zínco intersticiais (Zn_i) (BELLINI, 2001).

Não-estequiometria do Óxido de Zinco (ZnO)

Como dito anteriormente, o ZnO é considerado um composto não-estequiométrico, ou seja, não pode ser expresso por uma simples razão de inteiros, assim o ZnO pode ser representado da seguinte forma: $Zn_{1+x}O$, onde x indica o desvio da composição estequiométrica. Dependendo da temperatura e da pressão de oxigênio (KINGERY *et al.*, 1976), o excesso de zinco pode ser representado pela formação de vacâncias de oxigênio: ZnO_{2-x} .

Considerando outros óxidos, a não-estequiometria pode ser devido a vacâncias de cátions ($Fe_{1-x}O$ e $Ni_{1-x}O$), cátions intersticiais em excesso ($Cr_{2+x}O_3$), vacâncias de ânions (PrO_{2-x} e ZrO_{2-x}) e ânions intersticiais UO_{2+x} (KINGERY *et al.*, 1976).

O $Zn_{1+x}O$ é um composto não-estequiométrico com cátions Zn^{2+} intersticiais em excesso e elétrons livres (que não podem ser tomados pelos átomos de oxigênio O^{2-}). Estes elétrons contribuem à condutividade elétrica.

A Figura 2.8, mostra a estrutura do ZnO (a) e do $Zn_{1+x}O$ (b), sendo a última uma estrutura não-estequiométrica devido ao excesso de zinco em posições intersticiais na rede.

De acordo com a notação de KRÖGER & VINK (1956), Zn_i^x denota um átomo de zinco intersticial neutro que pode ser mono (Zn_i^{\cdot}) ou duplamente ionizado ($Zn_i^{\cdot\cdot}$), dependendo da energia de ionização. Ele doa elétrons para a banda de condução. Ambos Zn_i^x e Zn_i^{\cdot} agem como doadores, o que torna o ZnO um semiconductor tipo-*n*. A condutividade elétrica (σ), para o ZnO, é proporcional à concentração de zinco intersticial, onde $\sigma \propto [Zn_i^{\cdot}]$ ou $[Zn_i^{\cdot\cdot}]$.

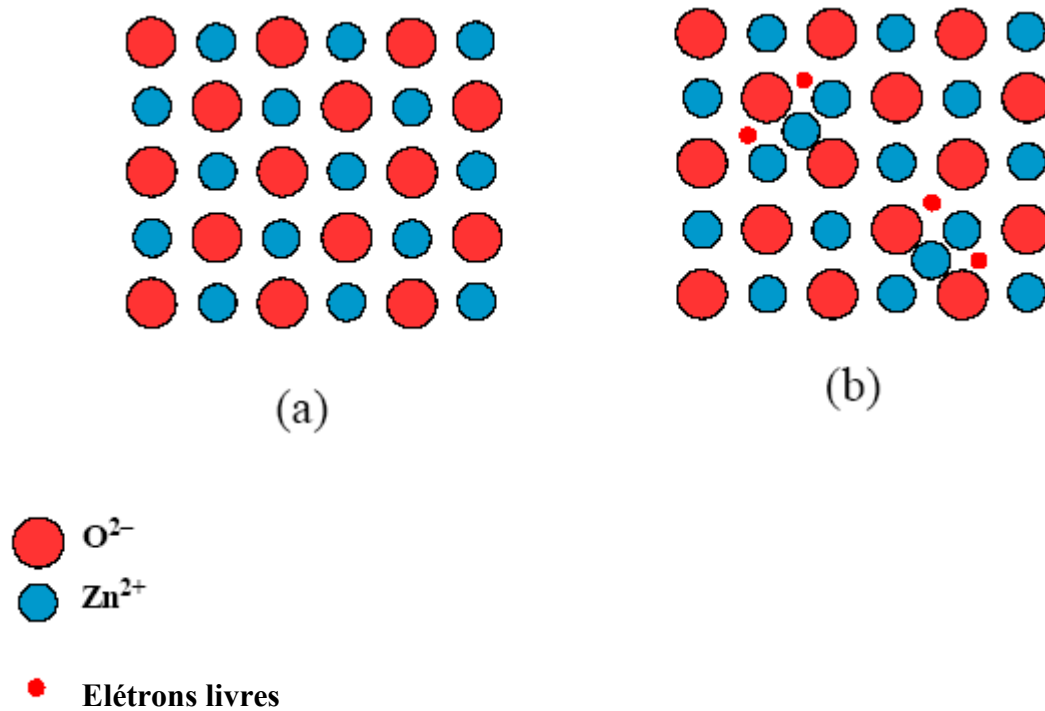


Figura 2.8 – Estrutura cristalina do ZnO, mostrando sua não-estequiometria em b.

Na literatura sobre ZnO, além dos doadores intrínsecos Zn_i , são discutidas, também, vacâncias de oxigênio (V_O). V_O^x podem ser, também, mono (V_O^{\cdot}) e duplamente ionizadas ($V_O^{\cdot\cdot}$) (BELLINI, 2001).

A largura da banda proibida do ZnO é $E_g = 3,44$ eV (a 4 K) e $E_g = 3,2$ eV (a 300 K). As posições dos níveis de energia formados no interior da banda proibida, devidas à presença de defeitos, são mostradas na Figura 2.9. As posições dos níveis de doadores dos átomos de zinco intersticiais e vacâncias de oxigênio, são iguais em termos de energia.

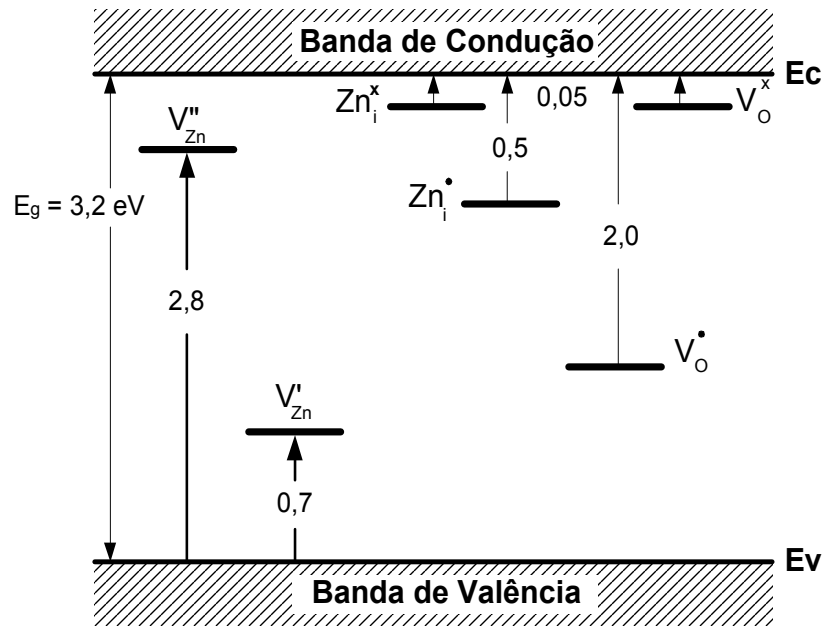


Figura 2.9 – Níveis de energia de defeitos nativos em ZnO (HOZER, 1994).

2.4. Wustita (FeO)

O óxido de ferro conhecido como wustita apresenta estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A wustita é instável em temperaturas abaixo de 843 K, quando se decompõe em α -Fe e magnetita (Fe_3O_4), mas pode ser mantida num estado metaestável quando estabilizada por resfriamento rápido desde a região de equilíbrio ($\sim 580 \text{ K}$) até a temperatura ambiente (CHOU *et al.* 1986).

A wustita, comumente representada pela fórmula “FeO”, na realidade apresenta insuficiência em ferro, sendo correto representá-la pela fórmula não-estequiométrica $Fe_{1-w}O$, onde w varia de 0,05 a 0,15 (MINERVINI & GRIMES, 1999). Este fato implica na existência de vacâncias de ferro na rede, ou seja, apresenta uma estrutura cristalina semelhante à do

cloreto de sódio (NaCl), porém “defeituosa”. A Figura 2.10 mostra a variação do parâmetro de rede do óxido, com a concentração de ferro na fórmula não-estequiométrica Fe_{1-w}O .

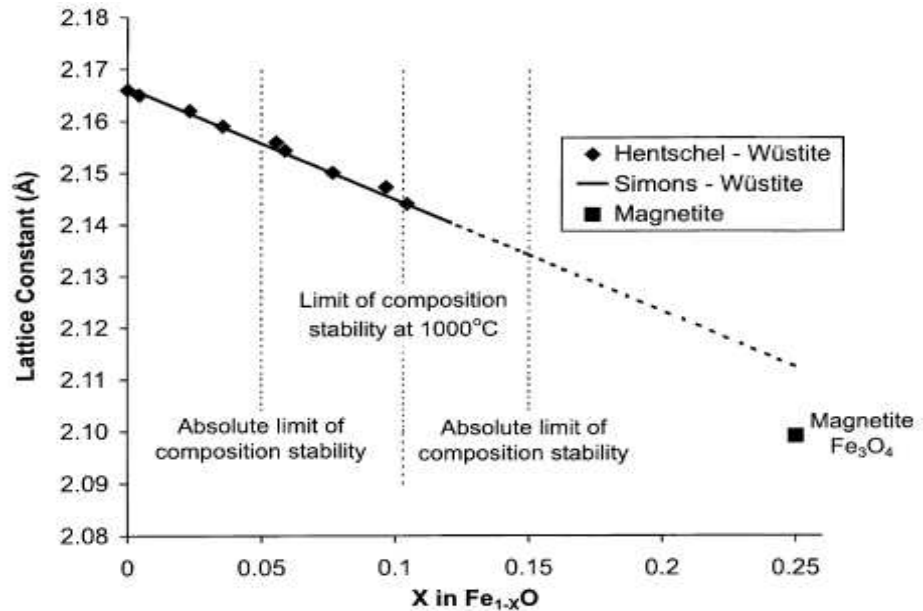


Figura 2.10 – Parâmetros de rede do Fe_{1-w}O (MINERVINI & GRIMES, 1999).

Através desta fórmula, observa-se que a neutralidade eletrônica deste composto requer a participação de dois íons férricos (Fe^{3+}) nas regiões onde ocorre a vacância de um cátion ferroso (Fe^{2+}). A ocorrência das vacâncias catiônicas diminui com o aumento da temperatura, quando o esperado seria um aumento, para uma estrutura de defeitos pontuais ordinários (MINERVINI & GRIMES, 1999). A wustita apresenta fortes interações e aglomerados de defeitos, tornando-a uma estrutura complexa.

Além disto, a não-estequiometria da fórmula química possui uma dependência muito complexa com a pressão de equilíbrio de oxigênio e, desta forma, não pode ser explicada em termos da termodinâmica dos defeitos de ponto (MROWEC, 1989).

Os cátions Fe^{3+} , além de ocupar posição na rede estrutural, podem também ocupar regiões intersticiais da célula da wustita. Para cada vacância catiônica do sistema, um par de

íons trivalentes de ferro passa da posição octaedral para uma posição tetraedral (interstício) (ROTH, 1960), como mostra a Figura 2.11.

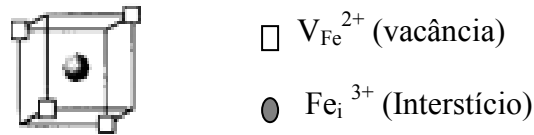


Figura 2.11- Modelo simplificado da célula da wustita ou complexo de Roth (MINERVINI & GRIMES, 1999).

Um modelo mais detalhado das vacâncias catiônicas foi desenvolvido posteriormente abrangendo uma maior quantidade de íons intersticiais em comparação com a quantidade de vacâncias. Este modelo representa melhor a estrutura da wustita, onde a relação entre vacância e íon intersticial é de 3:35, contendo 13 vacâncias catiônicas octaedrais e quatro cátions intersticiais tetraedrais trivalentes (KOCH & COHEN, 1969). A Figura 2.12, representa o modelo estrutural da wustita:

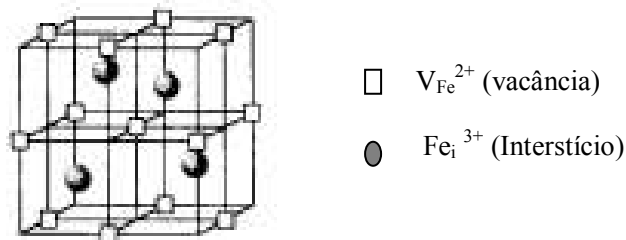


Figura 2.12: Modelo estrutural de Koch & Cohen para a wustita (MINERVINI & GRIMES, 1999).

Simulações computacionais revelam que a estabilidade dos cátions intersticiais provém de interações coulombianas com agregados de vacâncias circundantes (MROWEC, 1989).

A wustita apresenta uma transição de fase na temperatura $T \sim 210$ K, deixando de ser paramagnética e se tornando antiferromagnética. A concentração de Fe^{2+} na rede define a temperatura exata em que a transição acontece. é dependente da concentração de ferro divalente na rede (ROTH, 1960). Observa-se também uma transição de fase estrutural, simultânea à transição de fase magnética, pela qual a wustita migra de uma estrutura cúbica para uma estrutura romboedral (KOCH & COHEN, 1969).

Resultados de caracterização por espectroscopia Mössbauer da wustita apresentam divergências quanto a interpretação técnica. As simetrias cúbicas dos sítios, em princípio, são efetivamente distorcidas devido às vacâncias e dos cátions férricos que geram um gradiente de campo elétrico na região nuclear.

2.5. Composto DMS $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$

O composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ tem atraído a atenção dos pesquisadores nos últimos anos por representar uma opção ao desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos (DMS), no entanto, trabalhos experimentais recentes, mostram que a maioria dos estudos referentes aos DMS são feitos com ZnO dopado com Co (PRELLIER *et al.*, 2003), (JANISCH *et al.*, 2005).

De forma geral o desenvolvimento de um DMS deve atender a necessidade de um material com uma temperatura de Curie alta, associado a um momento magnético alto. Por

isto, é de extrema importância assegurar que os átomos do dopante sejam bem dissolvidos na matriz hospedeira para que o ferromagnetismo (FM) resultante realmente se origine da matriz dopada (HONG *et al.*, 2004).

Tendo em vista que a dopagem visa uma distribuição de átomos de um material ferromagnético numa matriz semicondutora não-magnética, a solubilidade é um fator importante a ser considerado. A solubilidade sofre influência das estruturas cristalinas do dopante e da matriz. As estruturas do cobalto e do ZnO são isomórficas e o tamanho atômico de Co^{+2} e do ZnO^{+2} são similares, resultando em alta solubilidade e alcance de ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. Em contraste ZnO dopado com Fe, tem confirmado experimentalmente ferromagnetismo em temperatura ambiente (POLYAKOV *et al.*, 2004), embora em muitos casos o composto não possua grande momento magnético (COEY *et al.*, 2005), (AHN *et al.*, 2004, 2005, 2006^a), (BLYTHE *et al.*, 2004).

Para o preparo do DMS, podem ser usadas variadas técnicas. Contudo, no caso do ZnO dopado com Fe, existem poucos estudos, dos quais destacam como métodos de preparo a reação do estado sólido, sol-gel e mecano-síntese (AHN *et al.*, 2005). Para que o ferromagnetismo exista em sistemas dopados, numa região próxima ou acima da temperatura ambiente, a escolha da técnica e o processo de elaboração do composto devem ser realizados sobre condições rígidas (PEARTON *et al.*, 2003). Entre as técnicas de preparo, a mecano-síntese mostra-se uma técnica adequada para a síntese do DMS (BLYTHE *et al.*, 2004), e pode ser usada previamente para incorporar ferro no semicondutor (RODRIGUEZ TORRES *et al.*, 2004).

Para a elaboração do DMS, existem várias possibilidades de matrizes hospedeiras, dentre elas, especificamente o ZnO se destaca por possuir um amplo intervalo entre as bandas (3,37 eV), energia de ligação (60 MeV), excelentes propriedades mecânicas, baixo custo, é

ambientalmente seguro e tem sido identificado como uma promissora matriz hospede (RADOVANOVIC & GAMELIN, 2003). Trabalhos teóricos e cálculos recentes, sugerem a possibilidade da existência de ferromagnetismo em temperatura ambiente, num Semicondutor Magnético Diluído (DMS) desenvolvido com base em uma matriz ZnO (DIETL *et al.*, 2000).

O ZnO é classificado como semicondutor do tipo II–VI. Essa classe de semicondutores possui uma grande vantagem, pois as concentrações de carga e de spin podem ser controladas independentemente, através da mudança da concentração do elemento dopante e do metal de transição a ser usado (i.e., Mn, Co, Fe, etc.) (PEARTON *et al.*, 2003), (FUKUMURA *et al.*, 2001), (ZHENGWU *et al.*, 2001). Outra classe de semicondutores são os semicondutores do tipo III-V, os quais devido à baixa solubilidade dos átomos de transição metálica em suas redes não permitem um valor considerável de magnetização (SATO & YOSHIDA, 2001).

Experimentalmente, para átomos de transição metálicos 3d, a solubilidade chega a 10% na matriz semicondutora ZnO, tornando-a promissora até este limite, embora outros pesquisadores demonstrarem experimentalmente um valor menor para o limite de solubilidade (FUKUMURA *et al.*, 1999). A baixa solubilidade do ferro no ZnO pode implicar na formação de segundas fases, quando os íons de ferro que não estão diluídos totalmente na matriz hospede, se unem, resultando em precipitados de ferro ou em alguns óxidos de ferro (ZHENGWU *et al.*, 2001), (AHN *et al.*, 2005), (POTZGER *et al.*, 2006).

O momento magnético por átomo de Fe aumenta com o aumento da concentração do metal. Em um recente trabalho, relata-se que com ferro dopado em filme de ZnO, a ordenação magnética será bem ferromagnética acima da temperatura ambiente, e que íons de ferro formam uma ordem numa pequena região do Óxido de Ferro dentro da matriz (YOON & CHEN, 2006).

Devido à possibilidade de se produzir amostras com variadas técnicas, as propriedades magnéticas podem ser diversas. Em alguns casos, até mesmo a conclusão da existência de ferromagnetismo intrínseco permaneceu controversas.

AHN *et al.*, (2006^b) realizaram um estudo onde amostras de $Zn_{1-x}Fe_xO$, (com $X = 0,01 ; 0,02$ e $0,03$) foram fabricadas por reação do estado sólido, usando-se ZnO de alta pureza (99,99%) e ^{57}Fe enriquecido (95,50%) onde os pós foram previamente misturados e tratados em atmosfera de argônio (Ar) a uma temperatura de 1200 °C por 6 h. Em temperatura ambiente as referidas amostras não mostraram precipitados de Fe ou segundas fases. O aumento da concentração de ferro aumenta também o espaço nas células unitárias. Para as concentrações referidas a estrutura cristalina encontrada foi do tipo wurtzita hexagonal grupo espacial $P6_3mc$, referente à estrutura da matriz hospede ZnO.

Os espectros Mössbauer obtidos por estes autores mostram diferentes componentes de acordo com a temperatura de medida. Para $X = 0,03$, a 4,2 K, aparece somente a fase ferromagnética (sexteto). A partir de 13 K, aparecem uma fase ferromagnética (sexteto) e uma paramagnética (dubleto). Acima de 77 K, até a temperatura ambiente, aparecem duas fases paramagnéticas (dubleto) provenientes de dois sítios distintos. As larguras de linha das componentes dubleto e sexteto são grandes (AHN *et al.*, 2006^b), como mostra a Figura 2.13:

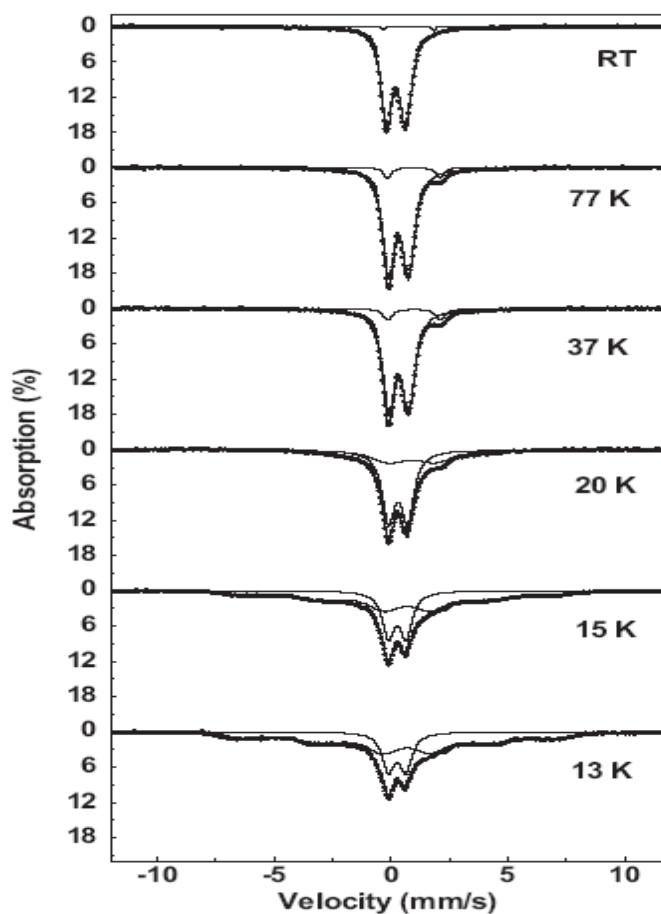


Figura 2.13 - Espectro Mössbauer do $\text{Zn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ em várias temperaturas (AHN *et al.*, 2006^b).

O desdobramento dos quadrupolos entre os dubletos da medida na temperatura de 20 K foi de 0.81 e 2.00 mm/s, ou seja o primeiro corresponde a íons de Fe^{3+} enquanto que o segundo corresponde a íons de Fe^{2+} . Determinou-se a relação entre os íons de Fe^{2+} e os íons de Fe^{3+} , e verificou-se que ela diminui com o aumento da temperatura da amostra (AHN *et al.*, 2006^b).

Em outro estudo abrangendo, também, medidas de magnetização, (AHN *et al.*, 2006^c) observaram que as propriedades ferromagnéticas ficam mais evidentes com o aumento da concentração de ferro, devido à interação de troca entre os íons de ferro. As curvas de

histerese mostradas na Figura 2.14, para várias concentrações de ferro, revelam um aumento na magnetização com o aumento na concentração de ferro.

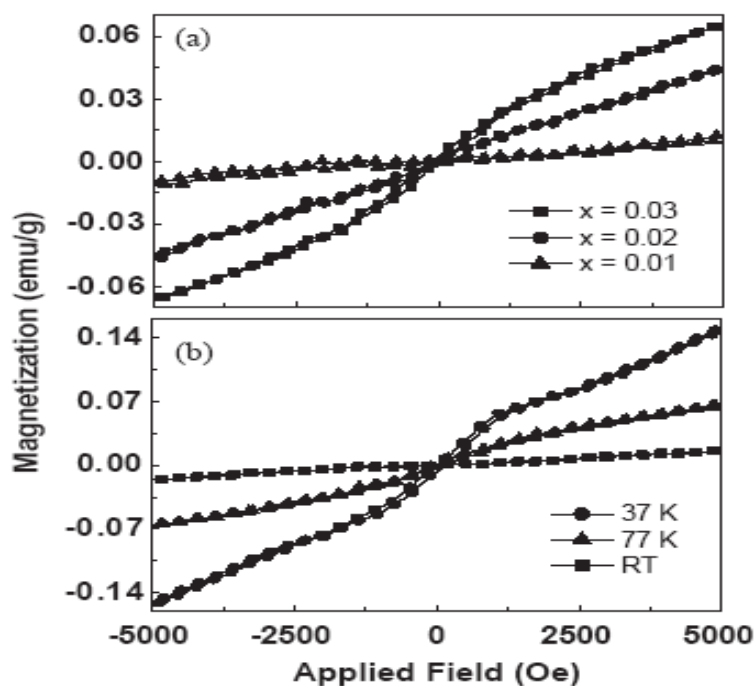


Figura 2.14 - Curva $M-H$ do $Zn_{1-x}Fe_xO$ a 77K (a) Curva $M-H$ do $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ em várias temperaturas (b) (AHN *et al.*, 2006^c).

O aumento linear da magnetização relacionado com o aumento do campo aplicado corresponde à fase paramagnética. O gráfico mostra que, abaixo de 77 K, aparecem fases ferromagnética e paramagnética, mas na temperatura ambiente a única fase presente é a paramagnética.

A Figura 2.15 mostra a relação (%) entre Fe^{2+} e Fe^{3+} para a amostra $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$, como determinado pelas áreas subspectrais Mössbauer, em várias temperaturas. A área de íons Fe^{2+} diminui, enquanto que a área de íons Fe^{3+} aumenta, com o aumento relativo da

temperatura. Verifica-se claramente, que os íons Fe^{2+} desaparecem com o aumento da temperatura (AHN *et al.*, 2006^c).

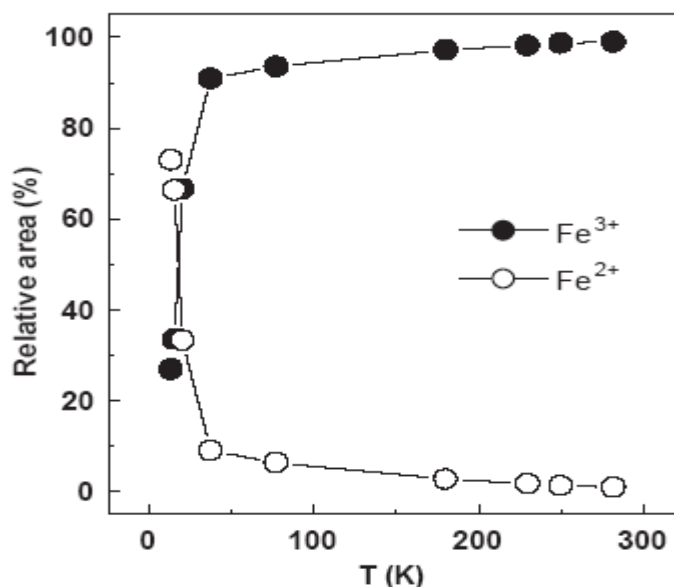


Figura 2.15 - Relação de área entre as (%) de fases Fe^{2+} e Fe^{3+} do composto $\text{Zn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ determinada pela técnica Mössbauer em várias temperaturas (AHN *et al.*, 2006^c).

Simultaneamente, íons ferrosos termicamente ativados mudam para férricos, através da perda de elétrons. Isto mostra o comportamento de um semiconductor típico com o aumento da temperatura (ABRAGAM *et al.*, 1970), (AHN *et al.*, 2006^c).

Para amostras fabricadas por reação do estado sólido, usando ZnO e Fe_2O_3 , em pós previamente misturados e tratados em atmosfera de Ar e Ar/H_2 5%, a uma temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, pode-se comparar o efeito da atmosfera no preparo das amostras. A Figura 2.16 mostra as curvas de histerese magnética em temperatura ambiente, para amostras de $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ preparadas em diferentes atmosferas de tratamento, verifica-se que há um comportamento ferromagnético para o $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ tratado em atmosfera Ar/H_2 (5%) da

amostra, com coercividade (H_C) de 95 Oe. O tratamento realizado com hidrogênio produz um forte comportamento ferromagnético, se comparado com o tratamento realizado em atmosfera de Ar (AHN *et al.*, 2006^d).

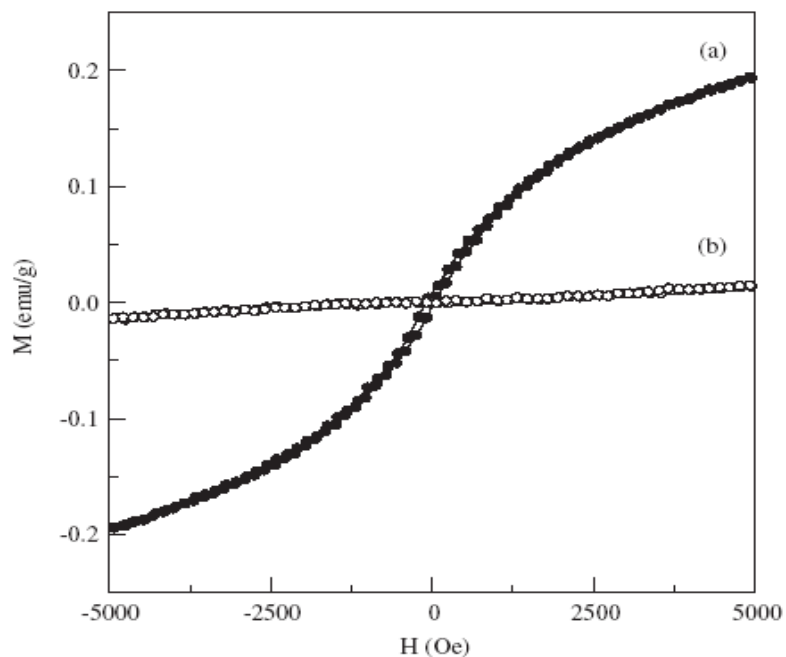


Figura 2.16 - Curvas de histerese magnética do $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ tratado em diferentes atmosferas: Ar/H₂ 5% (a) e Ar (b), ambas a temperatura ambiente (AHN *et al.*, 2006^d).

LIN *et al.*, (2006) estudaram o composto $Zn_{1-x}Fe_xO$ (com $X = 0,0306, 0,0509, 0,0708, 0,0989$), preparando amostras através do método de mecanosíntese (*mechanical alloying*), e usando como precursores o ZnO (de alta pureza 99,99%) e o ^{57}Fe em pó. Os compostos foram mecanosintetizados, usando vaso de moagem e esferas de aço endurecido, atmosfera de moagem de argônio (Ar) em moinho de bolas planetário. Inicialmente, os materiais foram pré-misturados a uma velocidade de 100 rpm por 15 min e então moídos a uma velocidade de 500 rpm por 40 h, com uma razão massa das esferas - massa do pó (REP) de 30:1.

Como mostra a Figura 2.17 a monofase wurtzita, proveniente do ZnO, apenas foi

obtida com X abaixo de 0.0708. Para $X = 0.0989$, apareceram alguns picos que foram associados a uma estrutura cúbica de corpo centrado bcc-Fe. O volume de célula unitária aumentou com a concentração de ferro, o qual entra na rede do ZnO de forma substitucional, dilatando a rede (LIN *et al.*, 2006).

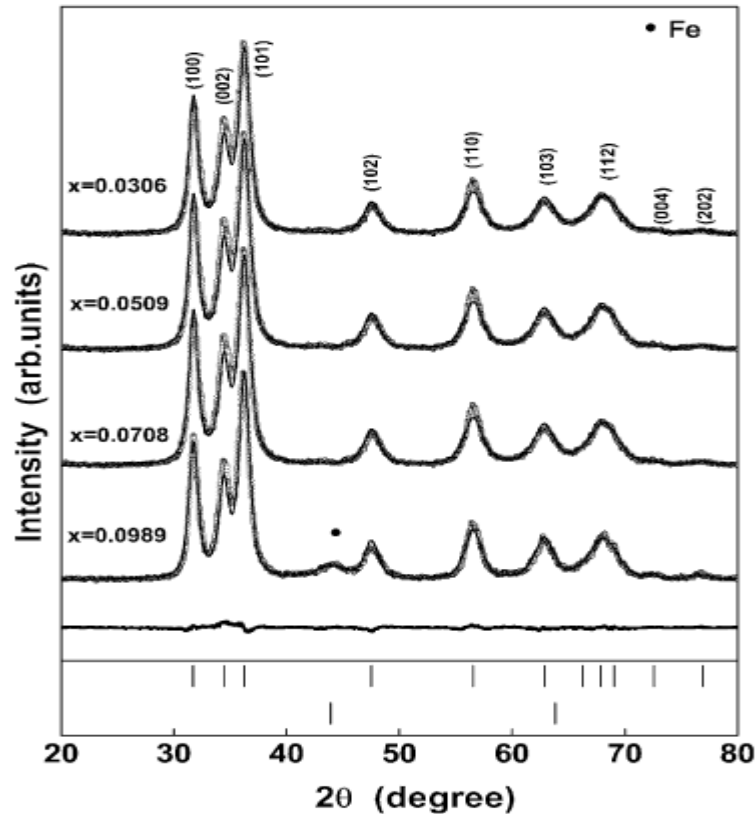


Figura 2.17 - Modelo de Difração de Raios X do Zn_{1-x}Fe_xO (X = 0.0306, 0.0509, 0.0708, 0.0989) em temperatura ambiente (LIN *et al.*, 2006).

Utilizando a fórmula de Scherrer o tamanho médio dos grãos das amostras foi estimado ser em torno de 25 nm.

Com o aumento do conteúdo de ferro para a faixa de 3% a 7%, obteve-se uma diminuição na magnetização relativa. Isto constitui uma forte evidência de que a magnetização não é devido a qualquer fase secundária, como precipitados de Fe, Fe₃O₄ ou γ-

Fe_2O_3 . Se ferro metálico ou óxidos férreos fossem responsáveis pelo comportamento ferromagnético, um aumento na concentração de Fe aumentaria presumivelmente a correspondente fração de volume de fase e a magnetização relacionada. Ao invés disso, o comportamento oposto é observado (LIN *et al.*, 2006).

A curva de magnetização x campo aplicado obtida em temperatura ambiente para o $\text{Zn}_{0,9491}\text{Fe}_{0,0509}\text{O}$ é mostrada na Figura 2.18. Um comportamento histerético é observado claramente, consistente com ferromagnetismo. A Figura 2.18, mostra também o momento magnético em função da temperatura para a referida amostra abaixo de 1 kOe. A magnetização da amostra de pó permanece constante de 290 a 315 K, e então diminuiu com o aumento da temperatura, alcançando a Temperatura de Curie abaixo de 600 K. Assim exclui-se a existência de possíveis precipitados de Fe (TC = 1043 K) ou outros óxidos férreos como Fe_3O_4 (TC = 858 K) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (TC = 873 K) (LIN *et al.*, 2006).

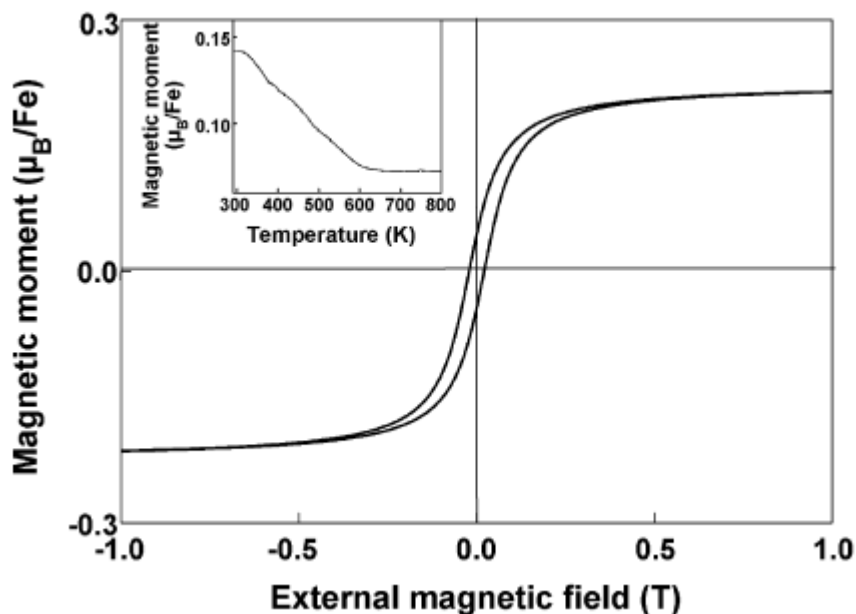


Figura 2.18 - Curva de histerese magnética para o $\text{Zn}_{0,9491}\text{Fe}_{0,0509}\text{O}$ em temperatura ambiente (LIN *et al.*, 2006).

A Figura 2.19 mostra os espectros Mössbauer do $Zn_{1-x}Fe_xO$ a temperatura ambiente e a tabela 2.1 contém os parâmetros hiperfinos ajustados. Abaixo de $X = 0.0708$, o espectro consiste em dois dubletos. Os deslocamentos isoméricos para o menor e o maior dubletos são ~ 0.14 e ~ 0.73 mm/s, os quais são consistentes com o alto spin Fe^{3+} e alto spin Fe^{2+} , respectivamente. Os desdobramentos quadrupolares dos dois sítios são ~ 0.79 e ~ 1.51 mm/s. Assim a caracterização Mössbauer do ^{57}Fe revela que os átomos de ferro dissolvem na rede de ZnO em Fe^{2+} e Fe^{3+} e nenhuma impureza tal como ferro metálico e óxidos férreos existem no pó moído. A curva M–H parece ser ao contrário do espectro Mössbauer no qual nenhum sexteto existe. Porém, foi demonstrado ser possível (LIN *et al.*, 2006).

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos do $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x= 0,0306; 0,0509; 0,0708; 0,989$), (LIN *et al.*, 2006).

X(%)	I.S. (mm /s)	Q.S. (mm /s)	Wid (mm /s)	Área (%)	BHF (T)
3,06	0,24	0,68	0,38	21,7	
	0,88	1,53	0,43	78,3	
5,09	0,25	0,78	0,36	35,6	
	0,88	1,51	0,46	74,4	
7,08	0,22	0,73	0,38	28,3	
	0,90	1,51	0,44	71,4	
9,89	0,27	0,72	0,58	31,2	30,12
	0,92	1,57	0,58	45,8	
	0	0	1,06	23,0	

Assim nós consideramos o efeito de interação entre as redes de óxido de zinco e o spin dos íons de Fe dopante de fenômeno de relaxamento. A diferença entre o comportamento ferromagnético óbvio na curva M–H e a fase paramagnética em espectros Mössbauer a

temperatura ambiente pode ser explicada através do relaxamento do spin paramagnético da rede (LIN *et al.*, 2006).

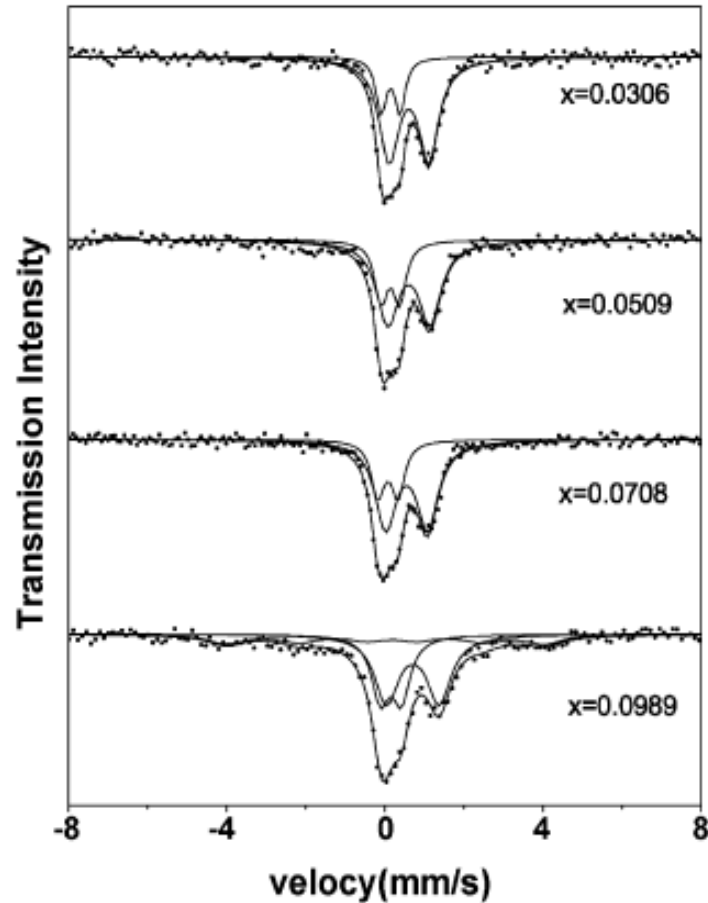


Figura 2.19 - Espectros Mössbauer para o $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.0306, 0.0509, 0.0708, 0.0989$) a temperatura ambiente (LIN *et al.*, 2006).

Nota-se que acima de $x = 0.0989$, uma fase ferromagnética (sexteto) aparece, com campo Hiperfino de 30.18 T e deslocamento isomérico de 0 mm/s. O campo hiperfino era ligeiramente menor que o do Fe não moído (33 T). O sexteto é associado com ferro que sobre o limite de solubilidade foi definido como bcc -Fe aparecendo no padrão de difração de Raios X. Assim, o aumento da magnetização quando $x = 0.0989$ pode ser devido ao ferro insolúvel.

Para $x = 0.0989$, resultados semelhantes de difração de Raios X e espectros Mössbauer, foram informados (POTZGER *et al.*, 2006).

2.6. Mecanosíntese

A mecanosíntese é um processo de síntese de materiais por moagem de alta energia, geralmente a seco, de misturas de pós elementares puros ou combinados em um moinho de bolas.

O processo de mecanosíntese (Mechanical Alloying – MA) caracteriza-se por ser um método eficaz na preparação de ligas e compostos no estado sólido, conferindo-lhes diversificadas estruturas que podem resultar em micro/nanocristalinas, quasicristalinas, cristalinas e amorfas.

Partindo de misturas de pós de diferentes metais, óxidos ou ligas, possibilita a produção de materiais homogêneos, também na forma de pó e tem sido usada para produzir uma variedade de materiais de forma comercial e científica.

No estágio inicial do processo, as partículas são deformadas e soldadas umas sobre as outras de modo a formar uma estrutura em camadas, a partir de onde são novamente refinadas com a moagem. Devido a uma grande deformação plástica, onde a espessura da camada é reduzida, a mistura resultante do pó diminui na ordem de micrômetros (BENJAMIN, 1970), ou mesmo nanômetros (BIONDO *et al.*, 2008).

No processo de moagem, usa-se a expressão Síntese Mecanoquímica de materiais para definir as reações químicas que ocorrem durante a moagem de metais e óxidos. Nestas reações pode acontecer, por exemplo, redução de óxidos e cloretos metálicos para metais puros, ligas e compostos (McCORMICK, 1995).

O equipamento para mecanosíntese é formado por um moinho de alta energia, vaso de moagem, esferas de moagem e materiais precursores. Após definida a proporção dos precursores a serem processados a pré-mistura é então moída por um tempo necessário para se alcançar a fase desejada (estado estável ou metaestável). As propriedades das amostras produzidas dependem de algumas variáveis que serão discutidas a seguir. A técnica pode apresentar alguns problemas como a contaminação do pó pelo material do recipiente e das bolas usadas, os quais podem ser detectados e minimizados.

Moinhos

Existem diferentes tipos de moinhos de alta energia usados para produzir pós fundidos mecanicamente, os quais diferem na sua capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais que possibilitam ações como resfriamento, aquecimento, etc. Dentre estes moinhos existem o moinho vibratório (*Shaker-Spex*), o moinho Attritor, o moinho Canhão de Bolas e o moinho Planetário.

O moinho planetário tem sido o mais utilizado em pesquisas de novos materiais. Este moinho atua com o movimento de seu vaso de moagem similar ao movimento de um planeta. O vaso é arranjado em um disco suporte rotativo e um mecanismo especial faz com que ele gire ao redor de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida através da rotação do vaso de moagem ao redor de seu próprio eixo, é aquela produzida pela rotação do disco suporte, que atuam ambos no conteúdo do vaso de moagem.

(a)



(b)

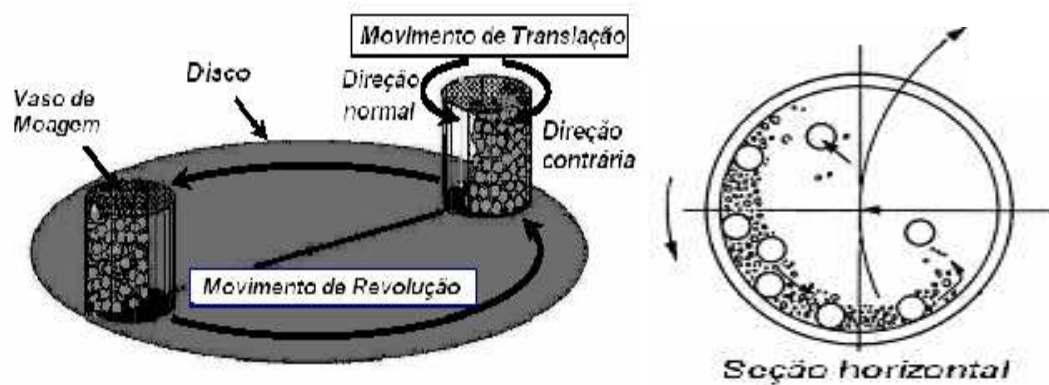


Figura 2.20 –Moinho de bolas (marca Fritsch, modelo Pulverisette 6) (a), Dinâmica de moagem (b).

O modelo mais conhecido de moinho planetário é o Pulverisette da *Fritsch* e comum nos laboratórios de pesquisas. No modelo Pulverisette, o vaso rotaciona a uma velocidade angular ω , em um movimento oposto ao do suporte, que possui uma velocidade Ω .

As forças centrífugas atuam alternadamente no mesmo sentido e em sentidos opostos levando as esferas de moagem a se moverem na parede interna do vaso de moagem –

causando um efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído e das bolas de moagem decolando e viajando livremente no interior do vaso de moagem, colidindo contra a parede interna oposta.

Um dos fatores que se deve dar atenção em um procedimento de moagem é a contaminação do pó, que se dá por meio de dois fatores: o primeiro é pela ação mecânica da moagem em que bolas e vaso se desgastam durante o processo, contaminando o pó sob processamento. Uma solução para este fator de desgaste é a otimização da intensidade de moagem no intuito de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado. O outro fator de contaminação se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera, cuja solução está na adoção de atmosferas de moagem apropriadas.

A qualidade das amostras depende de algumas variáveis, como o tipo de moinho, o vaso e as esferas de moagem utilizados, a velocidade de moagem, o tempo de moagem, o meio de moagem, a razão massa das esferas - massa do pó (REP), a atmosfera de moagem e a temperatura de moagem.

O tipo de moinho a ser usado, depende da quantidade de amostra a ser produzida, da velocidade de moagem, da temperatura e do fator contaminação dos pós.

O moinho tipo vibratório tem capacidade de processamento para até algumas gramas de pó. Já o moinho planetário consegue sintetizar até 250 g de pó e o moinho attritor é capaz de produzir até 100 kg de pó moído.

Como dito anteriormente, um dos problemas da mecanosíntese é a contaminação. A escolha do material do vaso e das esferas de moagem pode minimizar o problema. Os impactos nas paredes internas do vaso durante a moagem, podem incorporar ao pó, pequenas quantidades do material. Tratando-se de materiais incompatíveis com o pó a contaminação

poderá também alterar a estrutura química do pó. Contudo, tratando-se de materiais idênticos, o que será afetado será a estequiometria do composto. Dentre os materiais utilizados na fabricação dos vasos e esferas de moagem, temos o aço ferramenta, aço endurecido, aço-cromo endurecido, aço-inox, carbeto de tungstênio como os mais utilizados.

A densidade do vaso de moagem e das esferas de moagem deve ser suficiente para que as bolas criem força de impacto sobre o pó. É desejável, sempre que possível, que o vaso de moagem e as esferas, sejam feitos do mesmo material que o pó, minimizando assim a contaminação. As dimensões das esferas de moagem interferem na eficiência de moagem. Esferas grandes e de elevada densidade, otimizam o processo, desde que associadas a uma velocidade que permita a transferência da energia de impacto às partículas do pó. Tem sido relatado que a constituição final do pó é dependente do tamanho das esferas e do vaso de moagem e que um tamanho de bolas menor favorece a formação de fases amorfas (PADELLA *et al.*, 1991).

A velocidade de rotação do moinho interfere na energia empregada ao processo de mecanosíntese. Cada moinho possui uma velocidade crítica, que define a otimização do desempenho do processo. A partir desta velocidade, as bolas serão fixadas na parede interna do vaso de moagem e não exercendo nenhuma força de impacto para baixo, resultando na diminuição da energia empregada ao processo.

A velocidade interfere diretamente na temperatura de moagem. Desta forma, deve-se analisar o quanto pode ser vantajoso ou prejudicial uma temperatura elevada durante mecanosíntese. Em alguns casos onde a difusão é exigida para promover a homogeneização e/ou a fusão dos pós pode ser vantajoso. Porém em outros casos o aumento da temperatura pode acelerar o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas

supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem, tornando-se uma desvantagem (KALOSHKIN *et al.*, 1997).

A temperatura de moagem tem um efeito significativo em qualquer sistema de produção de liga.

Outro fator importante é a razão entre a massa das esferas e massa do pó, (REP). A REP tem um efeito significativo no tempo necessário para alcançar uma fase particular no pó que está sendo moído, contribuindo com a diminuição de uma possível contaminação. A REP é inversamente proporcional ao tempo exigido na moagem. Contudo, REP muito grande, podem ocorrer reações indesejáveis, como aumento na geração de calor, o que afetaria a constituição do pó. A fase amorfa formada pode cristaliza-se se o aumento de temperatura for substancial (PADELLA *et al.*, 1991).

Problemas como oxidações podem ser prevenidos ou minimizados na presença de um ambiente de moagem, como argônio hélio ou nitrogênio. A atmosfera de moagem também influencia na contaminação do pó. Cuidados com a escolha do ambiente de moagem são fundamentais, pois evitam problemas de reação indesejada no processo, como por exemplo a incompatibilidade do uso de nitrogênio com pós metálicos, os quais reagem causando contaminação durante a moagem, a menos que a reação seja desejada (KALOSHKIN *et al.*, 1997).

O parâmetro mais importante para a otimização do processo de mecanosíntese é a determinação do tempo de execução. Normalmente, o tempo de moagem é escolhido com o propósito de conseguir um estado intermediário entre os estados de fratura e fusão a frio das partículas do pó. A determinação do tempo se dará considerando todas as variáveis mencionadas até o momento como o tipo de moinho usado, a intensidade de moagem, a razão

massa da esfera - massa da amostra e a temperatura de moagem. Por isso é importante considerar que o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis formam-se quando o pó é moído por tempos maiores do que o necessário (SURYANARAVANA, 2001).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir de óxido de zinco (ZnO) e de óxido de ferro (FeO), ambos em pó, compondo o sistema $(\text{ZnO})_{1-X}(\text{FeO})_X$ nas concentrações $X = 0,00 - 0,01 - 0,03 - 0,05 - 0,07 - 0,09 - 0,12 - 0,18 - 0,35 - 0,50 - 0,70 - 1,00$.

As marcas e purezas dos precursores utilizados na preparação das amostras estão especificados na tabela 3.1:

Tabela 3.1: Precursores utilizados na preparação das amostras.

Precursor	Fabricante	Pureza (%)
FeO	Alfa-Aesar	99,50
ZnO	Alfa-Aesar	99,99

De acordo com a estequiometria pré-estabelecida, os precursores foram pesados individualmente em uma balança analítica e pré-misturados manualmente em um almofariz de ágata.

A mistura foi, então, colocada no vaso de moagem junto com as esferas, obedecendo à razão (massa das esferas) / (massa do pó) de 40:1, em atmosfera livre (ar). A seguir, foi submetida à moagem de alta energia em um moinho planetário, com as condições de moagem mantidas fixas para todas as amostras.

A tabela 3.2 indica as condições utilizadas para moagem.

Tabela 3.2: Condições para moagem.

Tempo de moagem	24 horas
Velocidade de rotação	300 rpm
Razão (Massa das Esferas) / (Massa do Pó)	40/1
Pausa na moagem	10 min/ hora
Material das esferas	Aço Endurecido
Material da parede interna do vaso de moagem	Carbeto de Tungstênio
Atmosfera	Livre (ar)

As amostras com concentração $X = 0 - 0,03 - 0,07$, especificamente, foram compactadas uniaxialmente na forma de pastilhas com espessura de 1 mm e diâmetro de 10 mm, utilizando-se uma prensa hidráulica com pressão de compactação de 62,4 MPa, em uma matriz de aço. As pastilhas foram sinterizadas em atmosfera livre, à temperatura de 1000 °C por 1 h, utilizando-se um forno elétrico tipo mufla modelo EDG3000-10P, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento no forno.

As pastilhas sinterizadas foram polidas em uma seqüência de lixas de SiC, de grana 400, 1200 e 4000. As superfícies das pastilhas foram previamente metalizadas com ouro através da técnica de *sputtering*.

3.2. Caracterização das amostras

Espectroscopia Mössbauer

As medidas Mössbauer foram realizadas num espectrômetro convencional, operando na geometria de transmissão, com aceleração constante (onda triangular de velocidade) e com fonte de ^{57}Co em matriz de Rh. A fonte foi adquirida da Rietverc GmbH-V Khlopin Radium Institute (Rússia) e tinha atividade inicial de 50 mCi.

O espectrômetro, instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/UEM, é composto pelos seguintes módulos eletrônicos:

Fabricados pela Halder Elektronik GmbH:

- Transdutor de velocidade, modelo MA-250;
- Controlador do transdutor, modelo MR-351;
- Detector do tipo contador proporcional, modelo 454X;
- Pré-amplificador, modelo PEA6;
- Amplificador, modelo 575A.

Foram fabricados pela EG&G-ORTEC

- Analisador monocanal, modelo 550A;
- Analisador multicanal, modelo MCS-Plus.

O ajuste numérico dos dados foi realizado com o programa NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica o critério dos mínimos quadrados. Neste aplicativo comercial, cada

sítio é representado por um subespectro individual e a soma de todos os subespectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total.

Difração de Raios X

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu – XRD – 6000, operando na geometria θ – 2θ , em temperatura ambiente, utilizando a radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Como elemento auxiliar na análise dos difratogramas obtidos, foram utilizados os arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, 1997).

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

Tabela 3.3: Especificações sobre as fases identificadas e/ou discutidas no presente trabalho e as respectivas fichas do JCPDS.

Nome do Composto	Fórmula Química / Símbolo	Estrutura	Número da Ficha
Zincita	ZnO	HC	80-0075
Wustita	FeO	CFC	06-0615
Franklinita	ZnFe ₂ O ₄	CFC	22-1012
Ferro metálico	α -Fe	CCC	06-0696

Magnetização versus Campo Magnético Aplicado

Para as medidas das curvas de magnetização *versus* campo aplicado, obtidas em temperatura ambiente, utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), do Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS, variando-se o campo de -15 kOe a 15 kOe.

Transporte Elétrico

As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas eletricamente para obtenção das curvas $I-V$ (corrente elétrica (A) x tensão (V)) usando-se uma fonte de alta-voltagem Keithley (2471,1 kV), com interface GPIB. Os contatos elétricos das pastilhas foram confeccionados através da deposição de ouro sobre suas faces, pela técnica de *sputtering*.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das pastilhas sinterizadas foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu (modelo SS-550 - Superscan), pertencente à COMCAP-UEM. Para a obtenção da composição elementar, a superfície das pastilhas também foi caracterizada por EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difractometria de Raios X e Espectroscopia Mössbauer

Nas Figuras 4.1 (a, b, c, d), estão dispostos os difratogramas de raios-X dos precursores usados na preparação das amostras. Posicionados verticalmente nos difratogramas, estão barras coloridas (que também aparecerão em outros difratogramas), que indicam as posições angulares 2θ de acordo com o banco de dados do JCPDS, referentes aos picos de reflexão dos precursores e das fases presentes nas amostras preparadas. A altura das barras reflete a intensidade de cada pico. O difratograma da Figura 4.1 (a) refere-se ao FeO como-recebido, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), o qual apresenta uma pequena concentração de ferro metálico (Fe^0), como indicado pelo fabricante.

No difratograma da Figura 4.1 (b), referente ao FeO submetido à moagem, verifica-se, além de um significativo alargamento, um deslocamento para a direita de todos os picos, o que indica uma efetiva redução no tamanho das partículas, assim como uma redução no parâmetro de rede, respectivamente.

O difratograma da Figura 4.1 (c), do ZnO como-recebido, apresenta um único padrão, respectivo a uma fase de estrutura hexagonal compacta (HC), bem cristalizada, em concordância com os dados da ficha da zincita no JCPDS.

No difratograma da Figura 4.1 (d), referente ao ZnO como-moído, observa-se, virtualmente, apenas a estrutura HC da zincita. Há, porém, um pico de intensidade mínima na posição angular $\cong 42^\circ$, o qual poderia ser atribuído a efeitos da contaminação advinda da moagem. O alargamento dos picos indica, como antes, redução no tamanho de partícula.

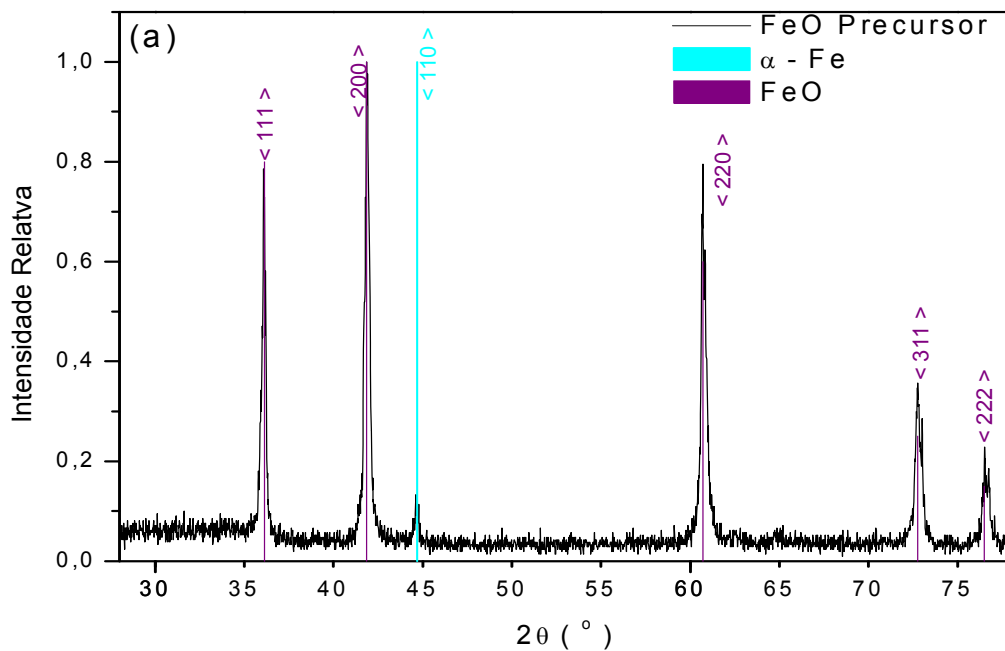
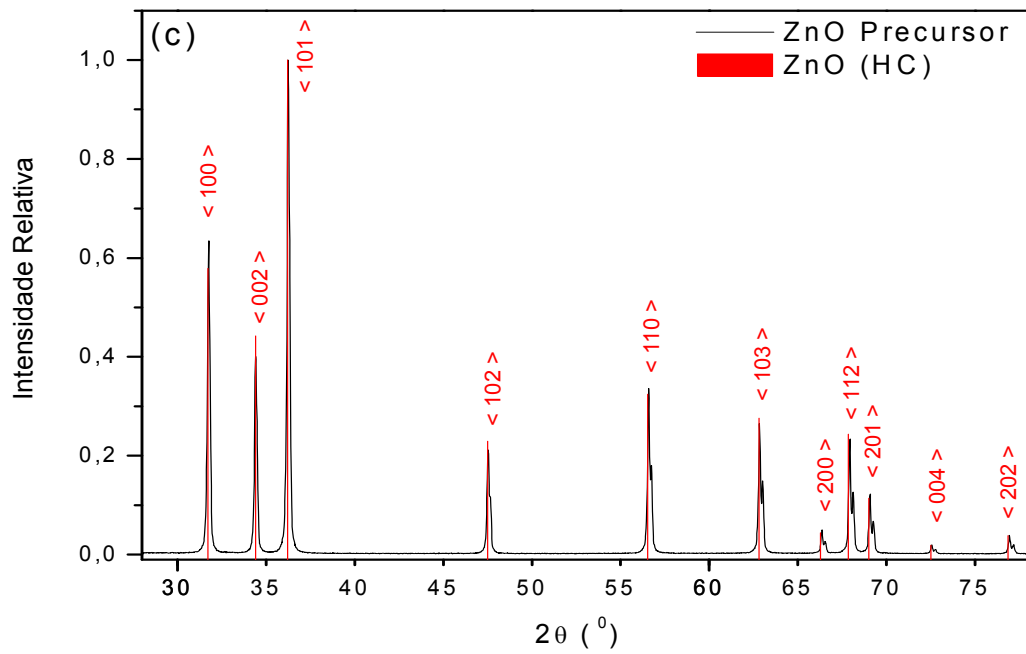
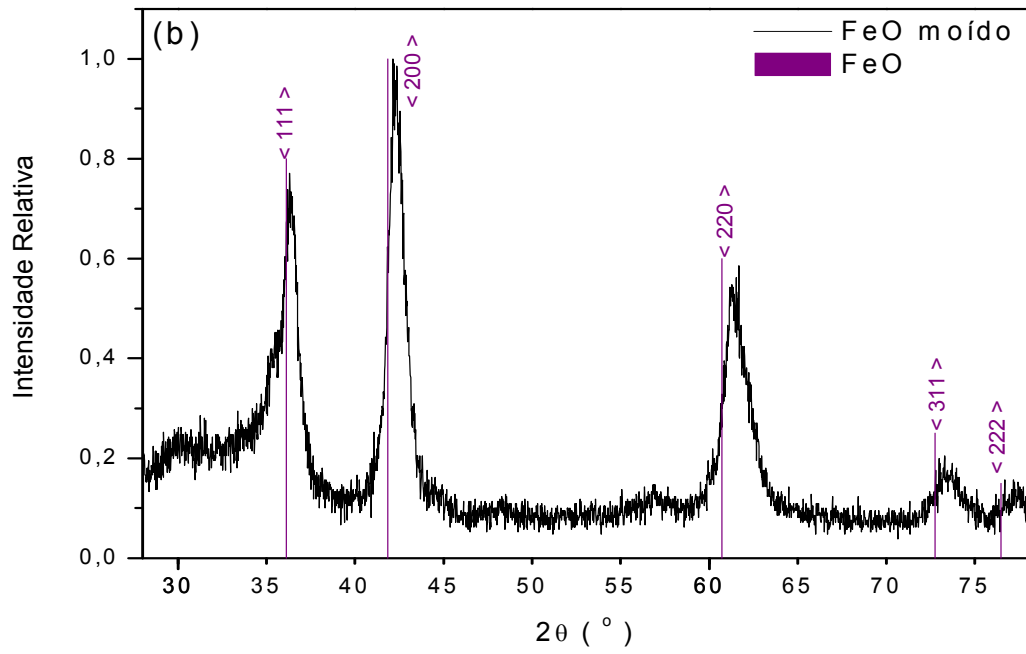
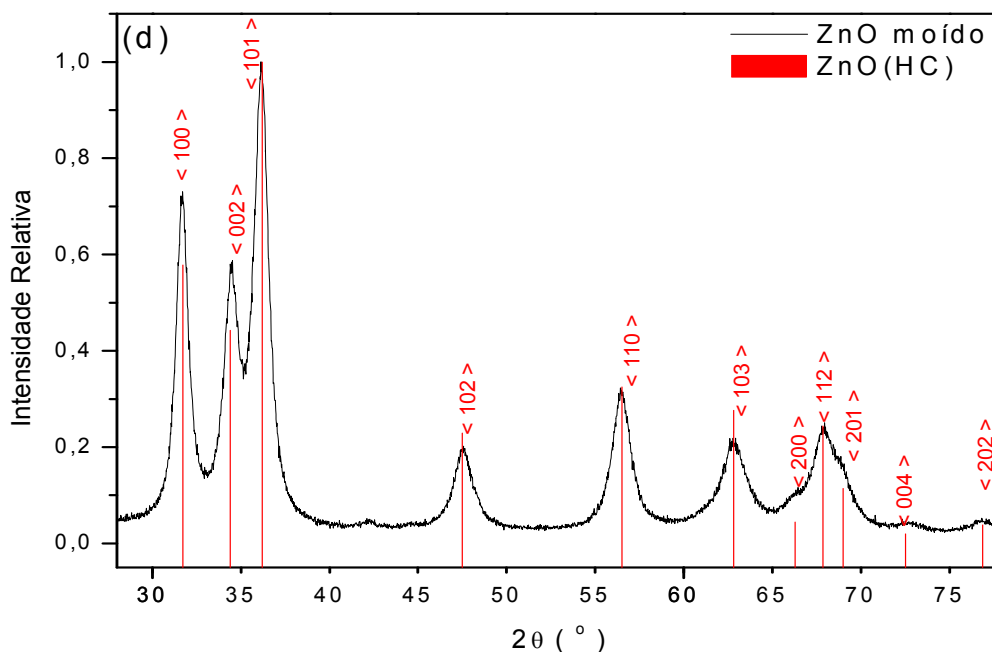


Figura 4.1 – Difratogramas dos precursores FeO, como-recebido (a) e como-moído (b) e ZnO, como-recebido (c) e como-moído (d).

Continuação da Figura 4.1:



Continuação da Figura 4.1:



Na Figura 4.2 estão dispostos os espectros Mössbauer do precursor FeO, como-recebido (a) e como-moído (b), e do precursor ZnO como-moído (c), usados na preparação das amostras. Os parâmetros hiperfinos e áreas espectrais destas e de outras amostras estão na Tabela 4.1, apresentada adiante (página 63). O espectro do FeO como-recebido (Figura 4.2 (a)) apresenta dois dubletos, ambos relativos ao Fe^{2+} , os quais foram atribuídos ao FeO, e aqui denominados de sítios (c) e (e).

No espectro referente ao FeO submetido à moagem (m-FeO Figura 4.2 (b)), observa-se também a presença de dois dubletos, porém um relativo ao Fe^{2+} e outro, menor, ao Fe^{3+} , os quais foram atribuídos aos sítios aqui designados por (c) e (d), respectivamente. A ocorrência

de ferro trivalente, indica que ocorreu uma pequena oxidação devido ao processo de mecanosíntese.

Pode-se observar nos espectros (a) e (b) da Figura 4.2 indícios de um sexteto (fase magnética), o qual não foi incluído no ajuste devido à pequena área subspectral. Esta última componente foi atribuída à presença de Fe^0 , oriundo da impureza original e/ou (em (b)), incorporado como contaminante durante o processo de moagem.

Pelo espectro Mössbauer da Figura 4.2 (c), referente ao ZnO submetido à moagem (m-ZnO), evidencia-se também uma contaminação residual (o que deve, em algum nível, ocorrer sistematicamente para todas as amostras moídas), mas que foi incorporado como Fe^0 , a partir do meio de moagem, e apresenta-se como Fe^{3+} e Fe^{2+} .

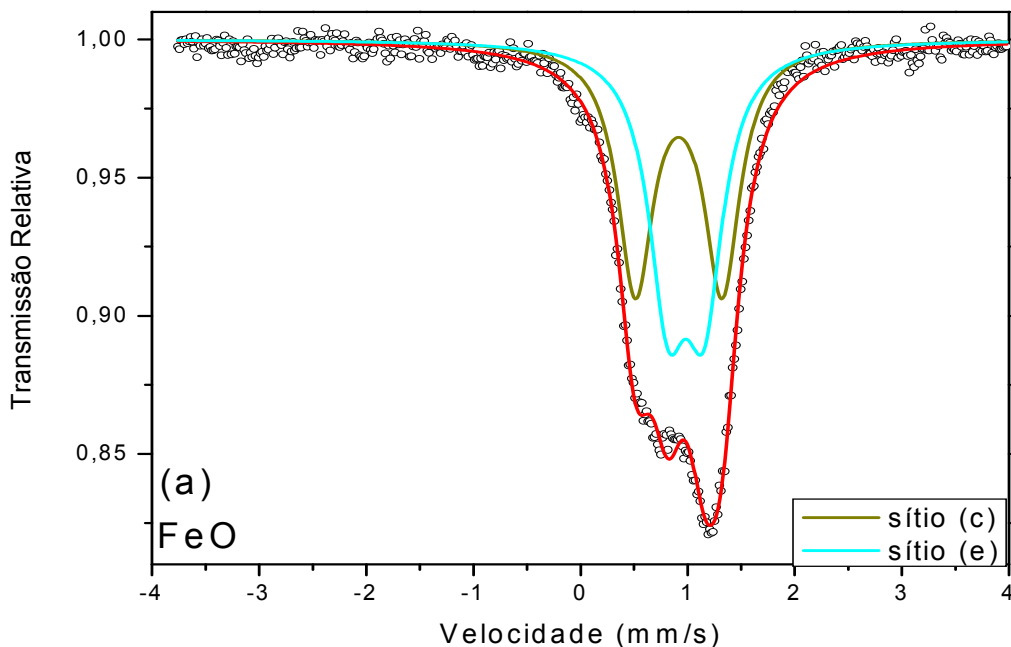
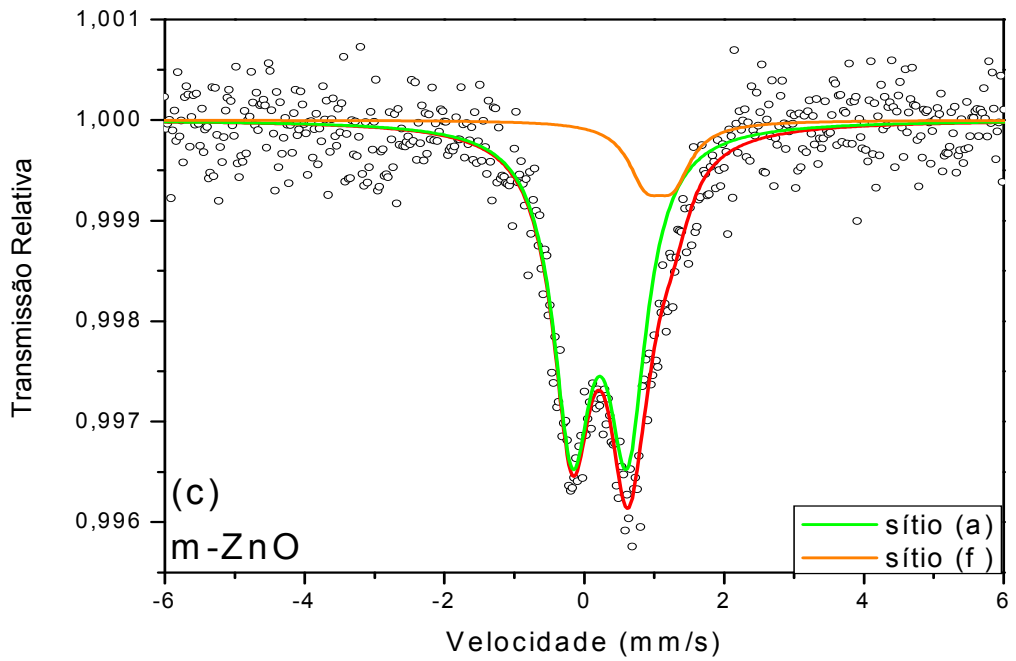
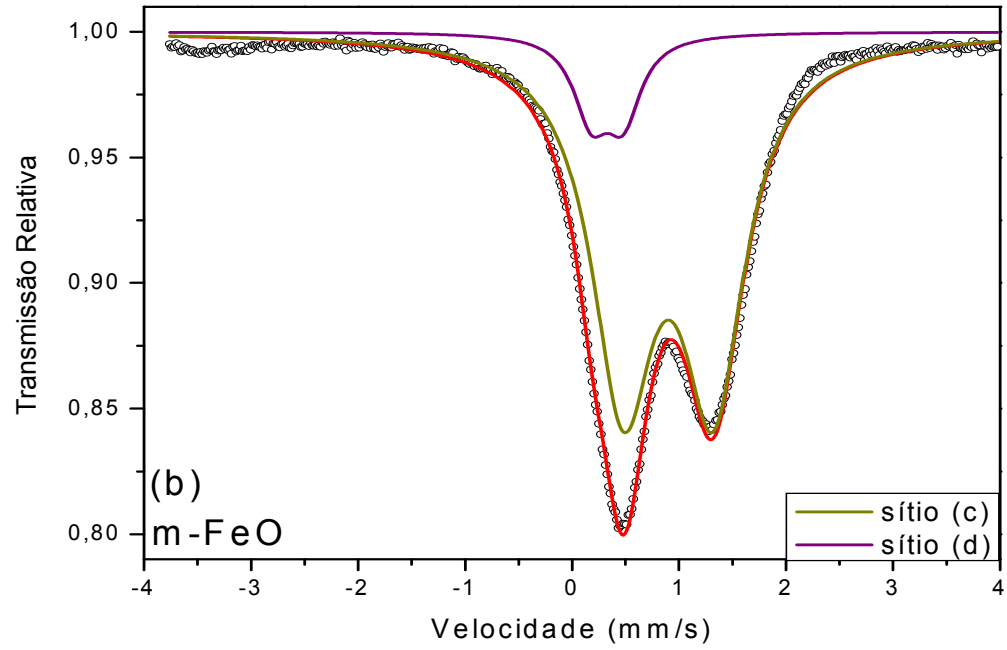


Figura 4.2 – Espectros Mössbauer dos precursores FeO como-recebido (a), FeO como-moído (b) e ZnO como-moído(c).

Continuação da Figura 4.2:



Nas Figuras 4.3 (a, b, c, d) estão dispostos os difratogramas das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas, com $0,01 \leq X \leq 0,07$. Para estas composições é observada, fundamentalmente, a presença da estrutura HC do ZnO. No entanto, mais uma vez, percebe-se um pequeno pico na posição angular $\cong 42^\circ$ e um alargamento das linhas, como ocorreu para o ZnO como-móido. Por inspeção, é possível reconhecer que picos de uma fase espinélio (não apontados), desde que de intensidade mínima, poderiam estar superpostos aos picos da estrutura HC. Assim, considera-se que as amostras dessa faixa de composição sejam, majoritariamente, soluções sólidas de ZnO dopado com ferro (i.e., $\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$), com traços de franklinita formada por moagem.

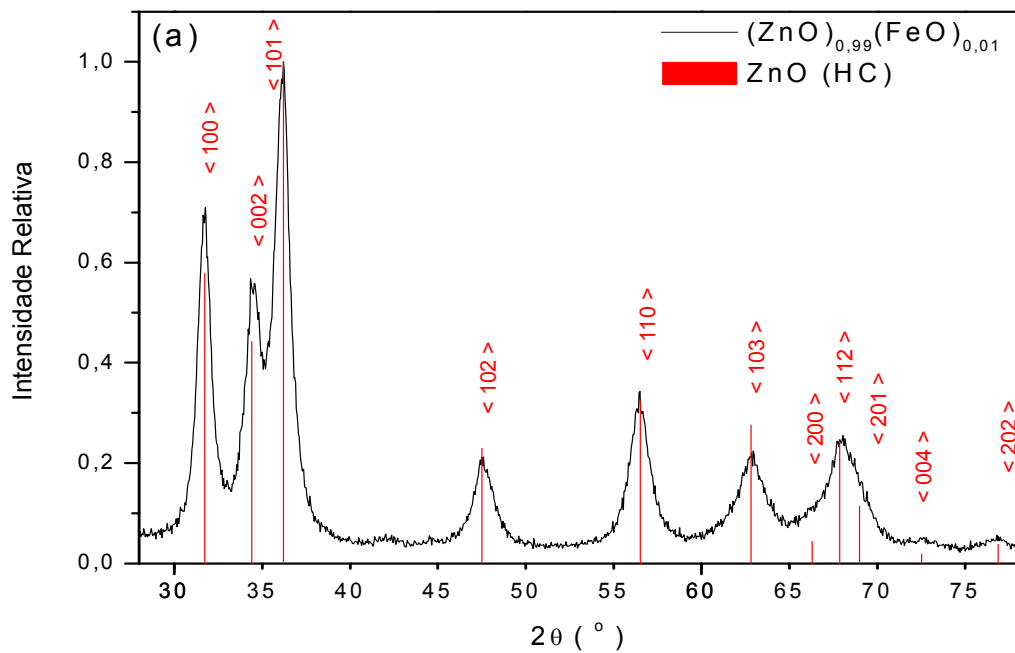
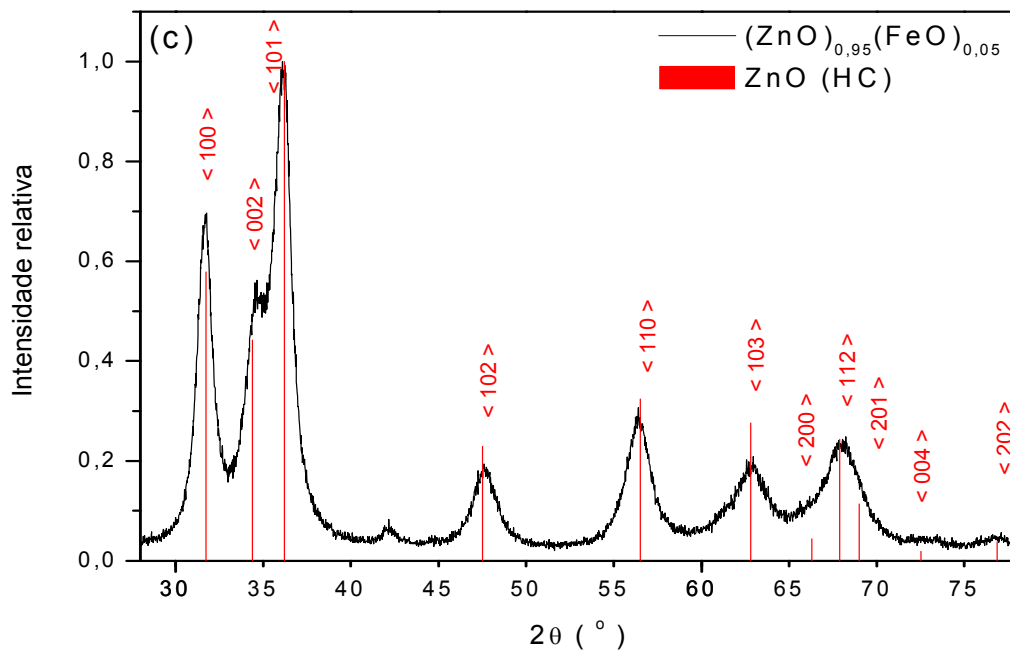
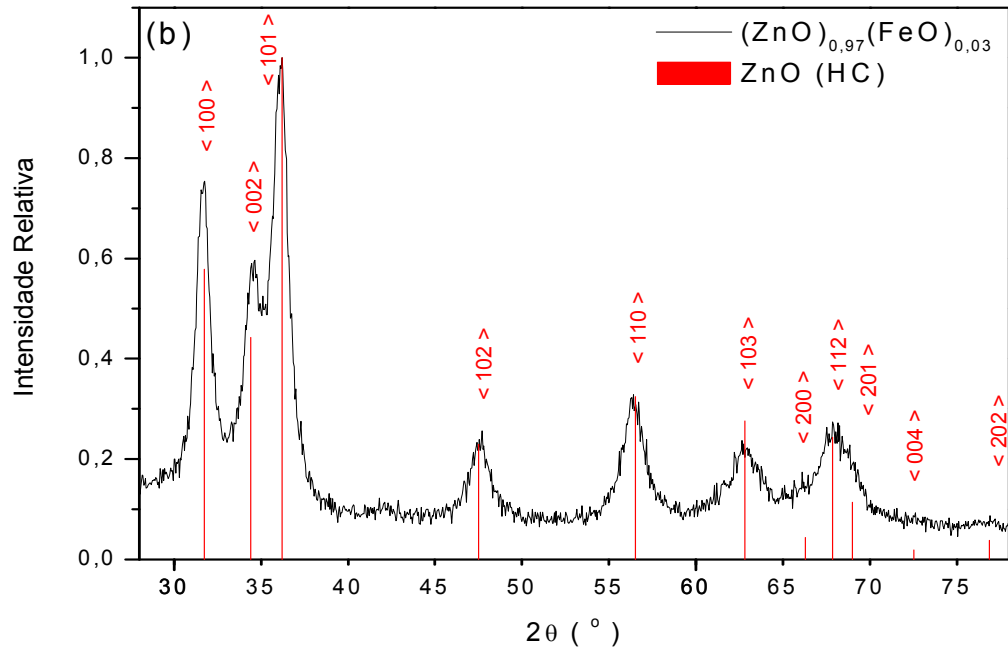
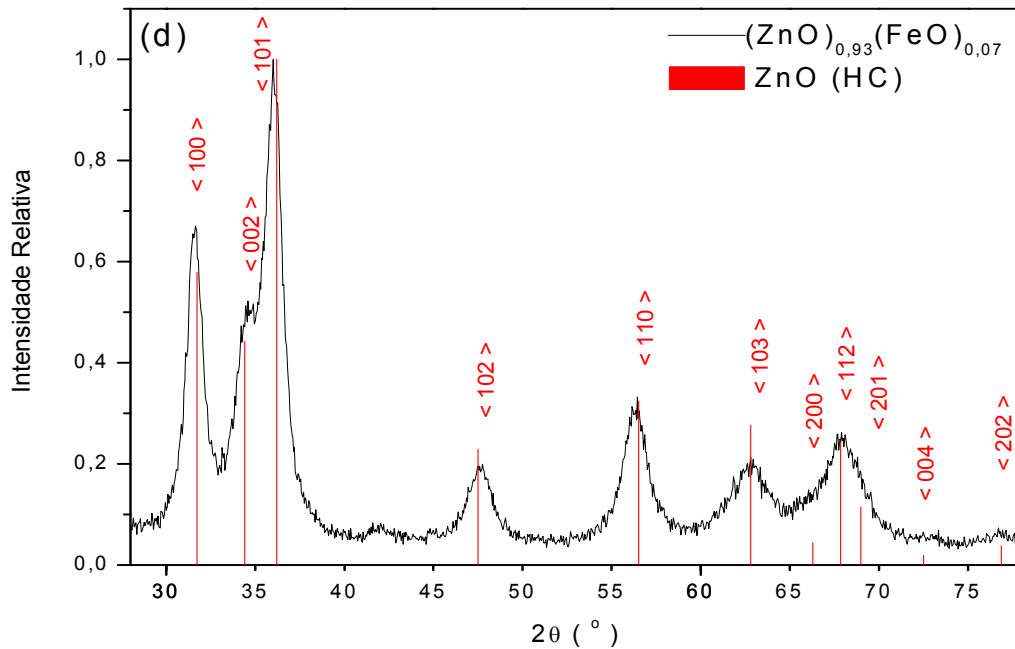


Figura 4.3 – Difratogramas das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas para X: 0,01 (a); 0,03 (b); 0,05 (c) e 0,07 (d).

Continuação da Figura 4.3:



Continuação da Figura 4.3:



Na Figura 4.4 (a, b, c, d) são apresentados os espectros Mössbauer das amostras anteriores (i.e., com $X = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07$). Para todas estas composições o ajuste foi realizado usando-se apenas um subspectro, característico de Fe^{3+} , o qual, neste trabalho, foi denominado de sítio a.

Conectando-se estes resultados com os difratogramas de raios-X das respectivas amostras moídas, que revelam a ocorrência majoritária da estrutura HC do ZnO, pode-se afirmar que o ferro substituiu o zinco, formando uma solução sólida $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$. Uma possível contribuição subspectral para a franklinita foi desconsiderada devido à mínima quantidade presente deste espinelio.

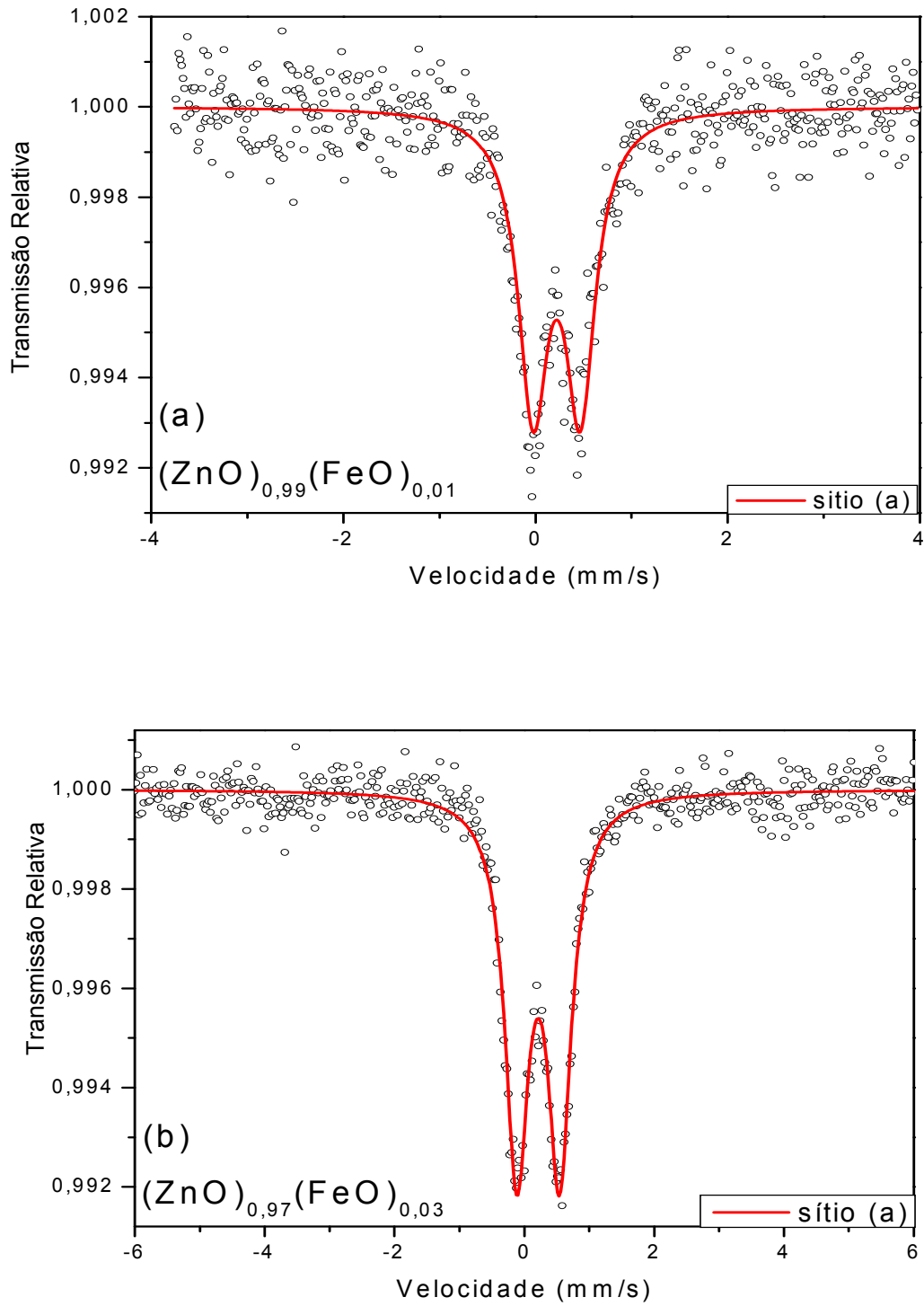
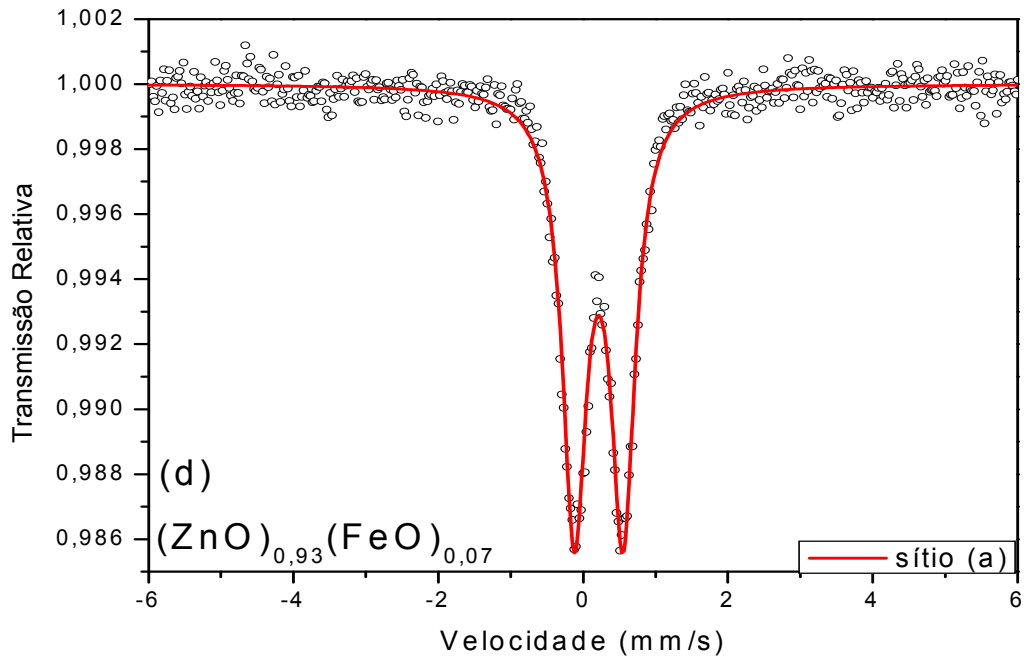
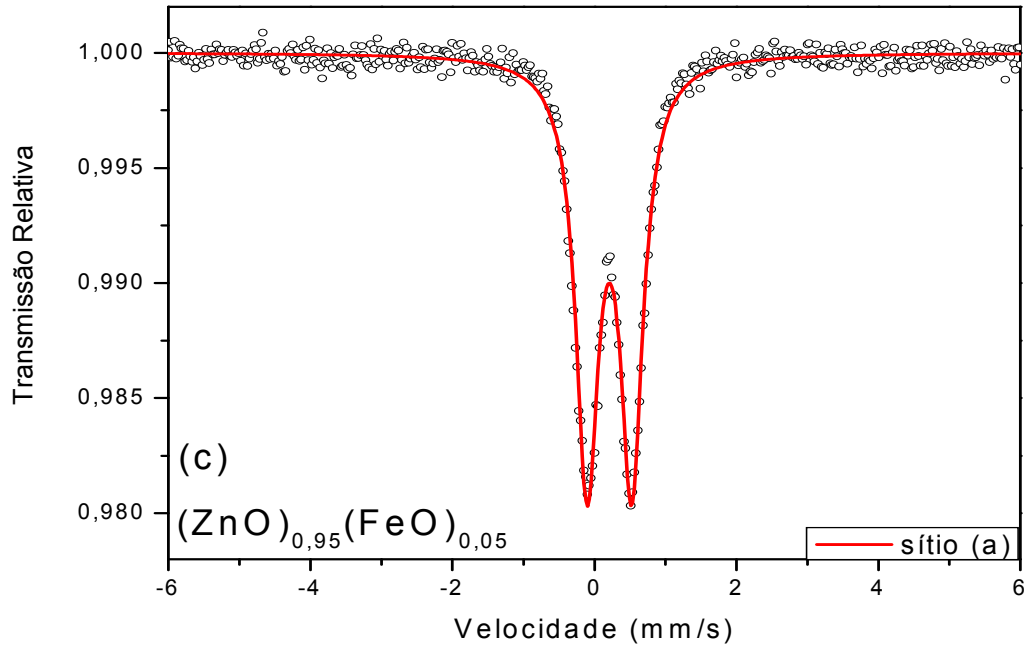


Figura 4.4 – Espectros Mössbauer das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas para X : 0,01 (a); 0,03 (b); 0,05 (c) e 0,07 (d).

Continuação da Figura 4.4:



Os difratogramas das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas, com $X = 0,09; 0,12$ e $0,18$, são mostrados na Figura 4.5 (a, b, c). Para esta outra faixa de composições, observa-se a presença de duas fases distintas que são o ZnO e, agora mais claramente, o ZnFe_2O_4 . Verifica-se, de novo, um alargamento dos picos, tanto para o ZnO quanto para a franklinita, indicando uma diminuição no tamanho de partícula que resultou da moagem, da mesma forma como ocorreu para o FeO e para o ZnO como-móidos (Figuras 4.1 (b) e 4.1 (d)).

Medidas de espectroscopia Mössbauer para estas composições estão na Figura 4.6 (a, b, c, d). Os ajustes foram feitos com dois dubletos, sendo que um deles é relativo ao ferro (trivalente) na rede do ZnO (sítio (a)) e o outro está associado à franklinita (sítio (b)). Por isso, pode-se concluir que, para as amostras como-móidas com composições nominais com intervalos $0,09 \leq X \leq 0,18$, as fases resultantes são $(\text{Zn, Fe})\text{O}$ e $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$.

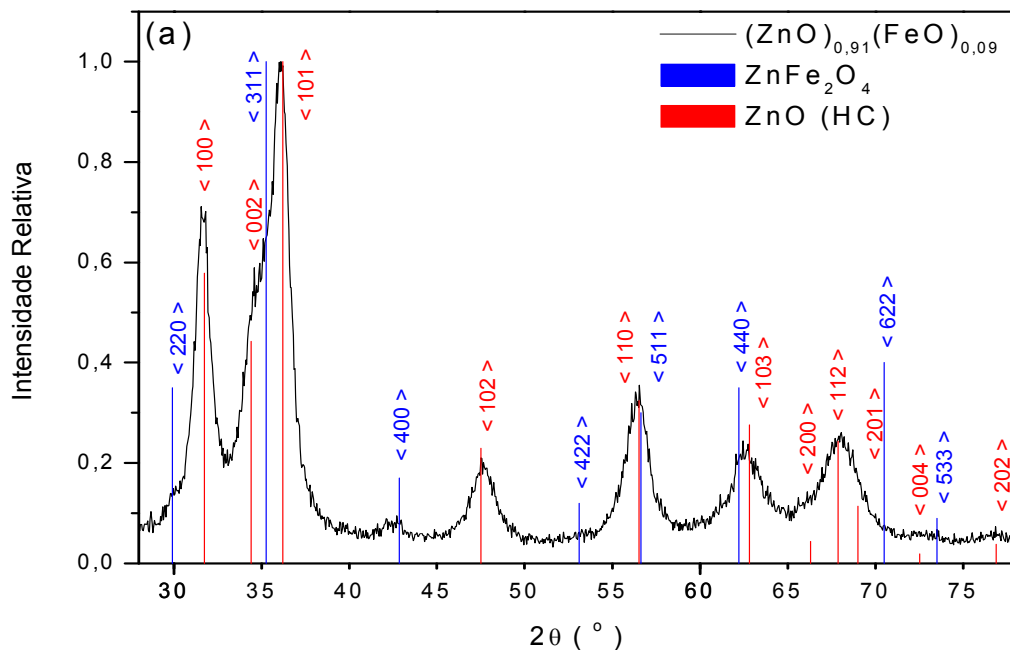
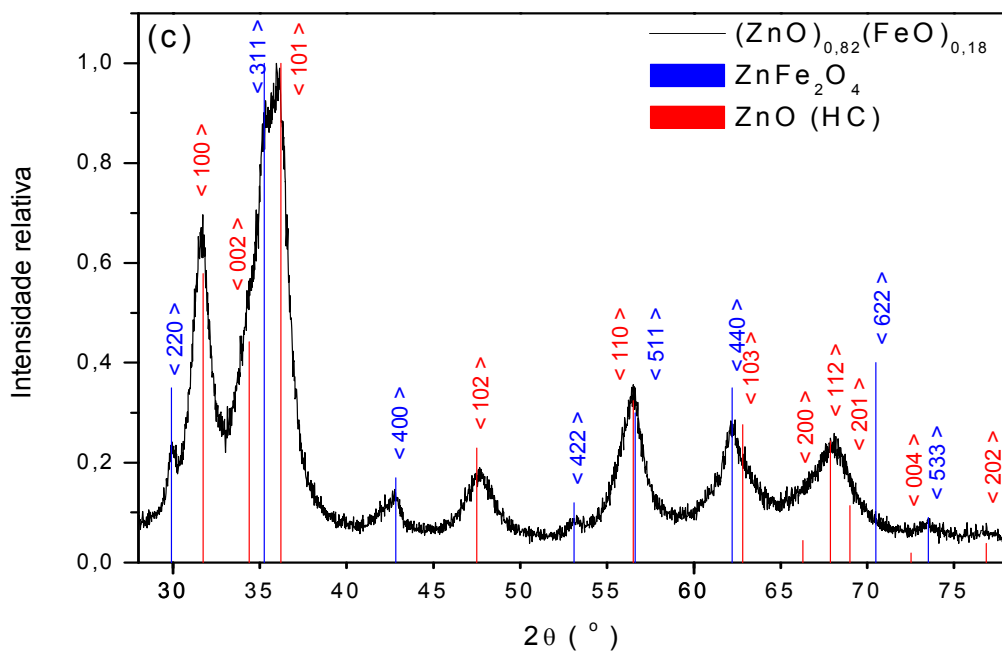
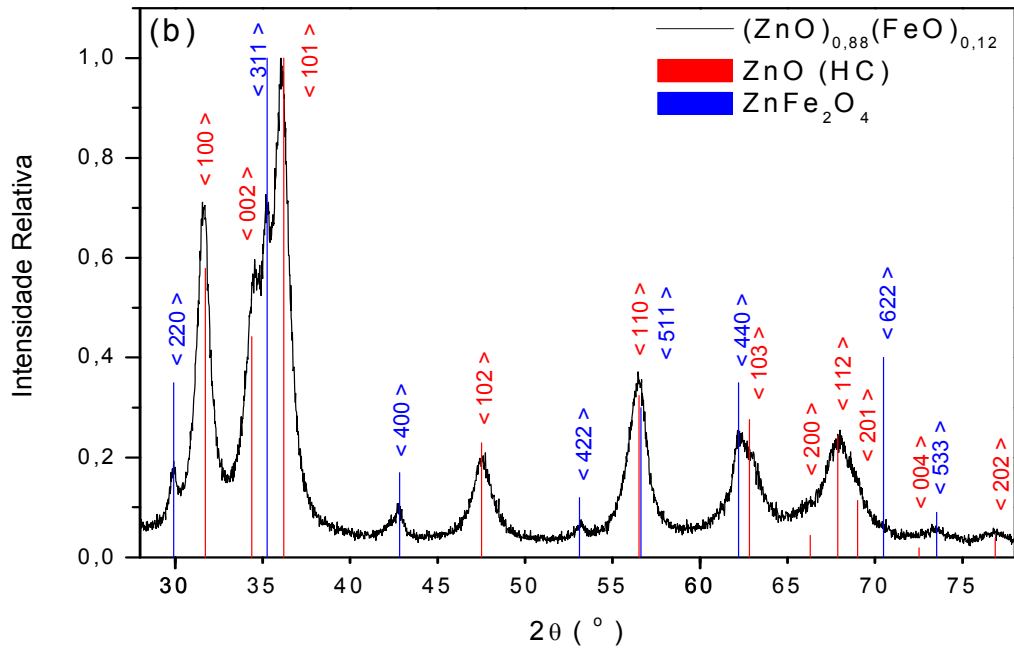


Figura 4.5 – Difratogramas das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas para $X: 0,09$ (a); $0,12$ (b) e $0,18$ (c).

Continuação da Figura 4.5:



Os espectros Mössbauer respectivos às amostras como-moídas com $X = 0,09$; $0,12$; $0,18$ estão na Figura 4.6 (a, b, c). Os ajustes para estas composições também requereram dois subspectros, agora dois dubletos respectivos a ferro trivalente (i.e., sítios (a) e (b)).

O dubleto correspondente ao sítio (b) tem parâmetros consistentes com aqueles reportados para a franklinita. Assim, a análise conjunta dos espectros Mössbauer (Figuras 4.6 (a, b, c)) e dos difratogramas de raios-X mostrados na Figura 4.5 (a, b, c) leva à confirmação da ocorrência de duas fases: uma solução sólida, $(\text{Zn, Fe})\text{O}$, e outra, a franklinita (ZnFe_2O_4).

Supõe-se que a presença do composto ZnFe_2O_4 , formado a partir de $X = 0,07$, é devida à saturação do ferro na solução sólida $(\text{Zn, Fe})\text{O}$. Este espinélio seria formado quando se ultrapassa o limite de solubilidade do ferro na rede hexagonal do ZnO . Estes resultados são consistentes com os reportados por LIN *et al.*, (2006).

É importante notar que para valores de X a partir de $0,18$ as larguras de linha dos dubletos apresentam um aumento significativo. Isto mostra uma maior diversidade quanto às diferentes vizinhanças que o ferro passa a perceber a partir desta concentração.

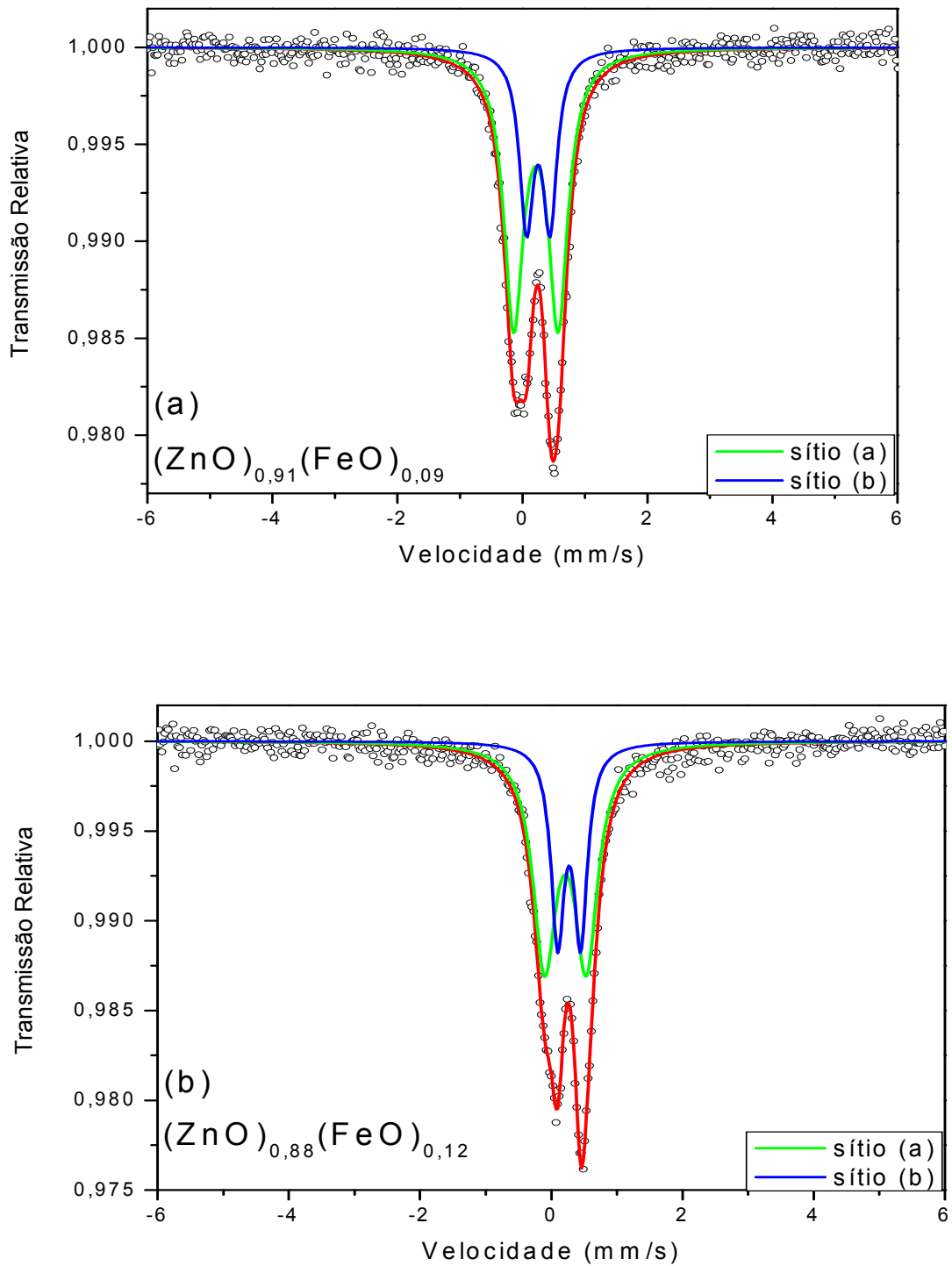
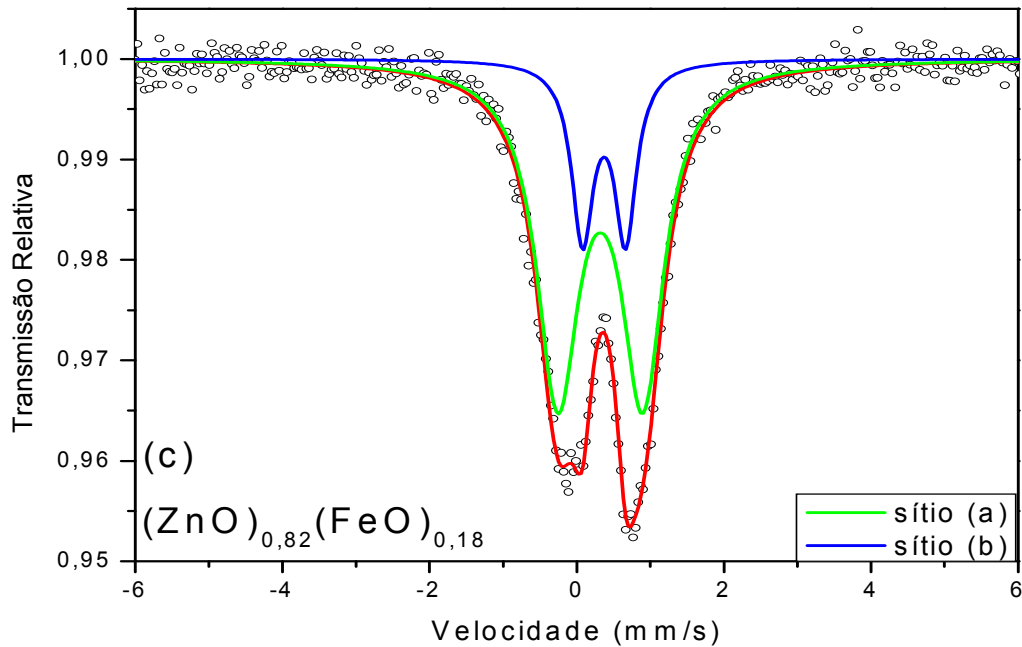


Figura 4.6 – Espectros Mössbauer das amostras $(\text{ZnO})_{1-X}(\text{FeO})_X$ como-móidas para X: 0,09 (a), 0,12 (b), 0,18 (c).

Continuação da Figura 4.6:



Nas Figuras 4.7 (a, b, c) estão os difratogramas das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas, para $0,35 \leq X \leq 0,70$. Para a concentração $X = 0,35$, o difratograma mostrado na Figura 4.7 (a) apresenta padrões de três fases: ZnO, FeO e ZnFe_2O_4 .

A espectroscopia Mössbauer para esta composição (Figura 4.8 (a)) apresenta, por seu lado, três dubletos: um dubleto Fe^{3+} relativo à franklinita e outros dois relativos à wustita, sendo um Fe^{2+} e outro Fe^{3+} . Verifica-se, assim, que uma parte do FeO reage com uma parte do ZnO formando a fase ZnFe_2O_4 . É possível que a fase ZnO encontre-se dopada com uma concentração muito baixa de Fe^{3+} , de maneira que a técnica não pode detectar.

Para a composição $(\text{ZnO})_{0,50}(\text{FeO})_{0,50}$, o difratograma mostrado na Figura 4.7 (b) revela duas fases: FeO e ZnO. A intensidade dos picos dos difratogramas indica que FeO está em maior concentração em peso do que ZnO. O difratograma mostrado na Figura 4.7 (c) da amostra $(\text{ZnO})_{0,30}(\text{FeO})_{0,70}$ apresenta uma única fase o FeO.

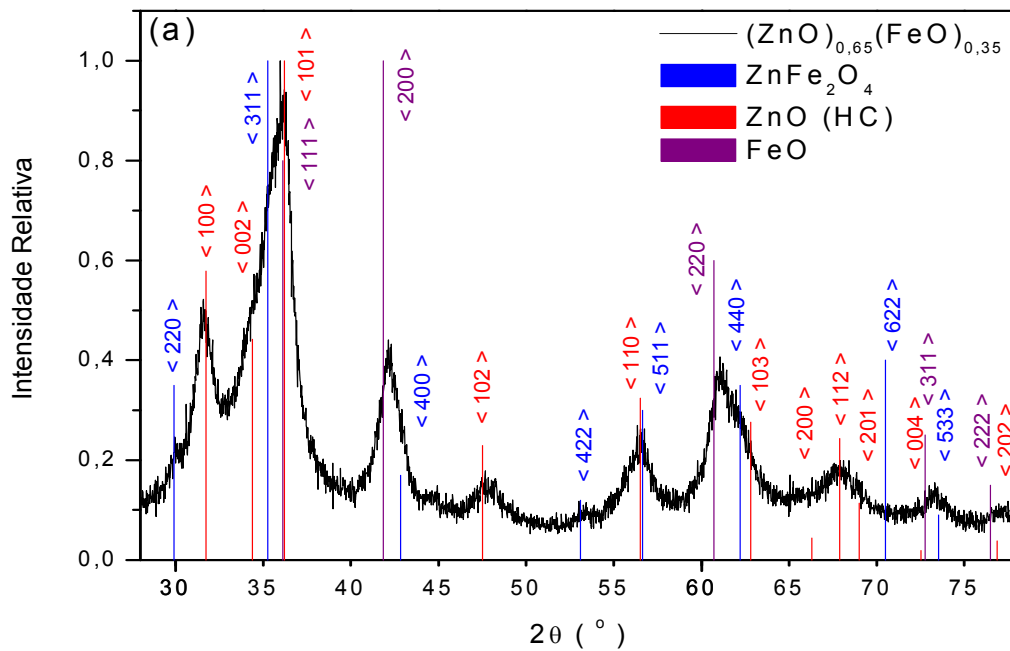
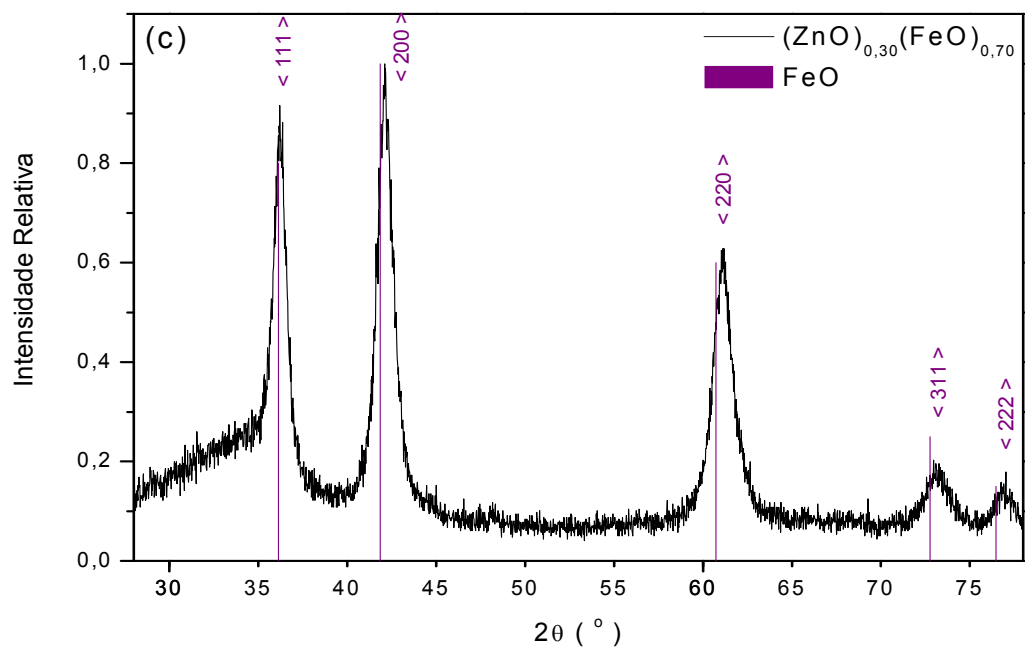
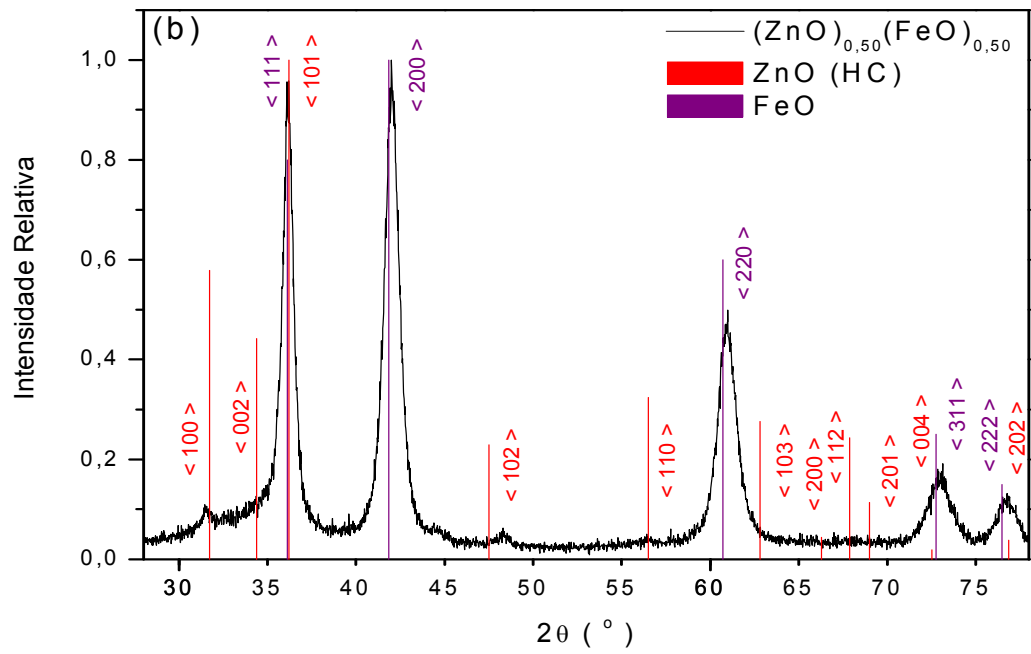


Figura 4.7 – Difratogramas das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas para X: 0,35 (a), 0,50 (b), 0,70 (c).

Continuação da Figura 4.7:



A Figura 4.8 (a, b, c) apresenta os espectros Mössbauer das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas, com $X = 0,35; 0,50; 0,70$. Para a amostra $(\text{ZnO})_{0,65}(\text{FeO})_{0,35}$, o espectro Mössbauer apresentou três sítios - denominados de (b), (c) e (d). O subspectro relativo ao sítio (b) refere-se à fase ZnFe_2O_4 , como já mencionado anteriormente. Os subspectros relativos aos sítios (c) e (d) referem-se a dois dubletos, Fe^{2+} e Fe^{3+} , pertencentes à fase FeO . Estes dois últimos dubletos possuem parâmetros hiperfinos consistentes com os encontrados para o FeO móido (Tabela 4.1).

Para as amostras $(\text{ZnO})_{0,50}(\text{FeO})_{0,50}$ e $(\text{ZnO})_{0,30}(\text{FeO})_{0,70}$, os espectros Mössbauer apresentam dois sítios - (c) e (d), da fase FeO . Para as referidas amostras a análise das áreas subspectrais referentes a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} e dos difratograma de raios X da Figura 4.7 (b, c) sugerem que a fase apresentada seja do tipo $(\text{Fe}_{1-w}\text{Zn}_w)\text{O}$, o que explica a baixa intensidade dos picos do ZnO no pó móido.

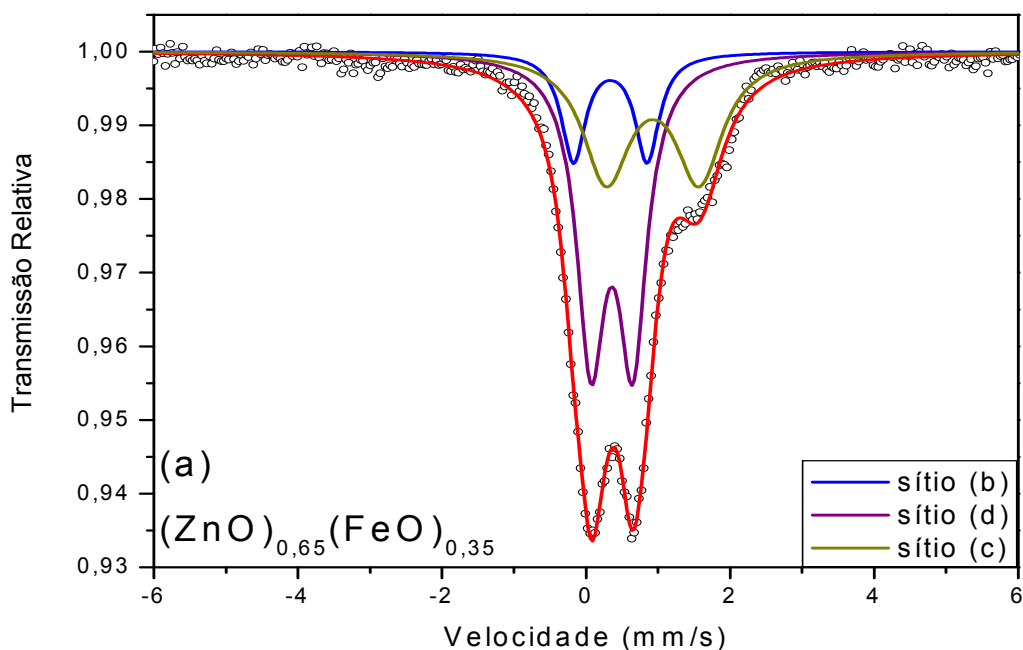
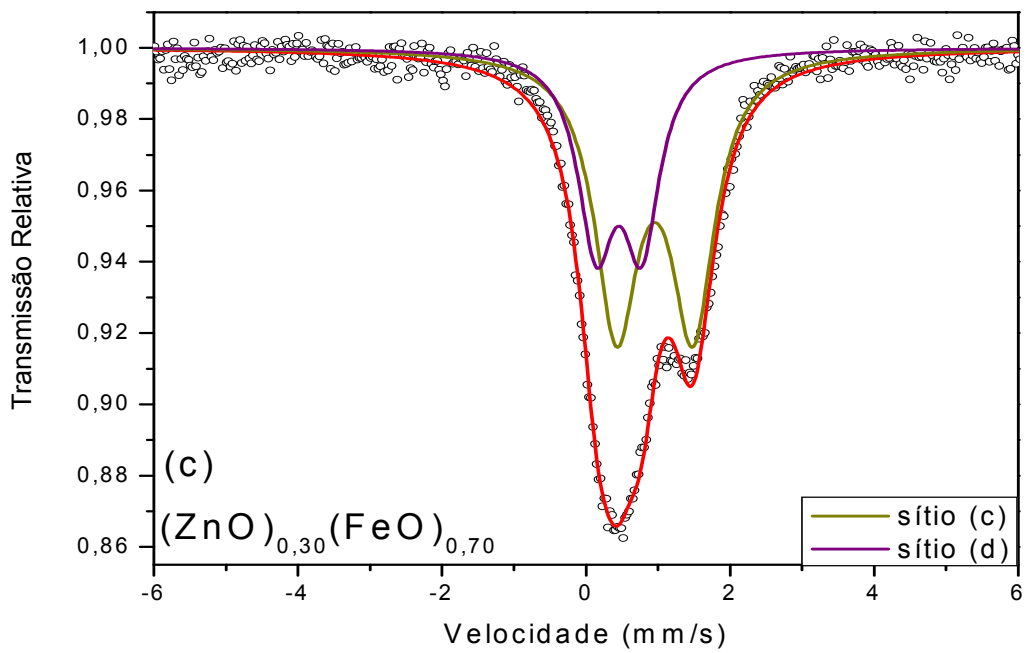
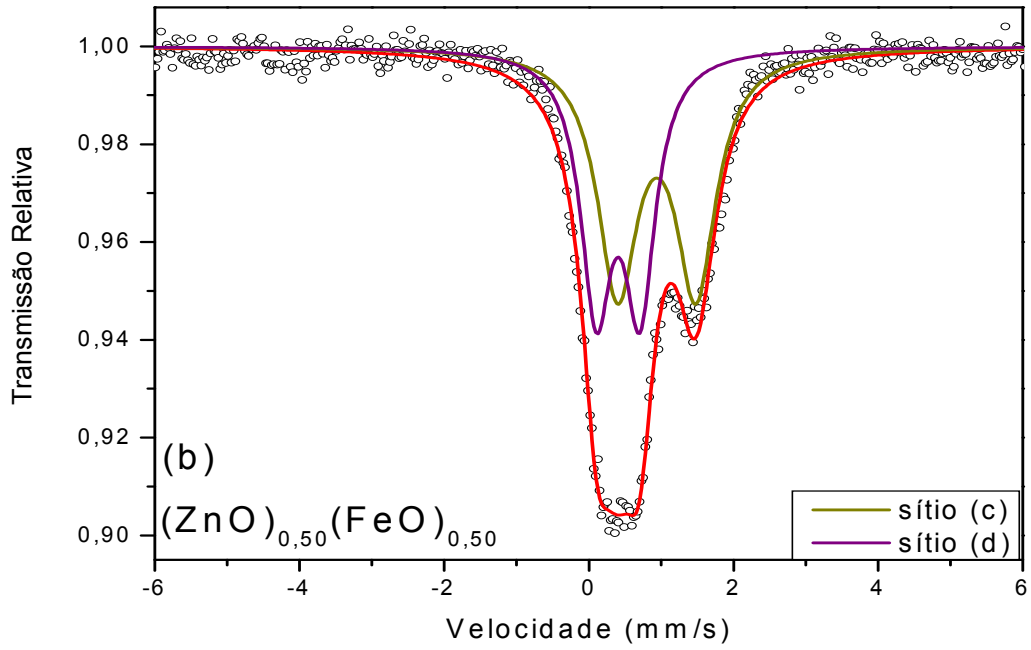


Figura 4.8 – Espectros Mössbauer das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-móidas para $X: 0,35$ (a); $0,50$ (b); $0,70$ (c).

Continuação da Figura 4.8:



A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para todas as amostras que contém ferro.

A Figura 4.9 mostra os valores da área subspectral da componente respectiva ao ferro trivalente, em função da concentração inicial de FeO, para as amostras como-móidas. Verifica-se que esta área diminui monotonicamente com X sem, no entanto, anular-se para $X = 1$.

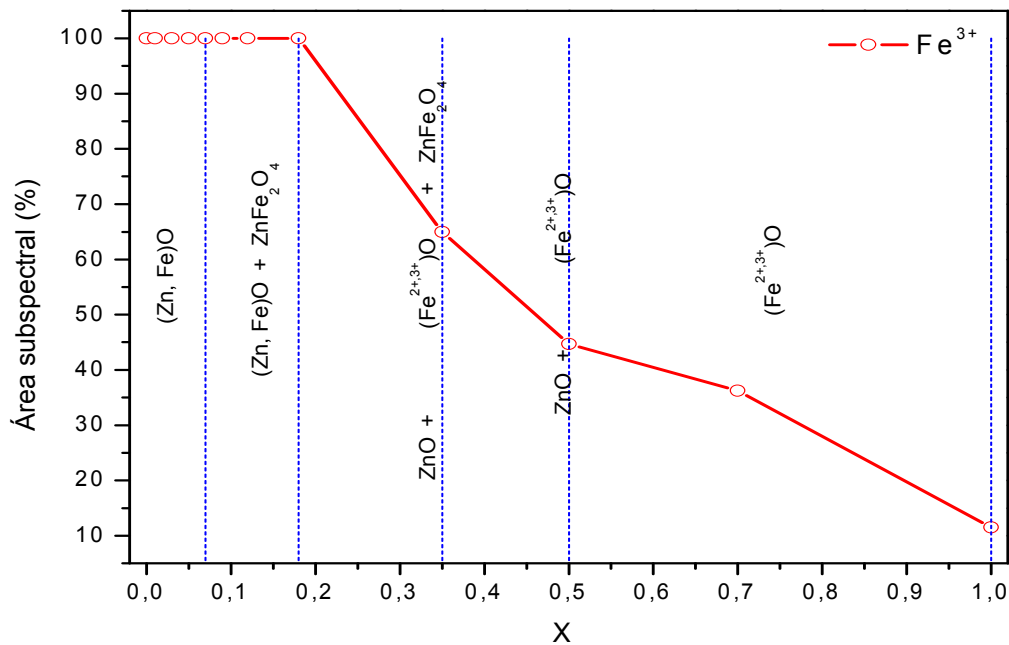


Figura 4.9 – Área subspectral relativa da contribuição respectiva ao ferro trivalente, em função da concentração inicial de FeO, para as amostras como-móidas.

Tabela 4.1: Parâmetros hiperfínos e áreas subspectrais.

Amostras	Fases/Sítios	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
m – ZnO	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,78	0,67	86
	-----	1,01	0,39	0,63	14
(ZnO) _{0,99} (FeO) _{0,01}	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,49	0,37	100
(ZnO) _{0,97} (FeO) _{0,03}	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,66	0,44	100
(ZnO) _{0,95} (FeO) _{0,05}	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,62	0,39	100
(ZnO) _{0,93} (FeO) _{0,07}	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,67	0,41	100
(ZnO) _{0,91} (FeO) _{0,09}	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,71	0,38	68,8
	Zn(Fe ³⁺) ₂ O ₄ / (b)	0,25	0,37	0,27	31,2
(ZnO) _{0,88} (FeO) _{0,12}	(Zn, Fe)O / (a)	0,22	0,63	0,43	66,2
	Zn(Fe ³⁺) ₂ O ₄ / (b)	0,27	0,35	0,25	33,8
(ZnO) _{0,82} (FeO) _{0,18}	(Zn, Fe)O / (a)	0,32	1,15	0,69	78,2
	Zn(Fe ³⁺) ₂ O ₄ / (b)	0,37	0,59	0,37	21,8
(ZnO) _{0,65} (FeO) _{0,35}	Zn(Fe ³⁺) ₂ O ₄ / (b)	0,34	1,01	0,40	15,5
	Fe ²⁺ O:Zn / (c)	0,93	1,29	0,79	35,0
	Fe ³⁺ O:Zn / (d)	0,36	0,58	0,48	49,5
(ZnO) _{0,50} (FeO) _{0,50}	Fe ²⁺ O:Zn / (c)	0,95	1,08	0,67	55,3
	Fe ³⁺ O:Zn / (d)	0,40	0,60	0,52	44,7
(ZnO) _{0,30} (FeO) _{0,70}	Fe ²⁺ O:Zn / (c)	0,95	1,06	0,73	63,8
	Fe ³⁺ O:Zn / (d)	0,45	0,63	0,60	36,2
m- FeO	Fe ²⁺ O:Zn / (c)	0,89	0,85	0,71	88,5
	Fe ³⁺ O:Zn / (d)	0,33	0,30	0,40	11,5
FeO	Fe ²⁺ O / (c)	0,91	0,81	0,40	48,8
	Fe ²⁺ O / (e)	0,98	0,33	0,43	51,2

IS: Desvio isomérico (*Isomer Shift*); QS: Desdobramento Quadrupolar (*Quadrupole Splitting*); Γ : Largura de linha.

4.2. Magnetização x Campo Magnético Aplicado

As curvas de *magnetização x campo magnético aplicado* para o ZnO precursor, como-recebido e como-moído, estão dispostas na Figura 4.10. Para ambos, verifica-se a existência de componente histerética.

Para o ZnO como-moído, a evidência de uma fase magnética é mais acentuada. Atribui-se o aumento na área de histerese e na magnetização à contaminação por ferro metálico, ocorrida durante o processo de moagem.

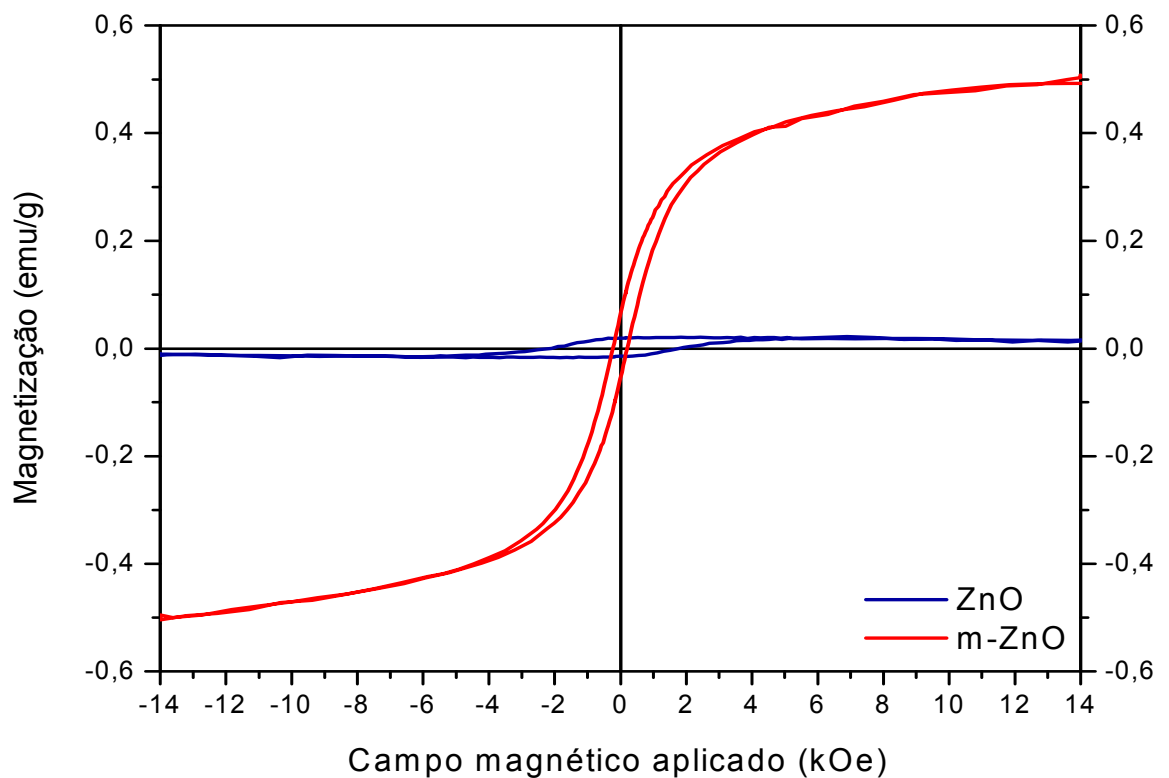


Figura 4.10 – Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado* para o precursor ZnO, como-recebido e como-moído.

As curvas de magnetização das amostras como-móidas com composições $X = 0,01$; $0,03$; $0,05$; $0,07$ são mostrados na Figura 4.11. Nenhuma das curvas satura e todas têm a forma de **S** e apresentam alguma histerese. Considerando que os resultados de DRX e, principalmente, os de espectroscopia Mössbauer destas amostras revelaram, para estas amostras a presença majoritária de uma solução sólida $(\text{Zn, Fe})\text{O}$, é difícil explicar a ordem magnética (ainda que incipiente) observada nas amostras em questão. É possível que seja devida à presença de ferro metálico na forma de partículas muito pequenas e em fração aquém do limite de detecção das técnicas de DRX e espectroscopia Mössbauer.

Os valores de magnetização em campo máximo M_{mc} , mantiveram-se próximos para todas as amostras (ver figura 4.14), com pequenas flutuações à medida que X aumenta.

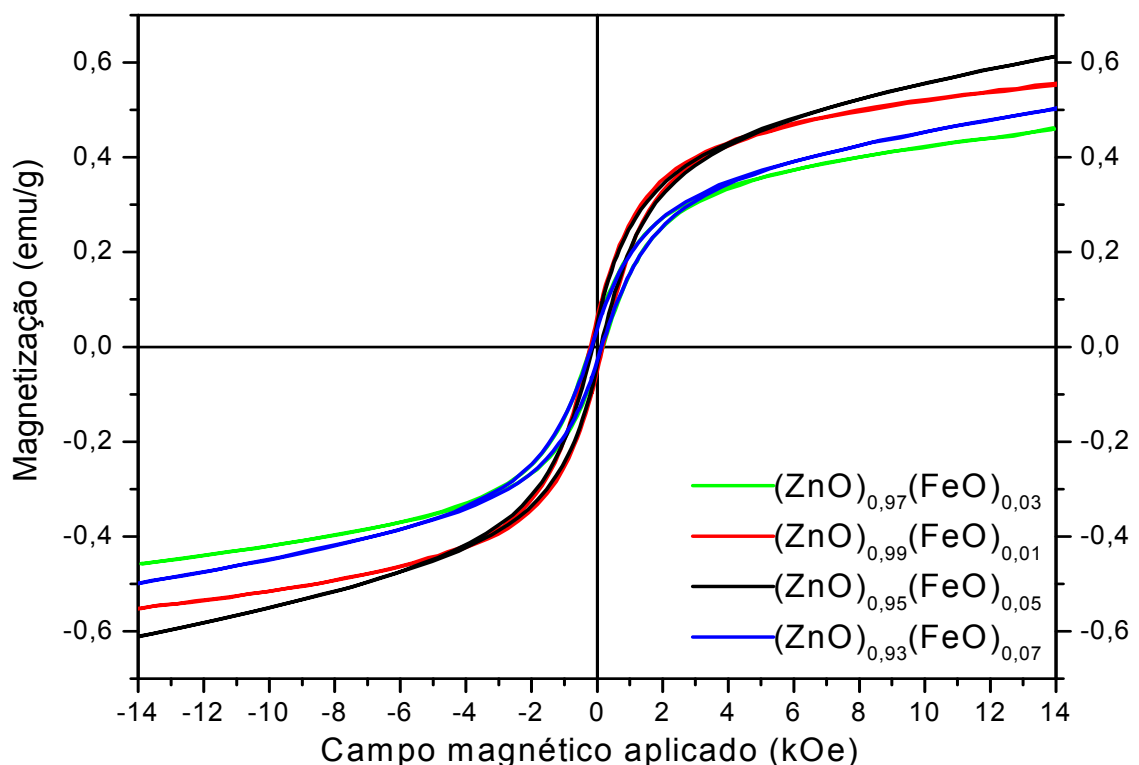


Figura 4.11 - Curvas de *magnetização x campo magnético aplicado* das amostras $(\text{ZnO})_{1-X}(\text{FeO})_X$ como-móidas, para $X = 0,01$, $0,03$, $0,05$ e $0,07$.

Na Figura 4.12, estão as curvas de magnetização para as amostras como-moídas com composição $X = 0,09, 0,12, 0,18$ e $0,35$. Novamente, todas as curvas são em forma de **S**, não saturam e não apresentam histerese visível. Aqui, lembre-se, os resultados de DRX e de espectroscopia Mössbauer revelaram a presença da solução sólida $(\text{Zn, Fe})\text{O}$ e da franklinita $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, e para $X = 0,35$, também do $\text{Fe}^{2+,3+}\text{O}$. A existência de uma fase franklinita estequiométrica e paramagnética em temperatura ambiente, por si só não é capaz de justificar um aumento nos valores de M_{mc} . Assim, é plausível que uma fração da fase espinélio existente seja mais rica em ferro, isto é, do tipo $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$. Esta ferrita seria, como também o ferro metálico, contaminante superparamagnética.

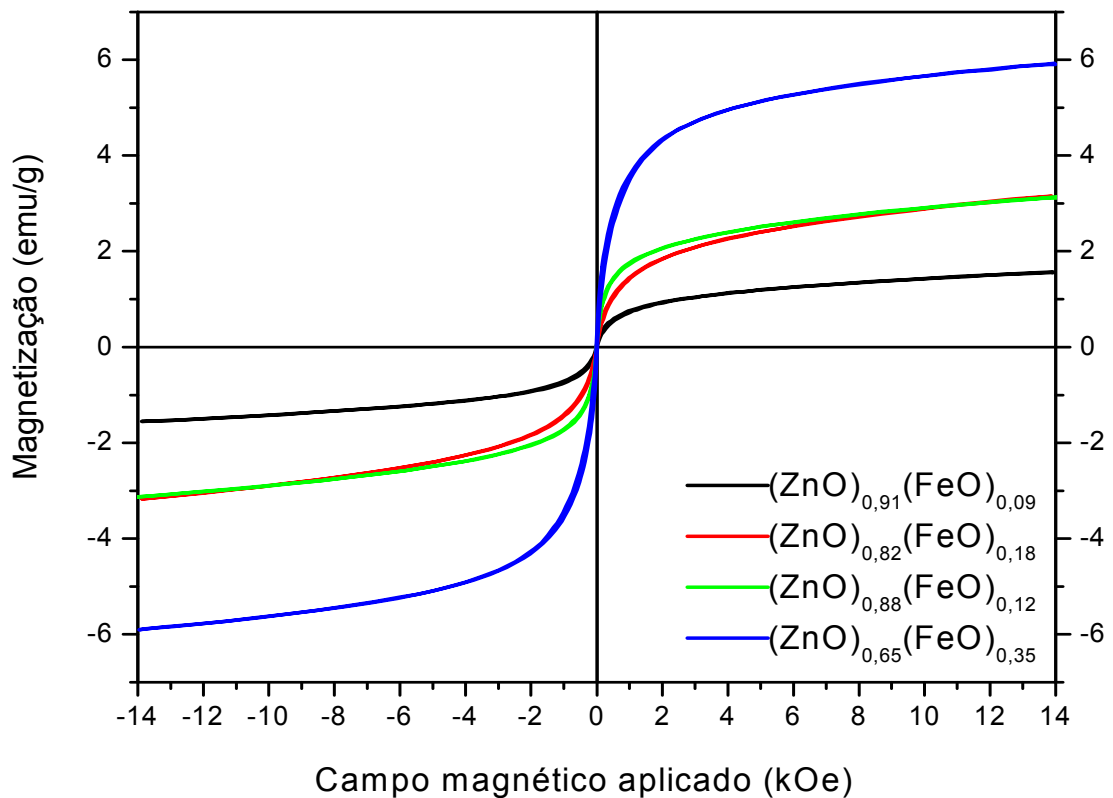


Figura 4.12 - Curvas de magnetização x campo magnético aplicado das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-moídas, para $X = 0,09, 0,12, 0,18$ e $0,35$.

As curvas de magnetização para as composições $X = 0,50$, $0,70$ das amostras comoídas, e do precursor FeO, como-recebido e como-moído, são mostradas na Figura 4.13. Em nenhum dos casos ocorre saturação. Para as amostras de concentração $X = 0,50$, $0,70$, cujos resultados de DRX e de espectroscopia Mössbauer revelaram só a presença de $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$ e ZnO , as curvas apresentam uma pequena componente histerética, quase imperceptível. Como nenhum desses óxidos é magnético a temperatura ambiente, atribui-se o magnetismo existente à presença residual de ferro metálico contaminante. Esta presença também foi verificada por DRX (Figura 4.1 (a)) e no espectro Mössbauer correspondente (Figura 4.2 (a)) para o FeO como-recebido. Inexplicavelmente, não há componente histerética para o precursor não-moído. Por outro lado, a evidência de uma fase magnética é bem clara na curva do m-FeO. Atribui-se a histerese e o aumento na magnetização à contaminação por ferro metálico devido à moagem.

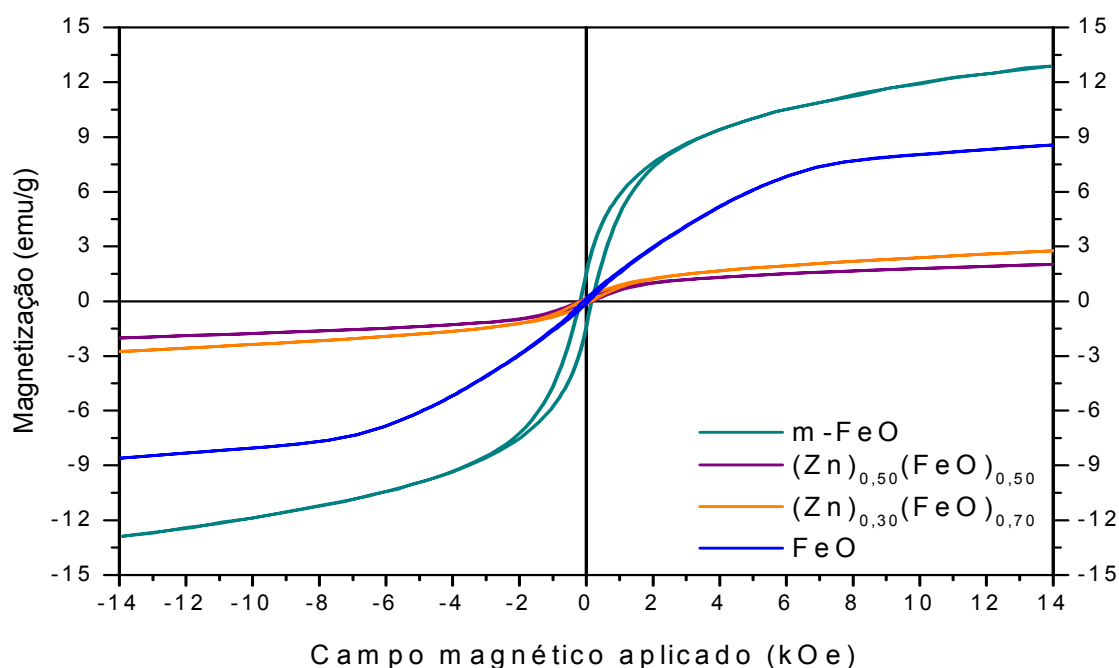


Figura 4.13 - Curvas de magnetização \times campo magnético aplicado das amostras $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{FeO})_x$ como-moídas, para $X: 0,50$ e $0,70$, e para o precursor FeO, como-recebido e como-moído.

A Figura 4.14 apresenta os valores da magnetização em campo máximo, M_{mc} , em função da concentração, X , para as amostras como-móidas.

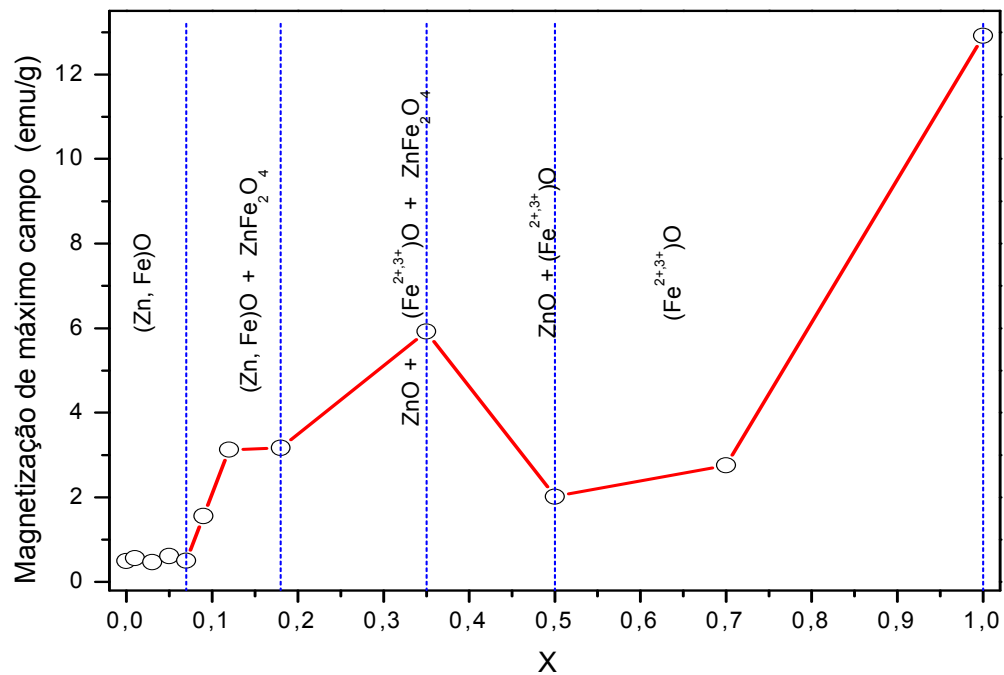


Figura 4.14 – Magnetização de máximo campo, M_{mc} , em função da concentração X para as amostras como-móidas.

A Figura 4.15 apresenta os valores da magnetização remanente, M_r , e do campo coercivo, H_c , em função da concentração, X , para as amostras como-móidas. Para todas as concentrações verifica-se a existência de magnetização remanente e campo coercivo, embora na maioria dos casos os valores de M_r e H_c sejam muito pequenos.

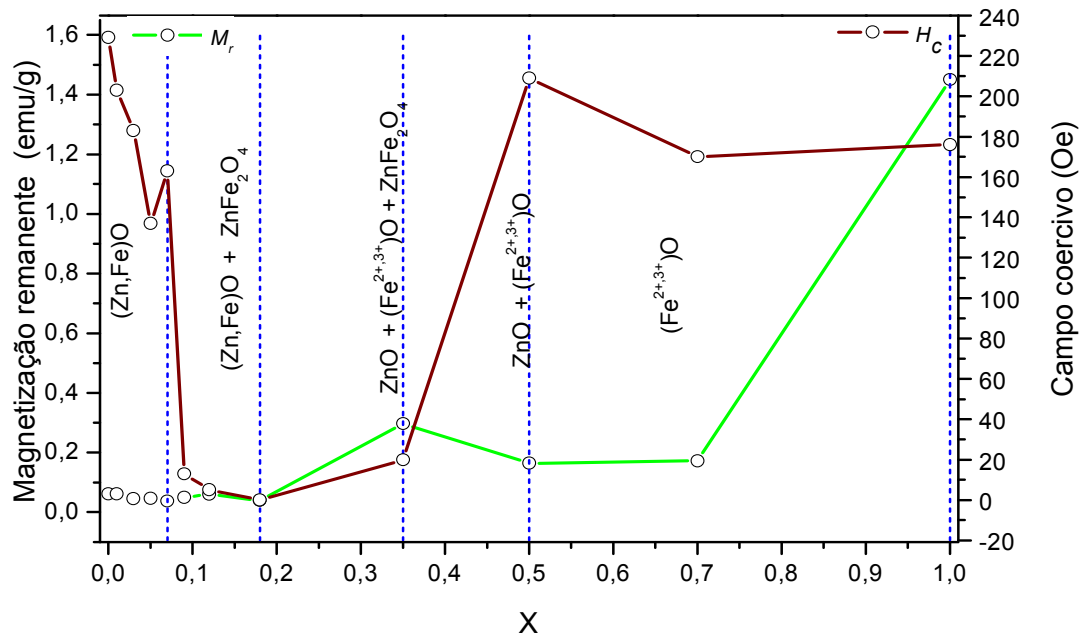


Figura 4.15 – Magnetização remanente e campo coercivo, em função da concentração X, para as amostras como-móidas.

O ZnO (HC) possui uma estequiometria do tipo MX (Wurtzita) ($M = \text{Zn}$ e $X = \text{O}$) como, por exemplo, aquela encontrada também em ZnS, AlN ou SiC, onde $\text{NC}_{\text{Zn}} = \text{NC}_{\text{O}} = 4$, sendo NC o número de coordenação correspondente ao número de vizinhos.

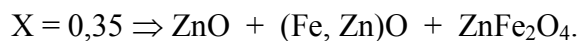
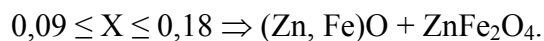
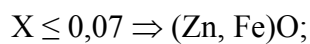
Partindo-se do princípio que os raios do cristal iônico para $\text{NC} = 4$, correspondem respectivamente $\text{Zn}^{2+} = 0,060 \text{ nm}$, $\text{O}^{2-} = 0,138 \text{ nm}$, $\text{Fe}^{2+} = 0,063 \text{ nm}$, $\text{Fe}^{3+} = 0,049 \text{ nm}$, pode-se inferir a princípio que quando o cátion de ferro entra na rede do ZnO formando uma solução sólida em baixas concentrações, provavelmente, Fe^{3+} substitui Zn^{2+} , formando-se um defeito do tipo substitucional Fe_{Zn} • doador, resultando em uma diminuição da concentração de elétrons n e num aumento da resistividade. Uma discussão sobre o modelo de reações de defeitos que ocorre em alta temperatura é apresentada no Apêndice A.

FeO tem estequiometria do tipo MX (M = Mn, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Mg, Fe e X = O), estrutura cristalina do tipo NaCl, cúbica de face centrada (CFC). Para o FeO o $NC_{Fe} = NC_O = 6$. Para $NC = 6$, os raios iônicos (r) dos cátions Zn^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} são respectivamente $r = 0,074$ nm, $0,078$ nm e $0,065$ nm, e para o ânion O^{2-} o raio iônico é $0,0140$ nm. Para altas concentrações de Fe, pode-se inferir a princípio que o Zn^{2+} seja o dopante e neste caso quando o cátion de zinco entra na rede do FeO, provavelmente, Zn^{2+} substitui Fe^{3+} , formando uma solução sólida (Fe, Zn)O.

5. CONCLUSÕES

1. A moagem de alta energia do sistema $(\text{FeO})_X(\text{ZnO})_{1-X}$ ocasionou, em todas as faixas de concentração, uma efetiva mistura em nível atômico entre o FeO e o ZnO, acompanhado de uma redução no tamanho de partícula das fases presentes no pó como-móido;

2. As amostras como-móidas revelaram a formação de fases cuja natureza e quantidade dependem da concentração original de FeO:



3. As amostras sinterizadas ($X \leq 0,07$) apresentaram as fases ZnO e ZnFe_2O_4 , com um corpo cerâmico de alta porosidade e comportamento varistor pobre;

4. Todas as amostras móidas apresentaram histerese, devido à contaminação por ferro metálico ou, para o caso $0,09 \leq X \leq 0,18$, devido, também, à presença de uma fase espinélio do tipo $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$.

6. APÊNDICE A

A.1 Influência da sinterização sobre as propriedades elétricas, estruturais, magnéticas e microestruturais

Partindo-se do sistema ZnO-FeO, amostras com as composições nominais ZnO, $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ e $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$ foram mecanosintetizadas por 24 horas em moinho de bolas de alta energia. As três amostras foram compactadas uniaxialmente na forma de pastilhas com espessura de 1 mm e diâmetro de 10 mm, utilizando-se uma prensa hidráulica com pressão de compactação de 62,4 MPa, em uma matriz de aço. As pastilhas foram sinterizadas em ar à temperatura de 1000 °C por 1 h, utilizando-se um forno elétrico tipo mufla modelo EDG3000-10P, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento no forno.

As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas eletricamente para obtenção das curvas $I-V$ (corrente elétrica (A) x tensão (V)) usando-se uma fonte de alta-voltagem Keithley (2471,1 kV) com interface GPIB. Os contatos elétricos das pastilhas foram confeccionados através da deposição de ouro sobre suas faces, pela técnica de *sputtering*. Através dos dados de $I-V$, foram elaborados os gráficos de $J-E$ (densidade de corrente (A/cm^2) x campo elétrico (V/cm)), os quais são mostrados na Figura A.1. A partir das curvas $J-E$, foram determinados os coeficientes de não-linearidade α , utilizando-se a equação $J = E^\alpha$. Os valores de α foram

obtidos através dos coeficientes angulares das retas acima de $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, para os eixos de J e E , dispostos em escala logarítmica, como aqueles mostrados na Figura A.1 (BELLINI *et al.*, 2008).

As amostras sinterizadas das três composições estudadas ($X = 0; 0,03$ e $0,07$) foram pulverizadas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira com malha de $0,053 \text{ mm}$. A seguir, os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) (Shimadzu, modelo XRD 6000), operando na geometria $\theta-2\theta$, à temperatura ambiente, utilizando a radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$. Os resultados de DRX estão apresentados na Figura A.2. Os arquivos JCPDS foram utilizados na análise dos difratogramas de DRX (JCPDS, 1997), para a identificação das fases presentes.

Amostras das pastilhas pulverizadas também foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer (geometria de transmissão com fonte de ^{57}Co em matriz de Rh). O resultados de espectroscopia Mössbauer encontram-se na Figura A.3. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer são mostrados na Tabela A.1.

As pastilhas sinterizadas foram cuidadosamente polidas em uma seqüência de lixas de SiC, de grana 400, 1200 e 4000. As superfícies das pastilhas foram previamente metalizadas com ouro através da técnica de *sputtering*, e em seguida suas morfologias foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Shimadzu, modelo SS-550 Superscan). As microestruturas das amostras por MEV estão mostradas na Figura A.4. A superfície das pastilhas também foram caracterizadas por EDS (espectroscopia dispersiva de elétrons), a partir da análise microestrutural por MEV, para a obtenção da composição relativa dos elementos Fe, Zn e O.

Os valores de α calculados para as amostras ZnO, $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ e $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$ foram 2,8; 2,8 e 4,0, respectivamente. Estes valores de α indicam um pobre comportamento varistor. Pode-se observar que, aumentando-se a concentração de Fe de $X = 0,03$ para $X = 0,07$, a resistividade da amostra aumenta. Por exemplo, para $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, os valores encontrados para o campo elétrico de ruptura E_r (definidos para essa densidade de corrente, BELLINI *et al.*, 2008) foram $E_r = 1611 \text{ V/cm}$ ($X = 0$); $E_r = 1742 \text{ V/cm}$ ($X = 0,03$) e $E_r = 3220 \text{ V/cm}$ ($X = 0,07$).

As curvas J - E para $X = 0$ e $X = 0,03$ apresentaram um comportamento similar. Acredita-se que este comportamento possa estar relacionado à contaminação por Fe a partir do meio de moagem, durante a preparação das amostras. Dados de EDS indicaram a contaminação por ferro da amostra ($X = 0$), como pode ser observado na Tabela A.3.

As fases identificadas por DRX foram ZnO (80-0075) de estrutura hexagonal (zincita) e espinélio ZnFe_2O_4 (22-1012) de estrutura cúbica de face centrada (franklinita). Essas duas fases foram identificadas para as três composições. Os espectros de DRX das referidas amostras estão mostrados na Figura A.2.

Por outro lado, a análise dos pós apenas mecanosintetizados, baseada nos resultados de DRX e de espectroscopia Mössbauer (discutidos no Capítulo 4), para as referidas composições, mostrou a formação de uma única fase ZnO, mas com duas estruturas cristalinas diferentes: ZnO hexagonal (80-0075) e ZnO cúbico de face centrada (77-0191). Acredita-se que as amostras sejam constituídas por pós de ZnO dopado com Fe^{3+} ($(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$), nanoestruturados, onde os cátions Fe^{3+} estão provavelmente entrando na rede do ZnO através da substituição dos cátions Zn^{2+} . Usando-se a fórmula de Scherrer $t = 0,9\lambda/(B\cos\theta_B)$ (CULLITY, 1978), pode-se estimar o valor de t , onde t é o tamanho de partícula para cristais muito pequenos; λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X; B é a largura a meia altura

da intensidade do pico e θ_B é a posição central do pico. Os valores calculados para tamanho de partícula referentes à família de planos do ZnO, $\langle hk\cdot l \rangle = \langle 10\cdot 2 \rangle$, foram da ordem de 0,14 nm, para as três amostras.

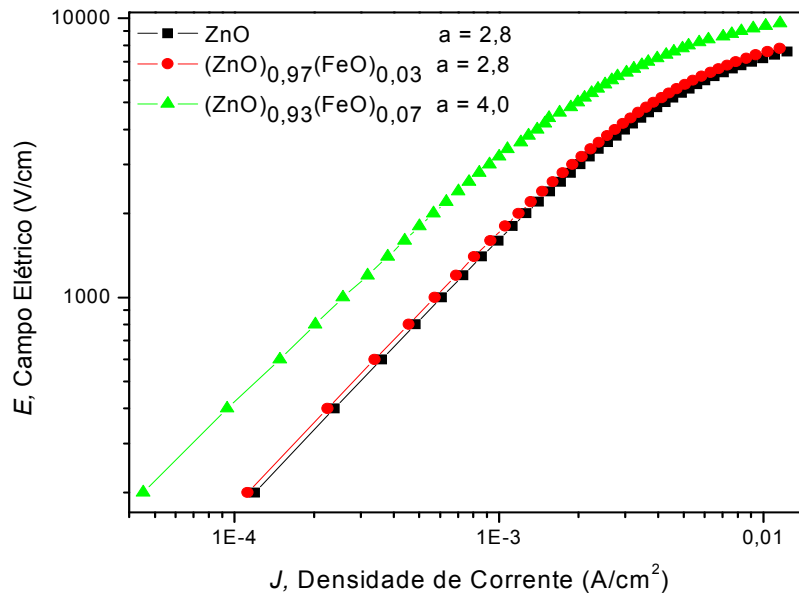


Figura A.1 – Curvas J - E das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ e $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$.

Para as três amostras sinterizadas, os espectros Mössbauer apresentaram um único dubleto, o qual se refere a um sítio Fe^{3+} . Os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela A.1 e os espectros Mössbauer são apresentados na Figura A.3. A partir dos resultados de DRX e espectroscopia Mössbauer, pode-se inferir que o dubleto observado refere-se ao espinélio ZnFe_2O_4 . Portanto, o processo de sinterização levou à formação de duas fases: ZnO e ZnFe_2O_4 . Neste processo, todo o Fe^{3+} detectável foi consumido na formação da fase espinélio.

GOYA *et al.*, (1995) estudaram as fases presentes no sistema Fe-Zn-O com composições nominais $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0,01; 0,05; 0,20$ e $0,30$). Os autores observaram a

formação das fases ZnO e espinélio em amostras tratadas termicamente a 1000 °C em ar, e concluíram que Fe^{3+} possui uma baixa solubilidade na rede do ZnO, a qual pode estar abaixo de 1%.

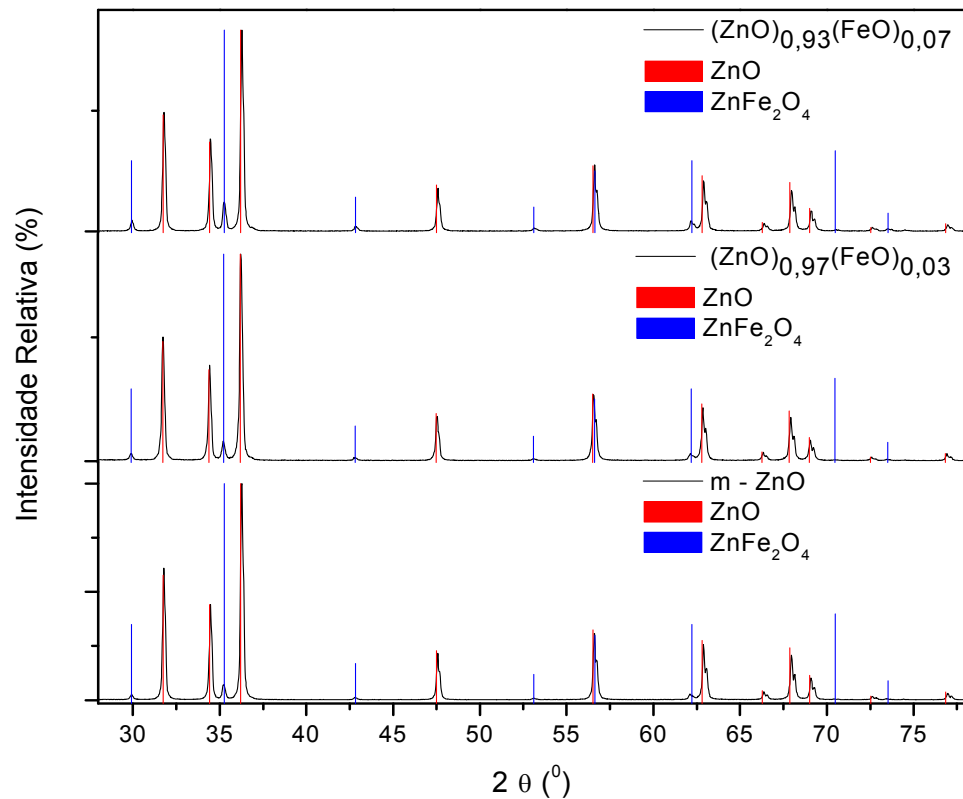


Figura A.2 – Espectros de DRX dos pós obtidos a partir das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ e $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$.

Tabela A.1 – Parâmetros hiperfinos das amostras sinterizadas.

Amostras	Sítios	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
ZnO	ZnFe ₂ O ₄	0,42	0,47	0,34	100
$(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$	ZnFe ₂ O ₄	0,40	0,48	0,39	100
$(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$	ZnFe ₂ O ₄	0,41	0,50	0,38	100

IS: Desvio isomérico (Isomer Shift); QS: Desdobramento Quadrupolar (Quadrupole Splitting); Γ : Largura de linha.

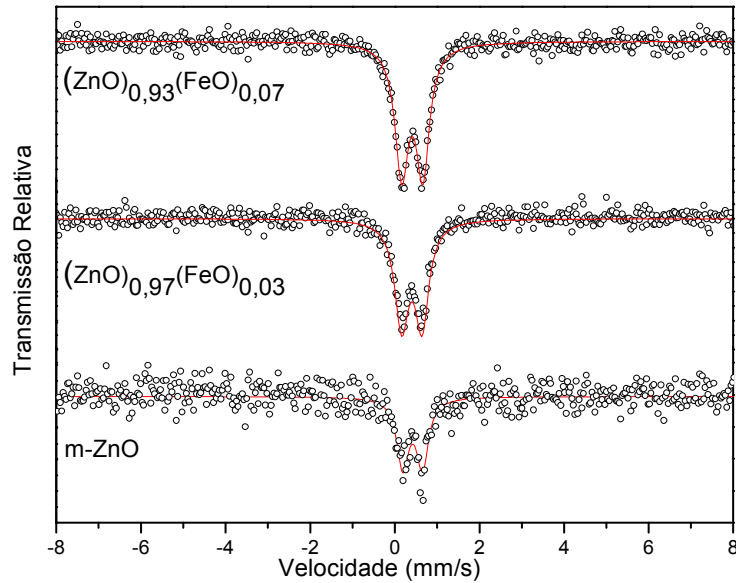


Figura A.3 – Espectros Mössbauer dos pós obtidos a partir das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ e $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$.

A Figura A.4 contém os resultados de magnetização das amostras sinterizadas ZnO, $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ e $\text{Zn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}$. Observa-se um comportamento ferromagnético para todas as amostras, os quais são evidenciados pela presença de um loop de histerese magnético, para cada uma das composições. Pode-se observar que a magnetização de máximo campo M_{mc} (obtida para $H = 14$ kOe) aumenta conforme aumenta-se a concentração nominal de ferro nas amostras. Os valores da magnetização remanente M_r (obtidos para $H = 0$), para as três composições, estão muito próximos, como pode ser observado na Tabela A.2. Os valores para os campos coercivos ou coercividade H_c (obtidos para $M = 0$), diminuem com o aumento da concentração nominal de ferro, conforme pode-se observar na Figura A.4 e na Tabela A.2.

Verifica-se que, para todas as medidas da Figura A.4, há uma sobreposição de uma fase paramagnética (reta), que deve ser a franklinita, com uma fase ferro ou ferrimagnética.

Considerando-se que os resultados de espectroscopia Mössbauer e DRX das referidas amostras não revelaram a presença de nenhuma fase reconhecidamente magnética, torna-se difícil explicar a origem da contribuição histerética. Na Tabela A.2 foram colocados também os dados de M_r , H_c e M_{mc} para as amostras somente moídas, para fins de comparação. A partir dos dados da Tabela A.2, após a sinterização, pode-se afirmar que: os valores de M_r e M_{mc} diminuem e os valores de H_c aumentam. Isto pode estar associado com o aumento do tamanho de partícula (ou crescimento de grão) ou à presença da segunda fase ($ZnFe_2O_4$), devido à sinterização.

As amostras sinterizadas, caracterizadas por MEV, apresentaram uma morfologia constituída por porosidade elevada e tamanho de grão médio $\bar{G} < 500$ nm, como pode ser visto na Figura A.5. A baixa densificação após a sinterização é provavelmente devida à baixa densificação a verde, ou seja, baixa pressão de compactação (64 MPa). Para varistores, a presença de porosidade em amostras sinterizadas é deletéria, a qual resulta em altos valores de corrente de fuga. O efeito da porosidade sobre as propriedades elétricas pôde ser observado pela baixa inclinação das regiões lineares das curvas $J-E$ (Fig. A.1), o que implica em altas correntes de fuga.

Tabela A.2 – Dados de caracterização estrutural e magnética.

Propriedades		Amostras					
		Moídas			Moídas e sinterizadas		
		ZnO	(ZnO) _{0,97} (FeO) _{0,03}	(ZnO) _{0,93} (FeO) _{0,07}	ZnO	(ZnO) _{0,97} (FeO) _{0,03}	(ZnO) _{0,93} (FeO) _{0,07}
Estruturais (fases)		(Zn, Fe)O			ZnO + Zn Fe ₂ O ₄		
Magnéticas	M_r (emu/g)	0,062	0,045	0,037	0,019	0,015	0,017
	H_c (Oe)	229	183	163	1308	845	725
	M_{mc} (kOe)	0,49	0,47	0,50	0,10	0,17	0,28

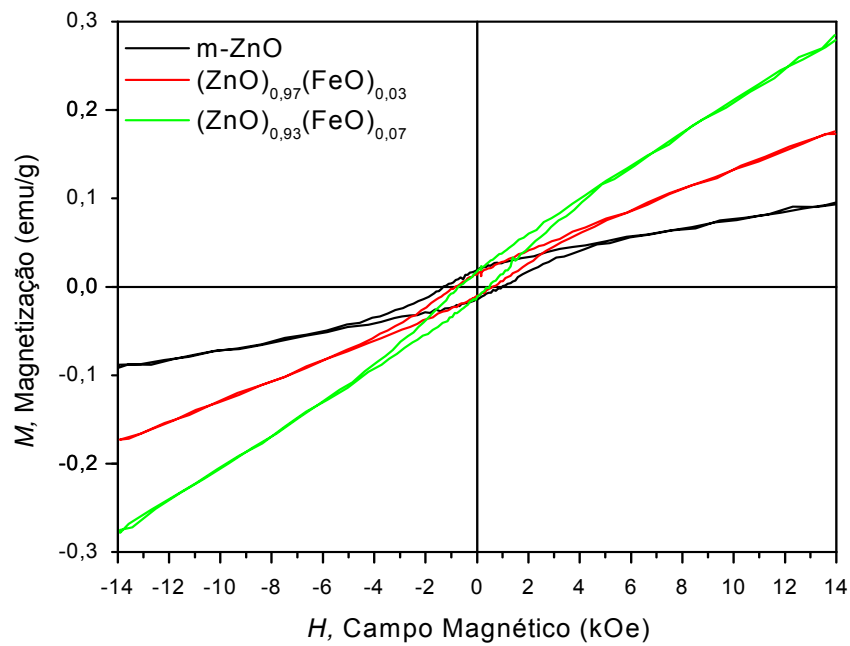


Figura A.4 – Curvas de magnetização das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais ZnO, $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ e $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$.

Tabela A.3 – Dados de caracterização microestrutural e elétrica.

Propriedades		Amostras Moídas e sinterizadas			
		ZnO	$(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$	$(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$	
Microestruturais	\bar{G} (nm)	< 500	< 500	< 500	
	EDS	% at. Zn	79,8	84,8	80,8
		% at. O	16,7	11,2	12,7
		% at. Fe	3,5	4,0	6,5
Elétricas	α	2,8	2,8	4,0	
	E_r (V/cm)	1611	1742	3220	

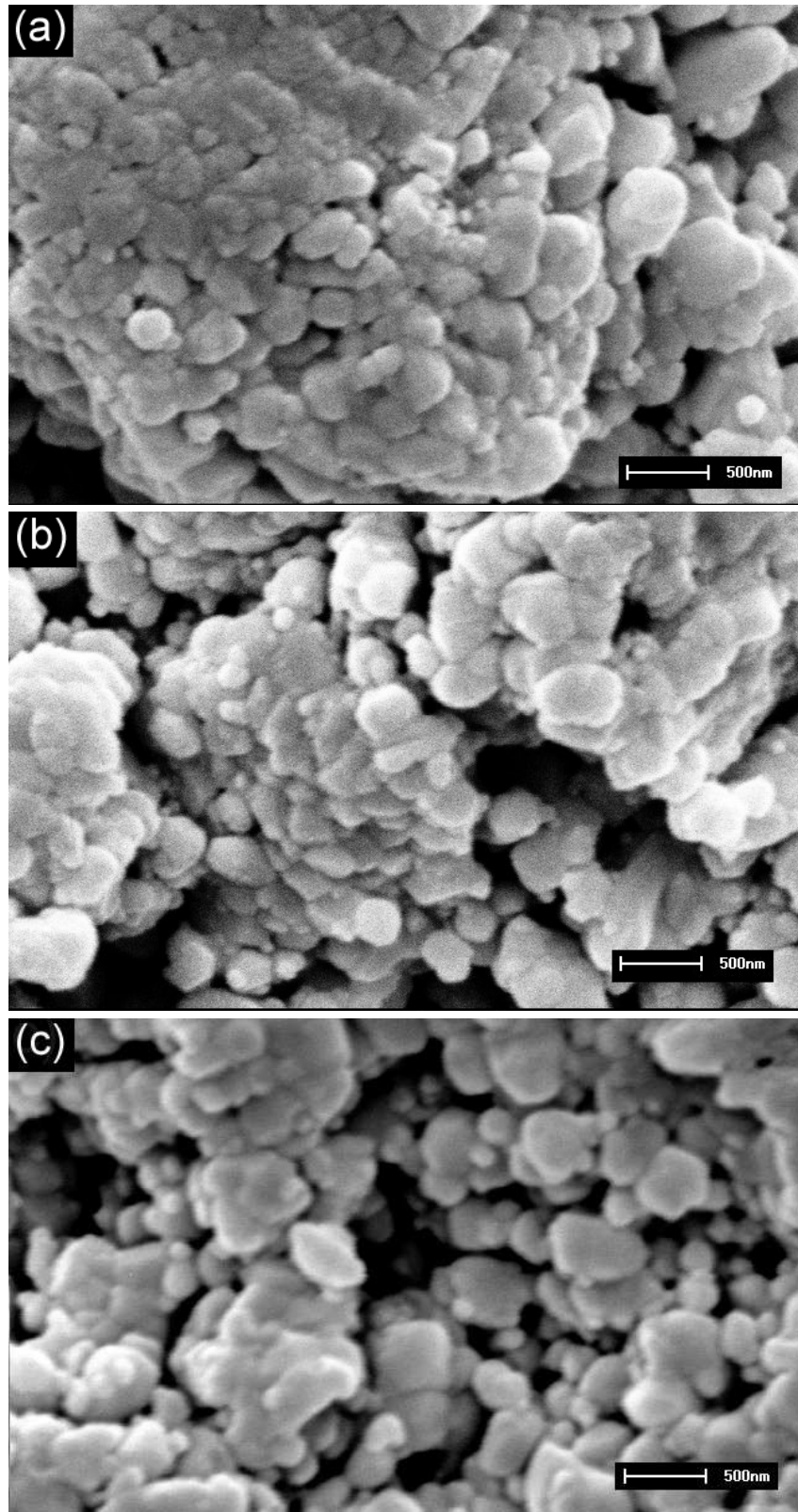
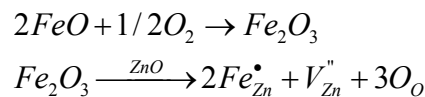


Figura A.5 – Microestrutura das amostras sinterizadas em atmosfera livre a 1000 °C/1 h, das composições nominais: ZnO (a) , $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{FeO})_{0,03}$ (b), $(\text{ZnO})_{0,93}(\text{FeO})_{0,07}$ (c).

A.2 Mecanismo da formação de defeitos

Considerando formação de solução sólida com o ZnO.

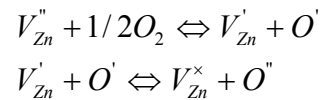
Baseado nos estudos de PIANARO *et al.*, (1998), elaborou-se um modelo para a formação de defeitos no composto formado por ZnO dopado com Fe. Considerando que a matéria-prima inicialmente utilizada foi o FeO, e a análise de Mössbauer indicou Fe³⁺, o seguinte mecanismo de reação em altas temperaturas pode ser proposto:



Os defeitos gerados pelo Fe⁺³ na rede do ZnO estão contribuindo para a formação da barreira de potencial no contorno de grão (formação da junção *n-p*, conforme modelo proposto abaixo: formação da dupla barreira tipo Schottky), o que foi verificado nas medidas elétricas pelo aumento do valor do coeficiente de não-linearidade. Utiliza-se o raciocínio onde, quanto maior for a concentração de Fe⁺³ na rede do ZnO maior será a concentração dos defeitos Fe_{Zn}^{\bullet} e V_{Zn}'' , os quais contribuem para o aumento da altura da barreira de potencial, ϕ_B , e/ou a largura da barreira ω . Considerando que a altura da barreira é aumentada pela adição do Fe₂O₃, o resultado é o aumento da resistividade do ponto de vista macroscópico.

A região de interface é denominada de camada desordenada onde se concentram os defeitos negativos atribuídos às vacâncias de zinco. Os defeitos positivos podem ser tanto os intrínsecos ao ZnO como íons de zinco localizados em posições intersticiais ou vacâncias de

oxigênio (a predominância de um ou outro defeito depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio). Considerando que a sinterização foi realizada em atmosfera oxidante, pode ser considerada também a existência de oxigênio carregado nesta região (região de interface-camada desordenada). Pode-se pensar na seguinte reação entre defeitos:



Ou seja, o oxigênio gasoso ao adsorver sobre a superfície do ZnO interage com as vacâncias de zinco, neutralizando-as, e permanecendo nesta região na forma iônica criando defeitos negativos. Por ser uma região rica em defeitos, é muito provável que íons oxigênio estejam presentes conforme proposto nas reações acima. É necessário fazer alguns cálculos mecânico-quânticos para ver qual o defeito seria o mais provável. A reação de oxidação do ferro também reforça esta hipótese, já que a amostra fica mais rica em oxigênio.

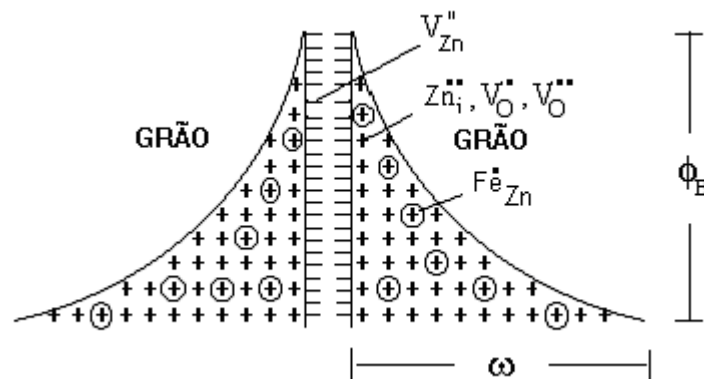
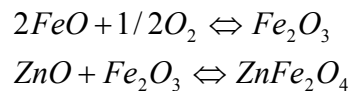


Figura A.6 -Modelo de dupla barreira Schottky considerando a substituição do ferro na rede do ZnO, na região de contorno de grão (PIANARO *et al.*, 1998).

Quando o limite de solubilidade é ultrapassado

Quando o limite de solubilidade do Fe^{+3} na rede do ZnO é ultrapassado, ocorre a formação da fase espinélio $ZnFe_2O_4$, tal como identificado no DRX. O seguinte mecanismo de formação desta fase pode ser proposto:



Na teoria, a formação desta fase não estaria favorecendo diretamente a formação da barreira de potencial no contorno de grão, conforme modelo proposto anteriormente. Contudo, conforme já verificado nos varistores de ZnO multicomponentes, a fase espinélio $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, a qual possui tamanho aproximado de 2 μm , quando está localizada nos contornos de grãos, contribui para a formação de microestruturas mais homogêneas com tamanhos de grãos menores e assim, quando presente, melhora o comportamento de não-linearidade da cerâmica e também aumenta a sua resistividade (HOZER, 1994).

Se a fase $ZnFe_2O_4$ estiver presente nos contornos de grão, pode-se sugerir o mesmo comportamento da fase espinélio $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ nos varistores de ZnO. Raciocinando-se de uma forma mais direta, em comparação com uma amostra não dopada de mesma espessura da amostra dopada com ferro, tem-se o seguinte: a fase espinélio reduz o tamanho de grão, aumenta o número de barreiras elétricas efetivas e aumenta a tensão de ruptura do material, a qual é traduzida no aumento da resistividade da amostra. As legendas da notação Kröger-Vink de formação de defeitos são:

Fe_{Zn}^{\bullet} - ferro substituindo zinco da rede mono carregado positivamente.

V_{Zn}'' - vacância de zinco duplamente carregada negativamente.

V'_{Zn} - vacância de zinco mono carregada negativamente.

V^{\times}_{Zn} - vacância de zinco neutra.

O' - oxigênio monocarregado.

O'' - oxigênio duplamente carregado.

Zn_i^{**} - zinco intersticial duplamente carregado positivamente.

V^{\bullet}_O - vacância de oxigênio mono carregada positivamente.

$V^{\bullet\bullet}_O$ - vacância de oxigênio duplamente carregada positivamente.

Formação de (Zn, Fe)O e ZnFe₂O₄, do ponto de vista cristalino

O ZnO é um semicondutor não-estequiométrico (i.e., Zn_{1+x}O), do tipo *n*, que possui zinco intersticial (Zn_i) em excesso. O ZnO cristaliza em uma estrutura do tipo wurtzita hexagonal compacta (HCP) (HOZER, 1994). O número de coordenação (NC) dos ânions de zinco e oxigênio são, respectivamente, NC_{Zn} = 4 e NC_O = 4. Os raios iônicos são Zn²⁺(3d¹⁰) = 0,060 nm e O²⁻ = 0,138 nm (CHIANG *et al.*, 1997).

Para NC = 4, os raios iônicos (*r*) dos cátions metal de transição (*M*) com configuração eletrônica 3d que podem dissolver na rede do ZnO devem ter $r_M \sim 0,060$ nm. Os cátions *M* (dopantes) podem, cumprida esta condição, formar soluções sólidas no ZnO através da criação de defeitos substitucionais com Zn²⁺. Entre eles podem ser citados Mn⁴⁺(3d³) = 0,039 nm, Fe³⁺(3d⁵) = 0,049 nm, Cu²⁺(3d⁹) = 0,057 nm, Co²⁺(3d⁷) = 0,058 nm, Cu¹⁺(3d¹⁰) = 0,060 nm, Fe²⁺(3d⁶) = 0,063 nm, Mn²⁺(3d⁵) = 0,066 nm (YANAGIDA *et al.*, 1996).

Algumas vezes, o ferromagnetismo observado no ZnO é relacionado à dopagem com esses cátions metal de transição 3d formando solução sólida; outras vezes, a presença de uma segunda fase como o espinélio ZnFe_2O_4 , é tida como a responsável pelo ferromagnetismo. A fase ZnFe_2O_4 cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), onde $\text{NC}_{\text{Zn}} = 4$, $\text{NC}_{\text{Fe}} = 6$ e $\text{NC}_{\text{O}} = 4$, o que resulta em $\text{Zn}^{2+}(3d^{10}) = 0,060 \text{ nm}$, $\text{Fe}^{3+}(3d^5) = 0,065 \text{ nm}$, $\text{Fe}^{2+}(3d^6) = 0,078 \text{ nm}$.

Nas amostras somente moídas do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($X = 0; 0,03$ e $0,07$), formou-se a fase majoritária $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$ com tamanhos de partícula da ordem de $0,14 \text{ nm}$. Este sistema pode ser considerado metaestável, pois ao ser aquecido leva a formação de duas fases: ZnO e $\text{ZnFe}_2^{3+}\text{O}_4$, com tamanhos de grão da ordem de 500 nm . Pode-se afirmar que após o tratamento térmico todo o Fe^{3+} passa a estar presente somente na fase espinélio $\text{ZnFe}_2^{3+}\text{O}_4$.

7. REFERÊNCIAS

ABRAGAM, A.; BLEANEY, B.; in: MARSHALL, W.; WILKINSON D.H.; **Electron paramagnetic resonance of transition ions**, Clarendon Press, Oxford, 1970 (Chapter 10).

AHN G.Y.; PARK S.I.; KIM S.J.; LEE B.W.; KIM C.S. - IEEE Trans. Magn. (2005), 41 2730.

AHN G.Y.; PARK S.I.; SHIM I.B.; KIM C.S. - J. Magn. Magn. Mater, (2004) 282 166.

AHN, G.Y.; PARK, S.I.; KIM, C.S. - J. Magn. Magn. Mater. 303 (2006)^a, 329–331.

AHN, G.Y.; PARK S.I.; KIM S.J.; KIM C.S.; **Ferromagnetic properties of Fe-substituted ZnO-based magnetic semiconductor**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 304, (2006)^b, e498-e500.

AHN, G.Y.; PARK, S.I.; SHIM, I.B.; KIM, S.J. **Mössbauer studies of ferromagnetism in Fe-doped ZnO magnetic semiconductor**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 282, (2006)^c, 166-169.

AHN, G.Y.; PARK, S.I.; KIM, C.S. **Enhanced ferromagnetic properties of diluted Fe doped ZnO with hydrogen treatment**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 303, (2006)^d, e329-e331.

BELLINI, J.V.; **Síntese por liofilização e caracterização de varistores ZnO-CuO-vidro**. 2001, 121 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

BELLINI, J.V.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; **Ceramic system based on ZnO–CuO–glass**. Mat. Lett. 62 (2008) 335–337.

BENJAMIN J. S. - Metall. Trans., 1970, 1, 2943-2951.

BIONDO, V.; MEDEIROS, S.N.; PAESANO Jr, A.; GHIVELDER, L.; HALLOUCHE, B.; CUNHA, J.B.M. **Structural and Mössbauer Characterization of the Ball-Milled $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ System**. Submetido ao the Journal of Solid State Chemistry, 2008.

BLYTHE, H.J.; IBRAHIM, R.M.; GEHRING, G.A.; NEAL, J.R.; FOX, A.M. - J. Magn. Mater. 283 (2004) 117.

CHAMBERS, S. A. **Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics**. Surface Science Reports, 61:345, (2006).

CHENG, X.M.; CHIEN, C.L. - J. Appl. Phys. 93 (2003) 7876–7878.

CHIANG, Y.-M., BIRNIE III, D., KINGERY, W.D. (1997). **Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering**. Editora John Wiley & Sons-MIT.

CHOU, S.H.; GUO, J.; ELLIS, D.E. **Electronic structure and x-ray-absorption spectra of wustite Fe_{1-x}O** , Physical Review B, volume 34, number 01, 1986.

CLARK, D.R.; **Varistor ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, v.82, n.3, p. 485-502, 1999.

COEY J.M.D.; VENKATESAN M.; FITZGEERALD C.B. - 2005 *Nat. Mater.* 4173.

CULLITY, B.D.; **Elements of X-ray diffraction**. Ed. Addison-Wesley, 2^a ed., 1978.

DIETL, T. et al. - Science 287 (2000) 1019.

DONNET, C.; JAFFREZI, H.; MAREST, G.; MONCOFFRE, N.; TOUSSET, J. **Implanted sintered alumina studied by RBS, CEMS and SEM Techniques**. *N. Instr. Meth. B*, 50:410-415, 1990.

FERREIRA, G.S.; **Semicondutores**, CEFET-SC, 2005.

FITZGEERALD, C.B.; VENKATESAN, M.; DOUVALIS, A.P. - J. Appl. Phys. 95 (2004) 7390.

FUKUMURA, T.; Jin, Z.; OHTOMO, A.; KOINUMA, H.; KAWASAKI, M. - Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3366.

FUKUMURA, T. *et al.* - Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 958.

GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry**. Springer Verlag Berlin Heidelberg. Estados Unidos 280 p. (1978).

HONG, N. H.; RUYTER, A.; PRELLIER, W.; SAKAI, J. - 2004 Appl. Phys. Lett. 85 6212

HOZER, L. **Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects**. West Sussex, Inglaterra: Ellis Horwood: Polish Scientific Publishers, 1994. (Ellis Horwood Series in Physics and Its Applications).

JANISCH R.; GOPAL P.; SPALDIN N.A. - 2005 J. Phys.: Condens. Matter 17 R657

JCPDS. - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data (ICDD)**. PCPDFWin DataBase 1.30 (1997).

KALOSHKIN, S.D.; TOMLIN, I.A.; ANDRIANOV, G.A.; BALDOKHIN, U.V.; SHELEKHOV, E.V.; Mater Sci Fórum 1997;235-238:565-±70.

KIM, S.B.; RYU, H.J.; KIM, J.H.; KIM, C.S. - J. Magn. 8 (2003) 129.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMAN, D.R. **Introduction to ceramics**. Nova York, John Wiley & Sons, EUA, 1976.

KNOBEL M. Brasil, 1992, 187 páginas. **Tese (Doutorado em Física)**. Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP.

KOCH, F.; COHEN, J. B. - Acta Cryst. 25, 275 (1969).

KRÖGER, F. A.; VINK, V. J. **Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids**. In: Seitz, F.; Turnbull, D. (Ed.). Solid State Physics. New York: Academic Press, 1956. v. 3, p. 307-435.

LIN, Y.; JIANG, D.; LIN, F.; SHI, W.; MA, X. - **Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying**, Journal of Alloys And Compounds (2006).

LIU, X.X.; LIN, F.T.; SUN, L.L.; CHEN, W.J.; MA, X.M; SHI, W.Z. - Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 062508

LONG, G.J.; GRANDJEAN, F. **Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science**. Plenum Press – New York and London (1993).

MCCORMICK, P.G. - Mater Trans Japan Inst Metals; 36:161-9 (1995).

MINERVINI, L.; GRIMES, R.W.; **Defect clustering in wüstite**, Journal of physics and chemistry of solids, London, 60 (1999) 235-245.

MROWEC, S. - Sol. Stat. Ion. 36, 149 (1989).

O'CONNOR, C.J.; KOLESNICHESKO, V.; CARPENTER, E.; SANGREGORIO, C.; ZHOU, W.; KUMBHAR, A.; SIMS, J.; AGNOLI, F. **Synthetic Metals**, V.122, p.541, (2001).

OHNO, H.- Science 281 (1998) 951.

OLIVEIRA, I.S.; GUIMARÃES, A.P. **Interações Hiperfinas**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, p. 353 – 359, 2000.

PADELLA, F.; PARADISO, E.; BURGIO, N.; MAGINI, M.; MARTELLI, S.; GUO, W.; IASONNA, A.J.; Less-Common Metals 1991;175:79-90.

- PAESANO Jr., A. - 1979, 158 páginas. **Dissertação (Mestrado em Física)**. IFUFRGS.
- PEARTON S. J. *et al.* - 2003 J. Appl. Phys. 93 1
- PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; **Electrical Properties of a SnO₂-based varistor**, Journal of Materials Science, Vol. 9, p. 159 – 165, 1998.
- POLYAKOV A.Y. *et al.* - 2004 Mater. Sci. Semicond. Process. 7 77
- POTZGER K. *et al.* - 2006 Appl. Phys. Lett. 88 052508
- PRELLIER W.; FOUCHET A.; MERCEY B. - 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15 R1583
- PRINZ, G. A. **Magnetoelctronics**. Science, 282:1660–1663, (1998).
- RADOVANOVIC P.V.; GAMELIN D.R. - 2003 Phys. Rev. Lett. 91 157202
- RECHENBERG, H.R. **Introdução à Espectroscopia Mössbauer**. Notas de curso – IFUSP (1995).
- RODRIGUEZ TORRES, C.E.; CABRERA, A.F. FERNANDEZ VAN RAAP, M.B.; SANCHEZ, F.H. - Physica B 354 (2004) 67.
- ROTH, W. L. - Acta Cryst. 13, 140 (1960).
- RUSSEL, J.B.; **Química Geral**, 2. ed. – São Paulo : Pearson Makron Books, Vol 1, 2004.
- SATO, K. YOSHIDA H.K. **Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO**. Physica E 10 (2001) 251-255.
- SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. Progress in Materials Science. V 46, p. 1-184, 2001.
- UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. - Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 7.
- WEI, X.X.; SONG, C.; GENG, K.W.; ZENG, F.; HE, B.; PAN, F. - **Local Fe structure and ferromagnetism in Fe-doped ZnO films** Journal of Physics.: Condensed Matter 18 (2006) 7471-7479.
- WERTHEIM G. K. – **Mössbauer Effect: Principles and Applications**. Academic Press. Estados Unidos, p. 116, 1964.
- YANAGIDA, H., KOUMOTO, K., MIYAYAMA, M. (1996). *The Chemistry of Ceramics*. Editora John Wiley & Sons.
- YOON, S.D.; CHEN, Y. – J. Appl. Phys. 99 (08) (2006) M109
- ZHENGWU J. *et al.* - 2001 Appl. Phys. Lett. 78 3824