



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

YESSICA ACOSTA URIAN

**Síntese e Estudo das propriedades estruturais e
magnéticas de Semicondutores Magnéticos
Diluídos do tipo (Zn, Fe) S**

Maringá-PR
Fevereiro/2017



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

YESSICA ACOSTA URIAN

**Síntese e Estudo das propriedades estruturais e
magnéticas de Semicondutores Magnéticos
Diluídos do tipo (Zn, Fe) S**

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

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Oliveira de Souza

Maringá-PR
Fevereiro/2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A185s Acosta Urian, Yessica
Síntese e Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de Semicondutores Magnéticos Diluídos do tipo (Zn, Fe) S / Yessica Acosta Urian. -- Maringá, 2017.
106 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Oliveira de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Semicondutor magnético diluído. 2. Espectroscopia Mössbauer. 3. Dopagem. 4. Propriedades estruturais - Síntese. 5. Propriedades magnéticas - Síntese. 6. Transformação de fase. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Souza, Antônio Oliveira de, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.41

GVS-003758

YESSICA ACOSTA URIAN

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS
DO TIPO (Zn, Fe) S**

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

Aprovado em: Maringá-PR

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Universidade Estadual de Maringá

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Oliveira de Souza
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Membro/Ext.: Prof. Dr. Graciele Berndt
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Membro: Prof. Dr. Maurício Antônio Custódio de Melo
Universidade Estadual de Maringá

*Mira que el Sol es ave de fuego
aun en invierno.*

*Inmenso es quien puede vencer
los retos que impone su ser.
Sin miedo a vivir, sin miedo al
dolor...*

[“Sin miedo al dolor”, **Kraken**,
banda fundada na cidade de
Medellin, Colombia - 1984]

*A mi madre: “porque no
existe en este mundo cosa
más bella y grande que el
amor de una madre”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me guiou, deu forças e esperanças durante esta dura jornada. Além do que, me deu coragem e gana para sair do meu país nativo (Colômbia) e vir para o Brasil, mais especificamente na Universidade Estadual de Maringá (UEM), onde adquiri mais conhecimento e potencial;

A Maria Luisa Urian e Camilo Hernando Acosta (meus pais), por seus sacrifícios e compreensão dos momentos de ausência e cuja força foi essencial para conseguir completar o mestrado;

A minha família, em especial a Viviana, Gina e Camilo (meus irmãos) e Isabella, Maria Angel, Juan Diego e Matias (meus sobrinhos), que sempre me apoiaram e me incentivaram nas minhas escolhas;

À minha *alma mater* (Universidad Pedagógica Nacional) e aos professores que me ajudaram a fazer este caminho possível, especialmente ao Professor Dr. Néstor Méndez por seus conselhos para continuar com meus estudos de pós-graduação;

Aos meus professores do mestrado Dr. Renio dos Santos Mendes e Dr. Luiz Roberto Evangelista, por compartilharem sua graça e sabedoria;

Ao meu orientador Professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela paciência, apoio e incentivo durante a pesquisa, por todos os ensinamentos transmitidos e também por me deixar fazer parte de sua equipe;

Ao meu co-orientador Dr. Antônio Oliveira de Souza, pela ajuda crucial e por seus conselhos em todas as etapas deste trabalho. Não seria possível sem você!;

Aos colegas do laboratório de Materiais Especiais da UEM, em especial ao Dr. Valdecir Biondo e a Glécilla Colombelli, por me receberam bem no grupo de pesquisa e me ajudarem sempre que necessário. Obrigada Gleci, pelos bolos e comida brasileira!;

Agradeço a meus grandes amigos do mestrado: David Fernando Posso, pela valiosa companhia e força em todos os momentos; Luís Gustavo Araújo, que me deu coragem nos tempos de dúvida; Jesus Maurício Encinas, que deu parte de sua ampla sabedoria na ambiguidade; Denise da Silva Dalcol e Josué Souza, que me acompanharam desde os

primeiros dias, até no momento de aprender o português e conhecer a abundante cultura brasileira; ao Michel pela ajuda final; por fim, ao Fernando Rodrigues pela ajuda na caracterização magnética;

Às minhas queridas amigas ainda longe: Sandra Molina, Paula Benavides e Carolina Oliveros, por fazerem parte de minha vida e por me deixar ser parte das suas. Sempre contei com seus entusiasmos e alegria nos tempos difíceis. Obrigada por sempre acreditarem em mim!;

A todos os colegas, professores, estudantes e funcionários do DFI, especialmente a Mônica, por ser sempre muito simpática, competente e colaborativa;

Agradeço à Organização de Estados Americanos, grupo Coimbra de Universidades Brasileiras e à UEM pela oportunidade de estudar em um curso de Mestrado no Brasil. Obrigada por me ajudarem a completar esta fase da minha vida. Aliás, até o presente momento, uma das melhores fases e que para sempre terei em minha memória;

Finalmente, à CAPES pelo apoio financeiro.

“Muchísimas Gracias”

RESUMO

O composto hexagonal $Zn_{1-x}Fe_xS$ (com $0,002 \leq x \leq 0,030$) foi sintetizado por liofilização da solução aquosa de sulfeto de zinco e cloreto de ferro, seguido de tratamento térmico a 1100°C sob atmosfera de argônio, por períodos de 1 h, 3 h e 6 h. As propriedades estruturais e hiperfinas do semicondutor ZnS dopado com Fe foram caracterizadas através da difração de raios X (refinamento Rietveld), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Mössbauer. Com os resultados destas análises foi possível determinar que o limite de solubilidade do ferro na rede do sulfeto de zinco é de $\sim 3\text{at.}\%$. Acima desta concentração, precipita uma fase espinélio do tipo $Fe_{3-x}Zn_xO_4$. As amostras caracterizadas, sejam monofásicas ou com segunda fase, são paramagnéticas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas, em conformidade com alguns estudos prévios da literatura. Observou-se, também, que os parâmetros de rede da fase sulfeto variam pouco e sem tendência definida com o aumento da concentração nominal do ferro, que dopa o ZnS com valência $2+$. Os cátions ferrosos revelam ocupar três sítios diferentes, sendo dois substitucionais ao zinco na rede e, um terceiro, localizado de forma diluída no contorno de grão da matriz sulfeto. O comportamento paramagnético do sistema é explicado por duas razões: (i) o reduzido limite de solubilidade do ferro no sulfeto de zinco, que não permite a interação de troca de curto alcance entre os momentos magnéticos; (ii) a dopagem isovalente, que não gera elétrons itinerantes que viabilizem a interação de troca de longo alcance, entre os momentos magnéticos do cátion ferroso.

Palavras-chave: Semicondutor magnético diluído, espectroscopia Mössbauer, dopagem, síntese, transformação de fase.

ABSTRACT

The $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ hexagonal compound ($0.002 \leq x \leq 0.030$) was synthesized by lyophilization of the aqueous solution of zinc sulfide and iron chloride, followed by a heat treatment at 1100°C under argon atmosphere for periods of 1 h, 3 h and 6 h. The structural and hyperfine properties of the Fe-doped ZnS semiconductor were characterized by X-ray diffraction (Rietveld refinement), scanning electron microscopy and Mössbauer spectroscopy. With the results of these analyses, it was possible to determine that the solubility limit of iron in the zinc sulphide network is $\sim 3\text{at}\%$. Above this concentration, a spinel phase of $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ precipitates. The samples characterized, whether single phases or second phases, are paramagnetic at room temperature and at low temperatures, in accordance with some previous studies in the literature. It was also observed that the network parameters of the sulfide phase vary little and without a definite tendency with the increase of the nominal iron concentration, that dopes the ZnS with valency $2+$. The ferrous cations reveal to occupy three different sites, two being substitutional to the zinc in the lattice, and a third located in a diluted form in the grain boundary of the sulfide matrix. The paramagnetic behavior of the system is explained by two reasons: (i) the reduced iron solubility limit on zinc sulfide, which does not allow the interaction of short-range exchange between magnetic moments; (ii) isovalent doping, which does not generate traveling electrons that enable the long-range exchange interaction between the magnetic moments of the ferrous cation.

Keywords: Diluted magnetic semiconductor, Mössbauer spectroscopy, doping, synthesis, phase transformation.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO.....	15
--------------------	----

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 SEMICONDUTORES.....	20
2.1.1 Mecanismo de condução nos semicondutores.....	24
2.2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	26
2.3 SISTEMA ZnS.....	33
2.3.1 Descrição Geral.....	33
2.3.2 ZnS dopado.....	40
2.3.2.1 Medidas Mössbauer no $Zn_{x-1}Fe_xS$	41

CAPÍTULO 3

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	45
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	52

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES.....	57
4.2 COMPOSTOS $Zn_{1-x}Fe_xS$	62
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	62
4.2.2 Difração de raios X.....	64
4.2.3 Medidas de Mössbauer.....	73

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICES.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Publicações por ano sobre os SMD's de acordo com a Web www.scopus.com	16
Figura 2.1 Condutividade σ em (Ω/m) para vários materiais em temperatura ambiente. 20	
Figura 2.2 Representação esquemática: (a) bidimensional das impurezas substitucionais no cristal de Si; modelos de bandas de energia e níveis de impurezas no gap (b) do tipo n e (c) do tipo p. Onde E_d e E_a representam o nível de energia doador e aceitador. Também, E_v e E_c são o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e o mais baixo nível de energia desocupado da banda de condução. [6].	23
Figura 2.3 Semicondutor do tipo: (a) magnético (SM), o qual tem íons magnéticos concentrados, (b) magnético diluído (SMD), uma solução sólida de uma matriz não magnética e íons magnéticos e (c) semicondutor tradicional. Adaptada de [9].	27
Figura 2.4 Modelo elástico isótropo de uma solução sólida substitucional. [10].	28
Figura 2.5 Média da distância cátion – cátion no caso do $Zn_{1-x}Mn_xS$ [2].	29
Figura 2.6 Curva da variação média da distância cátion – cátion no caso do $Zn_{1-x}Mn_xSe$. [2].	30
Figura 2.7 Posição aproximada do estado da impureza do tipo doadora ou aceitadora em referência à banda de energia proibida em semicondutores do tipo II-VI.[11]	31
Figura 2.8 Susceptibilidade Magnética como função da temperatura em semicondutores diamagnéticos dopados com Mn e Fe respectivamente. [2].	32
Figura 2.9 Estrutura CFC: (a) Arranjo de átomos no reticulado da fase β –ZnS e (b) sequência de empilhamento dos planos (111). [21].	34
Figura 2.10 Estrutura HCP: (a) Arranjo de átomos no reticulado da fase α –ZnS e (b) sequência de empilhamento dos planos compactos (111) (b) [21].	35
Figura 2.11 (a) Arranjo da célula primitiva no α –ZnS e (b) tetraedro trigonal com os vizinhos mais próximos. Cores dos átomos: Zinco (cinza) e enxofre (verde).	36
Figura 2.12 Relação entre as fases β –ZnS e α –ZnS. [25].	37

Figura 2.13 Diagrama de orbitais moleculares “esquemático” para: ligações covalentes (a) e o ZnS puro (b) [27]	39
Figura 2.14 Medição experimental da susceptibilidade magnética, partindo de várias amostras do mineral natural de β -ZnS dopado de 0 até 20 por cento ferro. Linha teórica e quatro medições experimentais. [19]......	40
Figura 2.15 Espectro Mössbauer em função ao conteúdo de ferro no composto α -ZnS. Percentagens de Fe: 0,2; 4; 6 e 31% at. respectivamente. [30]......	42
Figura 2.16 Espectro Mössbauer em função da temperatura para o composto α -ZnS dopado com 4% de ^{57}Fe . Temperaturas de: 300, 77 e 4,2 K respectivamente. [30]......	43
Figura 3.1 Liofilizador da Liotop utilizado no processamento das amostras.....	47
Figura 3.2 Fornos resistivos: tipo mufla (a) e tubular com controle de atmosfera (b) utilizados nos tratamentos térmicos.....	48
Figura 3.3 Perda de massa para as amostras do composto $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$	50
Figura 3.4 Recobrimento de tântalo.....	52
Figura 3.5 Difratorômetro de raios X utilizado na identificação das fases.....	53
Figura 3.6 Criostato de He líquido.....	56
Figura 4.1 Microestrutura do: (a) ZnS como-recebido e (b) como tratado termicamente em 1100 °C por 1 h, α -ZnS.....	57
Figura 4.2 Difratogramas de raios X do ZnS como-recebido (a) e tratado termicamente a 1100°C por 4 h (b) e 6 h (c). Perfil experimental com barras indicativas das posições de Bragg.....	59
Figura 4.3 Difratogramas refinados do ZnS como-recebido (a) e como-tratado a 1100°C, por 6 h (b).....	61
Figura 4.4 Microestrutura dos compostos: (a) $\text{Zn}_{0,998}\text{Fe}_{0,002}\text{S}$, (b) $\text{Zn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{S}$ (c) e $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$, obtidos por tratamento térmico em 1100°C por 1 h.....	63
Figura 4.5 Difratogramas refinados das amostras $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$, obtidas por T.T. a 1100°C por 1 h: x = 0,002 (a); 0,01 (b); 0,02 (c) e 0,03 (d).....	65
Figura 4.6 Difratograma da amostra $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$, obtida por T.T. a 1100°C por 1 h.....	67
Figura 4.7 Parâmetros de rede do composto $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$ em função da concentração de Fe	69

Figura 4.8 Difractogramas refinados para as amostras T.T. a 1100°C de: $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ por 3 h (a), 4 h (b) e $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$ por 3 h (c).....	70
Figura 4.9 Difractograma da amostra $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$, obtida por T.T. a 1100°C por 6 h....	72
Figura 4.10 Parâmetros de rede das amostras T.T. a 1100°C de: $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ por 3 h, 4 h e $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$ por 3 h, em função do tempo de tratamento térmico	73
Figura 4.11 Espectros Mössbauer obtidos em 300 K, para o composto $Zn_{x-1}Fe_xS$: x = 0,03 (d); 0,02 (c); 0,01(b) e 0,002(a). Experimental (vermelho), teórico (preto), dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singleto (azul).....	74
Figura 4.12 Formação do ZnS. Cores dos átomos: Vizinhanças mais próximas dos átomos de zinco (cinza escuro), segundas vizinhanças mais próximas (cinza claro), enxofre (verde), distâncias cátion-cátion (linhas vermelhas): a e b...	76
Figura 4.13 Areas dos dubletos (A e B) e singleto em função da concentração de Fe.....	78
Figura 4.14 Espectros Mössbauer obtidos em 300 K, para o composto $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ tratadas termicamente a 1100°C, por 4 h (c), 3 h (b) e 1 h (a). Experimental (vermelho), teórico (preto), dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singleto (azul).....	79
Figura 4.15 Areas dos dubletos (A e B) e singleto em função do tempo de tratamento, para o composto $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$	81
Figura 4.16 Espectros Mössbauer para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$, medido a 300 (e), 200 (d), 100 (c), 50 (b) e 14 K (a). Experimental (vermelho), teórico (preto), dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singleto/dubleto C (azul).....	82
Figura 4.17 Areas dos dubletos (A e B) e singleto em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$	84
Figura 4.18 Deslocamentos isoméricos dos dubletos (A e B) e singleto em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$	85
Figura 4.19 Desdobramento quadrupolar para os dubletos (A e B) em função da temperatura de medição, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$	86
Figura 4.20 Modelo de cátions magnéticos isolados, aqui os átomos vermelhos são os ferros substitucionais e o átomo branco é a vacância de zinco	87
Figura A.1 Defeitos pontuais na rede cristalina.....	95
Figura A.2 Microestrutura policristalina vista em duas dimensões.....	96

- Figura B.1** Difractogramas das amostras: α -ZnS sem dopar (a) e dopadas com 7% de Fe, obtidas por T.T. a: 400°C (b) e 600°C (c) durante 4 h.....98
- Figura B.2** Difractogramas das amostras: α -ZnS sem dopar (a) e dopadas com 4% de Fe, obtidas por T.T. a 1100°C por 6 h (b) e 12 h (c)..... 99
- Figura B.3** Difractogramas das amostras: α -ZnS sem dopar (a) e dopadas com 2% (b) e 3% (c) de Fe, obtidas por T.T. a 1100°C por 6 h.....100
- Figura B.4** Difractogramas do α -ZnS: sem dopar (a) e dopado com 5% de ferro (AcFe-Enriquecido) tratado termicamente a 400°C (b) e 1100°C (c) por 3 h.....101
- Figura B.5** Difractogramas do α -ZnS dopado com 5% de ferro (AcFe-II Natural) tratado termicamente por 1 h (a), 3 h (b) e 6 h (c).....102
- Figura C.1** Difractograma de raios X do material ZnS como-tratado sobre atmosfera de hidrogênio. Perfil experimental com barras indicativas das posições de Bragg.....103
- Figura D.1** Difractogramas do α -ZnS dopado com 5% de ferro (AcFe-II Natural) tratado termicamente por 1 h (a), 3 h (b) e 6 h (c).....104
- Figura E.1** Sumario de Parâmetros hiperfinos para o composto S-Fe-O[19, 38-41].....105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades de alguns semicondutores comuns (20°C). [5].	25
Tabela 2.2 Intervalo de Composições e Estruturas cristalina encontrados para alguns cristais do tipo $Zn_{1-x}MT_xS$. [2].	29
Tabela 2.3 Intervalo de Composições e Estruturas cristalina encontrados para o composto $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [2].	30
Tabela 2.4 Parâmetros estruturais para as fases do ZnS como reportado na literatura[22]	36
Tabela 2.5 Parâmetros hiperfinos obtidos para o composto $Zn_{x-1}Fe_xS$. [19, 30].	44
Tabela 3.1 Precursores utilizados na preparação de amostras.	45
Tabela 3.2 Amostras preparadas por liofilização e tratamento térmico.	49
Tabela 3.3 Especificações sobre as fases identificadas de acordo com o banco de dados ICDD.	54
Tabela 3.4 Amostras caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura	55
Tabela 3.5 Amostras caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer	56
Tabela 4.1 Parâmetros estruturais para o ZnS como-recebido e como-tratado	62
Tabela 4.2 Parâmetros estruturais para as amostras $Zn_{x-1}Fe_xS$, obtidas por T.T. a 1100°C por 1 h.	68
Tabela 4.3 Parâmetros de rede para as amostras T.T. a 1100°C de: $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ por 3 h, 4 h e $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$ por 3 h	72
Tabela 4.4 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras $Zn_{x-1}Fe_xS$ medidas em 300 K.	75
Tabela 4.5 Distâncias cátion-cátion do composto α -ZnS, obtidos da base de dados do ICDD.	77
Tabela 4.6 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais medidas em 300 K para as amostras $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ tratadas termicamente a 1100°C, por 4 h (c), 3 h (b) e 1 h (a).	80

Tabela 4.7 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para a amostra $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$, medido a 300, 200, 100, 50 e 14 K.....83

Tabela B.1 Amostras preparadas por liofilização e T.T.....97

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A necessidade por materiais capazes de melhorar o desempenho dos dispositivos eletrônicos atuais, tem levado nas últimas décadas a comunidade científica e industrial procurar controlar as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas de semicondutores. Estes novos semicondutores magnéticos ou não magnéticos são mais eficientes, mais econômicos, mais velozes e podem ter aplicações factíveis nas áreas de comunicação, segurança, transporte e processamento de dados. Neste sentido, aproximadamente metade dos prêmios Nobel de Física nos últimos 30 anos foram entregues para trabalhos nesta área [1].

Como a eletrônica convencional é baseada somente na manipulação de cargas elétricas, ignora-se o *spin* do elétron. No entanto, a viabilidade de agregar à eletrônica convencional o grau de liberdade do *spin* surge uma nova tecnologia: a spintrônica.

A spintrônica é a “eletrônica moderna”, onde o *spin* do elétron em conjunto com a carga elétrica são os elementos usados para armazenamento e transporte das informações. As pesquisas iniciadas em semicondutores compostos e dopados com cátions magnéticos, com possíveis aplicações na spintrônica, datam do final dos anos 70. Os materiais funcionais em dispositivos de spintrônica podem apresentar correntes de *spin* polarizadas, obedecendo a duplicidade de estados *spin up* ou *spin down* do momento angular (magnético) intrínseco do elétron [2]. Uma das dificuldades à implementação de dispositivos com base na spintrônica tem sido a falta, justamente, de materiais que combinem as propriedades de semicondutor e de ferromagneto à temperatura ambiente (~ 300 K), para que se possa ter uma aplicação prática em dispositivos eletrônicos.

Um método muito utilizado para injetar *spins* dentro de materiais semicondutores originalmente não magnéticos é por meio da dopagem, isto é, a substituição dos cátions não magnéticos da matriz hospedeira por íons magnéticos, tais como $\text{Fe}^{+3,+2}$, Co^{+2} , Mn^{+2} , entre outros. O resultado da incorporação de pequenas quantidades de íons magnéticos em materiais semicondutores é uma nova classe de materiais denominados Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD's). Recentemente os estudos de SMD's tornaram-se um foco de investigação, tanto experimental quanto teoricamente, apresentando um crescimento considerável no último século, como apresentado na **Figura 1.1**.

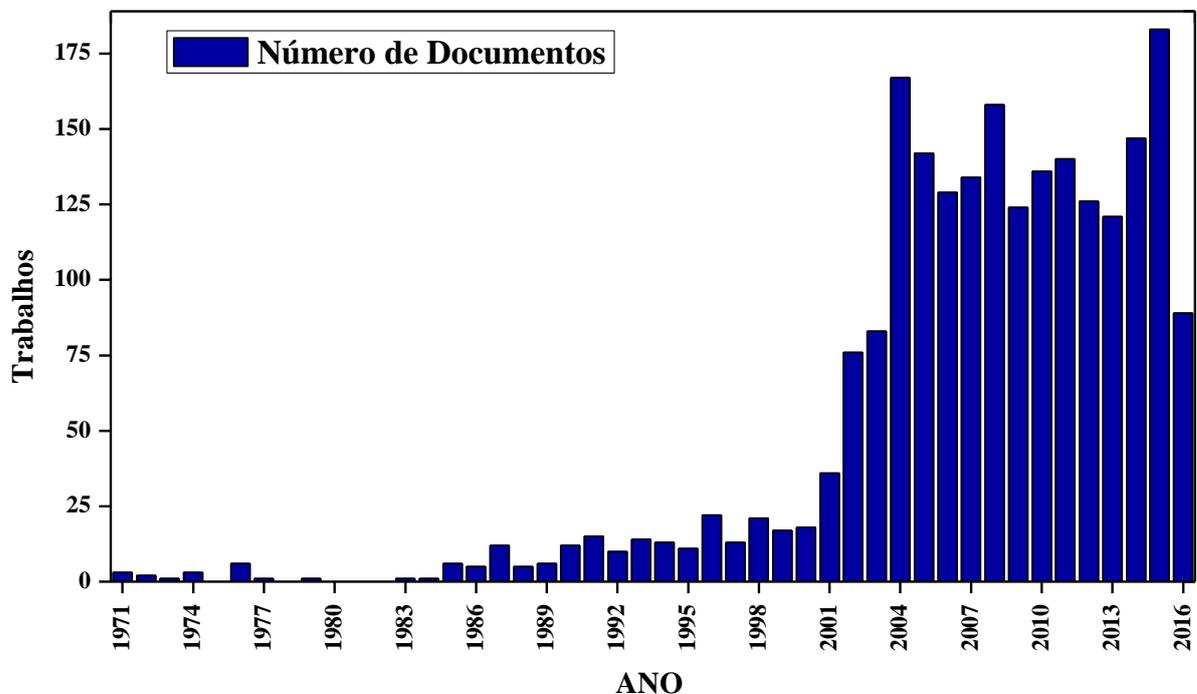


Figura 1.1 Publicações por ano sobre os SMD's de acordo com a Web www.scopus.com.

No entanto, apesar de um grande número de artigos publicados sobre o tema, permanece controverso se o magnetismo surge da solução sólida (por exemplo, ZnCoO , SnFeS) ou é originada por pequenos precipitados (fases secundárias magnéticas) dispersos na matriz hospedeira do semicondutor. Além disso, as pesquisas não têm uma teoria unificada para explicar a ordem magnética dos SMD's, existindo pelo menos dois fundamentos teóricos (i.e., Efeito Jahn Teller e interação Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY)).

Neste contexto, o trabalho do doutorado realizado pelo grupo de Materiais Especiais da UEM, que foi concluído pelo doutorando Antônio Oliveira de Souza, defendido no ano 2016 [3], estudou, entre outros, o composto $Zn_{1-x}Fe_xO$, ou seja, um semicondutor da família II-VI, dopado com o cátion magnético Fe^{3+} . Este estudo utilizou a técnica de liofilização, seguida de tratamento térmico em temperaturas relativamente baixas, para dopar o óxido de zinco (ZnO) com ferro enriquecido. Os resultados apresentados pelo trabalho evidenciam que existe ferromagnetismo para tal sistema, coincidindo com o resultado obtido para o dopado com manganês a 5 % at., cujas amostras monofásicas exibiram histerese em temperatura ambiente. No conjunto, estes e outros resultados obtidos pelo Grupo de Materiais no decorrer deste estudo permitem elaborar um modelo para explicar a presença ou ausência de ordem ferromagnética em sistemas SMD's. Assim, animados pelos significativos resultados pioneiramente obtidos com a dopagem do ZnO com ferro, manganês ou cobalto (processados por liofilização), optamos por dar continuidade a este amplo estudo.

Outro candidato promissor na área dos SMD's, por suas características particulares, é o composto sulfeto de zinco (ZnS) dopado com ferro. O potencial deste material está vinculado a suas excelentes propriedades físicas e diversas aplicações na eletrônica. Por exemplo, controlando o tamanho do cristalito e dopando com metais de transição (modificando a estruturas de bandas) é possível melhorar as propriedades ópticas do ZnS [1].

O objetivo deste novo trabalho foi avançar na compreensão da origem do ordenamento ou não ferromagnético observado em SMD's. A efetiva preparação de pós monofásicos e a possível ocorrência ou não de ordem ferromagnética no composto $Zn_{1-x}Fe_xS$ será investigado por várias técnicas de caracterização, estrutural e magnética. A difração de raios X, com aplicação do refinamento Rietveld, será conduzida para determinação das fases formadas, assim como para outras propriedades estruturais modificadas pela dopagem. Técnicas

microscópicas, como a espectroscopia Mössbauer e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), também serão extensamente utilizadas na caracterização magnética e estrutural das amostras preparadas. Espera-se, ao fim deste trabalho, acrescentar elementos que contribuam para validar o modelo de ordem magnética, ou a falta dela, observada em sistemas SMD's construídos por nosso grupo de pesquisa.

Assim, frente aos objetivos e motivações da presente pesquisa, o trabalho de dissertação está estruturado como segue.

No capítulo 2, será apresentado um estudo inicial sobre a temática, abordando-se aspectos teóricos com uma breve descrição conceptual e bibliográfica sobre os Semicondutores. Seguindo pela descrição geral e cristalográfica do sistema ZnS.

No capítulo 3, será descrito os procedimentos da preparação das amostras, assim como os precursores e as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

No capítulo 4, com a intenção de obter cerâmicas semicondutoras dopadas magneticamente, estuda-se a mistura dos pós preparados. Além disso, com o objetivo de avaliar a influência dos tratamentos térmicos e a percentagem de dopagem sobre a evolução da microestrutura dos materiais sintetizados, serão apresentados os resultados e as análises qualitativas da técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na sequência, com a finalidade de verificar se as amostras, após os processos de dopagem e subsequente ao tratamento térmico submetido, ainda preservam a estrutura desejada (α -ZnS) e também para verificar possíveis contaminações das amostras após a síntese, se apresentam os resultados obtidos por Difração de Raios X (DRX) para as amostras sintetizadas nos tratamentos térmicos. Após, com a finalidade de verificar a natureza hiperfina e magnética da impureza na

dopagem após os Tratamentos Térmicos (T.T.), são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas (i.e., 300 K entre outras).

Finalmente, as considerações finais sobre os resultados do trabalho, são apresentadas no Capítulo 5 (Conclusões).

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SEMICONDUTORES

Os semicondutores são materiais que agem como isolantes perfeitos quando estão no Zero absoluto ($T = 0K$), tendo uma banda de condução vazia e uma banda de valência preenchida de elétrons, separados por um intervalo de energia proibida (E_g) relativamente estreito, da ordem de 1,17 eV para o silício e 0,74 eV para o germânio [4]. No entanto, a medida que a temperatura aumenta os elétrons são excitados, gerando assim elétrons com energias suficientes para pular dos seus estados da banda de valência para estados vazios da banda de condução. Estes elétrons, por sua vez circulam livremente no caso de um campo elétrico externo aplicado e o material comporta-se como um condutor com uma condutividade menor do que os metais (**Figura 2.1**). Portanto, a condutividade nos semicondutores está sujeita com a variação da temperatura.

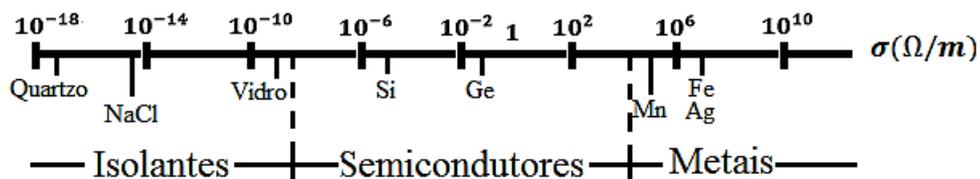


Figura 2.1 Condutividade σ em (Ω/m) para vários materiais em temperatura ambiente.

Por outro lado, quando um elétron salta de uma banda para outra ele deixa na banda de valência um buraco eletrônico (estados vacantes no topo da banda de valência, com carga positiva igual em magnitude ao elétron), que na presença de campo elétrico integra um mecanismo de condução de eletricidade que não envolve elétrons livres. Neste ponto, o material passa a uma condição com duas bandas parcialmente preenchidas, que contribuem para conduzir corrente elétrica. Podemos então considerar, que de cada excitação por energia térmica (ou por outros meios como: luz, raios, elétrons, etc.) são promovidos dois portadores

de carga: elétrons e o buracos. Nota-se então que existe um equilíbrio entre os elétrons liberados pela energia para a banda de condução e os buracos remanescentes na banda de valência (i.e., positivo=negativo), o que produz um par elétron-buraco, característica dos denominados semicondutores **intrínsecos** ou **puros**. Em particular, neste grupo de semicondutores se encontram átomos do mesmo tipo ou monoatômicos como o Si e o Ge, ou materiais compostos binários, como por exemplo o ZnO, GaAs, entre outros.

Os semicondutores têm algumas características de muito interesse, a saber, as propriedades físicas são em extremo sensíveis à presença de impurezas, mesmo em pequenas concentrações. Por exemplo, dois semicondutores do mesmo material com graus de diferença mínimos de impureza podem apresentar condutividade com cem vezes de diferença entre si. Por esta razão, a medida e o controle das concentrações de impurezas são excessivamente críticos para a fabricação de novos materiais com tecnologia em semicondutores. Assim mesmo, outro atributo na produção dos mesmos, é partir de materiais semicondutores com pureza extremamente elevada (da ordem de um átomo de impureza não proposital para cada 10^9 átomos do material) [5]. Estes materiais, obtidos artificialmente por adição de impurezas magnéticas ou não, ou seja, com átomos de um composto diferente do cristal puro, são chamados de semicondutores **extrínsecos** ou **dopados**. O processo de colocar elementos conhecidos na rede cristalina original é chamado de **Dopagem**.

Em geral, a dopagem nos materiais semicondutores permite variar o número de elétrons e buracos eletrônicos. Estes materiais são classificados pela razão elétrons-buracos; se o material recebe mais elétrons livres na banda de condução é chamado do **tipo n** (n=negativo) e pelo contrário se recebe mais buracos na banda de valência são materiais do **tipo p** (p=positivo). Assim, um semicondutor extrínseco pode possuir maior concentração de portadores de carga (elétrons ou buracos eletrônicos) e, conseqüentemente, a sua condutividade é maior.

Neste sentido, note-se que a possibilidade de ter controle das propriedades (por exemplo: concentração de portadores, a magnitude e tipo de intervalo de energia proibida e ordem ferromagnética) nos semicondutores permite obter materiais e dispositivos com características desejadas e, portanto, melhorar suas aplicações práticas na eletrônica.

Tendo em vista, que os semicondutores extrínsecos podem ser obtidos mediante a dopagem de semicondutores intrínsecos com impurezas, em geral, se espera que o processo não modifique significativamente a estrutura original do material puro. Ou seja, sem produzir deformações na rede cristalina, resultando assim numa impureza substitucional no semicondutor, como mostrado na **Figura 2.2a**. Em consequência, são empregadas impurezas com tamanhos similares aos do semicondutor intrínseco (ou com camadas internas iguais) [6], por exemplo, matrizes de átomos tetravalentes (Si ou Ge), dopadas com elementos do grupo V (pentavalentes) ou III (trivalentes) da tabela periódica, como Sb-As ou B-Ga, respectivamente.

Em particular, os semicondutores extrínsecos do **tipo n**, podem ser gerados a partir da ligação de átomos tetravalentes, como o Si, com átomos de impureza pentavalente, como o Sb. O elétron remanescente do átomo Sb está presente independentemente das ligações covalentes entre os átomos vizinhos, como mostrado na **Figura 2.2a**. Este elétron permanece numa orbita própria, atraído pela região positiva do átomo da impureza, no entanto, a energia de ligação é muito menor que a dos elétrons covalentemente ligados, sendo capaz de ganhar energia de ionização e pular à banda de condução do semicondutor. Este tipo de impureza é chamado doador, na medida que fornece transportadores de carga negativa. Note-se que, ao receber elétrons da impureza, o semicondutor ganha um nível de energia localizado proximamente ao topo da descontinuidade de energia (E_c), perto da banda de condução, como mostrado na **Figura 2.2b**. Esta posição é denominada nível doador (E_d). A condutividade para este tipo de semicondutor é maiormente devida aos elétrons da impureza (centenas de

vezes maior do que os elétrons hospedeiros na banda de condução) que ao processo de ativação térmica [5].

Por outro lado, os semicondutores extrínsecos do **tipo p**, podem ser produzidos pela ligação de átomos tetravalentes, como o Si, com átomos de impureza trivalentes, como o B. Quando este tipo de impurezas são adicionados uma das ligações covalentes da matriz de Si ficará sem elétron, resultando buracos eletrônicos, como mostrado na **Figura 2.2a**. Neste ponto, os buracos da impureza ocupam um nível de energia acima da banda de valência (E_v) (**Figura 2.2c**), pois o átomo de B rejeitam os elétrons nas suas vizinhanças, e portanto, os elétrons hospedeiros precisaram receber energia para passar neste estado [5]. Esta posição é denominada nível aceitador (E_a). Este tipo de impureza é chamado receptora. A condutividade para este tipo de semiconductor é maiormente devido aos elétrons ativados no nível aceitador que os da banda de condução, na medida, que os elétrons têm uma diferença energética muito menor para pular, como mostrado na **Figura 2.2c**. Adicionalmente, estes elétrons deixam buracos na banda de valência, que superam em grande número os elétrons da banda de condução, possuindo predominância de portadores positivos provenientes das impurezas.

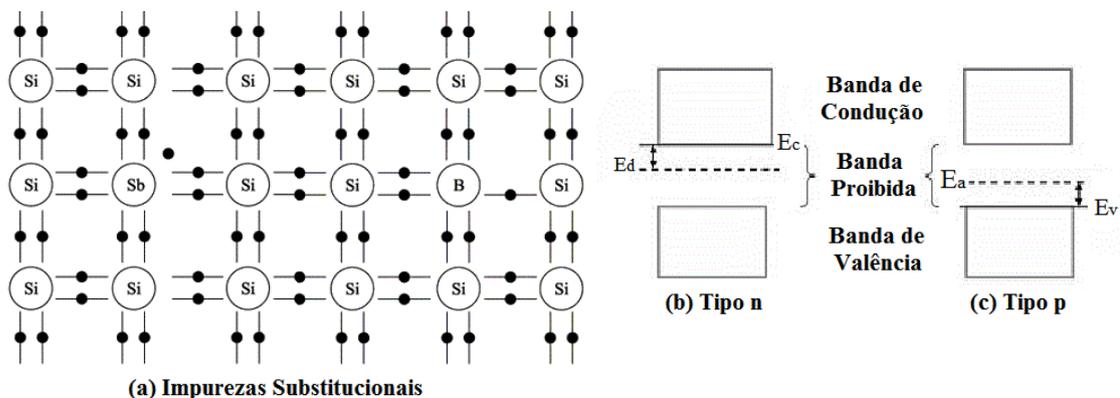


Figura 2.2 Representação esquemática: (a) bidimensional das impurezas substitucionais no cristal de Si; modelos de bandas de energia e níveis de impurezas no *gap* (b) do tipo n e (c) do tipo p. Onde E_d e E_a representam o nível de energia doador e aceitador. Também, E_v e E_c são o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e o mais baixo nível de energia desocupado da banda de condução [6].

2.1.1 Mecanismo de condução nos semicondutores

Em geral, nos semicondutores a concentração de elétrons da banda de condução depende, como foi supracitado das condições de impureza e a temperatura do material. Assim mesmo, estes elétrons ocupam estados permitidos de energia localizados nos níveis mais baixos da banda de condução, sujeitos à condição restritiva de não estar no mesmo estado energético simultaneamente (princípio da exclusão de Pauli) [7]. Por outro lado, nas faixas de energia do material existem suficientes níveis permitidos para 10^4 vezes a concentração de portadores (elétrons ou buracos), tendo um grande número de níveis desocupados para sua mobilidade. Portanto, a ação de um portador geralmente não é limitada pela presença dos demais, praticamente comportando-se como portadores de corrente elétrica livres no material na presença de um campo elétrico.

Em consequência, a condutividade nos semicondutores depende da mobilidade de deslocamento μ dos portadores de carga positivos (buracos) e negativos (elétrons) a través do material. Esta grandeza fornece informação sob a capacidade com que os portadores podem deslocar-se no decorrer do material, onde, como foi referido, vem implícita a natureza do processo de espalhamento (pureza e temperatura) no material [5]. Neste sentido, a **Tabela 2.1** apresenta as medidas do *gap* de energia e as mobilidades para alguns semicondutores intrínsecos e extrínsecos. Onde μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e dos buracos respetivamente.

Tabela 2.1 Propriedades de alguns semicondutores comuns (20°C) [5].

Materiais	Grupo	Banda Proibida de Energia		Mobilidades	
		Eg		(m ² /V·s)	
		(10 ⁻¹⁸ J)	eV	Elétron μ _n	Buraco μ _p
Si	IV	0,176	1,1	0,19	0,0425
Ge	IV	0,016	0,7	0,36	0,23
InAs	III-V	0,058	0,36	2,26	0,026
ZnS	II-VI	0,59	3,7	0,014	0,0005

Note-se de acordo com os dados fornecidos para os diferentes semicondutores na **Tabela 2.1**, que a mobilidade dos elétrons μ_n é maior do que os buracos eletrônicos μ_p . Isto é, devido ao fato dos buracos eletrônicos ter maior modulo de massa efetiva em contraste com a massa dos elétrons da banda de condução ($|m_h| > |m_e|$), resultando em diferentes forças internas exercidas pelos íons da rede sobre a mobilidade dos portadores de carga [5]. Dado para ter em conta quando se considera estudar sistemas semicondutores, do tipo n ou de tipo p, baseados em estes materiais.

Outra característica observada na **Tabela 2.1** é a variedade das larguras da banda proibida (*gap*) de energia (Eg) nos diferentes tipos de semicondutores. Por exemplo, os compostos formados por elementos dos grupos II-VI da tabela periódica, como o ZnS, geralmente têm *gaps* de energia relativamente grandes, na frequência típica da região do visível no espectro eletromagnético, tendo aplicações importantes com relação à medição de luz, telas fluorescentes de radiação visível ou detectores infravermelhos de onda curta (quando o ZnS é muito grande Eg ~ 3,7). Por outro lado, compostos formados por elementos do grupo III-V (ou IV-VI), como o InAs, que têm *gaps* de energia pequena são aplicados satisfatoriamente em detectores infravermelhos de radiação de onda larga.

2.2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD's), são compostos ternários produzidos pela incorporação de uma porção de íons de metais de transição (MT)¹, como Co^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , em matrizes semicondutoras padrão, originalmente não magnéticas, como ZnO, GaAs, ZnS, entre outras. Tais materiais formam assim soluções sólidas ou ligas do tipo $\text{A}_{1-x}\text{MT}_x\text{B}$, com momentos magnéticos localizados. No entanto, a inserção desta fração de átomos magnéticos na matriz original deve ser tal que a estrutura do material seja praticamente inalterada, mantendo a maior parte das suas propriedades semicondutoras (de transporte).

Em termos gerais, as propriedades semicondutoras e magnéticas nos SMD's, são devidas à troca de elétrons na banda de valência para banda de condução e ao comportamento dos elétrons do nível 3d dos MT², os quais geralmente criam momentos magnéticos localizados. Em consequência, fenômenos interessantes se apresentam no estudo de SMD's pela interação dos momentos magnéticos e os portadores de carga quando uma porção de átomos é substituída na matriz hospedeira, por exemplo a possível observação de ordenação de *spin* ferromagnético ou antiferromagnético a temperatura ambiente. Por este motivo se encontram como elementos-chave no desenvolvimento de uma tecnologia emergente, a spintrônica³.

Além do SMD, existem outros materiais que mostram propriedades semicondutoras e ferromagnéticas, os chamados Semicondutores Magnéticos (SM's), os quais são ferromagnéticos em baixíssimas temperaturas, em torno de 70 K [8]. No entanto nestes materiais, os íons magnéticos não são diluídos numa matriz não magnética, embora eles formem uma parte intrínseca da rede ou estão concentrados, como mostrado na **Figura 2.3.a**. Os SMD's pelo contrário, têm as mesmas propriedades dos SM's, mas eles são baseados em

¹Ou metais de terras raras (lantanídeos) [11].

²Camada parcialmente preenchida em metais de transição (p. ex., Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu).

³Também conhecido como magnetoeletrônica.

semicondutores tradicionais (**Figura 2.3.c**), onde uma parte dos átomos têm sido substituídos por átomos de metais de transição, como mostrado na **Figura 2.3.b**.

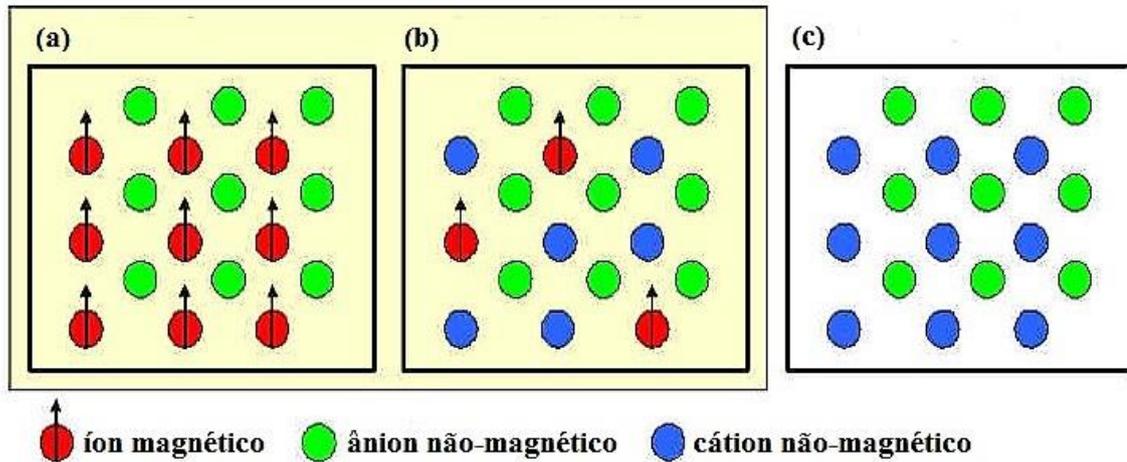


Figura 2.3 Semicondutor do tipo: (a) magnético (SM), o qual tem íons magnéticos concentrados, (b) magnético diluído (SMD), uma solução sólida de uma matriz não magnética e íons magnéticos e (c) semicondutor tradicional. Adaptada de [9].

Certamente, obter uma solução sólida semicondutora do tipo substitucional, dependerá em grande parte da composição química, estrutura cristalina e propriedades quânticas dos elementos [5]. No entanto, em geral, é claro que depende das características do solvente e soluto (matriz semicondutora e metal de transição, respectivamente), de acordo com as regras Hume-Rothery para soluções sólidas substitucionais ambos elementos deverão obedecer:

1. Raio atômico ou diâmetro semelhante (a diferença deverá ser inferior a 15%), desta forma garante-se menor distorção da rede e, portanto, menor probabilidade de segunda fase. Esta também é conhecida como regra do fator de tamanho de Hume – Rothery para a solubilidade substitucional [10].
2. A mesma estrutura cristalina (Cúbico de Faces Centradas - cfc, Hexagonal Compacta - hcp, etc.)
3. Similar eletronegatividade, assim os metais terão menor afinidade e a ligação iônica ou covalente vai ser favorecida
4. Semelhante Valência

Quanto mais semelhantes são (solvente e soluto) mais propensos estarão para formar uma dissolução sólida total, dado que a energia necessária para inserir átomos na matriz, que depende das relações dos raios, concentrações e volumes atômicos, é, portanto menor [10]. A **Figura 2.4** mostra o modelo planteado da inserção do soluto para a solução sólida substitucional, onde V_s é o volume atômico do átomo insertado A e V_h é o volume atômico da matriz ou solvente B.

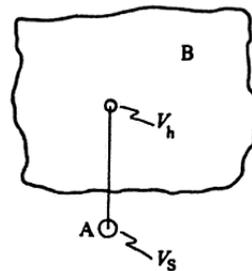


Figura 2.4 Modelo elástico isotrópico de uma solução sólida substitucional [10].

Outro aspecto é que, sendo objetivo, a posição substitucional na rede, dos íons magnéticos, não é perfeita, produzindo distorções na estrutura cristalográfica (**Apêndice A**). Por isso há um limite na quantidade de íons de metais de transição que podem ser incorporados de forma estável na matriz semicondutora hospedeira [2, 10, 11]. Esta porcentagem também é conhecida como **limite de solubilidade sólida substitucional**.

Neste sentido, os semicondutores do tipo II-VI dopados com metais de transição sobretudo com o manganês, foi um dos grupos mais estudados no passado, e foram pioneiramente, considerados membros dos SMD's [12, 13]. No entanto, atualmente compostos dopados com outros metais de transição, como ferro e cobalto, são estudados com mais frequência. Assim com o desenvolvimento de novas técnicas de crescimento de cristais semicondutores, particularmente, a epitaxia de feixe molecular (EFM), têm permitido obter materiais com propriedades não encontradas naturalmente. Por exemplo, aumentou-se o limite de solubilidade do componente magnético incorporado com êxito na matriz semicondutora.

Na **Tabela 2.2** mostram-se os limites solubilidade obtidos, na literatura, para alguns compostos de SMD do tipo II-VI (especificamente $Zn_{1-x}MT_xS$).

Tabela 2.2 Intervalo de Composições e Estruturas cristalina encontrados para alguns cristais do tipo

Componente	Estrutura Cristalina	Rango De Composição
$Zn_{1-x}Mn_xS$	CFC	$0 < x < 0,1$
$Zn_{1-x}Mn_xS$	HCP	$0,1 < x < 0,45$
$Zn_{1-x}Fe_xS$	CFC	$0 < x < 0,26$
$Zn_{1-x}Co_xS$	CFC	$0 < x < 0,08$

Como consequência da dopagem em SMD, propriedades estruturais, por exemplo as constantes da rede (distâncias catiônicas), têm uma variação considerável. De acordo com a Lei de Vegard [10], os parâmetros devem variar linearmente (crescente ou decrescente) em relação à fração molar do dopante magnético (x). Na **Figura 2.5** é possível constatar a ocorrência do comportamento linear da distância média de cátion – cátion para um composto do tipo $Zn_{1-x}Mn_xS$. Observa-se, que a linha experimental pode ser extrapolada para um composto teórico de MnS com simetria CFC (cúbica de faces centradas) frente a uma fracção molar de $x=1$. De igual modo, uma relação semelhante é verificada em [2], para outros compostos da família de semicondutores II-VI, por técnicas de difração de raios-X padrão.

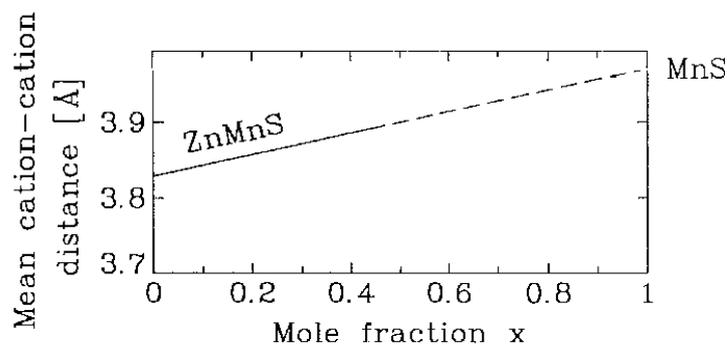


Figura 2.5 Média da distância cátion – cátion no caso do $Zn_{1-x}Mn_xS$ [2].

Alguns pesquisadores utilizam a técnica espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) para obterem informações sobre os pares de átomos magnéticos nas matrizes hospedeiras [2]. Eventualmente um outro comportamento foi observado na fase cristalina de alguns SMD's, a qual parece mudar com a concentração de dopante adicionada. Por exemplo, segundo Furdyna e Kussut (1986), no caso de $Zn_{1-x}Mn_xSe$, o composto tem transição da estrutura cúbica CFC para simetria HCP (estrutura hexagonal compacta) depois de uma percentagem de dopante magnética de $x = 0,3$ (**Tabela 2.3**), como mostrado na linha suave crescente da **Figura 2.6**.

Tabela 2.3 Intervalo de Composições e Estruturas cristalina encontrados para o composto $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [2].

Componente	Estrutura Cristalina	Rango De Composição
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	CFC	$0 < x < 0,3$
	HCP	$0,3 < x < 0,57$

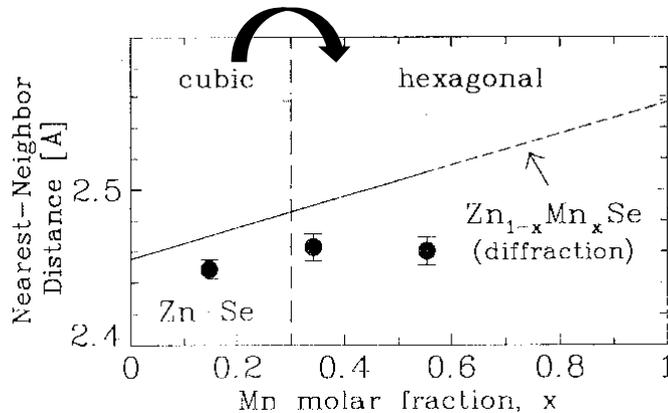


Figura 2.6 Curva da variação média da distância cátion – cátion no caso do $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [2].

Ainda é possível frisar que a estrutura de bandas do SMD depende da estrutura original do semiconductor não dopado. Quando os átomos magnéticos substituem os cátions do semiconductor, os elétrons da camada *s* na banda de valência do semiconductor formam ligações híbridas *sp*. Logo, estes elétrons conseqüentemente têm efeitos na estrutura de bandas. Em particular, em 1986 alguns autores [11] fizeram uma aproximação hipotética da

posição do estado local do elétron substitucional (derivado da camada $3d$ do átomo magnético) com referência à escala relativa das bandas de energia proibida de alguns semicondutores do tipo II-VI, como mostrado na **Figura 2.7**. Onde, em grande maioria o estado energético introduzido na estrutura semicondutora (impureza do tipo doadora ou aceitadora) está localizada no interior da banda proibida.

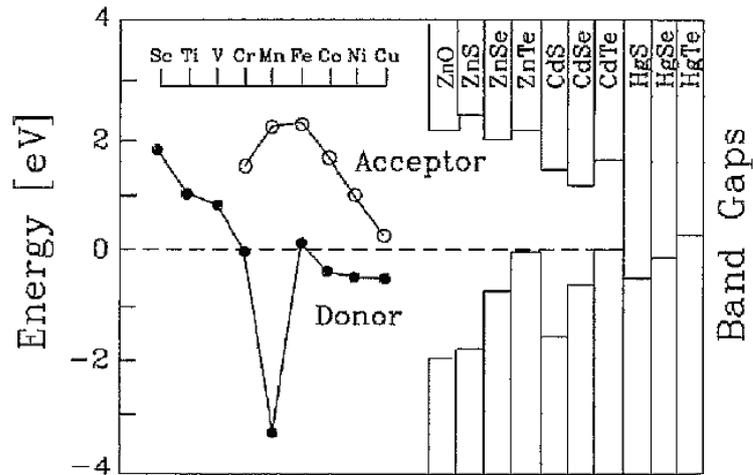


Figura 2.7 Posição aproximada do estado da impureza do tipo doadora ou aceitadora em referência à banda de energia proibida em semicondutores do tipo II-VI [11].

Ainda nessa figura observa-se uma particularidade do estado doador para o manganês, para o qual a camada d está parcialmente preenchida e o nível está no fundo da banda de valência. Segundo Dietl [11] não fornece nenhum portador em materiais do tipo II-VI, e conseqüentemente, os SMD's baseados em manganês são classificados como isolantes de transferência de carga.

O rápido desenvolvimento das pesquisas experimentais realizadas nos semicondutores com impurezas magnéticas, como mostrado no Cap. 1, tem levado a vários pesquisadores a construir alguns modelos teóricos para descreverem os comportamentos magnéticos destes materiais. As propriedades magnéticas são determinadas pelos elétrons da camada parcialmente preenchida $3d$ do MT.

Muitas das matrizes semicondutoras hospedeiras usadas para os SMD's, têm comportamento diamagnético fraco (por exemplo o ZnS) [2]. Por isto, no limite muito diluído

na matriz hospedeira, os íons do MT podem ser considerados como momentos isolados, produzindo assim as propriedades magnéticas. E neste caso, vão depender das sequências e distâncias entre os níveis de energia dos elétrons 3d no entorno de simetria específica, ou seja, o Metal de Transição. Neste sentido, Dietl [11] expõe distintos exemplos de SMD's diamagnéticos dopados com vários MT, bem como diferentes comportamentos observados. A saber, os SMD's dopados com Mn, exibem paramagnetismo simples, entretanto os que contêm Ferro apresentam paramagnetismo de Van Vleck, os quais são materiais que tem resposta muito baixa com a temperatura [14]. Na **Figura 2.8** é possível observar que o comportamento da susceptibilidade de HgSe dopado com Mn varia de acordo com a lei de Curie como se espera para os materiais paramagnéticos ($1/T$), no entanto o mesmo material dopado com igual porcentagem de Ferro tem uma reação praticamente independente em baixa temperatura.

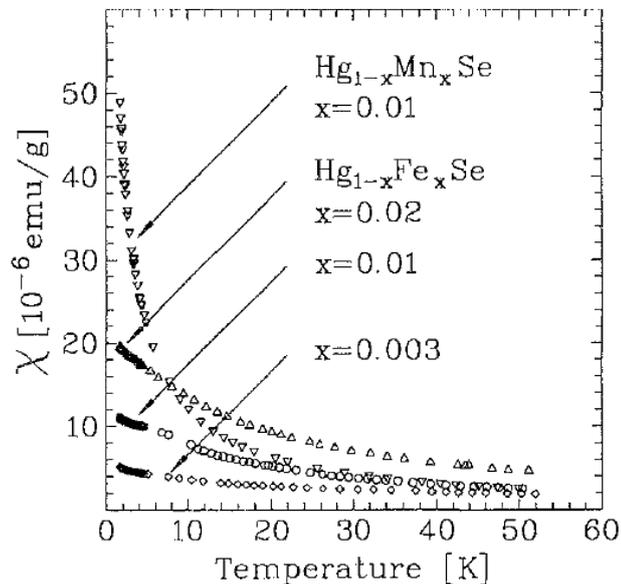


Figura 2.8 Susceptibilidade Magnética como função da temperatura em semicondutores diamagnéticos dopados com Mn e Fe respectivamente [2].

Outro aspecto para ressaltar na **Figura 2.8**, é a mudança do comportamento magnético em referência à dopagem de Fe, onde a medida que são incorporados mais átomos do MT (Fe = 0,3%, 1% e 2%) é visível uma dependência maior com a temperatura. Segundo Kossut e Dobrowolski [2], quando a porcentagem aumenta, os átomos têm menor probabilidade de

estarem isolados (sem vizinhanças magnéticas), e, portanto, o número de íons magnético aumenta, formando aglomerados ou “*clusters*” magnéticos. Consequentemente, tem um ponto onde o termo de aglomerado isolado não é funcional para a descrição, e se consideram campos moleculares. Logicamente, para concentrações altas do MT, tem mais oportunidade de ter fases magnéticas ordenadas em baixas temperaturas (ferromagnetismo ou antiferromagnetismo) e as interações entre as vizinhanças mais distantes são visíveis.

2.3 SISTEMA ZnS

2.3.1 Descrição Geral

O sulfeto de zinco (ZnS) é um importante semicondutor do grupo II-VI⁴, com um comportamento diamagnético, o qual possui propriedades fotoluminescentes. Encontrado em forma mineral ou sintética com uma banda proibida (gap) de energia direta em um intervalo de 3,2 – 3,9 eV em temperatura ambiente, dependendo do método de medição [15, 16]⁵. O ZnS é caracterizado no seu estado sólido pela cor branca, solúvel em ácidos e praticamente insolúvel em água. Além disso, devido às suas excelentes propriedades físicas promete aplicações potenciais no campo da spintrônica (quando dopado com cátions magnéticos) e optoeletrônica, tais como detectores de raios ultravioletas, emissores de luz, diodos e sensores ópticos, entre outros. Neste sentido, nos últimos 10 anos, foram observados materiais baseados em ZnS com propriedades únicas, por exemplo nanomateriais que apresentam emissão luminescente de alta eficiência atribuída ao tamanho da banda proibida de energia [17].

Vale citar que o sulfeto de zinco é encontrado, principalmente, em duas formas cristalográficas, de acordo com a análise por difração de raios X: cúbica de face centrada CFC

⁴Também chamado Calcogeneto.

⁵As vezes descrito como isolante por sua extensa magnitude.

(Esfalerita β -ZnS) e hexagonal compacta HCP (Wurtzita α -ZnS)⁶. Por outro lado, segundo Vaughan, e Craig [19], mais de cem seqüências de empilhamento (ou politipos) diferentes, para estas dois simetrias, foram reportadas na literatura, motivo pelo qual é difícil analisar o sistema ZnS.

O β -ZnS (ou blenda de zinco) é a forma mais comum do ZnS, e, portanto, apresentando maior estabilidade em temperatura relativamente baixas (<1020°C). Encontrada próximo à superfície da Terra na forma mineral [20], no entanto, paradoxalmente, raramente reside na sua forma pura naturalmente, contendo quantidades significativas de ferro substitucional para Zinco (atingindo concentrações atômicas até 20%)⁷. Caracteriza-se por uma cor amarelo-marrom para marrom-escuro, dependendo da percentagem de ferro. Estruturalmente possui grupo espacial $F-43m$, o qual é similar à rede do diamante, com átomos de zinco e enxofre em uma geometria de coordenação tetraédrica com seqüência de empilhamento ABCABC e opticamente isotrópica, como mostrado na **Figura 2.9**. Tem reportado gap de energia proibida no intervalo de 3.5 a 3.7 eV em temperatura ambiente [21].

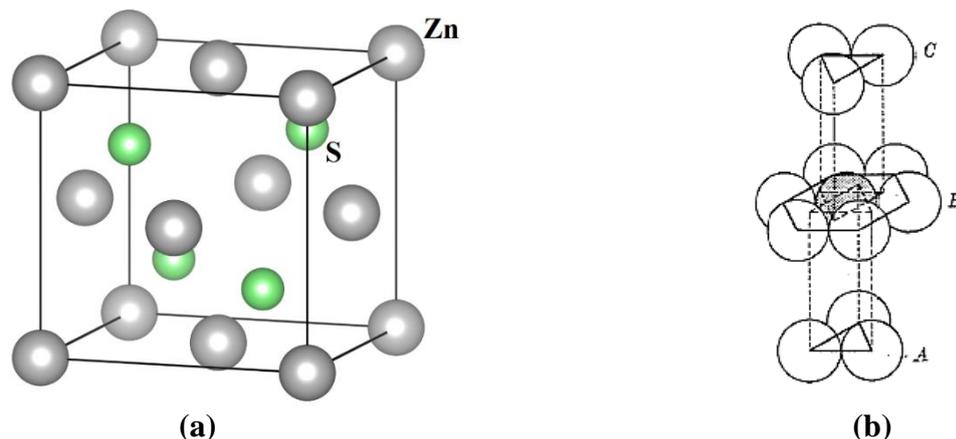


Figura 2.9 Estrutura CFC: (a) Arranjo de átomos no reticulado da fase β -ZnS e (b) seqüência de empilhamento dos planos (111) [21].

O α -ZnS tem uma energia ligeiramente superior em relação à fase cúbica, sendo termodinamicamente estável a altas temperaturas (acima de 1020°C). Estruturalmente os

⁶Alguns autores consideram o sistema romboedral (ou Matraita) independente, no entanto, tal simetria de rede cai dentro dos politipos da fase wurtzita (nR e nH na nomenclatura de Ramsdell) [19, 20]

⁷O ferro, é precisamente o substituinte mais importante da Esfalerita Natural

átomos de enxofre ocupam os pontos de uma rede hexagonal compacta e, como na fase cúbica, os átomos de zinco estão numa geometria de coordenação tetraédrica. Tendo grupo espacial $P63mc$, com sequência de empilhamento ABABAB opticamente anisotrópico, ao longo do eixo⁸, como mostrado na **Figura 2.10**.

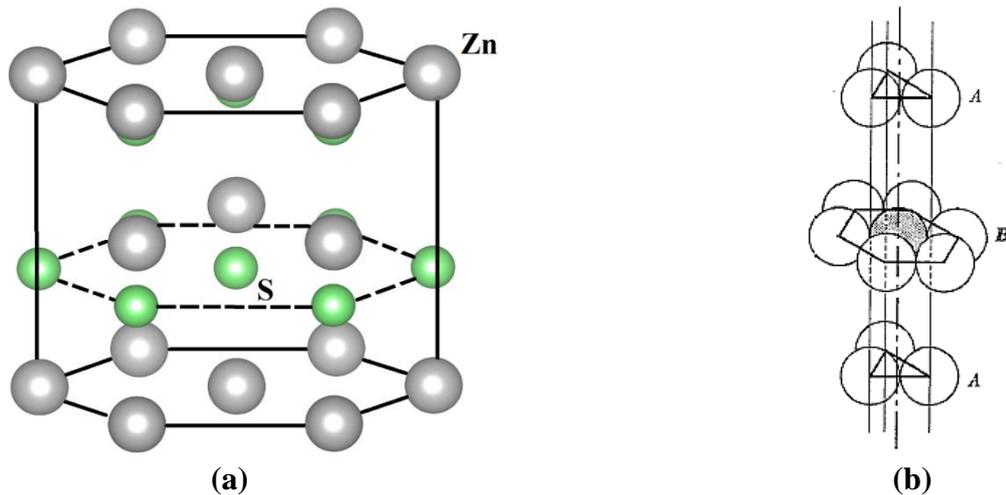


Figura 2.10 Estrutura HCP: (a) Arranjo de átomos no reticulado da fase α -ZnS e (b) sequência de empilhamento dos planos compactos (111) [21].

Nesta fase o gap de energia proibida foi medido no intervalo de 3.7 - 3.9 eV em temperatura ambiente⁹.

Como foi mencionado anteriormente, (como na fase β -ZnS) na fase α -ZnS todos os átomos de zinco encontram-se rodeados por quatro átomos de enxofre, como é mostrado na célula unitária da **Figura 2.11**. No entanto sabe-se, por referências da ICDD (*International Center For Diffraction Data*), que existe um alongamento sutil da célula unitária na direção C do tetraedro, sendo maior a distância C em comparação com A (**Figura 2.11b**). Portanto, resulta uma rede de 4 átomos coordenados parcialmente em simetria tetraédrica em torno de um núcleo cristalino e, portanto, a rede pode ser definida como "distorcida" [19].

⁸ Sendo assim, um polimorfo da fase cúbica.

⁹ Das maiores reportadas no grupo II-VI de semicondutores.

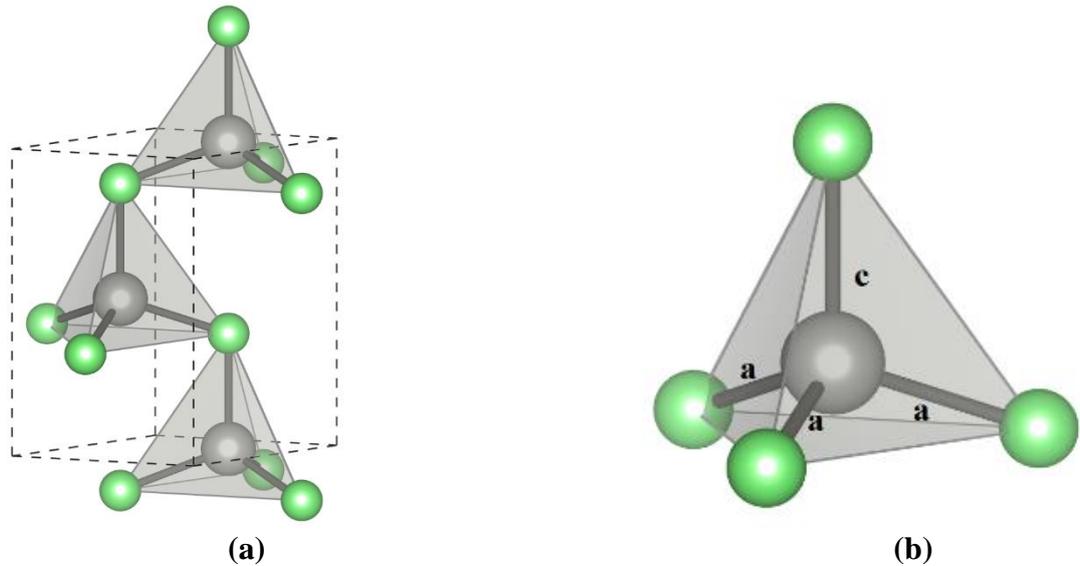


Figura 2.11 (a) Arranjo da célula primitiva no α -ZnS e (b) tetraedro trigonal com os vizinhos mais próximos. Cores dos átomos: Zinco (cinza) e enxofre (verde).

Neste sentido, na **Tabela 2.4**, estão os valores referentes aos parâmetros de rede de cada fase como reportado por Ramavath *et al.*[22].

Tabela 2.4 Parâmetros estruturais para as fases do ZnS como reportado na literatura[22].

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
β -ZnS	5,408	5,408	5,408	158,2
α -ZnS	3,822	3,822	6,244	79

Segundo Vaughan e Craig [19], a estrutura hexagonal pode ser formada girando em 180° as camadas alternadas de Zn-S da fase cúbica em torno de um dos eixos do tetraedro. A expectativa de descrever as fases α -ZnS e β -ZnS de forma unificada, poderia estar ligada ao fato de que ambas as estruturas têm coordenação tetraédrica. No entanto, têm diferenças estruturais e físicas baseadas nas distâncias dos vizinhos mais próximos, sequências de empilhamento e as diferenças de energia. Também, logicamente cada um destes polimorfos será estável a uma temperatura e pressão específica. De acordo com Allen e Crenshaw [23] o

processo de evolução da fase β -ZnS para α -ZnS ocorre a 1020°C a pressão constante de 1 at., transformação confirmada por numerosos estudos [24, 25]. Igualmente o procedimento inverso pode ser induzido por tratamento térmico ou estresse mecânico, como mostrado na

Figura 2.12.

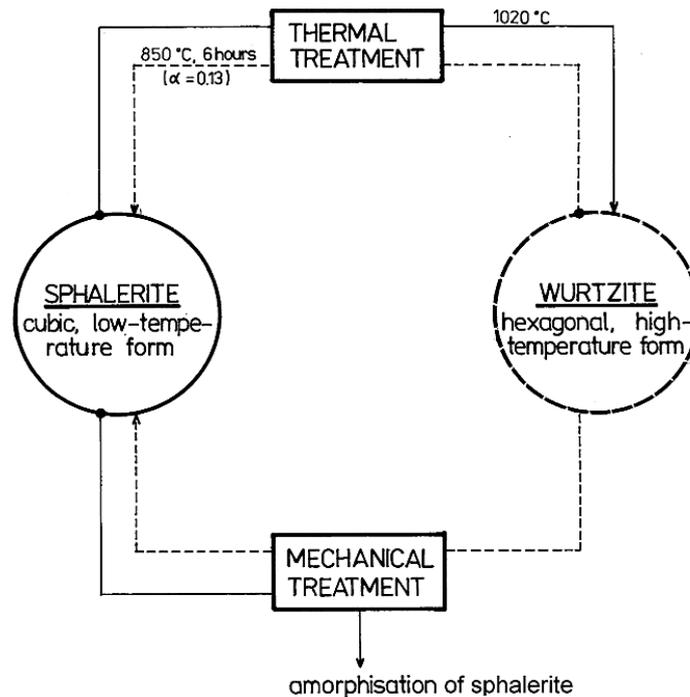
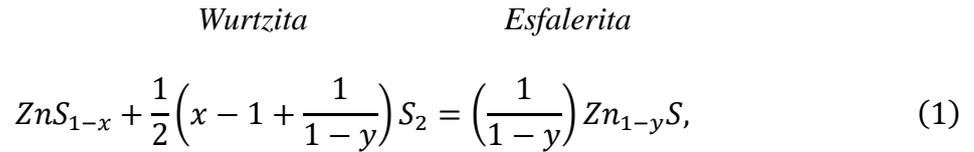


Figura 2.12 Relação entre as fases de β -ZnS e α -ZnS do ZnS [25].

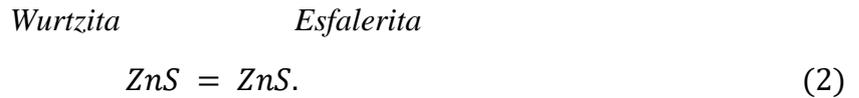
Outro aspecto a ser considerado quando se refere à estrutura das fases do ZnS é que, aparentemente, existe diferenças "sutis"¹⁰ entre a estequiometria das composições diatômicas nas fases β -ZnS e α -ZnS, ou seja, possui desigualdade nas percentagens do enxofre e zinco. Fato verificado nas observações experimentais de Allen e Crenshaw por absorção óptica [23], onde observaram que a fase β -ZnS tem deficiências (ou vacâncias¹¹) de zinco e a fase α -ZnS tem deficiências de enxofre. O que poderia indicar que estas duas fases não são duas formas do mesmo material ou polimorfismo do ZnS, contendo mais percentagem relativo de zinco ou enxofre. Neste sentido, de acordo com Scott e Barnes [24] a relação matemática entre as composições das duas fases pode ser representada por

¹⁰Os autores Vaughan e Craig [19] sugerem que tais diferenças entre as proporções diatômicas são qualidades em alguns sulfetos.

¹¹Chamada assim de acordó a Morehead e Title [26].



onde x e y são percentagens dependentes da composição específica de cada fase. Note-se que se a composição percentual for de 100% para cada fase, $x = y = 0$, então as duas fases são iguais. E portanto



De fato, de acordo com Morehead e Title [26], esta diferença sutil na composição das fases β -ZnS e α -ZnS, pode ser comprovada pela correlação das propriedades eletro-ópticas¹² medidas experimentalmente em amostras de ZnS submetido a tratamento térmico sobre atmosferas de enxofre e ar.

Finalmente, tendo em conta os conhecimentos para as duas fases, sabe-se que o α -ZnS é menos estável a baixas temperaturas, além de ter maior quantidade de vacâncias de enxofre em relação a sua contraparte cúbica β -ZnS. Isso implica, que existe uma relação entre atividade e estabilidade do enxofre em altas temperaturas.

Para descrever a estrutura eletrônica da molécula diatômica ZnS alguns autores [19, 27] representam o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares (OM) como é mostrado na **Figura 2.13b**. Onde orbitais externos de Zn^{2+} e S^{2-} estão compostos por uma sobreposição dos orbitais atômicos $4s$ e $4p$ do zinco e $3s$ e $3p$ do enxofre. Formando ligações covalentes com elétrons igualmente compartilhados entre os núcleos dos dois átomos (**Fig. 2.13a**). Estes elétrons estão em um conjunto de OM ligados σ (sigma)¹³, constituídos pela associação dos dois orbitais atômicos, que são estáveis em relação à contribuição dos orbitais. Todos os outros elétrons do Zn e S podem ser considerados não-ligantes. Além disso, forma-se outro conjunto menos estável de OM σ^* antiligados.

¹²Medidas da luminescência e fotocondutividade nas mesmas amostras.

¹³Tambem associados com ligações fortes.

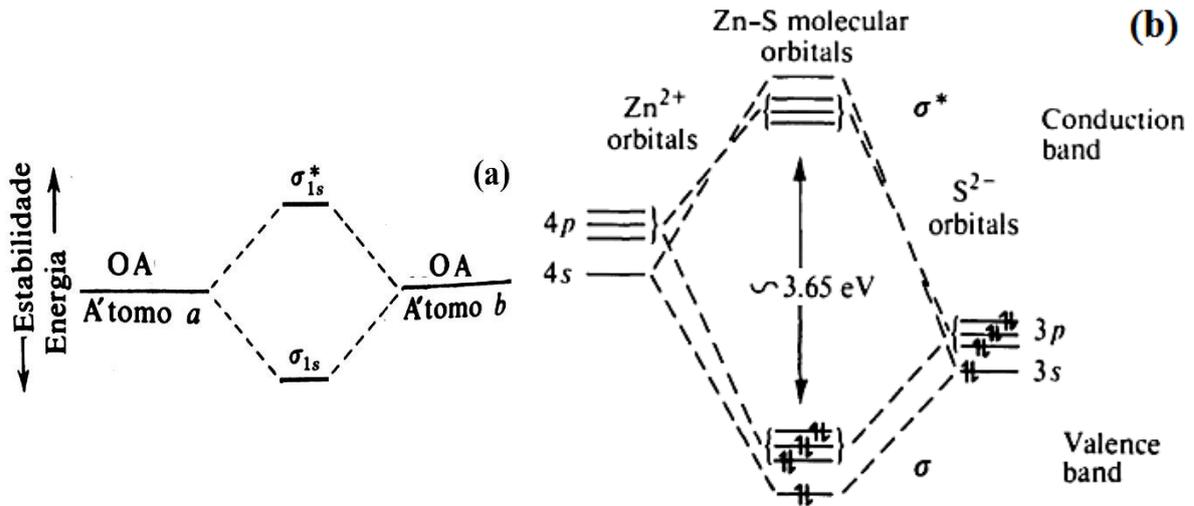


Figura 2.13 Diagrama de orbitais moleculares “esquemático” para: ligações covalentes (a) e o ZnS puro (b) [27].

Vale ressaltar que, neste **modelo qualitativo simplificado** os orbitais σ estão completamente preenchidos com elétrons e os orbitais σ^* estão completamente vazios, o que corresponderia à banda de valência e à banda de condução, respectivamente. Além disso, a **Figura 2.13b** mostra a banda de energia proibida direta (gap), encontrado por medição elétrica pelos autores, com um valor de cerca de 3,65 eV. Também, observa-se a ausência de elétrons desemparelhados nas camadas inferiores, revelando a natureza diamagnética do ZnS.

Empiricamente é possível variar a banda de energia proibida. Samara e Drickamer [28] verificaram que o β -ZnS é eletricamente condutor em altas pressões, em torno de 240-245 kbar, de acordo com os autores devido à transformação numa estrutura com maior quantidade de defeitos na rede. Além disso, as observações de condutividade elétrica mostram que com uma dopagem em 12,4% de ferro substitucional na matriz do ZnS é possível reduzir a banda proibida até 0,49 eV.

2.3.2 ZnS dopado

As propriedades físicas do sistema ZnS têm sido alteradas e estudadas por meio da substituição estequiométrica utilizando várias concentrações de elementos de liga e dopagem [19, 17, 27]. As quais verificaram que a dopagem baseada em elementos magnéticos (metais de transição), induz certos efeitos magnéticos e elétricos, devido ao conteúdo de íons magnéticos. Por exemplo, observações mostram que a micro dureza é reduzida e aumenta o parâmetro das células na proporção das quantidades de ferro substitucional na rede. Além disso, outra das propriedades perceptivas à percentagem de ferro na matriz da fase β -ZnS, como se espera, é a susceptibilidade magnética. A **Figura 2.14** mostra a medição experimental da susceptibilidade magnética, partindo de várias amostras do mineral natural de β -ZnS dopado de 0 até 20 por cento de ferro.¹⁴

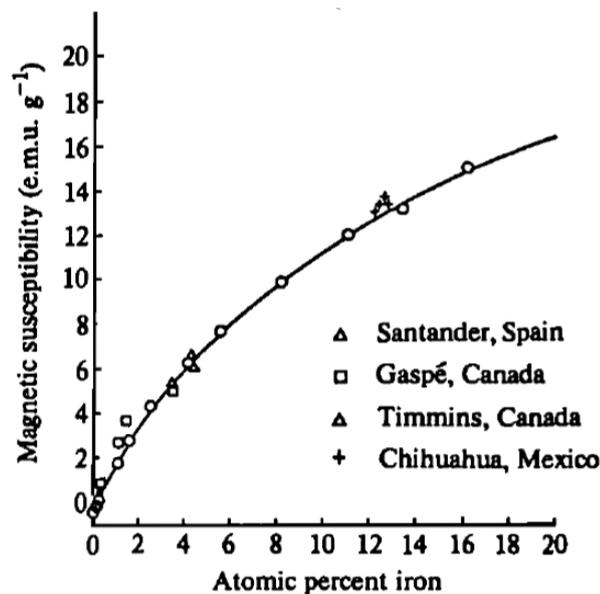


Figura 2.14 Medição experimental da susceptibilidade magnética, partindo de várias amostras do mineral natural de β -ZnS dopado de 0 até 20 por cento ferro. Linha teórica e quatro medições experimentais [19].

¹⁴Recolhida em 4 regiões espaciais diferentes.

De acordo com a **Figura 2.14**, aparentemente para baixas concentrações de ferro pode-se observar uma relação linear, o que indicaria um comportamento paramagnético clássico (χ_m positiva e muito pequena). Por outro lado, para concentrações mais elevadas de ferro a variação parece ser não linear e o sistema comporta-se como antiferromagnético (χ_m positiva e grande) [29].

Conforme mencionado na seção **2.3**, verificou-se experimentalmente a diferença sutil na composição estequiométrica das fases β -ZnS e α -ZnS, sendo a esfalerita com deficiência de zinco e a wurtzita com deficiência de enxofre. Portanto, espera-se que, na presença de elementos de impureza o β -ZnS torna-se um semiconductor extrínseco do tipo p e o α -ZnS do tipo n.

A substituição mais comum do Zn^{2+} no sistema ZnS é dada por cátions paramagnéticos de Fe^{2+} em um sítio tetraédrico [19]. Estudos da dopagem na matriz ZnS com diferentes íons metálicos foram conduzidos por diversos autores [30-32]. Neste sentido, o prévio estudo de Benedetto *et al.* [33], em espectroscopia Mössbauer e suscetibilidade magnética para compostos minerais de β -ZnS Natural e sintética, onde obtiveram absorção de três componentes, um singlete e dois dubletos centrados no mesmo desdobramento isomérico, relativo ao Fe^{+2} , seguem uma temperatura próxima ao $1073^{\circ}C$ para homogeneização e alinhamento das amostras precedente as análises. No qual, obtiveram amostras de β -ZnS contendo Ferro num intervalo de 0,5% até 25%.

2.3.2.1 Medidas Mössbauer no $Zn_{x-1}Fe_xS$

Gerard *et al.* [30] foram os primeiros a estudarem a espectroscopia Mössbauer do sistema α -ZnS dopado com Fe. Os autores examinaram o deslocamento isomérico característico do Fe^{2+} como uma impureza de substituição em sítios tetraédricos, observando o espectro Mössbauer em função da concentração de ferro, para percentagens de Fe: 0,2; 4; 6 e

31% at. Para as quais revelou-se dois espectros centrados na mesma posição, indicando dois sítios de impureza Fe^{2+} , um singlete e dubleto, atribuído a um íon isolado e outro emparelhado, respectivamente, como apresentado na **Figura 2.15**. No entanto, a intensidade relativa dos subespectros é fortemente dependente da concentração. Em particular a componente do dubleto parece ser suprimida para baixas concentrações de Ferro (0,2 %).

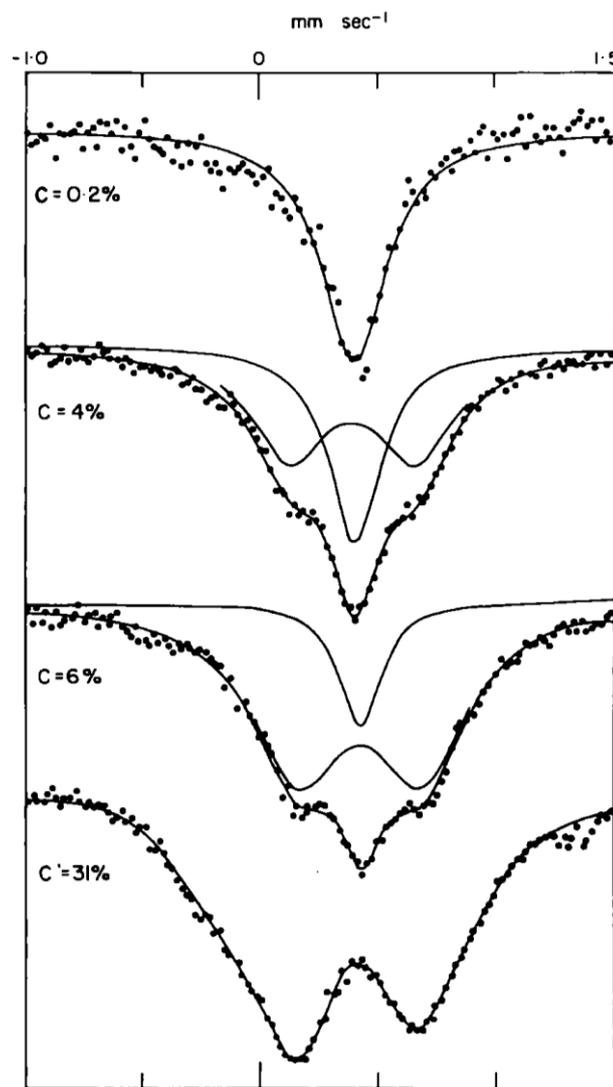


Figura 2.15 Espectro Mössbauer em função ao conteúdo de ferro no composto $\alpha\text{-ZnS}$. Percentagens de Fe: 0,2; 4; 6 e 31% at. respetivamente [30].

Os autores analisaram os subspectros Mössbauer que se formarem na percentagem de Ferro de 4% em função de diferentes temperaturas (300, 77 e 4,2 K). Para os quais observaram um aumento do desdobramento quadrupolar do dubleto até ~3 mm/s para baixas temperaturas, como apresentado na **Figura 2.16**. Além disso, as áreas dos subspectros parece ter variação com a temperatura.

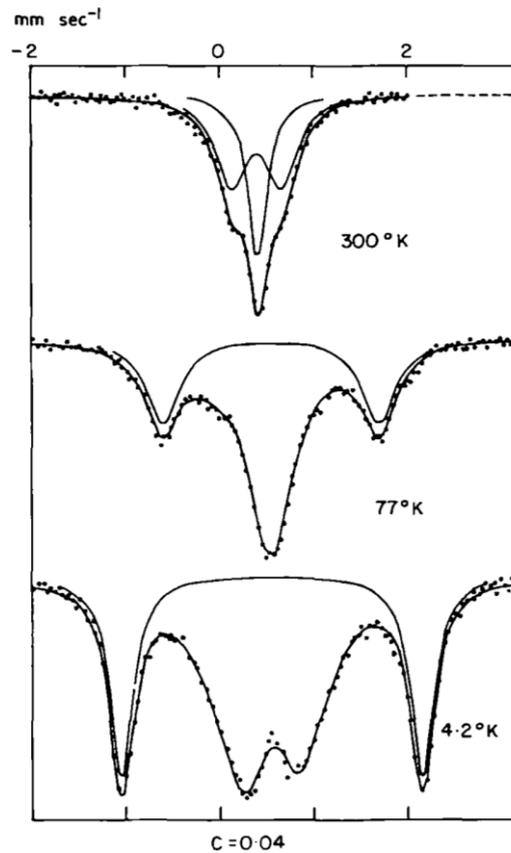


Figura 2.16 Espectro Mössbauer em função da temperatura para o composto α -ZnS dopado com 4% de ^{57}Fe . Temperaturas de: 300, 77 e 4,2 K respectivamente [30].

Após esta caracterização poucos estudos têm sido realizados a este respeito, Gerard *et al.* na referencia [30] cita um artigo de Marfunin e Mkrtychyan [31]¹⁵, onde foi estudado o sistema α -ZnS dopado com ^{57}Fe (as percentagens são desconhecidas). A **Tabela 2.5** apresenta os parâmetros hiperfinos reportados nas duas referências para medidas espectroscópicas em

¹⁵Não foi possível acessar ao artigo para o presente trabalho

diferentes temperaturas, para wurtzita natural e sintética respectivamente. Pelos valores do deslocamento isomérico percebe-se que, em ambos casos, o cátion de ferro corresponde ao Fe^{2+} . No entanto, os valores encontrados do desdobramento quadrupolar, para o dubleto, são muito diferentes.

Tabela 2.5 Parâmetros hiperfinos obtidos para o composto $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$ [19, 30].

Amostra	Temperatura do espectro (K)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Referência
α-ZnS Wurtzita	300	Singleto	0,69	-	Marfunin e Mkrtghyan (1967)
		Dubleto		0,80	
	80	Singleto	0,91	-	
		Dubleto		2,05	
α-ZnS Wurtzita (Sintética com 0,2-5% Fe)	300	Singleto	0,69	-	Gerard <i>et al.</i> (1971)
		Dubleto	0,69	0,56	
	77	Singleto	NR	-	
		Dubleto		2,38	
	4.2	Singleto	NR*	-	
		Dubleto		3,19	

*Não reportado pelos autores.

Portanto, de acordo com as observações de Gerard *et al.* [30], para o composto $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$ foram identificados dois sítios de impurezas do Fe^{2+} aqueles que não tem vizinhança com nenhum dos 12 metais próximos, os quais chamaram de “isolados” e os que têm pelo menos um vizinho na proximidade. Note, que os átomos isolados têm forte dependência da concentração. Neste sentido, segundo os autores, existe a possibilidade de ter sido incorporado impurezas substitucionais aleatoriamente, embora eles propõem um modelo estatístico relativo à intensidade das componentes em função da concentração medida experimentalmente.

CAPÍTULO 3

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de $Zn_{1-x}Fe_xS$ preparadas neste trabalho tiveram como matriz hospedeira o sulfeto de zinco na forma de pó. A fonte de ferro para dopagem foi o cloreto de ferro, este último preparado no laboratório do Grupo de Materiais Especiais (GME), com ferro enriquecido no isótopo ^{57}Fe . Algumas informações sobre os materiais utilizados são apresentadas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 Precursores utilizados na preparação de amostras.

Material	Fórmula Química	Fabricante	Pureza
Sulfeto de Zinco	ZnS	Aldrich	99,99%
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	P.A.
^{57}Fe metálico	α -Fe	Isoflex	-

Processamento inicial do ZnS

Tendo em conta que o ZnS como-recebido não é monofásico (como revelado pela difratometria de raios X / ver resultados no capítulo 4), ou seja, foi fornecido pelo fabricante com duas fases características do composto (i.e., α -ZnS e β -ZnS), fez-se necessário um tratamento térmico preliminar para cristalizá-lo inteiramente com estrutura hexagonal (α -ZnS). De acordo com o reportado na literatura [24], a transformação de fase $\beta \Rightarrow \alpha$ ocorre, aproximadamente, em 1020°C, como descrito na seção 2.3 (Obs. o α -ZnS é estável em altas temperaturas [14]). Assim, o ZnS como-recebido foi tratado termicamente a 1100°C, por

diferentes tempos, até encontrar-se o tempo mínimo suficiente para tornar o composto monofásico.

Preparação do ClFe

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa de ácido clorídrico diluído (2ml), utilizando água destilada e deionizada. Para as medidas em volume foi usada uma pipeta automática de precisão. A seguir, o ^{57}Fe metálico foi colocado na solução ácida, numa quantidade prescrita para atingir a estequiometria Fe : Cl igual a 1 : 1. As massas de metal e solução foram determinadas numa balança analítica com precisão de 10^{-4} g.

Dopagem do Composto – Liofilização e Tratamento Térmico (T.T.)

Na sequência, o ZnS foi adicionado à solução de (cloreto) e cerca de 100-150 ml de água (destilada e deionizada) num recipiente plástico, resultando numa solução heterogênea (Obs. ZnS é praticamente insolúvel em água). As proporções de cloreto de ferro e ZnS utilizadas foram calculadas para obter compostos do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, com composições no intervalo $0,002 < x < 0,05$.

Depois da mistura da solução, o recipiente de plástico foi congelado em nitrogênio líquido e secado por liofilização, em um liofilizador da LIOTOP (modelo L101), como mostrado na **Figura 3.1**. A secagem levou aproximadamente 24 h, tempo onde a amostra foi submetida a condições de pressão de ($\sim 250 \mu\text{mHg}$) e temperatura (-58°C). Após as 24 h a amostra retornou gradualmente à temperatura ambiente. O pó resultante da liofilização (amorfo e de baixa densidade) foi armazenado posteriormente em frascos de plástico e devidamente selado para evitar o contato com o ar.



Figura 3.1 Liofilizador da Liotop utilizado no processamento das amostras.

Em seguida (i.e., em até 5 dias), o pó liofilizado foi submetido a tratamento térmico em diferentes atmosferas (livre ou ao ar, argônio, hidrogênio e nitrogênio), temperaturas e tempos.

Para contenção deste pó durante os tratamentos térmicos foram usadas barquinhas de alumina.

Ao longo deste trabalho, foram utilizados dois fornos resistivos: um do tipo mufla (marca EDG, EDG10P-S, modelo 3000), para tratamento térmico (T.T.) ao ar; e, outro, do tipo tubular (marca Sanchis - modelo: Especial 1269) com controle de atmosfera, como mostrados na **Figura 3.2**. Na mufla, a taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e no forno tubular de $55^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até atingir o patamar de temperatura desejado. Os fornos foram desligados após ao cabo do T.T. e deixados resfriar naturalmente até temperatura ambiente ($\sim 27^{\circ}\text{C}$).



Figura 3.2 Fornos resistivos: tipo mufla (a) e tubular com controle de atmosfera (b) utilizados nos tratamentos térmicos.

É importante considerar que a variabilidade nas condições de preparação das amostras de $Zn_{1-x}Fe_xS$ foi resultado das inúmeras tentativas de preparar compostos monofásicos e não-oxidados (i.e., sem a presença de ZnO no composto tratado). Assim, após inúmeras baterias de testes - cujos resultados “negativos” são parcialmente mostrados no **Apêndice B** – verificou-se que a melhor condição de T.T. dos pós liofilizados é em $1100^{\circ}C$, sob atmosfera de argônio ultra-puro (99.999%). Por isto, as amostras que compõem o principal grupo para estudo neste trabalho são aquelas tratadas termicamente sob Ar-UP, em $1100^{\circ}C$, após atingir o patamar. Tendo otimizado às condições de atmosfera e temperatura, foram conduzidos T.T.´s por diferentes períodos de tempo (i.e., 1 h, 3 h, 4 h e 6 h), com o objetivo de verificar a existência de tempos mínimos ou máximos para a síntese de compostos dopados monofásicos.

Todas as amostras liofilizadas e procedimentos para a obtenção das amostras do presente trabalho podem ser visualizados na **Tabela 3.2**. Também são apresentadas as composições para cada amostra e as condições dos tratamentos térmicos são marcadas com X.

Tabela 3.2. Amostras preparadas por liofilização e tratamento térmico.

Amostra	Temperatura / Tempo				Condição de T.T.
	1100°C 1 h	1100°C 3 h	1100°C 4 h	1100°C 6 h	
ZnS como-recebido				X	Ar Hidrogênio Nitrogênio
			X	X	Argônio
Zn_{0,95}Fe_{0,05}S	X	X			Argônio
Zn_{0,96}Fe_{0,04}S	X				
Zn_{0,97}Fe_{0,03}S	X	X	X	X	
Zn_{0,98}Fe_{0,02}S	X				
Zn_{0,99}Fe_{0,01}S	X				
Zn_{0,998}Fe_{0,002}S	X				

Apesar de ter encontrado uma temperatura para a dopagem efetiva, as observações obtidas pelo tratamento térmico em 1100°C na atmosfera de argônio mostraram uma perda progressiva de massa em relação à quantidade de tempo de T.T., como é mostrado na **Figura 3.3**.

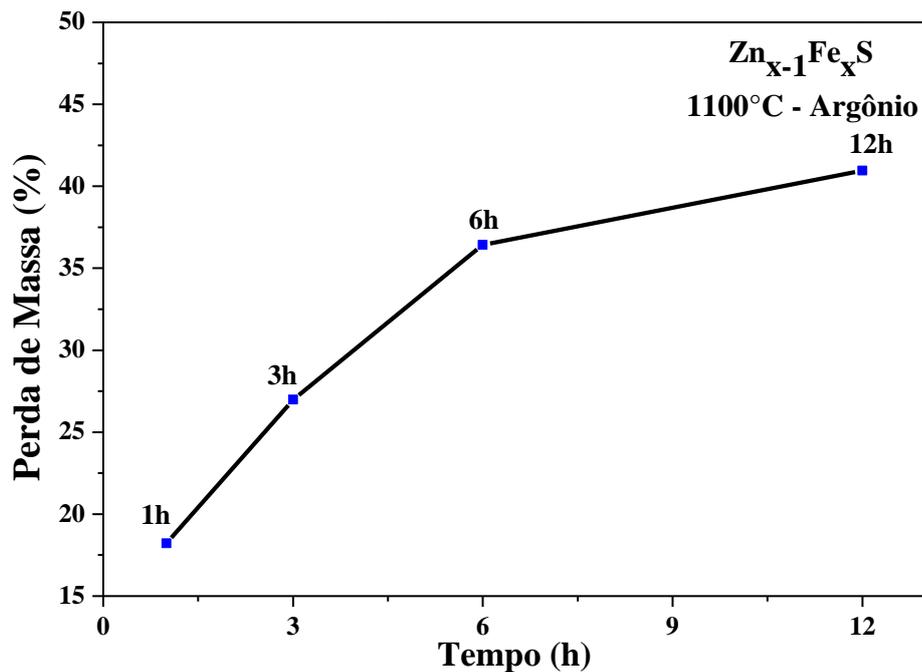


Figura 3.3 Perda de massa para as amostras do composto $Zn_{x-1}Fe_xS$.

Com objetivo de evitar que a amostra sofresse vaporização durante o processo de dopagem, foi escolhido o tempo de tratamento térmico de 1 h e 3 h, reduzindo assim a perda progressiva do material semiconductor.

O fato supracitado, é provavelmente resultado de um processo de vaporização do α -ZnS em altas temperaturas, além de perdas relacionadas com a absorção de água após o armazenamento [3]. Um dos processos de transferência de massa pode ser obtido experimentalmente por difusão gasosa, onde um fluxo transfere matéria não solúvel, pela flutuação de velocidade e direção do gás [35, 36]. Neste sentido, Zhao *et al.* [37] demonstraram este fato, quando submeteram o α -ZnS a tratamento térmico de 1150 °C durante 1 h em forno tubular resistivo com controle de atmosfera inerte de argônio. Observaram que parte do material se evapora tornando-se vapor sólido de ZnS / ZnO, que por sua vez acionado pelo fluxo constante de gás inerte produz crescimento de nanofitas de ZnS / ZnO num outro substrato de silício (método de deposição de vapor químico). O que explicaria a perda de massa progressiva com o tempo.

Por outro lado, foi observado que apesar de ter purificado o tubo de quartzo com argônio, o material ZnS apresenta oxidação quando é submetido a tratamentos em temperaturas relativamente altas ($>500^{\circ}\text{C}$), resultando amostras aleatórias com segunda fase de ZnO (hexagonal). Fato que inicialmente foi atribuído à natureza orgânica do cloreto, no entanto esta conjectura não é suficiente para explicar a quantidade de oxigênio observada pela análise de DRX em alguns testes. Em consequência, a oxidação foi justificada pelas impurezas remanescentes de oxigênio após varredura da atmosfera inerte, em outras palavras, o tratamento sob atmosfera inerte é um método para reduzir o oxigênio no tubo de quartzo, e não para removê-lo. Neste sentido, como alternativa de tratamento, foram realizados testes de tratamento em diferentes atmosferas, a saber, hidrogênio e nitrogênio, buscando assim inibir a oxidação da amostra nesta temperatura.

Não obstante, mesmo evitando a oxidação, os gases não agiram eficazmente para obter material monofásico de $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$, por exemplo, as amostras submetidas sobre atmosfera redutora de hidrogênio deram como resultado uma segunda fase de ferro puro (**Apêndice C**). Finalmente, como uma alternativa para este problema foi utilizado um revestimento de tântalo, com uma lâmina de 0,1 mm de espessura como mostrado na **Figura 3.4**. O tântalo, por um lado, é um metal de transição, dúctil e excelente condutor de calor, que reage a temperaturas elevadas com oxigênio, para formar óxido de tântalo com estado de oxidação V. Desse modo, criou-se um entorno de fácil oxidação em torno das amostras,

Consequentemente, aplicado o método de revestimento para evitar a oxidação do ZnS, foi verificado por análise de DRX que eficazmente o tântalo oxida para formar Ta_2O_5 (ficha 00-025-0922 do ICDD).



Figura 3.4 Recobrimento de tântalo.

Com base nas observações é possível concluir que para obter material monofásico de $Zn_{x-1}Fe_xS$, com a tratamento do material na temperatura de $1100^{\circ}C$ por 1 h em forno resistivo tubular com controle de atmosfera em argônio ultrapuro, recobrimento de tântalo, taxa de aquecimento de $55^{\circ}C/min$ e taxa de esfriamento de $\sim 3-11^{\circ}C/min$. Além disso, verifica-se a importância da atmosfera e o entorno do tratamento na matriz semicondutora, que foi fundamental para a inibição da oxidação durante a dopagem.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a liofilização e tratamentos térmicos dos materiais precursores supracitados, as amostras obtidas em forma de pós foram caracterizadas por diferentes análises, a saber, Difração de Raios X (DRX) em temperatura ambiente, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Mössbauer em baixas e temperatura ambiente.

Difração de Raios X

A estrutura, a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como a cristalinidade foram identificadas por DRX a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em um

difratômetro (marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando na geometria $\theta - 2\theta$) do Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Materiais Especiais (DFI – UEM), como mostrado na **Figura 3.5**. A radiação empregada foi $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com o tubo operado em uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O intervalo angular dos espectros de difração está em $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de acumulação de contagens de 3 s (para amostras refinadas) e 1 s (para as demais). Todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente.



Figura 3.5 Difratorômetro de raios X utilizado na identificação das fases.

O ajuste teórico dos espectros experimentais, obtidos pela difração de raios X, foi realizado por o método de refinamento Rietveld (programa FullProf / rotina de Le Bail). Estes ajustes serão apresentados de acordo com os resultados obtidos no capítulo 4. As amostras dopadas com ferro foram refinadas com as respectivas percentagens. Para avaliar a qualidade do ajuste, serão identificados os valores aceitáveis para os resíduos do refinamento (R_{wp} , R_{exp}). Os valores para os resíduos ponderados do perfil (R_{wp}) considerados bons resultados são de 2-10%, no entanto os valores típicos observados, em observações estruturais simples, variam de 10-20%. Para obter o índice de qualidade do refinamento, dividiu-se o valor final R_{wp} pelo valor de erro esperado R_{exp} . O valor aceitável nesta etapa deve satisfazer o intervalo de $1 \leq R_{wp} / R_{exp} \leq 2$, para um bom ajuste.

Por outro lado, os difratogramas não refinados serão caracterizados ao longo das abscissas, com barras coloridas, indicando as posições angulares dos planos das fases confirmadas nestas amostras de acordo com a base de dados ICDD® (International Center for Diffraction Data® - 1997).

A **Tabela 3.3** apresenta algumas especificações estruturais das fases encontradas neste estudo, como reportado na base de dados ICDD, para análise e comparação com os dados experimentais obtidos.

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

Nome do Composto	Formula Química	Estrutura	Número de Ficha
Sulfeto De Zinco	β -ZnS	Cúbica	065-0309
Sulfeto de Zinco	α -ZnS	Hexagonal	089-2942
Óxido de ferro zinco	ZnFe ₂ O ₄	Cúbica	089-4926
Óxido de Zinco	ZnO	Hexagonal	089-0510
Ferro	Fe	Cúbica	065-4899

Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica e topográfica da superfície dos materiais precursores e amostras tratadas termicamente foram analisadas por MEV, em um microscópio (marca SHIMADZU, modelo SS 550 Superscan), que fornece imagens de alta resolução formadas por um fino feixe de elétrons irradiados. Efetivamente, as medidas foram levadas com uma tensão de aceleração de 25 kV. Cabe ressaltar que, o material ZnS devido a sua natureza semicondutora e, portanto, por sua falta de interação com os elétrons de condução do feixe, tem que ser recoberto por uma fina camada de material condutor, para a análise, foram bombardeadas antecipadamente por uma fina camada de Au por 120 segundos.

A **Tabela 3.4** apresenta as amostras examinadas pela análise MEV, marcadas com X, e os tratamentos previamente realizados.

Tabela 3.4 Amostras caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura

Sistema	Tratamento Temperatura/Tempo	Caracterizada por MEV
ZnS como-recebido	-	X
ZnS como-tratado (α -ZnS)	1100°C/6 h	X
Zn _{0,95} Fe _{0,05} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,97} Fe _{0,03} S	1100°C/4 h	-
Zn _{0,97} Fe _{0,03} S	1100°C/3 h	-
Zn _{0,97} Fe _{0,03} S	1100°C/1 h	-
Zn _{0,98} Fe _{0,02} S	1100°C/1 h	-
Zn _{0,99} Fe _{0,01} S	1100°C/1 h	-
Zn _{0,998} Fe _{0,002} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,95} Fe _{0,05} S	1100°C/3 h	-
Zn _{0,96} Fe _{0,04} S	1100°C/1 h	X

Espectroscopia Mössbauer

A análise das propriedades microscópicas do material foi realizada pelo método de Espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente e baixa temperatura. As medidas foram tomadas num espectrômetro convencional, do laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/UEM, operando na geometria de transmissão, com fonte radioativa gama emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, movimentada na horizontal com aceleração constante. Para a calibração do equipamento foi medido um espectro de α -Fe, a temperatura ambiente. Para as medidas em baixa temperatura (14, 50, 100 e 200 K), foi utilizado um criostato de He líquido (ciclo fechado) representado na **Figura 3.6**, modelo SVT -40-marca JANIS.

O ajuste no modelo teórico foi realizado com o programa comercial NORMOS, que trabalha no ambiente DOS e aplica o esquema matemático dos mínimos quadrados. Onde os subspectros discretos individualmente ajustados correspondem aos sítios do ^{57}Fe , e a soma

de todos corresponde ao espectro teórico total. As variáveis de ajuste foram o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar (ΔE_q) a largura de linha à meia altura (Γ) e a área relativa da componente discreta (parâmetros maiormente deixados livres).

A **Tabela 3.5** apresenta as amostras examinadas pela análise de Espectroscopia Mössbauer, marcadas com X, e os tratamentos realizados, respectivamente.

Tabela 3.5 Amostras caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer

Sistema	Tratamento Temperatura/Tempo	Caracterizada por Espectroscopia Mössbauer
ZnS como-recebido	-	-
ZnS como-tratado (α -ZnS)	1100°C/6 h	-
Zn _{0,95} Fe _{0,05} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,97} Fe _{0,03} S	1100°C/4 h	X
Zn _{0,97} Fe _{0,03} S	1100°C/3 h	X
Zn _{0,97} Fe _{0,03} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,98} Fe _{0,02} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,99} Fe _{0,01} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,998} Fe _{0,002} S	1100°C/1 h	X
Zn _{0,95} Fe _{0,05} S	1100°C/3 h	X
Zn _{0,96} Fe _{0,04} S	1100°C/1 h	-



Figura 3.6 Criostato de He líquido.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, apresentaremos as análises relativas aos materiais precursores utilizados na preparação das amostras, começando pelas micrografias e seguindo para os resultados de difração de raios X. Na sequência são expostos os resultados da espectroscopia Mössbauer.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A **Figura 4.1** reúne micrografias dos compostos ZnS como-recebido (**Fig. 4.1a**) e como tratado termicamente em 1100 °C por 1 h, α -ZnS, (**Fig. 4.1b**). É possível observar que a microestrutura de ambas as amostras apresenta um aspecto bastante irregular, i.e., na forma de esferas aglomeradas, com espessuras em escala submicrométrica para o ZnS como-recebido e na forma de cilindros com esferas, em escala micrométrica, para o α -ZnS.

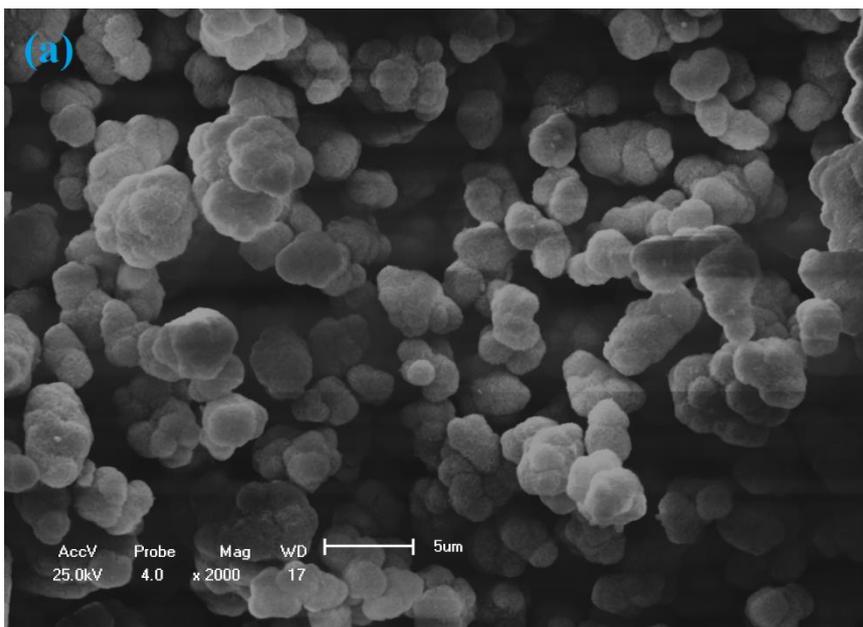
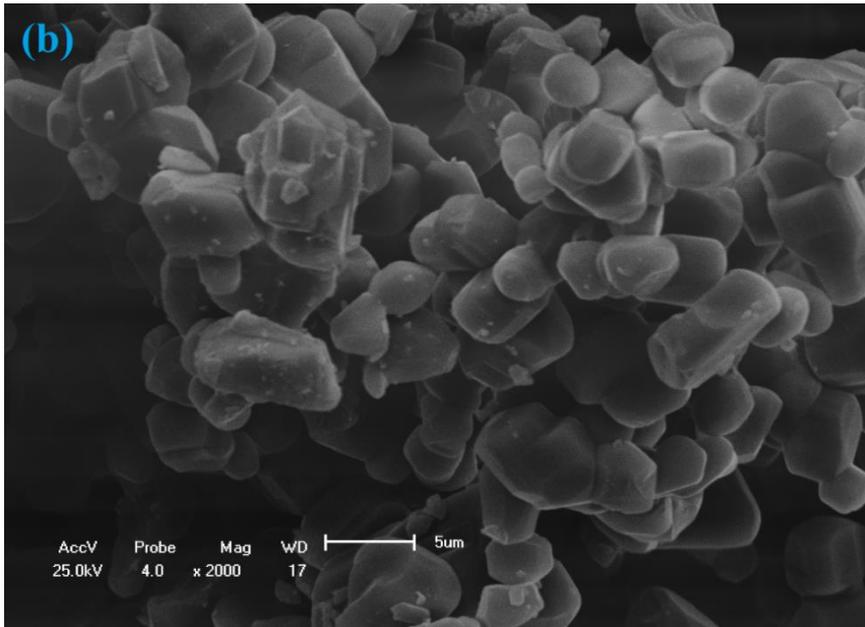


Figura 4.1 Microestrutura do: (a) ZnS como-recebido e



(b) como tratado termicamente em 1100°C por 1 h, α -ZnS.

Com base nestas análises, verifica-se a mudança de aspecto no agrupamento das partículas, isto pode ser resultado da quantidade de energia fornecida às partículas durante o tratamento térmico do pó ZnS como-recebido (inversão de fase, subsecção 2.3.1).

Difração de raios X

A **Figura 4.2** apresenta os difratogramas do ZnS como-recebido e tratado termicamente. Barras coloridas distinguem cada fase, indicando as posições angulares dos picos de difração das mesmas, como compilado à base de dados ICDD. Analisando o padrão de difração do material como-recebido (**Fig. 4.2a**), observou-se picos que são particulares da fase β -ZnS (cúbica), com grupo espacial $F-43m$ (Ficha 03-065-0309 do ICDD), bem cristalizada. No entanto, o material exibe picos de baixa intensidade, de uma segunda fase reconhecida pelo padrão de difração como α -ZnS (hexagonal), de grupo espacial $P63mc$ (Ficha 01-089-2942 do ICDD)¹⁶.

¹⁶ a fase secundária α -ZnS mostra um padrão amorfo (tem um efeito de deformação sobre a posição e o comprimento dos máximos de difração).

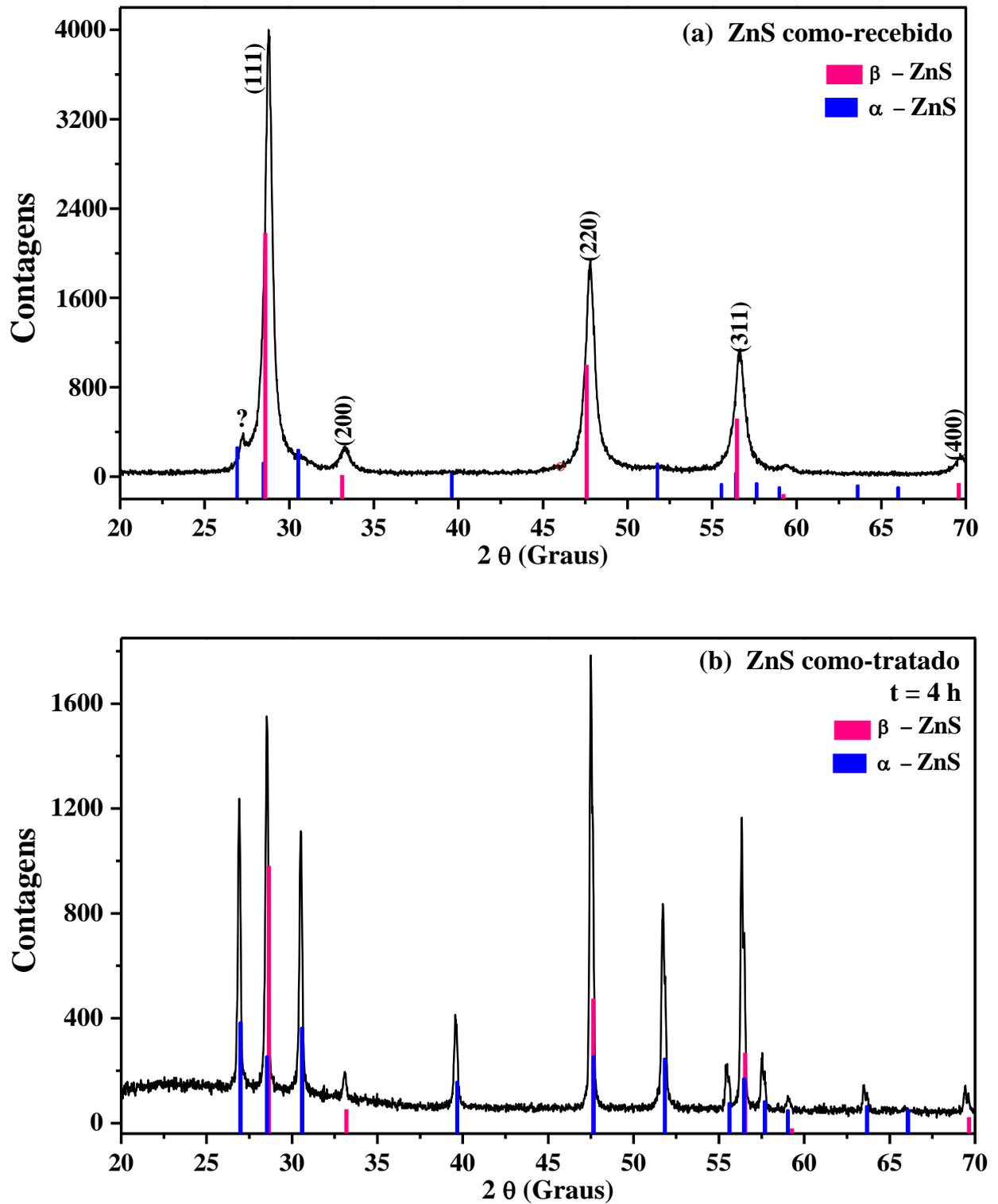


Figura 4.2 Difratogramas de raios X do ZnS como-recebido (a) e tratado termicamente a 1100°C por 4 h (b). Perfil experimental com barras indicativas das posições de Bragg.

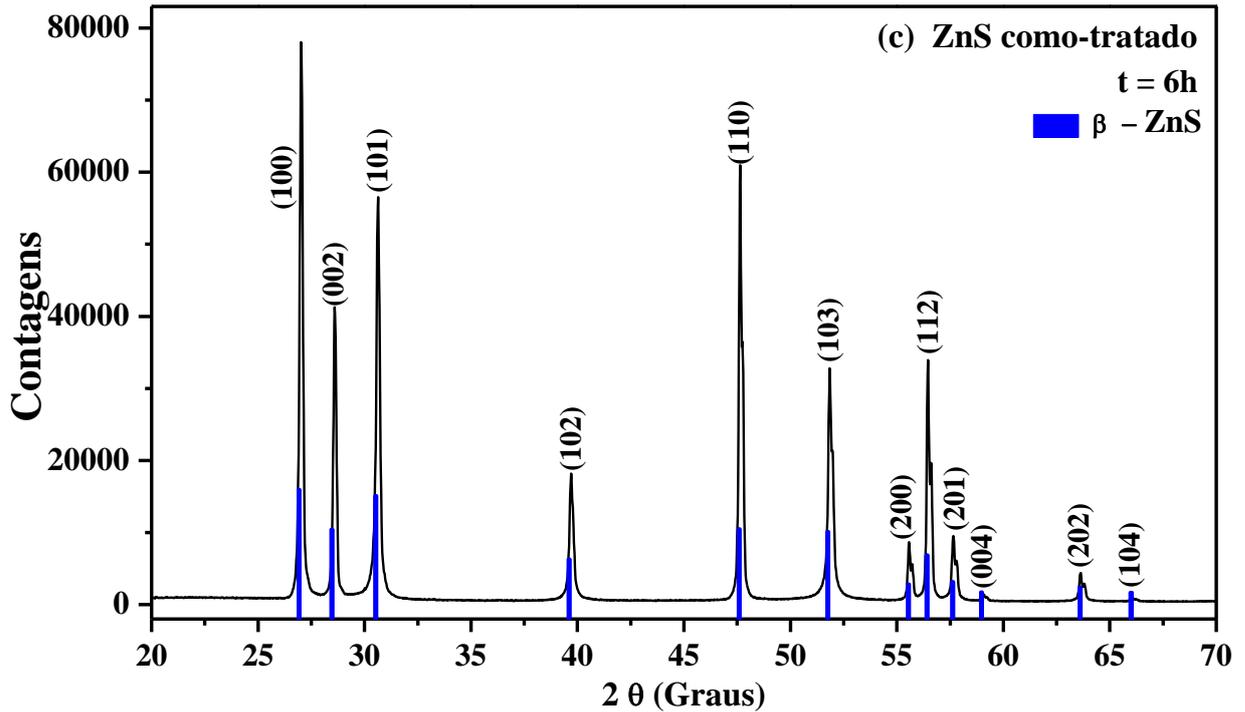


Figura 4.2 (Continuação) Difratomogramas de raios X do ZnS como-tratado termicamente a 1100°C por 6 h (c). Perfil experimental com barras indicativas das posições de Bragg.

Na **Figura 4.2** pode-se observar, tal como foi previsto por Scott e Barnes [24], que o material sofre a transição de fase β -ZnS para α -ZnS em temperaturas relativamente altas. No entanto, o processo parece exigir um mínimo de tempo de tratamento térmico, pois após de 4 h de T.T. o resultado é uma mistura de fases de ZnS (i.e., $\beta + \alpha$) (**Fig. 4.2b**). Por outro lado, após 6 h de T.T., uma única fase bem cristalizada é alcançada (i.e., α -ZnS) (**Fig. 4.2c**). Contudo, se o mesmo tratamento térmico (1100°C / 6 h) é realizado sob atmosfera livre, resultam picos de difração correspondentes ao ZnO na fase hexagonal (HCP; Ficha 01-089-0510 do ICDD) com grupo espacial $P63mc$ (ou Zincita), como mostrado no **Apêndice D**.

Com base nestes resultados, todas as amostras utilizadas matrizes de ZnS foram tratadas preliminarmente a 1100°C, por 6 h.

A **Figura 4.3** exhibe os difratogramas refinados do ZnS como-recebido e tratado a 1100°C por 6 h.

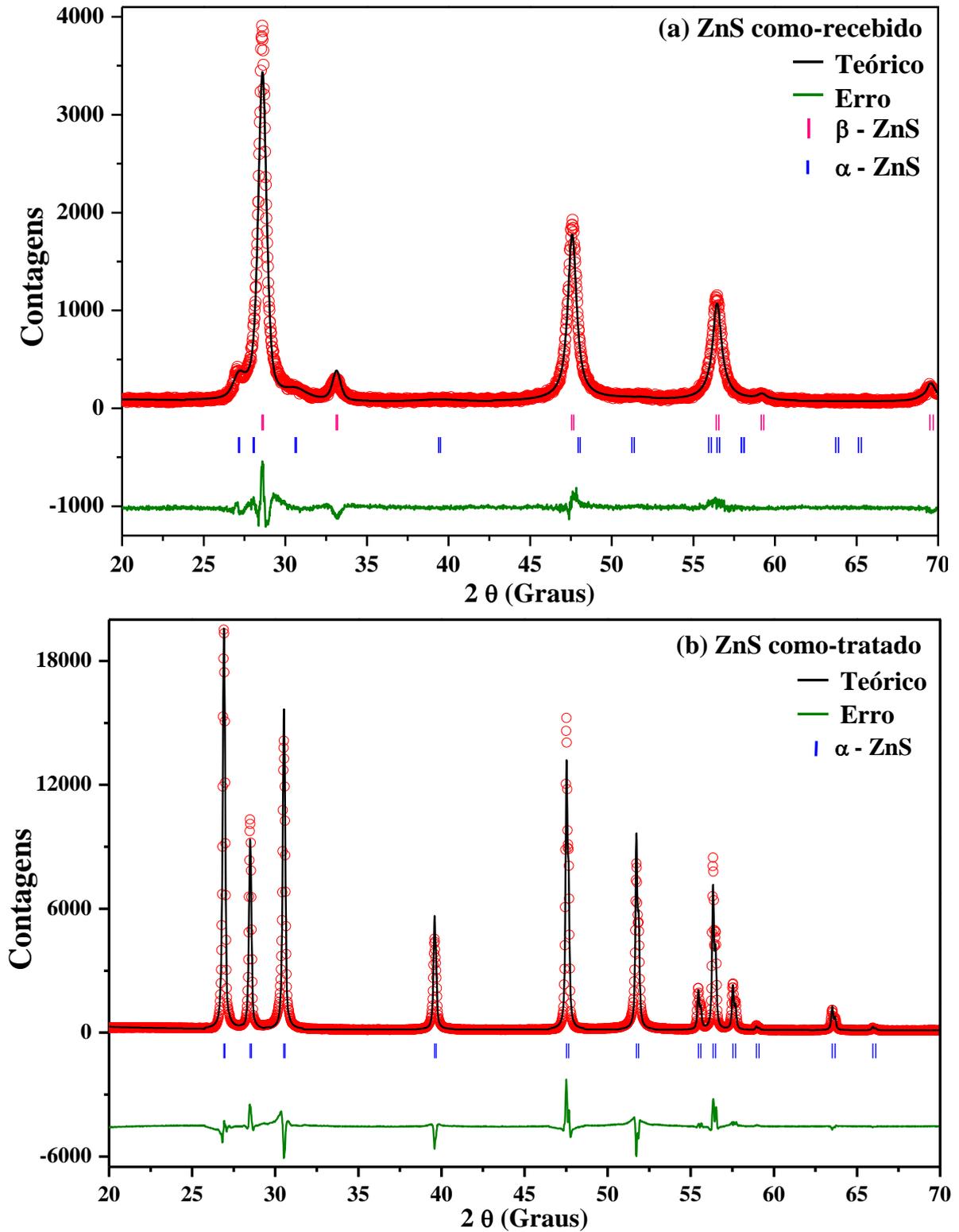


Figura 4.3 Difratogramas refinados do ZnS como-recebido (a) e como-tratado a 1100°C, por 6 h (b).

Na Tabela 4.1 estão listados os parâmetros de rede resultantes dos refinamentos do ZnS como-recebido e como-tratado.

Tabela 4.1 Parâmetros estruturais para o ZnS como-recebido e como-tratado.

Amostra (ZnS)	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Fração (%)	R _{wp} (%)	R _B (%)
Como-recebido	β-ZnS	5,405	5,405	5,405	157,949	81,6	2,7	4,0
	α-ZnS	3,792	3,792	6,361	79,240	18,4	4,2	6,1
Como-tratado	α-ZnS	3,823	3,823	6,262	79,283	100	3,9	6,0

R_{wp} e R_B são resíduos ponderados do perfil e de Bragg, respectivamente.

Note-se que os parâmetros de rede ajustados do composto como-tratado mudaram significativamente (~0,8-1,6%) em comparação com os valores obtidos para a fase minoritária do material como-recebido, apresentando aumento do volume da célula. Além, os parâmetros de rede estão conforme com as medidas reportadas na literatura para as duas fases respectivamente, como tratado na **Tabela 2.4** (subseção **2.3.1**), pelo Ramavath *et al.*[22].

4.2 COMPOSTOS Zn_{1-x}Fe_xS

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Apresenta-se na **Figura 4.4** as micrografias dos compostos Zn_{0,998}Fe_{0,002}S (**Fig. 4.4a**), Zn_{0,96}Fe_{0,04}S e (**Fig. 4.4b**) e Zn_{0,95}Fe_{0,05}S (**Fig. 4.4c**), obtidos por tratamento térmico em 1100°C por 1 h. É importante ressaltar que as características originais supramencionadas da matriz hospedeira semicondutora α-ZnS são conservadas substancialmente após a dopagem. Aparentemente não foram encontradas grandes diferenças entre as amostras de diferentes percentagens de ferro, uma vez que a morfologia das micrografias são semelhantes.

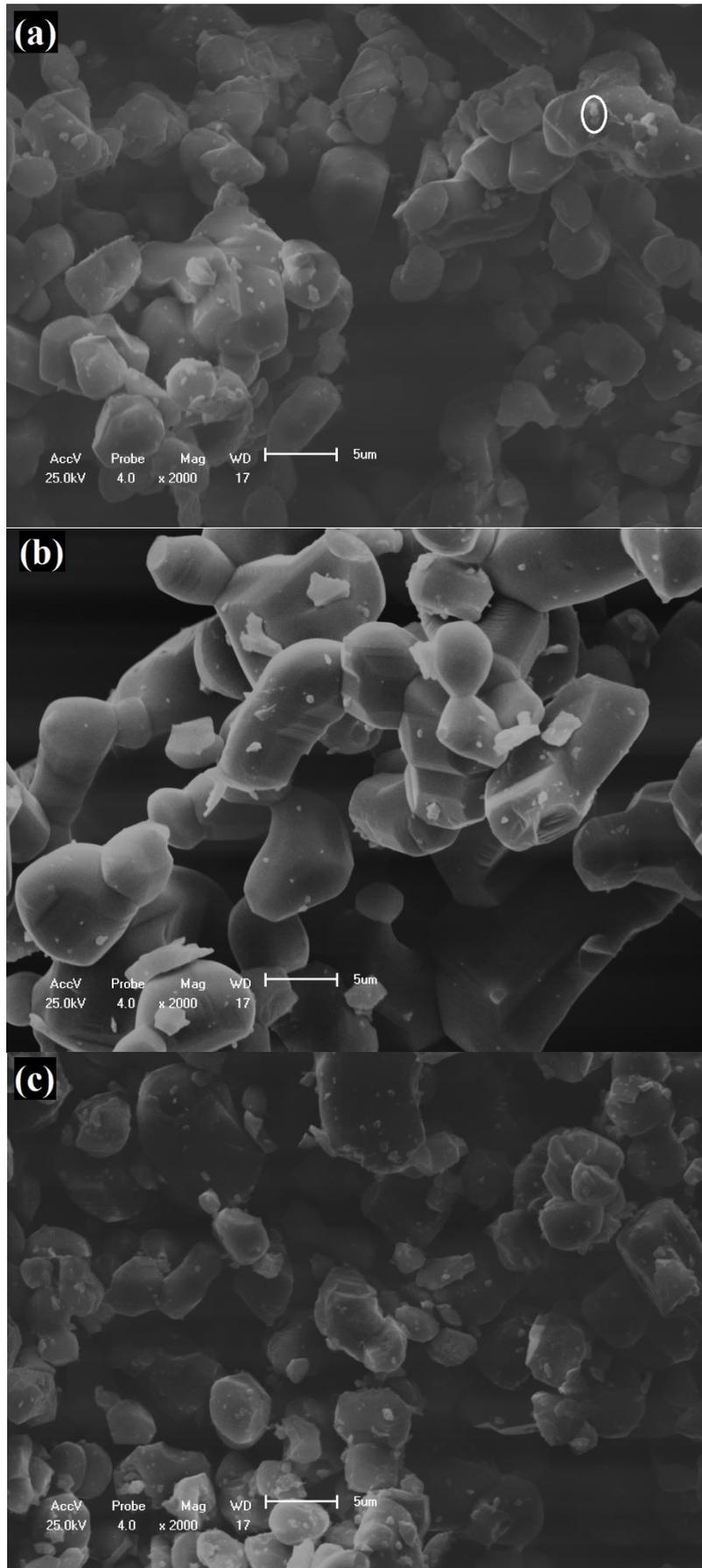


Figura 4.4 Microestrutura dos compostos: (a) $Zn_{0.998}Fe_{0.002}S$, (b) $Zn_{0.96}Fe_{0.04}S$ e (c) $Zn_{0.95}Fe_{0.05}S$, obtidos por tratamento térmico em $1100^{\circ}C$ por 1 h.

De acordo com a **Figura 4.4**, verificou-se a influência dos tratamentos térmicos na cinética de crescimento dos grãos. Por comparação visual, na medida que nas micrografias a quantidade de partículas que aparentam ter tamanhos $> 5\mu\text{m}$, é relativamente maior em relação ao material sem dopagem $\alpha\text{-ZnS}$ (**Fig. 4.1b**). Segundo Protzek [35], que também observou aumento do tamanho do grão em amostras de BiFe-PbTi tratadas termicamente, a ampliação da dimensão das partículas pode ser devido a que os tratamentos térmicos fornecem energia de transporte de matéria por difusão, conseguindo-se inibir o crescimento do grão com temperaturas menores. Observa-se frações consideráveis, de micropartículas (do tamanho meio de $0,1 - 1\mu\text{m}$)¹⁷ não observadas na amostra sem dopagem tratada a mesma temperatura. Este resultado sugere uma possível fratura do pó semiconductor com a temperatura (só visível a partir da magnificação de 1000x).

4.2.2 Difração de raios X

Os difratogramas refinados para as amostras $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x = 0,002; 0,01; 0,02$ e $0,03$), obtidas por tratamento térmico em 1100°C por 1 h, estão apresentados na **Figura 4.5**.

¹⁷Destacada pelo círculo da cor branca na **Figura 4.4a**.

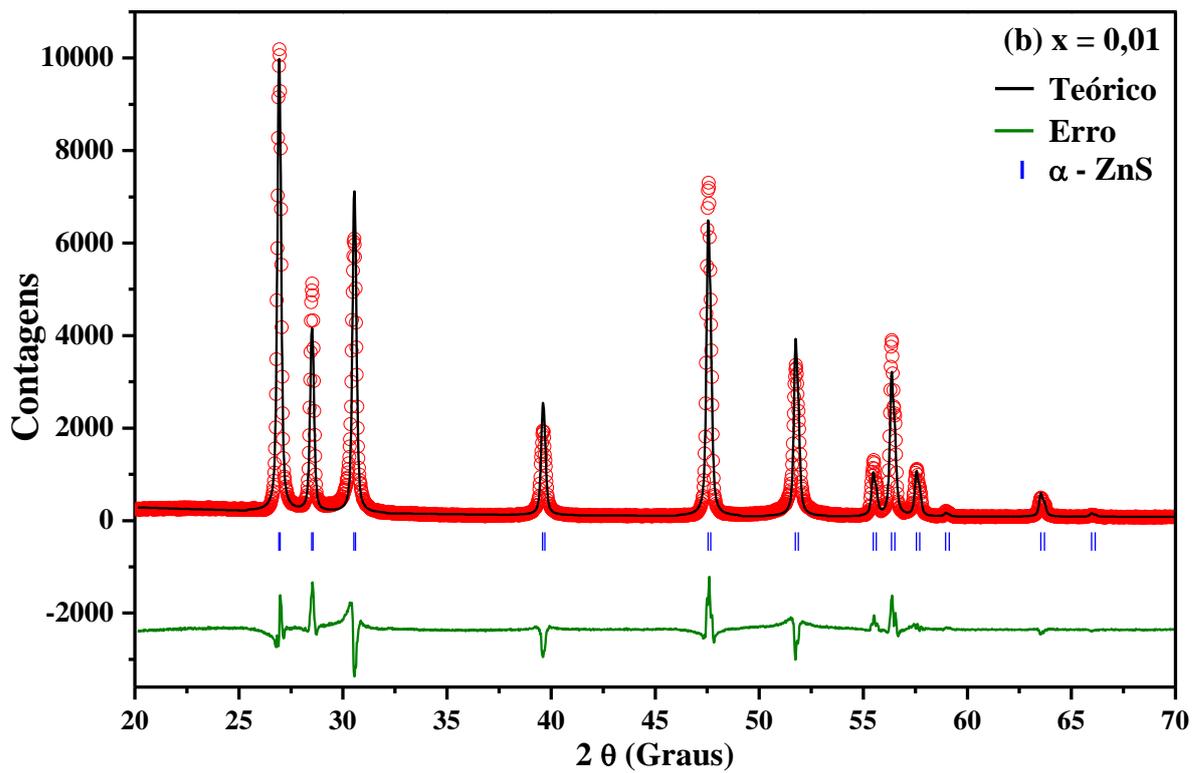
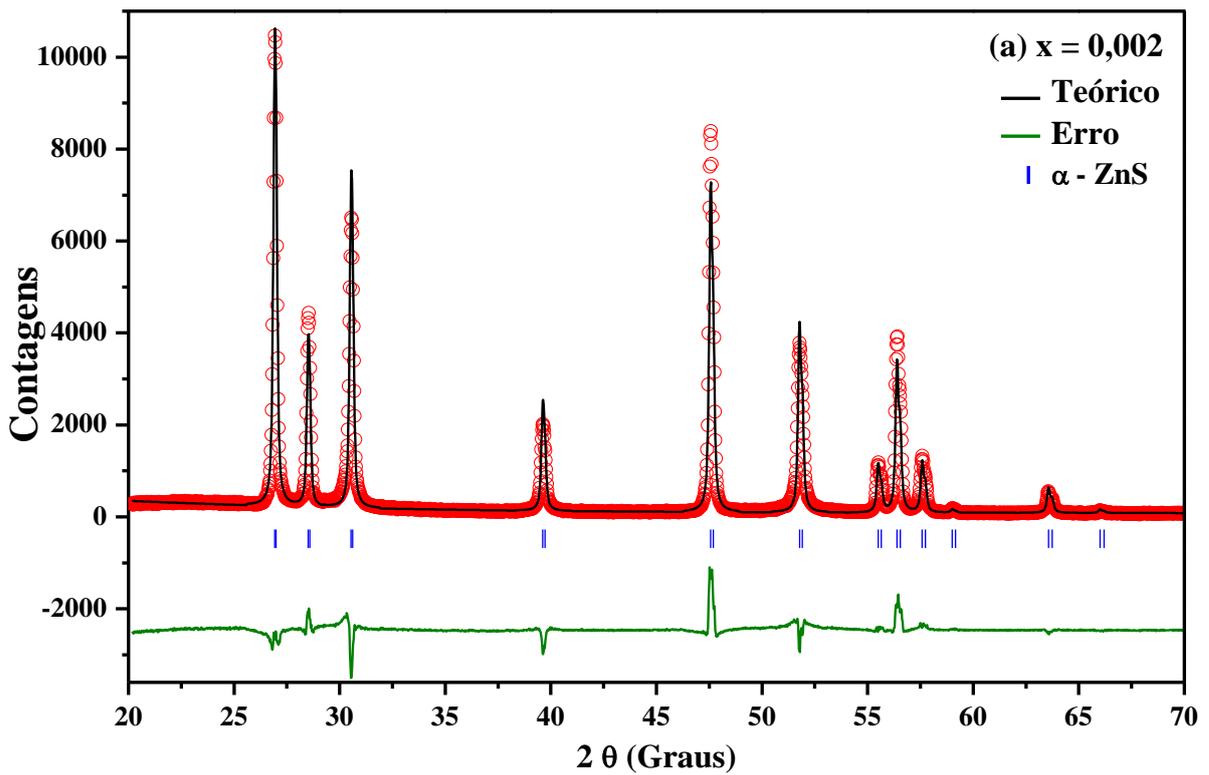


Figura 4.5 Difratogramas refinados das amostras $Zn_{x-1}Fe_xS$, obtidas por T.T. a 1100°C por 1 h: $x = 0,002$ (a) e $0,01$ (b).

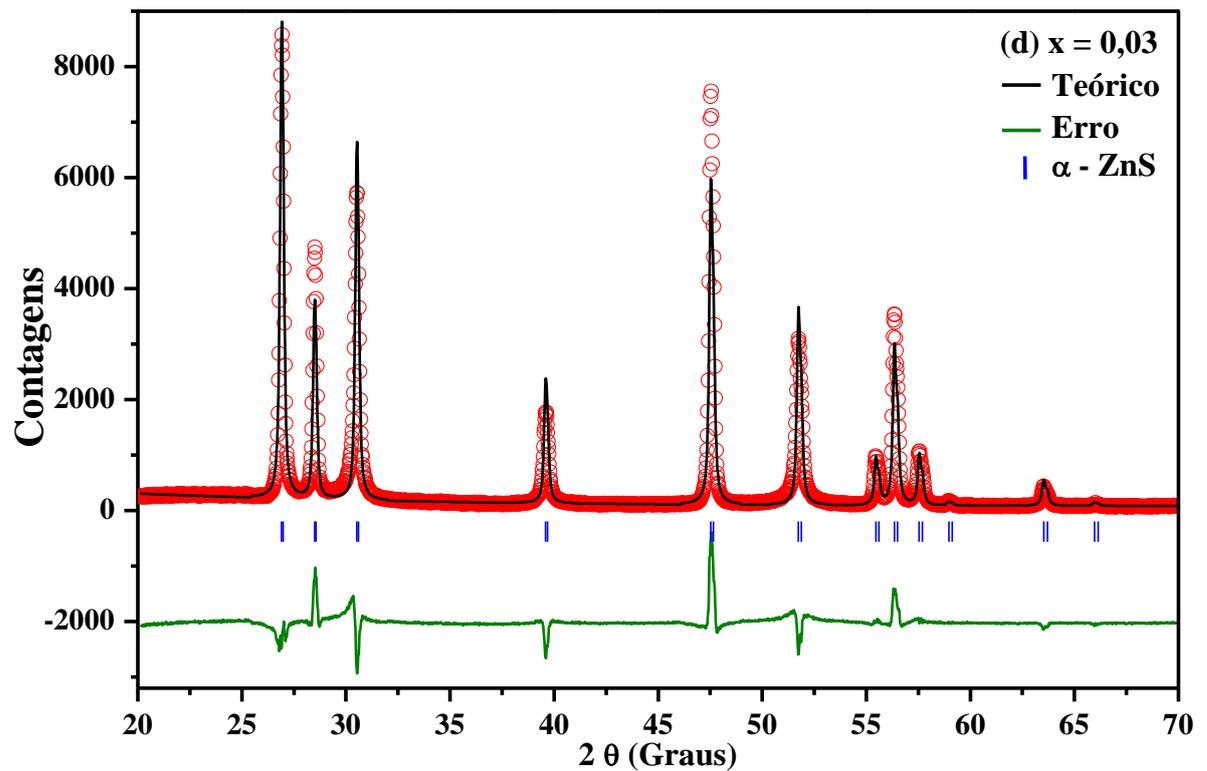
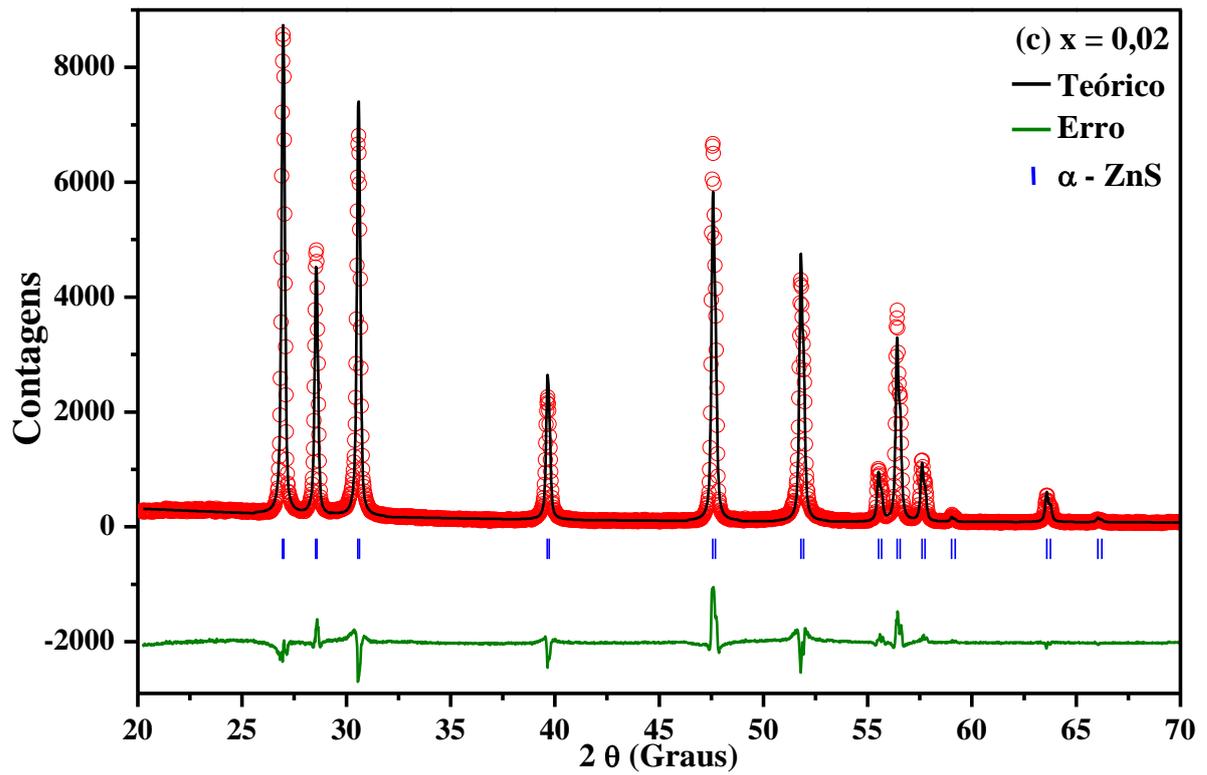


Figura 4.5 (Continuação) Difratogramas refinados das amostras $Zn_{x-1}Fe_xS$, obtidas por T.T. a 1100°C por 1 h: 0,02 (c) e 0,03 (d).

Todos os padrões da **Figura 4.5** são de amostras monofásicas, com a estrutura do α -ZnS, indicando que a dopagem com ferro não muda a estrutura cristalina hexagonal compacta original, tal como acontece para o ZnO dopado com Ferro [3]. Cite-se, no entanto, que outros semicondutores dopados do tipo II-VI transformam a estrutura sob dopagem (**Tabela 2.3 / Seção 2.2**).

Diferentemente das anteriores (i.e., $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{S}$ **Fig. 4.5b**), a amostra dopada com 5% de ferro (**Figura 4.6**) revela uma segunda fase, identificada pelo maior pico de difração, em $2\theta = 35,27^\circ$, como o espinélio Fe_2ZnO_4 (ficha 03-065-3111 ICDD).

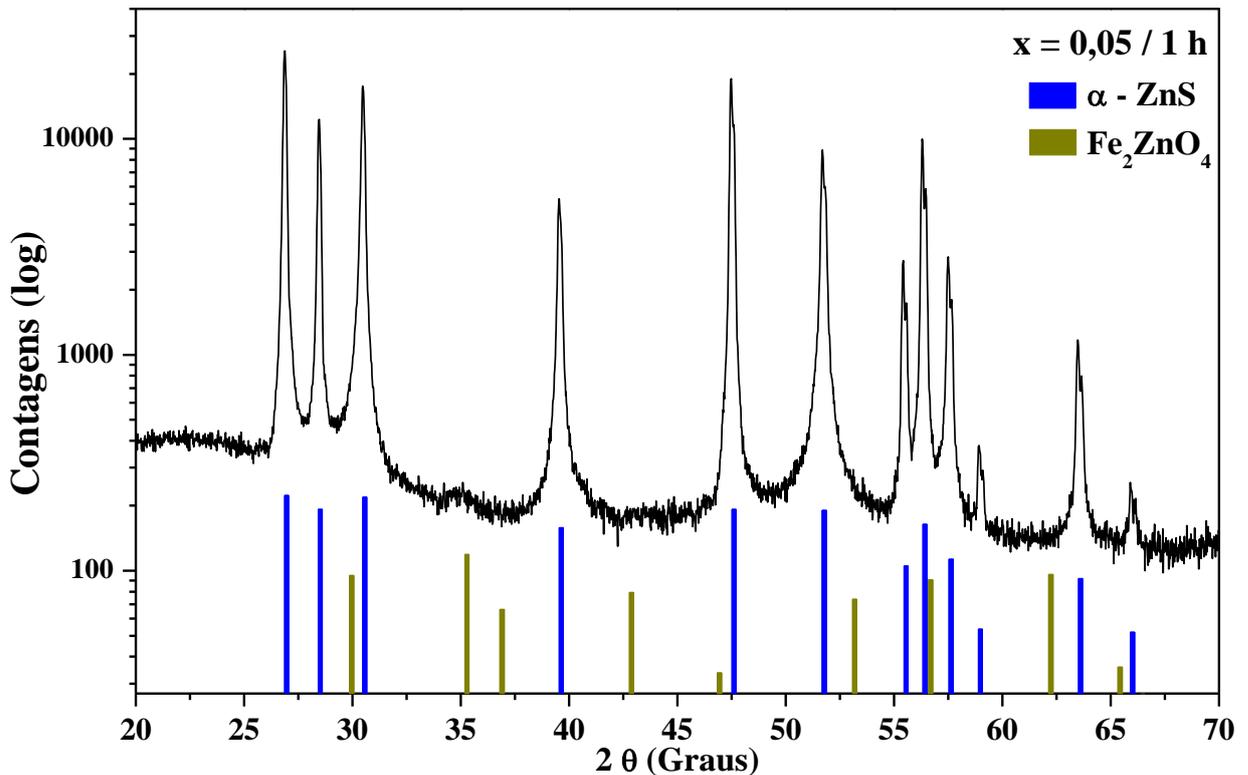


Figura 4.6 Difratoograma da amostra $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$, obtida por T.T. a 1100°C por 1 h.

A formação da mesma fase minoritária (i.e., o espinélio Fe_2ZnO_4), quando a concentração de ferro excede o limite de solubilidade substitucional, foi também observada no trabalho de Oliveira para o ZnO[3]. Este resultado valida o processo de síntese, por semelhanças de comportamento nesta família de semicondutores.

De acordo com os resultados presentes, pode-se apontar que o limite de solubilidade para os íons de ferro na estrutura de α -ZnS - possivelmente, substitucionais - é de ~3% at., pelo método de síntese utilizado (i.e., T.T. a 1100°C por 1 h). Outros autores como Poornaprakash *et al.* [38] obtiveram um valor superior (~5% at.) para o limite de solubilidade do composto (Zn, Fe) S, sintetizado por uma rota de síntese diferente (química: aquecida a refluxo a 80°C). Neste sentido, o limite que determinamos pelo T.T. não está de acordo com o reportado na literatura.

A dificuldade para formar solução monofásica com altas concentrações de dopante ($\geq 3\%$ at.) na matriz semicondutora (Zn, Fe) S, pode ser devido às diferenças dos raios iônicos do substituinte magnético Fe^{2+} (0,76 Å) e o Zn^{2+} (0,60Å) para a coordenação IV. Fato descrito na regra de fator do tamanho de Hume-Rothery para as soluções solidas substitucionais, tratado na seção 2.2.

Na **Tabela 4.2** estão os valores refinados dos parâmetros de rede da fase α -Zn_{1-x}Fe_xS, para o intervalo $0,0 \leq x \leq 0,03$, como obtido no refinamento.

Tabela 4.2 Parâmetros estruturais para as amostras Zn_{x-1}Fe_xS, obtidas por T.T. a 1100°C por 1 h.

Amostra (x)	a(Å) /c(Å)	Volume (Å ³)	Resíduos (%)		R _{wp} / R _{exp}
			R _{wp}	R _{wp}	
0,00	3,823 6,262	79,283	15,8	4,1	3,9
0,002	3,820 6,256	79,082	18,3	6,0	3,1
0,01	3,822 6,261	79,210	20,8	5,8	3,6
0,02	3,819 6,254	79,013	16,1	6,4	2,5
0,03	3,823 6,260	79,241	21,8	6,3	3,4

R_{wp} e R_B são resíduos ponderados do perfil e de Bragg, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, pelo procedimento, é possível observar valores de R_{wp} e R_{exp} um pouco maiores aos típicos (ver seção 3.2), mas de modo geral são valores aceitáveis para o refinamento das amostras. Observa-se, também, a ocorrência de variação nos parâmetros de rede. Fato que poderia ser consequência da diferença dos raios iônicos dos átomos.

A **Figura 4.7** exibe as constantes de rede como função da concentração de Fe, com os dados expostos na **Tabela 4.3**.

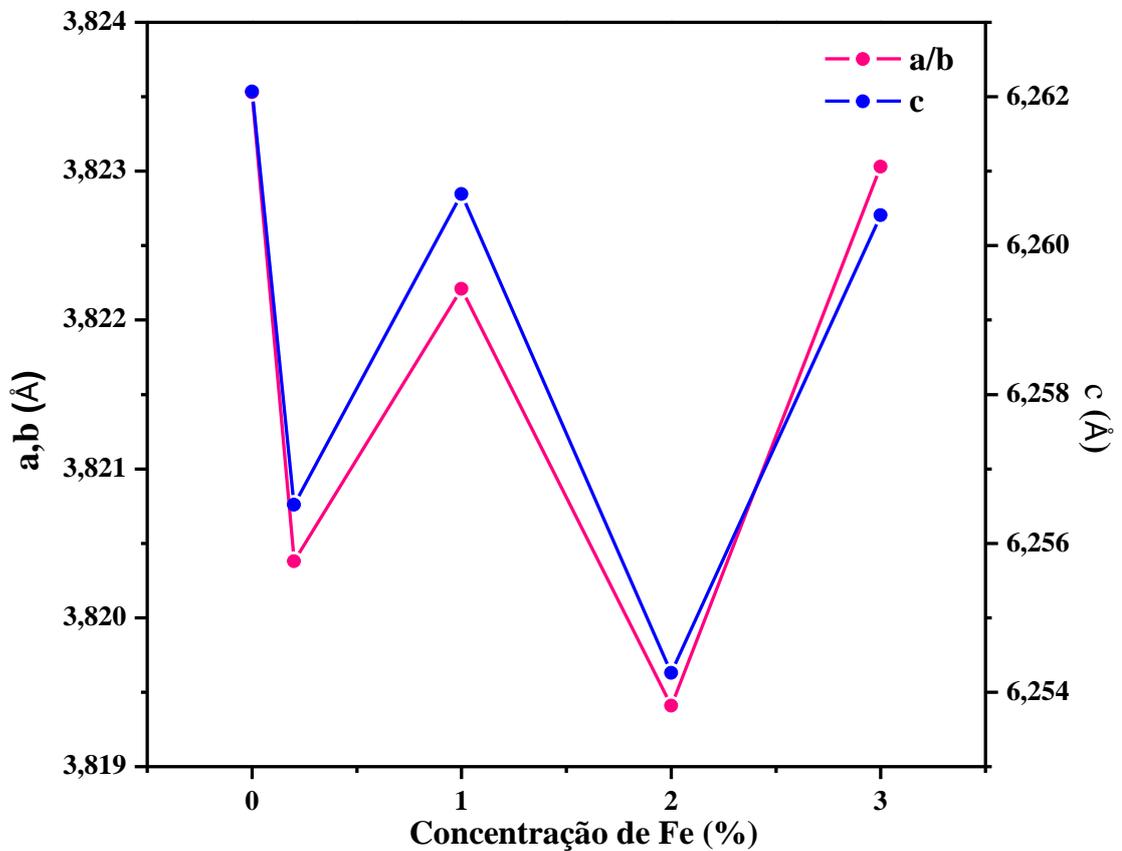


Figura 4.7 Parâmetros de rede do composto $Zn_{x-1}Fe_xS$ em função da concentração de Fe.

Na **Figura 4.7**, percebe-se que os parâmetros de rede não têm uma variação sistemática com a concentração de ferro, comportando-se sem concordar com a Lei de Vegard (relação linear) ou os trabalhos realizados do composto α -ZnS [19], onde reportam aumento dos parâmetros em relação à proporção das quantidades de ferro substitucional na rede do α -ZnS.

A **Figura 4.8** apresenta os difratogramas refinados para as amostras $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}$ e $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$, obtidas por T.T. a 1100°C , por períodos de 3 h ou 4 h.

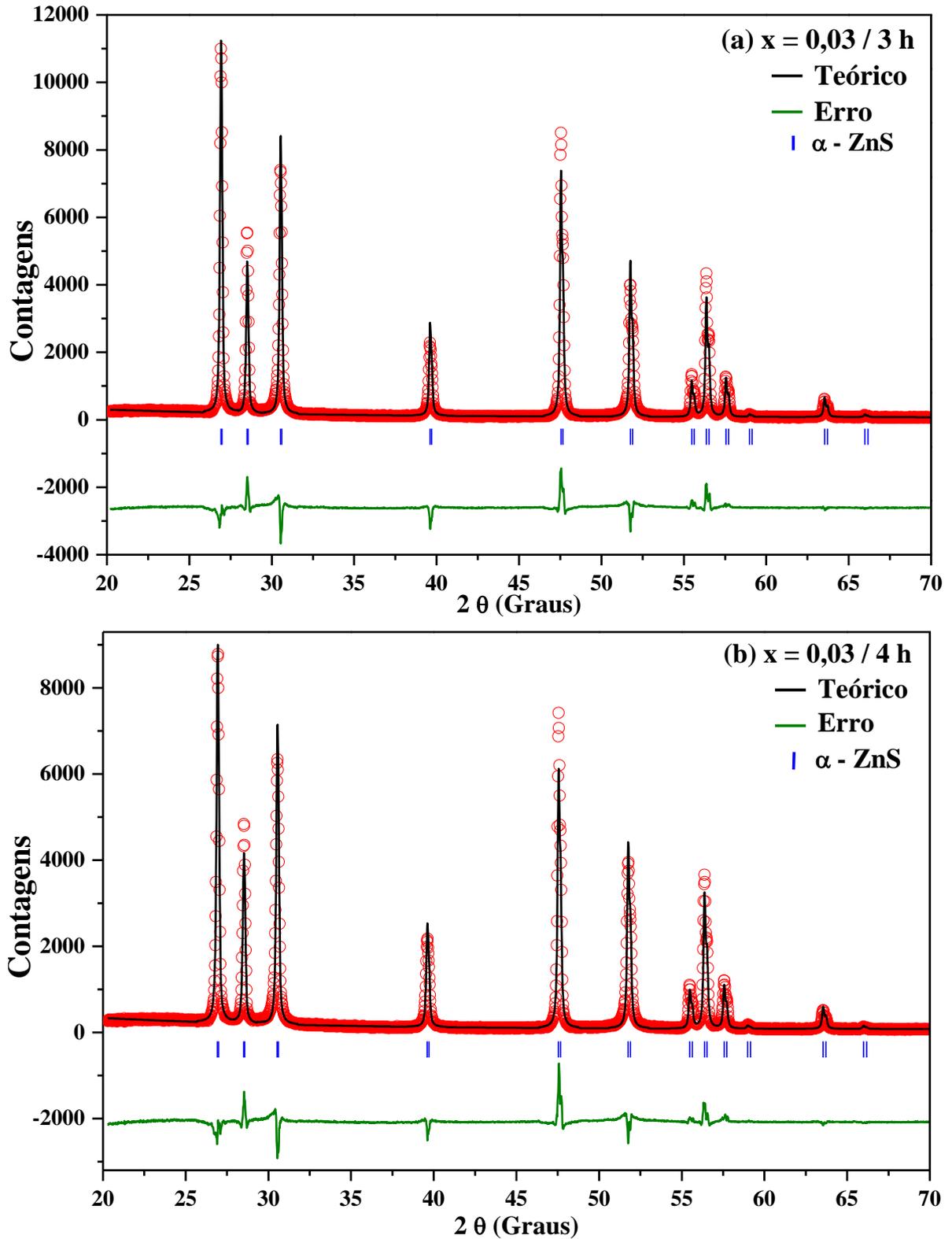


Figura 4.8 Difratogramas refinados para as amostras T.T. a 1100°C de: $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}$ por 3 h (a) e 4 h (b).

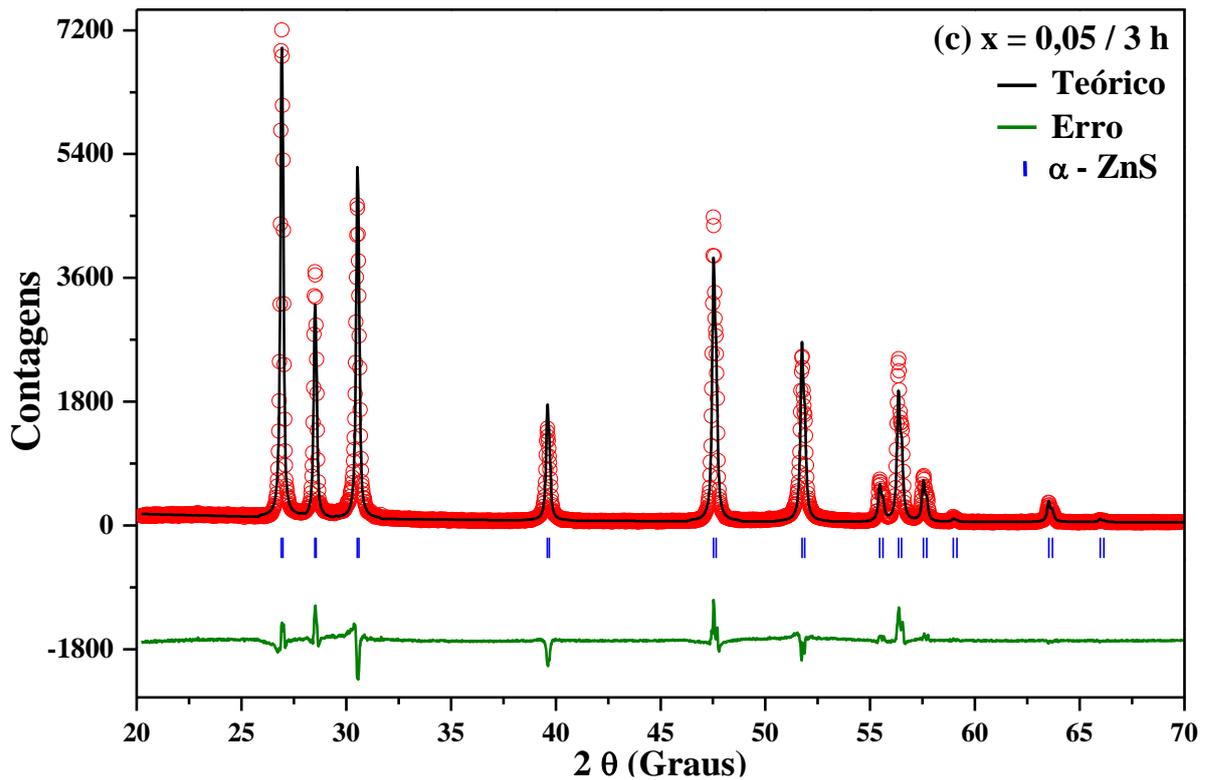


Figura 4.8 (Continuação) Difrátograma refinado para a amostra T.T. a 1100°C de: $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$ por 3 h (c).

É possível verificar que estas amostras também são monofásicas, revelando a mesma estrutura hexagonal compacta do α -ZnS. Indicando a faixa de temperatura efetiva para a sinterização dos íons de Fe^{+2} na rede do semicondutor α -ZnS, pelo método de síntese (1100°C / 1 h, 2 h, 3 h e 4 h).

Diferentemente das anteriores, na amostra dopada com 5% de ferro T.T. a 1100°C por um tempo de 6 h (**Figura 4.9**) observa-se a presença de uma segunda fase, identificada pelo pico principal de difração (em $2\theta = 44,66^\circ$ / ver ficha 03-065-4899 ICDD), como ferro metálico. Este comportamento poderia indicar que o tempo de tratamento térmico provoca mais perda de massa e, portanto, quantidades significativas de ferro excedentes que não entram dentro da rede do ZnS.

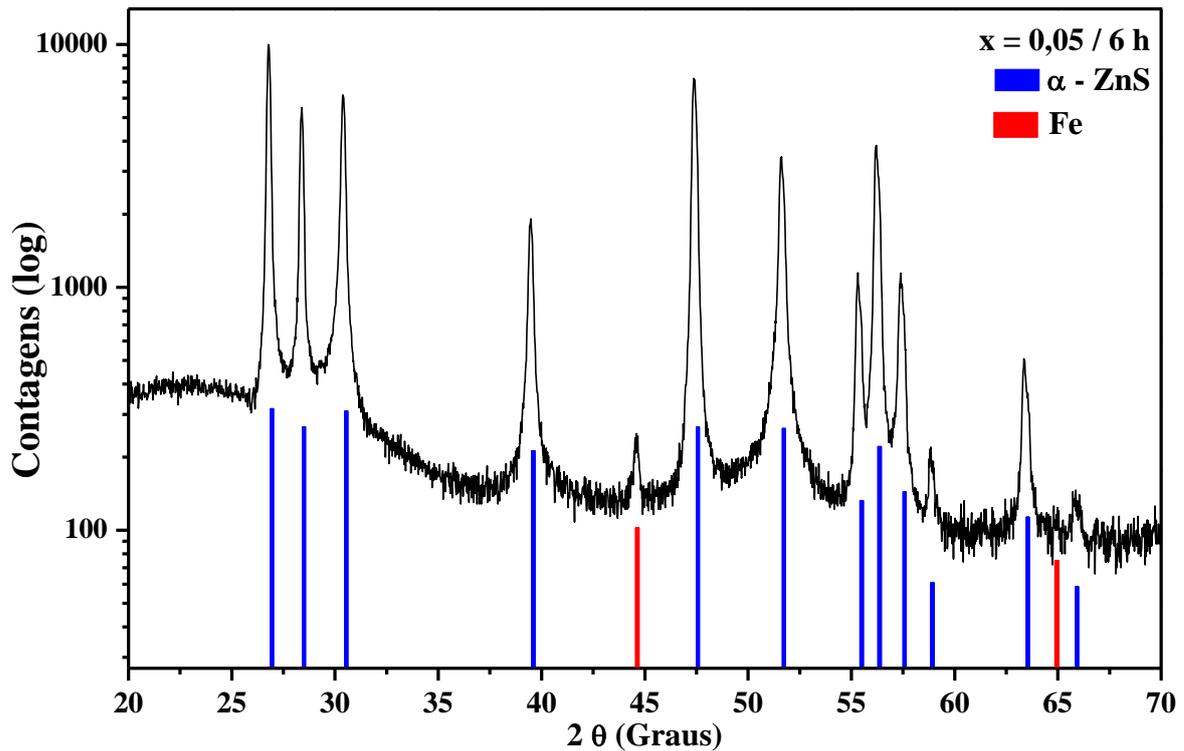


Figura 4.9 Difratograma da amostra $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$, obtida por T.T. a 1100°C por 6 h.

A partir das observações encontrados por difração na Figura 4.9, obteve-se o tempo de tratamento térmico, para alcançar amostras monofásicas do composto $\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_x\text{S}$, inferior a 4 h.

Na Tabela 4.3 estão os valores dos parâmetros de rede da fase $\alpha\text{-Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}$ e $\alpha\text{-Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$ para as amostras obtidas por diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 4.3 Parâmetros de rede para as amostras T.T. a 1100°C de: $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}$ por 3 h, 4 h e $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$ por 3 h.

Amostra	Tempo de T.T. (h)	a(Å) / c(Å)	Volume (Å ³)	Resíduos (%)		R _{wp} / R _{exp}
				R _{wp}	R _{exp}	
$\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}$	0	3,823 6,262	79,283	15,8	4,1	3,8
	1	3,823 6,260	79,241	21,8	6,3	3,4
	3	3,822 6,259	79,177	17,6	6,0	2,9
	4	3,821 6,258	79,146	17,5	6,7	2,6
$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}$	3	3,823 6,260	79,230	16,9	7,5	2,2

R_{wp} e R_B são resíduos ponderados do perfil e de Bragg, respetivamente.

Os parâmetros de rede decrescem linearmente com o tempo de tratamento térmico, como mostrado na **Figura 4.10**. Assim, verifica-se que o tempo de T.T. parece ser uma variável a ser considerada no processo de dopagem. Tal comportamento pode ser atribuído, ao fato da evaporação do material em altas temperaturas a maior tempo de sinterização, como foi tratado na seção **3.1**.

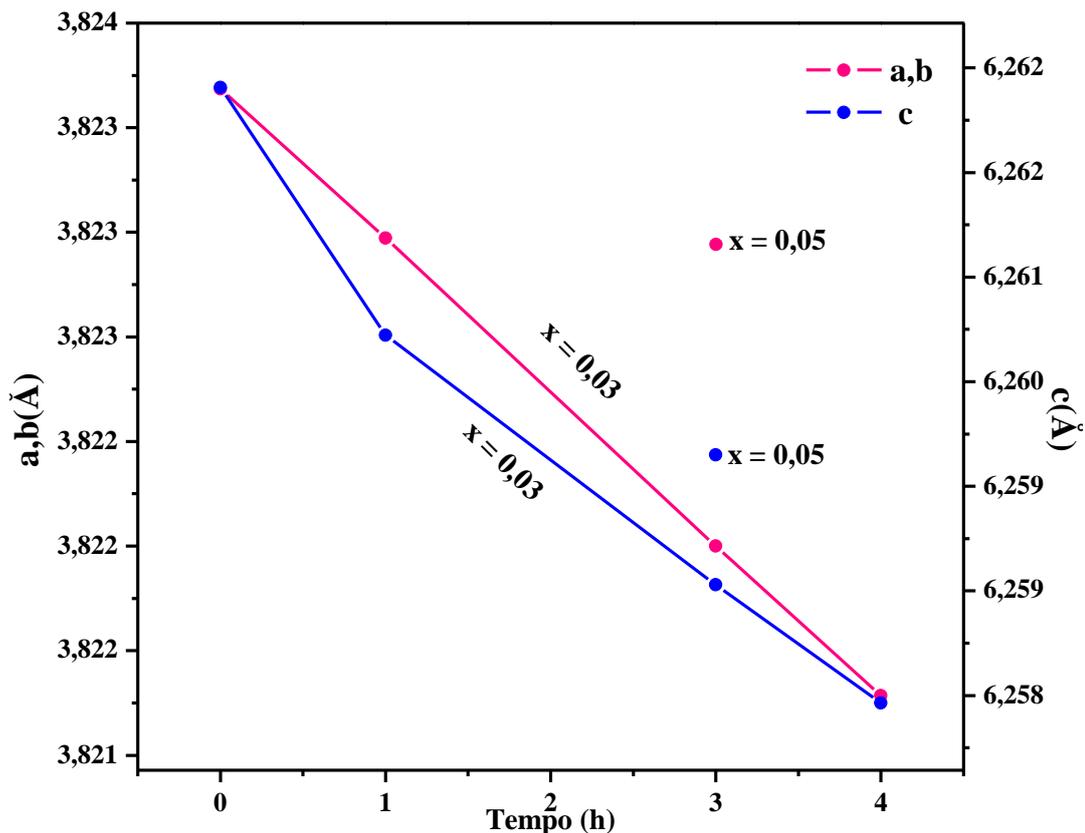


Figura 4.10 Parâmetros de rede das amostras T.T. a 1100°C de: $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ por 3 h, 4 h e $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$ por 3 h, em função do tempo de tratamento térmico.

4.2.3 Medidas de Mössbauer

A **Figura 4.11** apresenta os espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente (300 K), para as amostras do composto $Zn_{x-1}Fe_xS$, de composição $x = 0,002 / 0,01 / 0,02$ e $0,03$, tratadas termicamente a 1100°C, por 1 h. Os espectros foram ajustados com dois dubletos e um singleto (parâmetros livres). Nenhuma componente magnética é claramente observável e, portanto, não foi incluída no ajuste. Os parâmetros hiperfinos para estas amostras estão apresentados na **Tabela 4.4**.

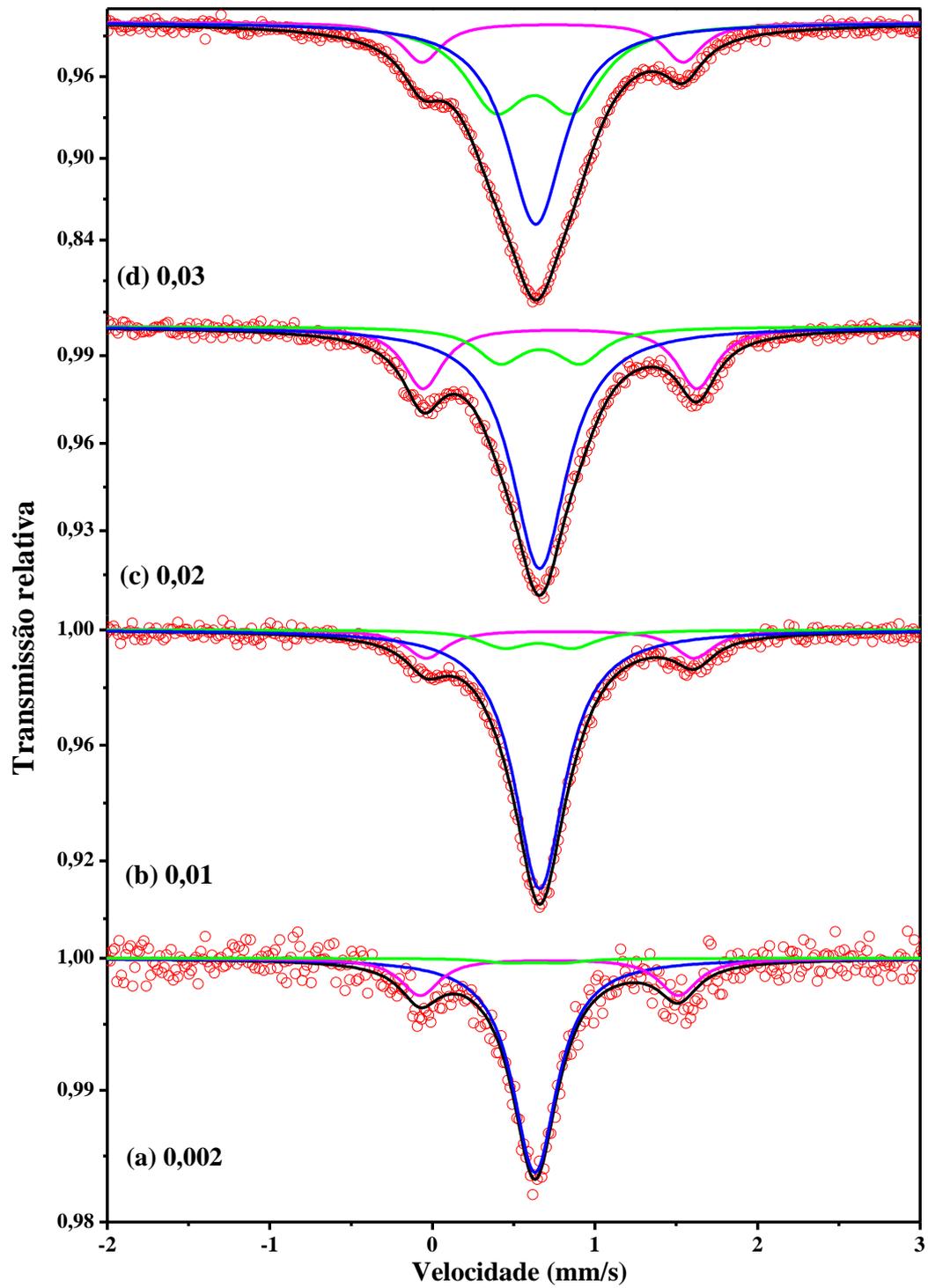
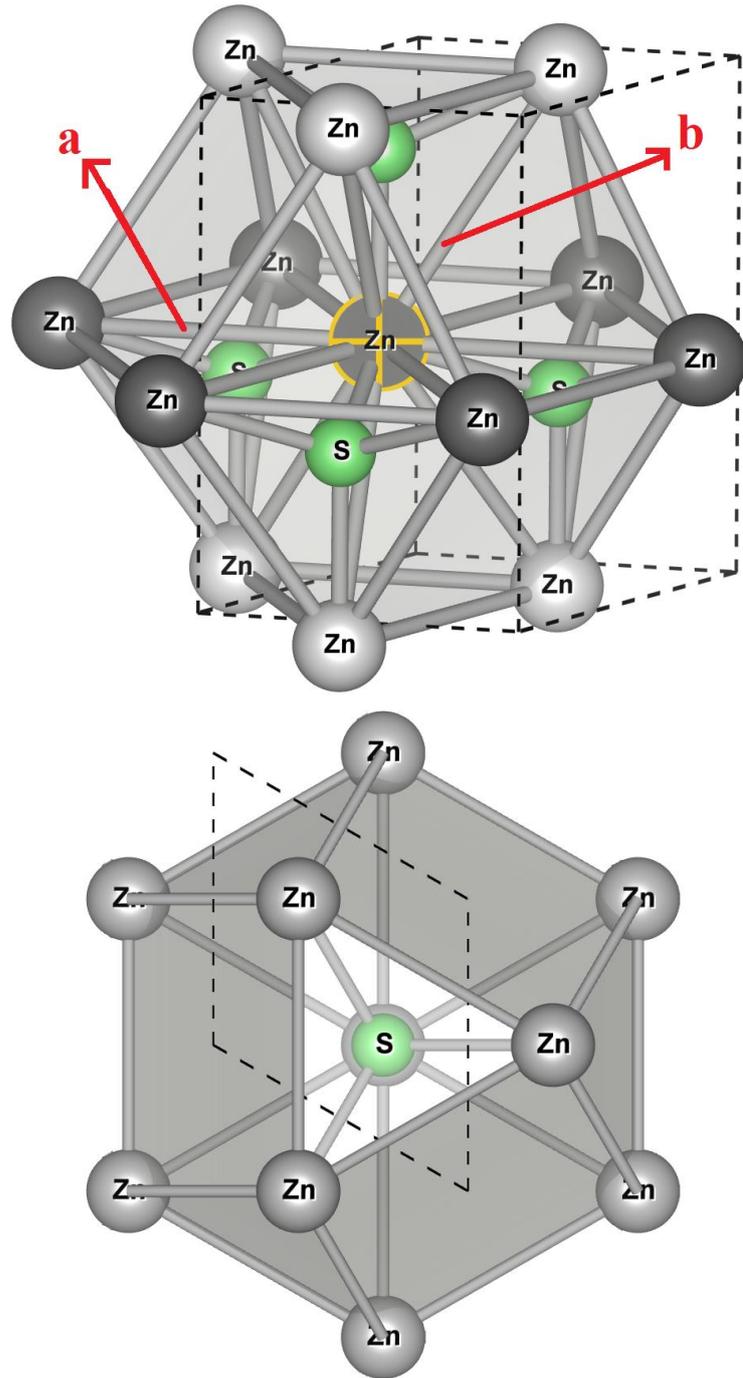


Figura 4.11 Espectros Mössbauer obtidos em 300 K, para o composto $Zn_{x-1}Fe_xS$: $x = 0,03$ (d); $0,02$ (c); $0,01$ (b) e $0,002$ (a). Experimental (vermelho), teórico (preto), dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singlete (azul).

Tabela 4.4 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras $Zn_{1-x}Fe_xS$ medidas em 300 K.

Amostra (x)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
0,03	Singleto	0,63	-	0,43	48,3
	Dubleto A	0,63	0,47	0,45	38,8
	Dubleto B	0,74	1,60	0,29	12,9
0,02	Singleto	0,66	-	0,42	62,6
	Dubleto A	0,66	0,49	0,35	14,8
	Dubleto B	0,78	1,68	0,29	22,6
0,01	Singleto	0,66	-	0,38	77,3
	Dubleto A	0,65	0,42	0,36	9,3
	Dubleto B	0,78	1,65	0,30	13,4
0,002	Singleto	0,63	-	0,33	74,4
	Dubleto A	0,63	0,33	0,35	2,9
	Dubleto B	0,72	1,59	0,29	22,7

Com base nos valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, todos os sítios podem, em princípio, ser atribuídos ao Fe^{2+} . No entanto, chama a atenção a existência de um singleto para um composto ferroso, ainda mais quando se considera que o sítio cristalográfico catiônico $2b$ não tem simetria cúbica. Neste sentido, na **Figura 4.12** observa-se a formação tetraédrica do composto α -ZnS, com os átomos de enxofre (verde) e zinco (cinza) e as distâncias dos enlaces com os vizinhos próximos.



VESTA Ver. 3.3.2: Visualization for Electronic and Structural Analysis

Figura 4.12 Formação do ZnS. Cores dos átomos: Vizinhanças mais próximas dos átomos de zinco (cinza escuro), segundas vizinhanças mais próximas (cinza claro), enxofre (verde), distâncias cátion-cátion (linhas vermelhas): a e b.

Note-se que as primeiras e segundas vizinhanças do átomo central (amarelo **Fig. 4.12**), não têm as mesmas distâncias cátion-cátion, como mostrado na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 Distâncias cátion-cátion do composto α -ZnS, obtidos da base de dados do ICDD.

Percentagem de Ferro	Distancia cátion-cátion
x = 0,00	a = 3,818 b = 3,828

De qualquer forma, dois dos subespectros encontrados no presente trabalho (dubleto A e singleto) coincidem com os resultados reportados por Gerard *et al.* [30], para o composto α -ZnS dopado com 1-5 % Fe. Estes autores ajustam os espectros com dois sítios (ver **Figura 2.15**): um singleto e um dubleto (ambos considerados Fe^{2+}), como descrito na subseção **2.3.2**. De fato, os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar, aqui obtidos são semelhantes como os apresentados na **Tabela 2.5**.

Quanto ao dubleto B, não identificado por aqueles autores, poderia ser atribuído a uma fase minoritária, não-magnética e imperceptível no difratograma. Neste sentido, foi feita uma revisão na literatura de estudos Mössbauer sobre compostos de S-Fe-O [19, 39-42], com a finalidade de identificar a natureza desta fase (**Apêndice E**). No entanto, nenhum composto reportado apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos na **Tabela 4.4**.

A **Figura 4.13** mostra as variações das áreas dos dubletos e do singleto em função da concentração nominal de ferro. Verifica-se uma tendência de diminuição da área do singleto, com o aumento da concentração de ferro. Por outro lado, a área do dubleto A aumenta monotonamente, enquanto a do dubleto B varia pouco, em torno de ~17,9%.

Indiretamente, verifica-se relação entre a área do singleto e a do dubleto A, semelhante ao reportado por Gerard *et al.* [30], que não, entretanto, identificou qualquer outro dubleto.

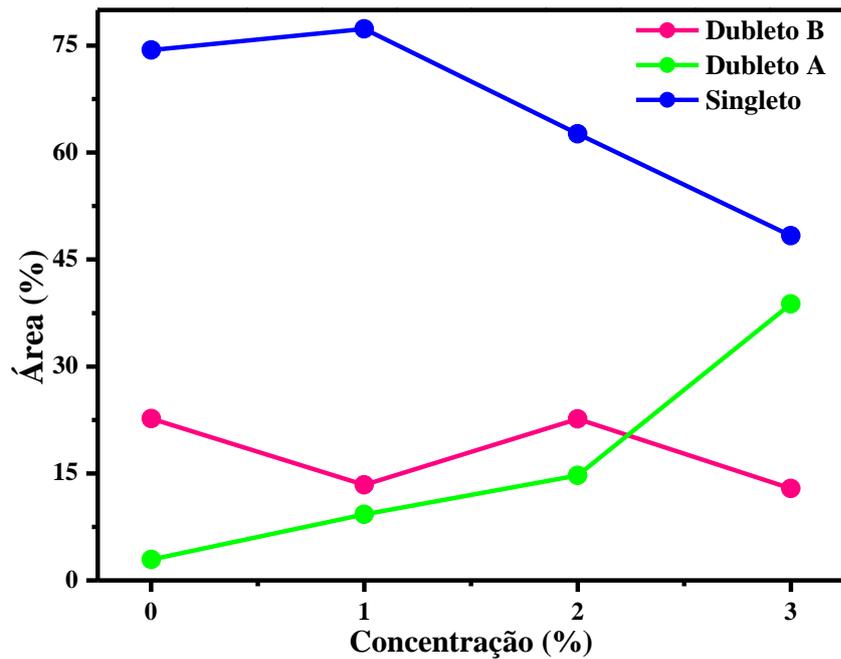


Figura 4.13 Áreas dos dubletos (A e B) e singlete em função da concentração de Fe. Dubleto B (roxa), dubleto A (verde) e singlete (azul).

A **Figura 4.14** mostra os espectros Mössbauer das amostras $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}$, obtidas por tratamento térmico em 1100°C , por tempos de 1 h, 3 h e 4 h. Novamente, os espectros foram ajustados empregando-se dois dubletos e um singlete (fixando as áreas dos espectros para $t = 3$ e 4 h), sem a presença de nenhuma componente magnética. Como antes, verifica-se pelos valores do deslocamento isomérico que os sítios de ferro refletem estado de oxidação do Fe^{2+} .

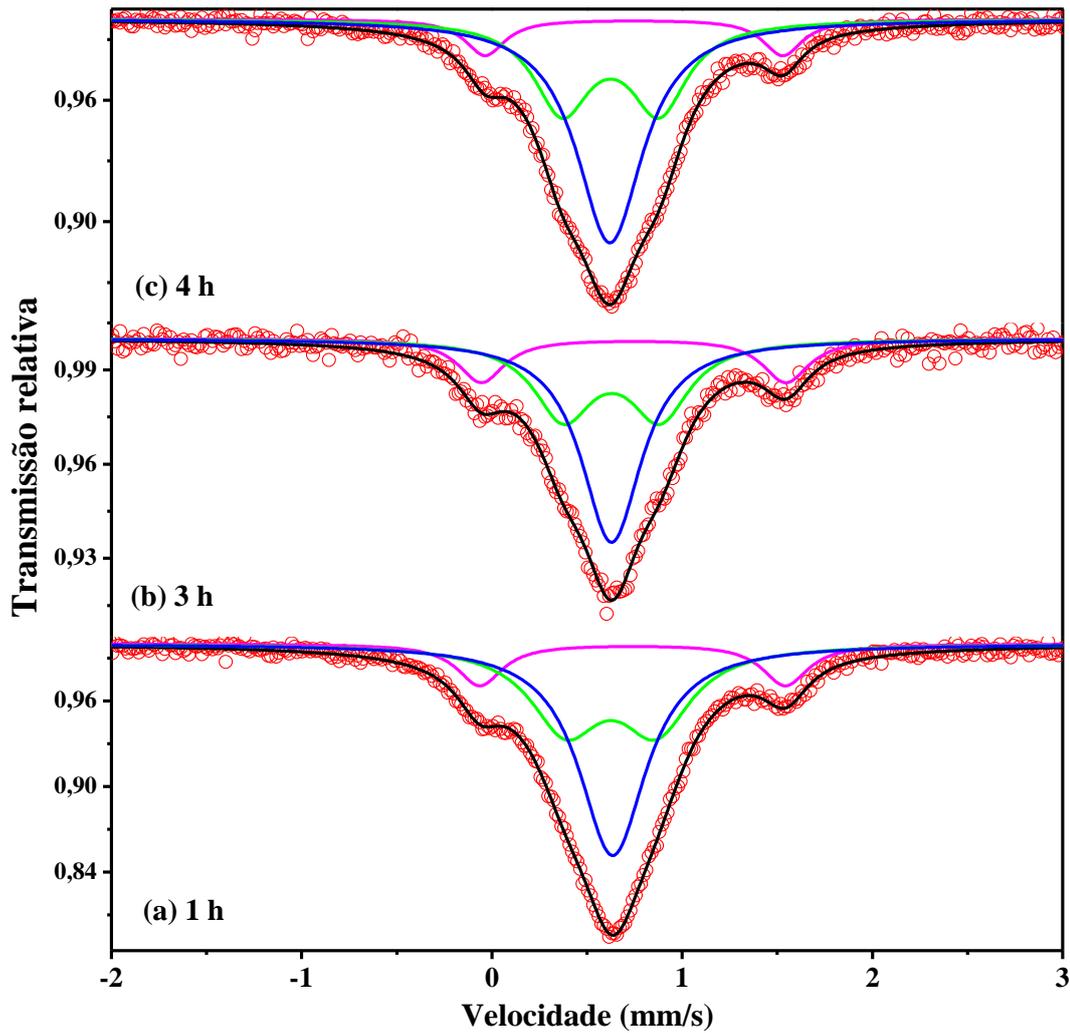


Figura 4.14 Espectros Mössbauer obtidos em 300 K, para o composto $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ tratadas termicamente a $1100^{\circ}C$, por 4 h (c), 3 h (b) e 1 h (a). Experimental (vermelho), teórico (preto), dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singleto (azul).

A **Tabela 4.6** apresenta os parâmetros hiperfinos ajustados para estas amostras de $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$. Mais uma vez, percebe-se semelhança nos valores do deslocamento isomérico do Dubleto A e do singleto. No entanto, os parâmetros hiperfinos parecem mudar levemente com o tempo de tratamento térmico.

Tabela 4.6 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$ tratadas termicamente a $1100^{\circ}C$, por 4 h, 3 h e 1 h, e medidas em 300 K.

Tempo (h)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
4	Singleto	0,62	-	0,42	53,4
	Dubleto A	0,62	0,51	0,36	36,2
	Dubleto B	0,75	1,56	0,25	10,4
3	Singleto	0,63	-	0,39	48,5
	Dubleto A	0,63	0,51	0,38	35,6
	Dubleto B	0,74	1,60	0,30	15,9
1	Singleto	0,63	-	0,43	48,3
	Dubleto A	0,62	0,47	0,45	38,8
	Dubleto B	0,74	1,61	0,29	12,9

As áreas subspectrais dos dubletos e do singleto, em função do tempo de T.T. da amostra, são apresentadas na **Figura 4.15**. Aqui é possível verificar variação (mínima) da área do singleto, com relação ao maior tempo de T.T. 9,5% ($\pm 0,4$). Por tanto, a variação nos subspectros pode ser considerada quase desprezível com relação aos diferentes tempos de T.T. (i.e., 1, 3 e 4 h).

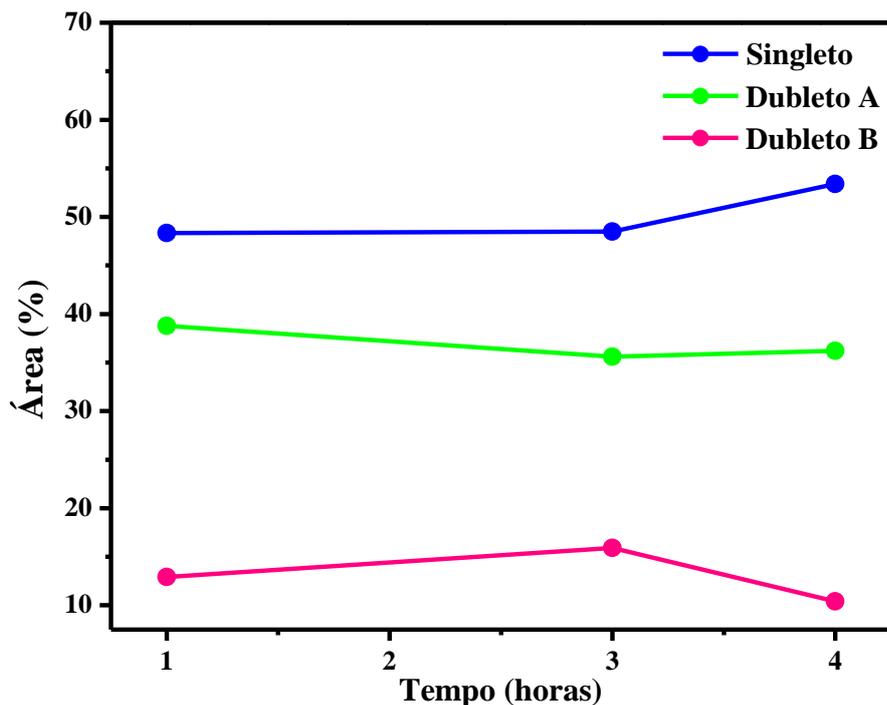


Figura 4.15 Áreas dos dubletos (A e B) e do singleto, em função do tempo de tratamento de T.T., para o composto $Zn_{0,97}Fe_{0,03}S$. Dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singleto (azul).

Os espectros Mössbauer da amostra $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$, obtida com T.T. em $1100^{\circ}C$, por 3 h, medidos a 300 K, 200 K, 100 K, 50 K e 14 K estão expostos na **Figura 4.16**. Na faixa de temperatura de 300 K - 50 K, os espectros foram ajustados com dois dubletos e um singleto - todos típicos do Fe^{2+} - mantendo a metodologia dos ajustes anteriores (parâmetros livres, mas fixando área do espectro medido em 100 K e deslocamento isomérico medido em 200 K). No entanto, para a medida em 14 K foram empregados três dubletos. Verifica-se a ausência de componentes magnéticas, mesmo em baixas temperaturas.

As medidas em baixas temperaturas aqui obtidas também diferem qualitativamente dos resultados reportados por Gerard *et al.*, para o composto $Zn_{0,96}Fe_{0,04}S$ medido em 77 K e 4,2 K [30], que ajustam os espectros com dois sítios - um singleto e um dubleto - Fe^{2+} , como mostrado na subseção **2.3.2**.

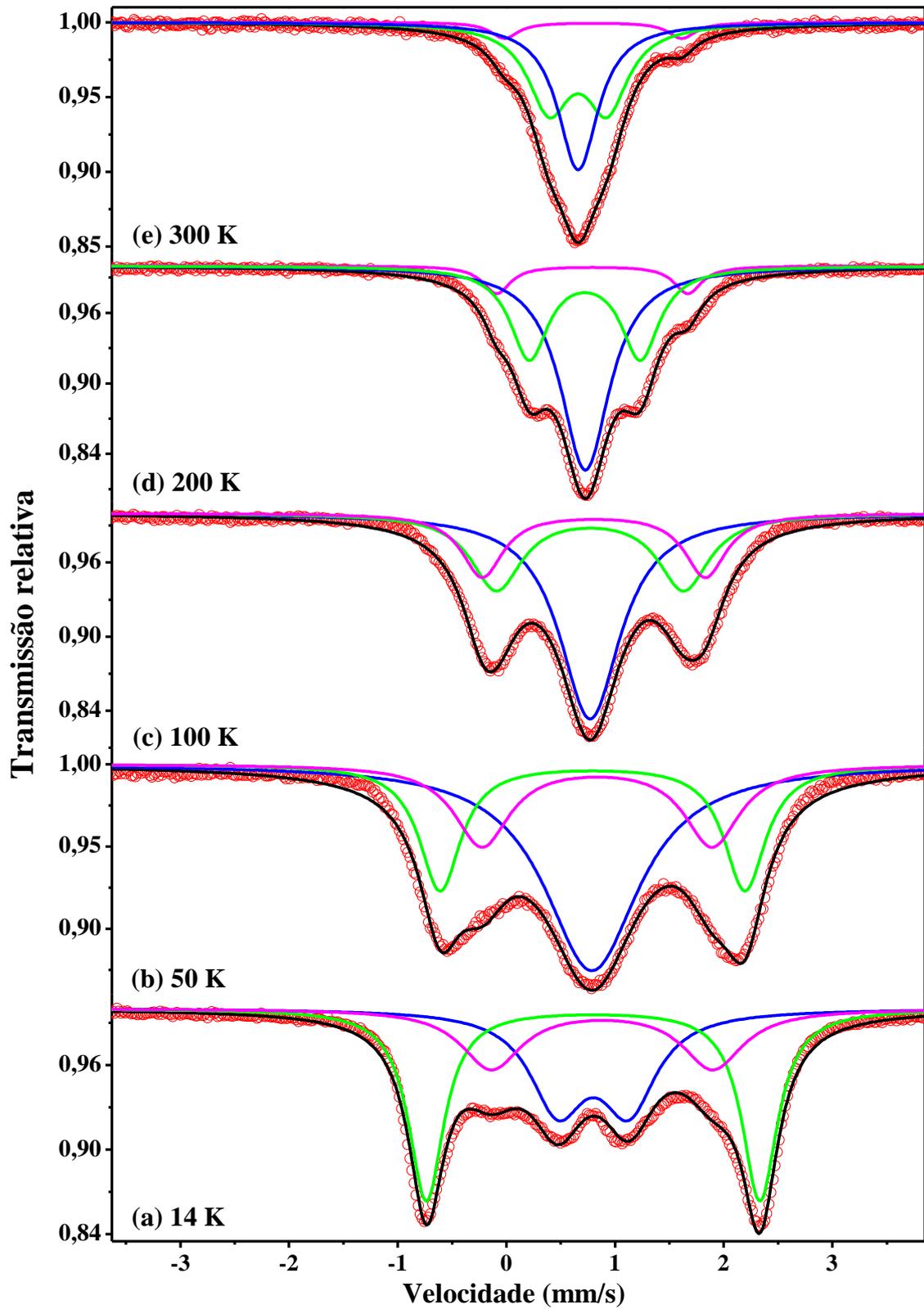


Figura 4.16 Espectros Mössbauer para o composto $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$, medido a 300 (e), 200 (d), 100 (c), 50 (b) e 14 K (a). Experimental (vermelho), teórico (preto), dubleto A (verde), dubleto B (roxa) e singleto/dubleto C (azul).

Os parâmetros hiperfinos ajustados para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$, medido em baixas temperaturas, podem ser visualizados na **Tabela 4.7**. Verifica-se, inicialmente, um aumento no deslocamento isomérico com a diminuição da temperatura de medida, consequência do efeito Doppler de segunda ordem [45]. Além disto, há variações significativas nas áreas e no desdobramento quadrupolar dos dubletos.

Tabela 4.7 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para a amostra $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$, medido a 300, 200, 100, 50 e 14 K.

Temperatura (K)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
300	Singleto	0,66	-	0,45	43,3
	Dubleto A	0,66	0,53	0,47	50,2
	Dubleto B	0,79	1,63	0,31	6,5
200	Singleto	0,73	-	0,55	54,5
	Dubleto A	0,72	1,02	0,42	37,3
	Dubleto B	0,79	1,76	0,31	8,2
100	Singleto	0,77	-	0,68	49,1
	Dubleto A	0,77	1,72	0,57	30,2
	Dubleto B	0,80	2,05	0,47	20,7
50	Singleto	0,79	-	1,06	50,1
	Dubleto A	0,79	2,80	0,46	26,8
	Dubleto B	0,83	2,12	0,62	23,1
14	Singleto/ Dubleto C	0,80	0,65	0,62	33,4
	Dubleto A	0,80	3,07	0,40	43,5
	Dubleto B	0,88	2,04	0,68	23,1

Com relação ao valor do desdobramento quadrupolar reportados para o singlete e dubleto A na literatura percebe-se valores próximos. Gerard *et al.* [30] reporta para o composto $Zn_{0,96}Fe_{0,04}S$, valores do dubleto A de 2,38 mm/s (em 77 K) e no presente trabalho 2,80 mm/s (em 50 K). Assim mesmo, medidas de 3,19 mm/s (em 4,2 K) e o resultado do trabalho foi de 3,07 mm/s (em 14 K).

Dos dados reportados por Marfunin e Mkrtchyan [31] nas medidas de temperatura para o composto (Zn, Fe) S, apresentam-se semelhança com os valores de deslocamento isomérico encontrados em temperatura ambiente, a saber, de 0,69 mm/s e 0,66 mm/s, respectivamente.

A **Figura 4.17** apresenta as áreas dos dubletos e do singlete em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$. Observa-se um aumento progressivo, mas não linear, para a área do dubleto B quando a temperatura é reduzida. E, por conseguinte, um aumento da área do dubleto A em relação ao aumento da temperatura. No entanto, a componente do singlete tem um aumento relativo até uma temperatura de 200 K e posteriormente um leve decréscimo em temperatura ambiente.

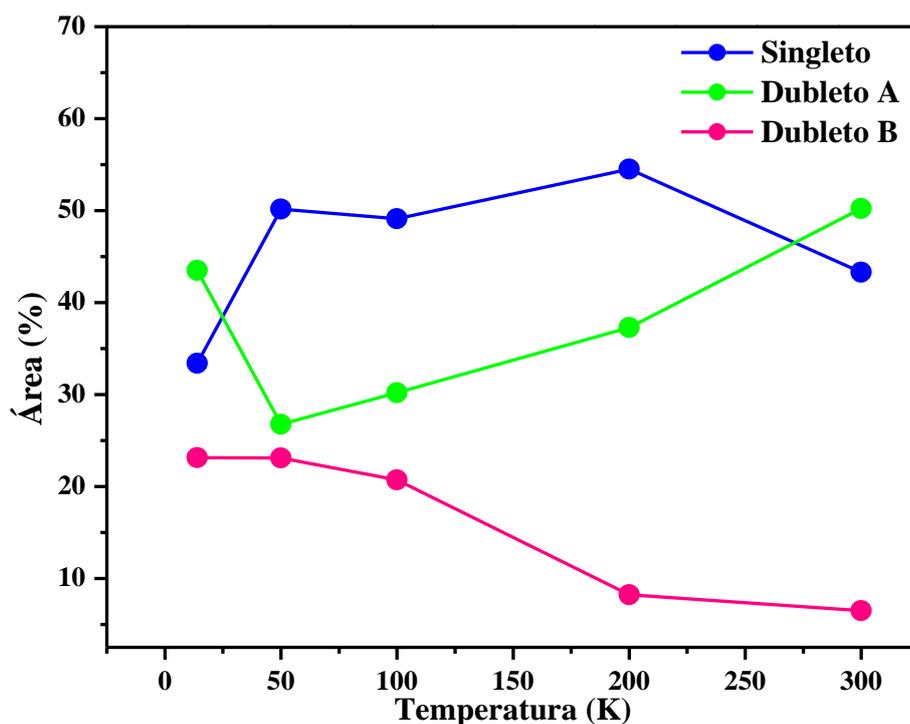


Figura 4.17 Áreas dos dubletos (A e B) e singlete em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$. Dubleto A (verde), dubleto B (rosa) e singlete (azul).

A variação do deslocamento isomérico das componentes, em função da temperatura de medida, é mostrada na **Figura 4.18**. Primeiramente, ressalta a coincidência de valores do singlete e do dubleto A, que crescem com a redução da temperatura, como acima apontado. O deslocamento isomérico do dubleto B, sempre maior que o das componentes anteriores, também aumenta monotonamente.

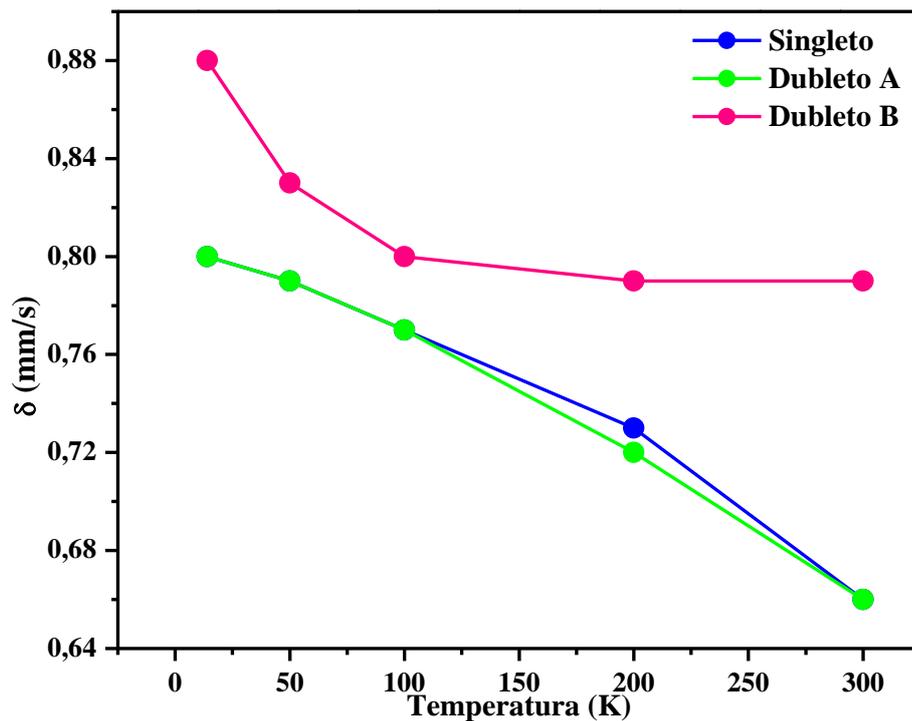


Figura 4.18 Deslocamentos isoméricos dos dubletos (A e B) e singlete em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$. Dubleto A (verde), dubleto B (rosa) e singlete (azul).

A **Figura 4.19** apresenta o desdobramento quadrupolar dos dubletos A e B, em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$. Enquanto o dubleto B apresenta um aumento ordinário, embora não-monotônico, o dubleto A revela um aumento vertiginoso com a redução da temperatura.

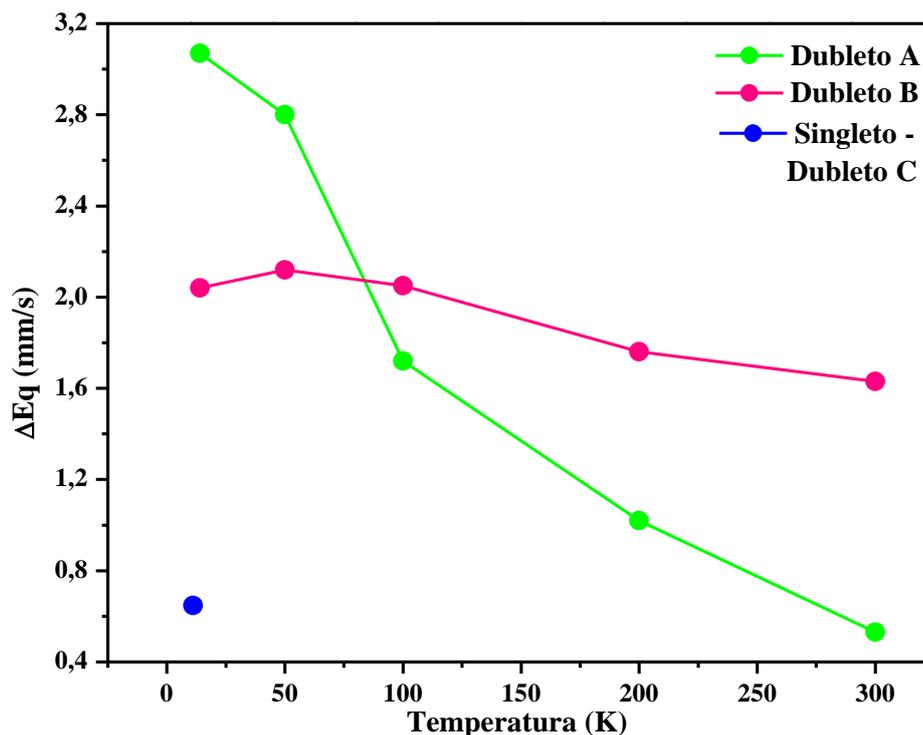


Figura 4.19 Desdobramento quadrupolar para os dubletos (A e B) em função da temperatura de medida, para o composto $Zn_{0,95}Fe_{0,05}S$. Dubleto A (verde) e dubleto B (rosa).

DISCUSSÃO

Com os resultados apresentados - i.e., de difratometria e espectroscopia Mössbauer - variando-se a concentração dos compostos $Zn_{1-x}Fe_xS$ preparados, as condições de síntese dos mesmos e a temperatura de caracterização Mössbauer, é possível alinhar mais objetivamente algumas observações.

Algumas delas coincidem com estudos Mössbauer prévios sobre o sistema; ou seja: as áreas subspectrais são dependentes do nível de dopagem de ferro no α -ZnS. Neste sentido, a interpretação de Gerard et al. [30] para explicar o singlete e o dubleto (aqui, o dubleto A) parece plausível. Considera-se que os cátions ferrosos responsáveis pelo singlete são aqueles isolados e que o dubleto A provém dos pares de ferro (i.e., dois ferros vizinhos na rede hexagonal).

Nesta descrição, a dopagem é substitucional, com cada ferro que entra na rede removendo um cátion Zn^{+2} . Assim sendo, quanto maior o teor da dopagem, maior a probabilidade de ocorrência de pares de ferro na rede (i.e, de duplete A), em concordância com a **Figura 4.13**.

A melhor representação dessa situação é um contínuo de cátions magnéticos isolados, com alguns pares, em toda extensão da rede do semiconductor, como apresentado pela **Figura 4.20**.

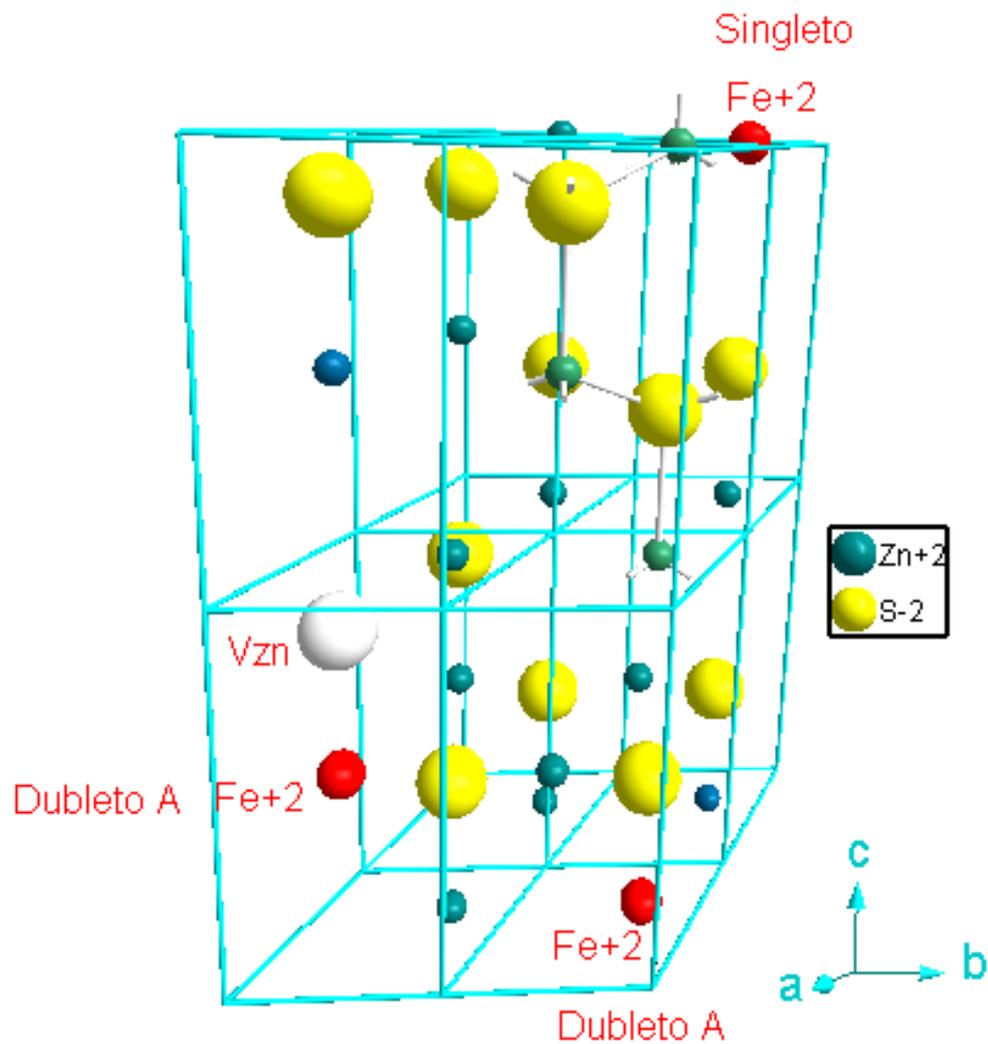


Figura 4.20 Modelo de cátions magnéticos isolados, aqui os átomos vermelhos são os ferros substitucionais e o átomo branco é a vacância de zinco.

Diamond Version 3.1

Quanto ao duplete B, este pode ser atribuído a cátions ferrosos isolados ou reunidos (clusterizados) em defeitos do cristal, como contornos de grão, poros ou vacâncias catiônicas. Estes cátions não são intracristalinos e sua presença seria devida a um incompleto processo de

dopagem. Outros métodos de dopagem, correntemente sendo prospectados, devem lançar alguma luz sobre a real origem deste sítio.

De qualquer forma, as ligações destes cátions com a rede em T.A. são mais fracas do que as dos outros dois sítios intracristalinos (singlete e dubleto A), no entanto o fator F do sítio aumenta consideravelmente com a redução da temperatura, como revelado pela **Figura 4.17**. As áreas ajustadas para o dubleto B em baixa temperatura (100, 50, 14 K) revelam que fração significativa da concentração nominal de ferro podem não participar efetivamente da dopagem do cristal.

Por outro lado, o desdobramento quadrupolar dos dois dubletos, A e B, é independente da concentração nominal ou real de ferro, mas apresenta significativa variação com a temperatura de medida. O aumento apresentado quando a temperatura da amostra é reduzida é comumente observado em sistemas óxidos [3], embora o aumento do dubleto A seja excepcional. Em princípio, estes aumentos podem ser atribuídos a modificações dinâmicas na rede ou, até mesmo, a uma eventual mudança de fase estrutural (dificilmente detectada por técnicas difratométricas) que ocorre em baixas temperaturas. Afinal, não é esperado que um sítio reduza a simetria cúbica (i.e., o singlete), a ponto de revelar-se como um terceiro dubleto em 14 K.

Voltando à **Figura 4.17**, e considerando que a diminuição da temperatura, por si só, não é capaz de produzir variações nas populações catiônicas (ao contrário, estabiliza) não dispomos de explicação para o comportamento das curvas relativas ao singlete e ao dubleto A. Não deveria haver diferença tão significativa no comportamento das áreas, já que não há flutuação nas populações dos sítios intracristalinos. Também não é possível justificar as variações das áreas com a temperatura, em função de fatores F 's que mudariam de forma independente. Não é plausível que dois sítios que fazem parte da mesma rede, apenas com vizinhanças diferentes

(i.e. ferro rodeado por zínco = singleto e ferro rodeado por zínco e outro ferro = dubleto), apresentem tal diferenciação no fator F , quando a temperatura é reduzida. Fica a possibilidade, a ser melhor investigada em momento oportuno e posterior, de estar ocorrendo uma variação nas populações de (2) níveis eletrônicos dos cátions de ferro, cujos orbitais d têm degenerescência total ou parcialmente levantada, em função da distorção cúbica do sítio *2b*.

Finalizando, saliente-se que a dopagem é de natureza magnética e não elétrica, por se tratar de substituição isovalente. Nesta condição, os níveis de energia nas bandas de valência e condução podem permanecer inalterados, uma vez que não há interação de elétrons ou buracos eletrônicos com esses níveis. De posse disso, é possível pressupor que não existem combinações de interações de curto ou longo alcance entre momentos magnéticos e elétrons itinerantes, como suposto no modelo tratado na seção **2.2**. Como não há elétrons itinerantes no material, não se pode observar a interação RKKY. O resultado da falta de interação entre os cátions magnéticos é um comportamento paramagnético, como observado nas medidas Mössbauer em temperaturas mais elevadas (300 K), concordando com alguns dados na literatura para este tipo de compostos [38].

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

As amostras do sistema $Zn_{1-x}Fe_xS$, obtidas por liofilização e tratamentos térmicos, com $0,0 \leq x \leq 0,05$, cristalizaram com a estrutura hexagonal compacta do α -ZnS. Para as concentrações de ferro no intervalo $0,0 \leq x \leq 0,03$, as amostras são monofásicas, enquanto que para as amostras com dopagem igual ou superior a $x=0,04$, detectou-se a formação de uma segunda fase, do tipo espinélio (Fe_2ZnO_4).

Todas as amostras, monofásicas ou não, são paramagnéticas em temperatura ambiente. A inexistência de ordem magnética pode ser explicada pela diluição dos cátions ferrosos, que não permite a interação de troca de curto alcance e pela falta de elétrons itinerantes no $(Zn, Fe)S$, que inviabiliza a existência de interações de longo alcance entre os momentos magnéticos do ferro dopante.

REFERÊNCIAS

- [1] S.M. Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos*, 2 ed., Livraria da Física, SP, 2004.
- [2] J. Kussut, W. Dobrowolski, *Diluted Magnetic Semiconductors* (edited by K.H.J. Buschow), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 7, p. 231, Elsevier, North-Holland Amsterdam, 1993.
- [3] A.O. de Souza, *Síntese, propriedades estruturais e magnéticas dos óxidos ZnO e ZrO₂ dopados com ferro*, Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2016.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, p. 273, John Wiley & Sons, New York, 1953.
- [5] W.D.Jr. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th edition, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [6] A. García, *Construcción de significados de física de semiconductores en educación secundaria: fundamentos y resultados de una investigación*, revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 4, p. 507-519, 2006.
- [7] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (em inglês), 2a. ed., Prentice Hall, 2004.
- [8] B.T. Matthias, R.M. Bozorth, J.H. Van Vleck, *Ferromagnetic interaction in EuO*, *Phys. Rev. Lett.* 7, 160, 1961.
- [9] J.C. A. Huang, H. S. Hsu, *A case study of spintronics: origin of room-temperature ferromagnetism in Co doped ZnO*. Vol. 1, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 2007. Disponível em:
<http://proj.ncku.edu.tw/research/articles/e/20070831/2.html>. Acessado em 12 de janeiro (2017).
- [10] H.J. Goldsmid, *Problemas de Física de Estado Sólido*. Editorial Reverté, Barcelona, 2003.
- [11] T. Dietl, *Dilute Magnetic Semiconductors* (edited by K.H.J. Buschow), *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Second Edition, p. 115, Elsevier, Amsterdam, 2005.

- [12] J.A. Gaj, R.R. Gatazka, M. Nawrocki, Giant exciton Faraday rotation in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals, *Solid State Communications*, Vol. 25, pp. 193-195, Great Britain, 1978.
- [13] A. Mycielski, C. Rigaux, M. Menant, T. Dietl, M. Otto, Glass phase transition in $Hg_{1-k}Mn_kTe$ Semimagnetic Semiconductors, *Solid State Communications*, Vol. 50, No. 3, pp. 257-260, Elsevier, Great Britain, 1984.
- [14] A. Lewicki, J. Spalek, A. Mycielski, Magnetic susceptibility and specific heat of the semimagnetic semiconductors $Cd_{1-x}Fe_xSe$ and $Hg_{1-x}Fe_xSe$ and their mixtures, *J. Phys. C: Solid State Phys*, 20, 200S2017, UK, 1987.
- [15] V.O. Osadchii, M.V. Fedkin, E.G. Osadchii, Electrochemical determination of the thermodynamic parameters of sphalerite, ZnS, *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 368–374, Elsevier, 2015.
- [16] M.V. Fok, Forbidden band width and effective charge of ions in the crystal lattice of ZnS. *Sov. Phys., Solid State* 5, 1085-8, 1963.
- [17] N. Karar, S. Raj, F. Singh, Properties of nanocrystalline ZnS: Mn, *Journal of Crystal Growth*, 268, 585–589, Elsevier, 2004.
- [18] M. Howard, D. Howard, *Introduction to Crystallography and Mineral Crystal Systems, Part 6: The Hexagonal System*. Disponível em: <http://www.rockhounds.com/rockshop/xtal/part6.shtml>. Acessado em 12 de janeiro (2017).
- [19] D.J. Vaughan, J.R. Craig, *Mineral chemistry of metal sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [20] B. Pal, B. Pal, Tuning the optical and photocatalytic properties of anisotropic ZnS nanostructures for the selective reduction of nitroaromatics, *Chemical Engineering Journal*, 263, 200–208, Elsevier, 2015.
- [21] A.F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura E Propriedades*, Hemus, Curitiba, 2000.
- [22] P. Ramavath, P. Biswas, R.S. Kumar, V. Mahendar, G.V. Rao, U.S. Hareesh, R. Johnson, N.E. Prasad, Effect of sphalerite to wurtzite crystallographic transformation on microstructure, optical and mechanical properties of zinc sulphide ceramics, *Ceramics International*, 37, 1039–1046, Elsevier, 2011.
- [23] E.T. Allen, J. L. Crenshaw, The sulfides of zinc, cadmium, and mercury; their crystalline forms and genetic conditions. *Am. J. Sci.* 34, 341-96, 1912.

- [24] S.D. Scott, H.L. Barnes, Sphalerite – wurtzite equilibria and stoichiometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 36, pp. 1275 to 1295, Pergamon Press., Northern Ireland, 1972.
- [25] P. Baláz, M. Achimovicová, M. Baláz, P. Billik, Z. Cherkezova, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek, Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7571-7637, 2013.
- [26] F.F. Morehead, R.S. Title, Correlation of EPR and electro-optical measurements in ZnS, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 24, pp. 719-728, Pergamon Press, Great Britain, 1963.
- [27] R.G. Bautista, *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, NATO conference series, Series VI: Materials Science, Cambridge, 1982.
- [28] G.A. Samara, H.G. Drickamer, Pressure induced phase transitions in 11-VI compounds. *J. Phys. Chem. Solids* 23, 457-61, 1962.
- [29] J.C. Fernández, *Materiales Magnéticos*, Departamento de Física – Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2004. Disponível em: <http://materias.fi.uba.ar/6209/download/4-Materiales%20Magneticos.pdf>. Acessado em 12 de janeiro (2017).
- [30] A. Gerard, P. Imbert, H. Prange, F. Varret, M. Wintenbergerw, Fe²⁺ impurities, isolated and in pairs, in ZnS and CdS studied by the Mössbauer effect, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 32, pp. 2091-2100, Pergamon Press, Great Britain, 1971.
- [31] A.S. Marfunin, A.R. Mkrtychyan, Mossbauer spectra of Fe⁵⁷ in sulfides, *Geokhimiya*, 10, 1094-103 (Transl. *Geochem. Internat.* 4, 980-9.), 1967.
- [32] K. Wright, J.D. Gale, Interatomic potentials for the simulation of the zinc-blende and wurtzite forms of ZnS and CdS: Bulk structure, properties, and phase stability, *Physical Review B*, 70, 035211, 2004.
- [33] F.D. Benedetto, G.B. Andreozzi, G.P. Bernardini, M. Borgheresi, A. Caneschi, C. Cipriani, D. Gatteschi, M. Romanelli, Short-range order of Fe²⁺ in sphalerite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility. *Phys Chem Minerals*, 32: 339–348, Springer-Verlag, 2005.
- [34] H.A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I - Orbital Degeneracy, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1934-1990, 161 (905): 220-235, 1937.

- [35] O.A. Protzek, Obtenção e caracterização de monólitos nanoestruturados de $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$, Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [36] R. Betancourt, Transferencia molecular de calor, masa y/o cantidad de movimiento, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2008.
- [37] J. Zhao, L. Qin, L. Zhang, Fabrication of ZnS/ZnO hierarchical nanostructures by two-step vapor phase method, *Materials Research Bulletin*, 44, 1003–1008, Elsevier, 2009.
- [38] B. Poornaprakash, D. Amaranatha, G. Murali, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, Defect induced paramagnetism in lightly doped ZnS:Fe nanoparticles, *Physica E*, 73, 63-68, Elsevier, 2015.
- [39] G.P. Huffman, F.E. Huggins, Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content, *FUEL*, 1978, Vol 57, Business Press, 1978.
- [40] S.W. Hyun, I.B. Shim, C.S. Kim, Mössbauer Study of Iron Sulfide Nano-Compound, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 44, No. 11, 2008.
- [41] D.J. Elias, J.W. Linnett, Oxidation of metals and alloys. Part 3.—Mössbauer spectrum and structure of wustite, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2673-2677, 1969.
- [42] P. Lepetit, K. Bente, T. Doering, S. Luckhaus, Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites, *Phys Chem. Minerals*, 30, 185–191, Springer, Verlag, 2003.
- [43] F.R. Longen, Semicondutores Magnéticos Diluídos do tipo $(\text{Zn, Co, Fe})\text{O}$ Sintetizados por Liofilização, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [44] A.L. Companion, *Ligação Química* (Editado: L.C. Guimarães, editora Edgard Blücher, SP, 1970), McGraw hill Book Company, 1964.
- [45] J. Fontcuberta, La Espectroscopia Mössbauer: Principios y Aplicaciones. *Revista Colombiana de química* Vol. 14 N.1-2, 1985.

APÊNDICE A

DEFEITOS CRISTALINOS PONTUAIS EM SEMICONDUTORES PUROS

Na natureza os materiais cristalinos nunca são perfeitos, sempre apresentam defeitos estruturais, a saber, perturbações na periodicidade ou irregularidades no reticulado. Embora se possa introduzir defeitos na estrutura por tratamento térmico causando movimento nos átomos ou dopando o material pela introdução de impurezas. Por exemplo, para os semicondutores extrínsecos, os átomos das impurezas podem ser considerados interrupções localizadas ou defeitos pontuais. Estes tipos de defeitos causam distorções na rede cristalina (da ordem de 1-5 Å) influenciando nas propriedades do material [21]. Logo, dependendo da disposição do átomo estranho na rede, **Figura A1**, pode ocorrer de:

- (a) o átomo da impureza ocupar um sítio substitucional na rede semicondutora original;
- (b) o átomo da impureza ocupar um sítio diferente ao do sítio regular da rede, isto é, criar um defeito intersticial. Este defeito também pode acontecer por um átomo da própria rede semicondutora, chamado de auto-intersticial;
- (c) um átomo da rede semicondutora ser removido do seu sítio criando uma vacância.

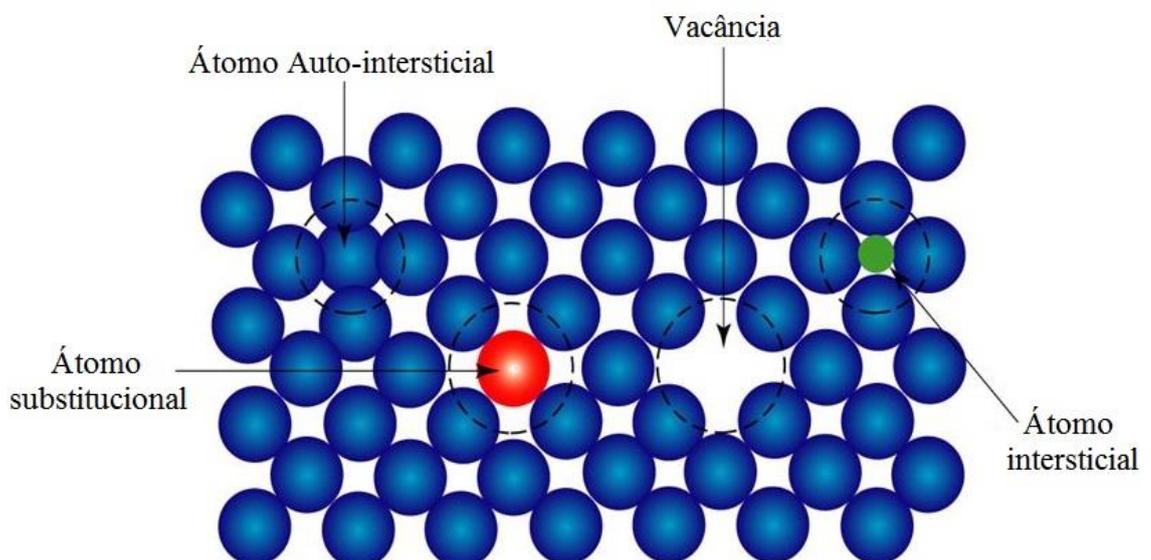


Figura A1. Defeitos pontuais na rede cristalina.

As imperfeições cristalinas afetam as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, entre elas condutividade elétrica, resistência mecânica, entre outras.

DEFEITOS BIDIMENSIONAIS

Outros tipos de imperfeições em cristais são aqueles que dividem o material em regiões ou planos superficiais, isto é, planos que têm a mesma ou uma estrutura diferente. Entre os principais defeitos em duas dimensões que ocorrem em materiais cristalinos destacam-se contornos de grão e interfaces entre fases diferentes. Este tipo de defeito pode dar-se durante a solidificação, deformação, recristalização ou durante o crescimento de grão.

O contorno de grão é um defeito que separa os cristais de diferentes orientações por uma região do contorno mais defeituoso (átomos com menor número de coordenação) em um agregado policristalino. A **Figura A2** mostra este agregado policristalino, note que os grãos devem preencher todo o espaço (sem deixar vazios) [4].

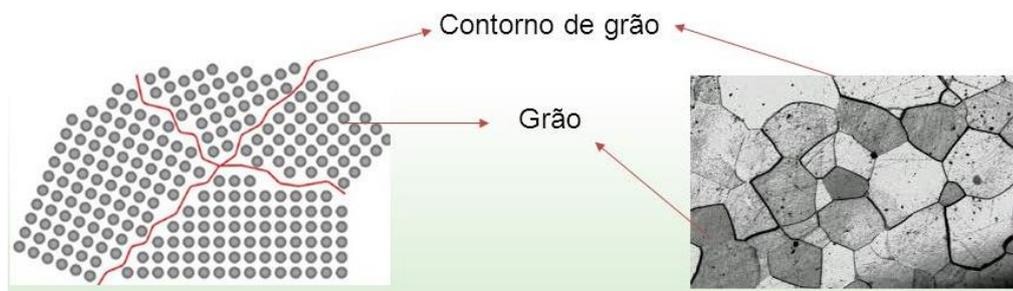


Figura A2. Microestrutura policristalina vista em duas dimensões.

Por outro lado, as interfaces são fronteiras entre cristais de diferentes fases, ou seja, materiais que diferem tanto em composição quanto em estrutura. Este tipo de material é denominado polifásico. A análise quanto às propriedades do material é determinada pela morfologia e distribuição das fases presentes.

APÊNDICE B

OBTENDO OS TRATAMENTOS TÉRMICOS ADEQUADOS

Neste apêndice é apresentado os difratogramas para amostras de α -ZnS dopada com 7%, 4%, 3% ou 2%, obtidas com condições de T.T. variados. Tratamentos que foram essenciais e necessários para definir as condições ótimas para obtenção de amostras monofásicas e não-oxidadas do $Zn_{1-x}Fe_xS$.

As amostras liofilizadas e procedimentos para a obtenção destas amostras podem ser visualizados na **Tabela B.1**. Também são apresentadas as composições para cada amostra e as condições dos tratamentos térmicos são marcadas com X.

Tabela B.1. Amostras preparadas por liofilização e T.T.

Amostra Composição (x)	Temperatura / Tempo				Condição de T.T.
	400°C 4 h	600°C 4 h	1100°C 6 h	1100°C 12 h	
$\alpha - Zn_{1-x}Fe_xS$					
0,07	X	X			Argônio com tântalo
0,04			X	X	
0,03			X		Argônio sem tântalo
0,02			X		

Tratamento térmico em função da temperatura:

A **Figura B.1** apresenta os difratogramas para as amostras de α -ZnS sem dopar e dopadas com 7% de Fe, obtidas por T.T. em 400°C e 600°C, durante 4 h. É possível verificar que estas

amostras têm formação de fases minoritárias (i.e., magnetita Fe_3O_4 [01-082-1533 do ICDD] ou hematita Fe_2O_3 [01-085-0987 do ICDD]), quando a temperatura é relativamente baixa.

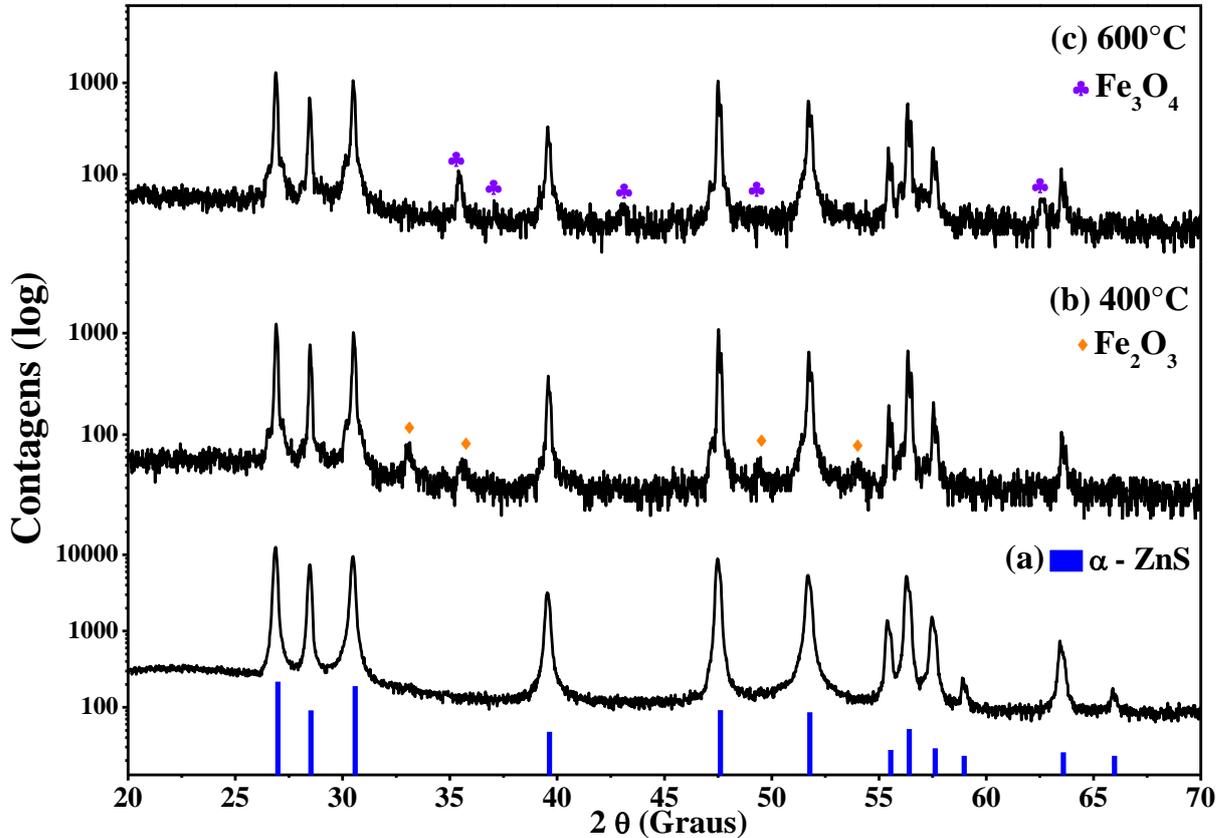


Figura B.1 Difratogramas das amostras: α -ZnS sem dopar (a) e dopadas com 7% de Fe, obtidas por T.T. a: 400°C (b) e 600°C (c) durante 4 h.

Tratamento térmico em função do tempo:

A **Figura B.2** apresenta os difratogramas para as amostras de α -ZnS sem dopar e dopadas com 4% de Fe, obtidas por T.T. a 1100°C, durante 6 h e 12 h. É possível verificar, novamente, que estas amostras têm formação de fases minoritárias indesejadas (i.e., magnetita), quando os tempos são muito elevados.

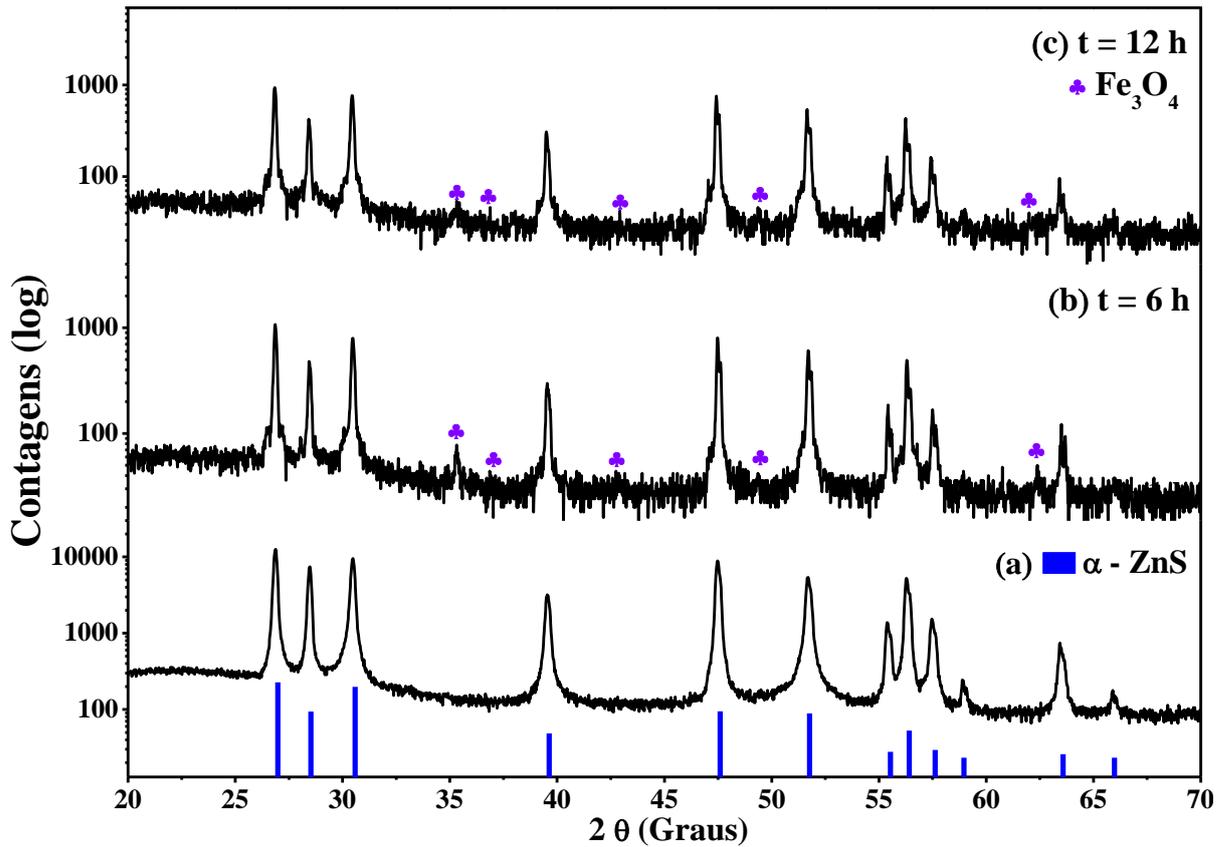


Figura B.2 Difratogramas das amostras: α -ZnS sem dopar (a) e dopadas com 4% de Fe, obtidas por T.T. a 1100°C por 6 h (b) e 12 h (c).

Tratamento térmico sem recobrimento de tântalo:

A **Figura B.3** apresenta os difratogramas para as amostras de α -ZnS sem dopar e dopadas com 2% e 3% de Fe, obtidas por T.T. em 1100°C durante 6 h, sem recobrimento de tântalo. É possível verificar, novamente, que estas amostras têm formação de fases minoritárias (i.e., magnetita, ZnS em outra fase e espinélio Fe_2ZnO_4), quando não é eliminado o oxigênio no ambiente de síntese.

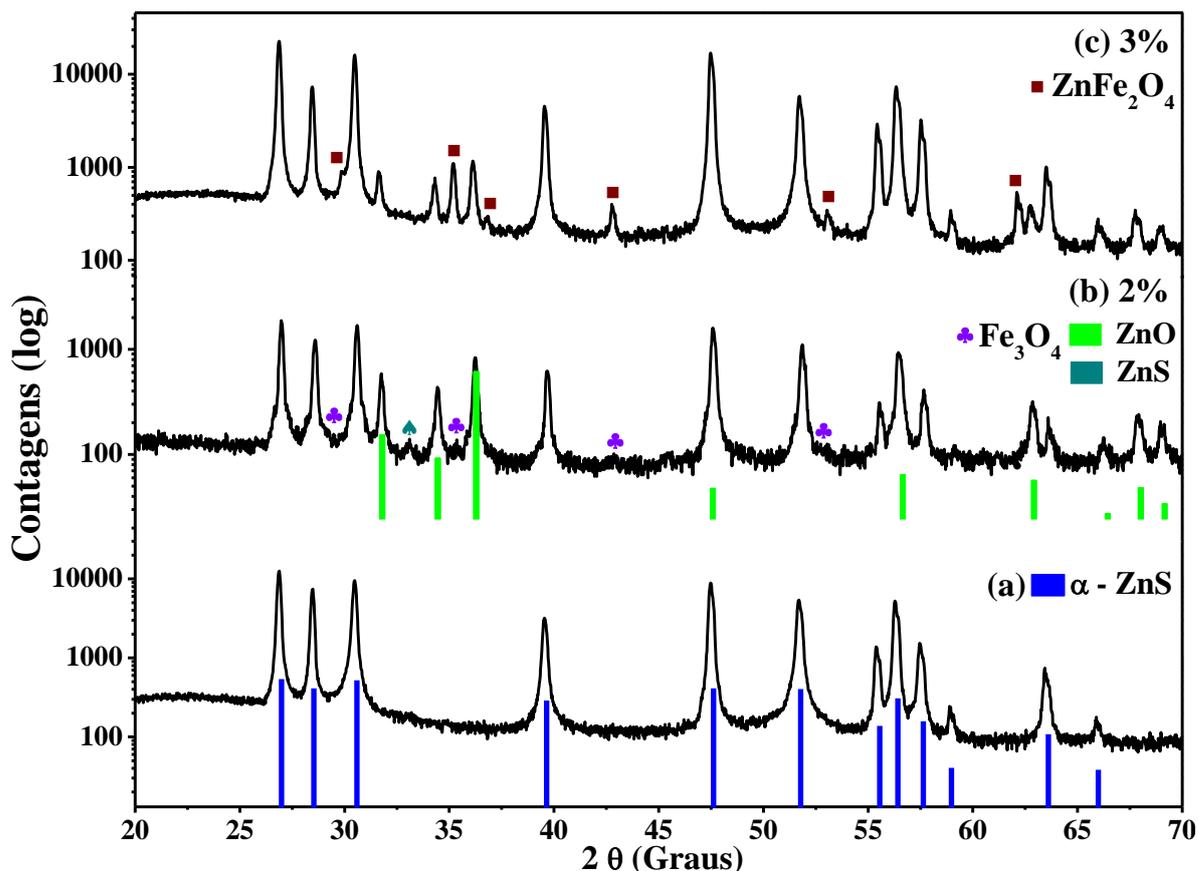


Figura B.3 Difratomogramas das amostras: α -ZnS sem dopar (a) e dopadas com 2% (b) e 3% (c) de Fe, obtidas por T.T. a 1100°C por 6 h.

Tratamento térmico com acetato de ferro como precursor:

A **Figura B.4** mostra os resultados de DRX para três amostras de α -ZnS dopadas com 5% de Acetato de Ferro enriquecido, submetido a tratamento térmico de 400°C e 1100°C por 3 h. No difratograma verificou-se que as amostras apresentam ainda os picos de difração característicos da matriz α -ZnS. No entanto, no material tratado termicamente observa-se a presença de uma segunda fase, identificada pelo pico principal de difração (em $2\theta = 28,49^\circ$ / ver ficha 03-065-4384 do ICDD), como $\text{Fe}_2\text{Zn}_3\text{S}_5$ e (em $2\theta = 34,47^\circ$ / ver ficha 00-028-0491 do ICDD), como magnetita. Este comportamento poderia indicar que o tratamento térmico com dopagem de acetato e Cloreto provoca, diferentes comportamentos no Fe que entra dentro da rede do ZnS.

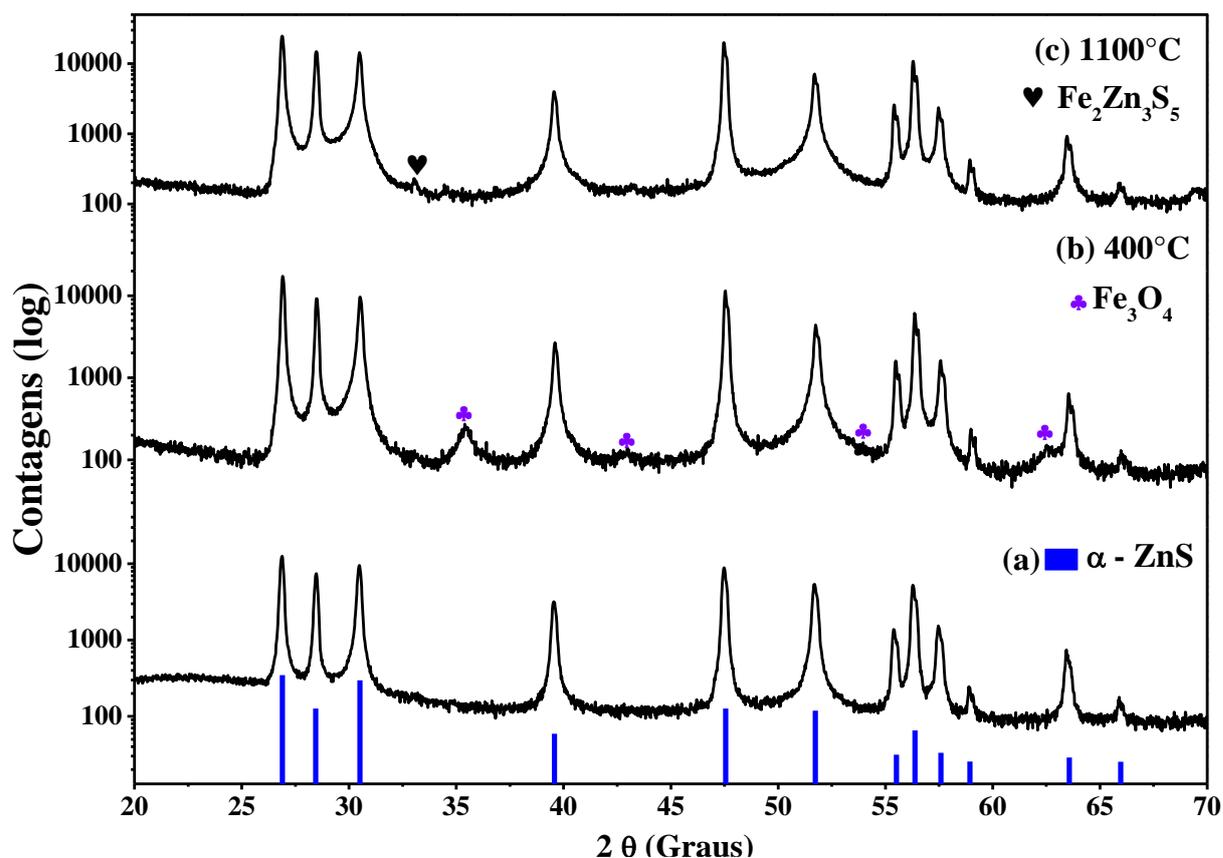


Figura B.4 Difratomogramas do α -ZnS: sem dopar (a) e dopado com 5% de ferro (AcFe- Enriquecido) tratado termicamente a 400°C (b) e 1100°C (c) por 3 h.

A **Figura B.5** mostra os resultados de DRX para três amostras de α -ZnS dopadas com 5% de Ferro submetido a tratamento térmico de 1100 ° C, respectivamente, por 6, 3 e 1 h. No difratograma verificou-se que as amostras apresentam ainda os picos de difração característicos da matriz α -ZnS. No entanto, no material tratado termicamente durante 6 h observa-se a presença de uma segunda fase, identificada pelo pico principal de difração (em $2\theta = 44,66^\circ$ / ver ficha 03-065-4899 do ICDD), como ferro metálico. Por outro lado, se o tempo for menor, verifica-se uma única fase hexagonal bem cristalizada. Este comportamento poder indicar que o tempo de tratamento térmico provoca mais perda de massa e, portanto, quantidades significativas de ferro excedentes que não entram dentro da rede do ZnS.

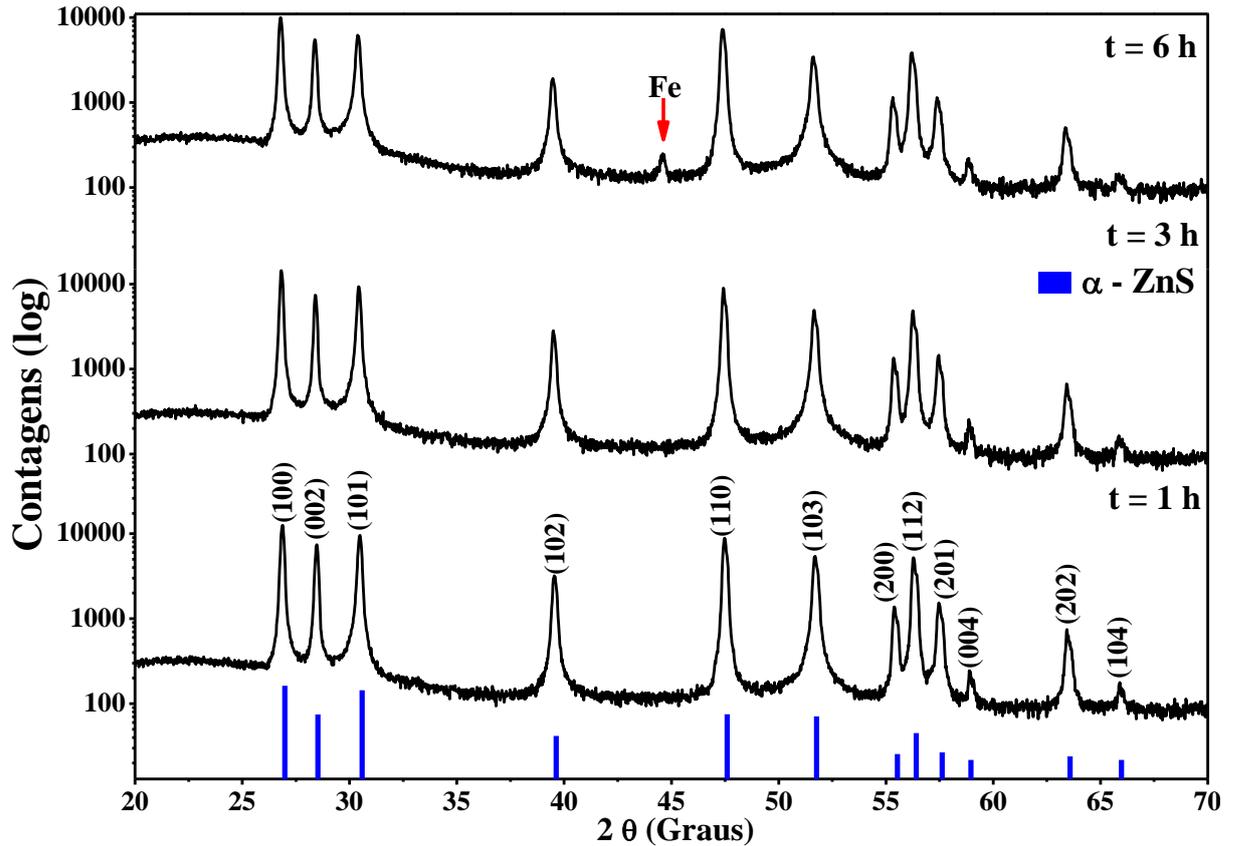


Figura B.5 Difratogramas do α -ZnS dopado com 5% de ferro (AcFe-II Natural) tratado termicamente por 1 h (a), 3 h (b) e 6 h (c).

A partir das observações encontradas por difração de raios x na **Figura B.5**, obteve-se o tempo de tratamento térmico, para alcançar amostras monofásicas do composto $Zn_{x-1}Fe_xS$, inferior a 3 h. Verifica-se, também que, a estrutura cristalina da matriz semicondutora α -ZnS permanece estável em altas temperaturas e não há resíduos de oxigênio confirmando a eficiência do revestimento de tântalo na ocorrência de contaminação das amostras.

APÊNDICE C

TRATAMENTO DO COMPOSTO DO $Zn_{x-1}Fe_xS$ SOB ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO

A **Figura C.1** apresenta os resultados de DRX do material como-recebido dopado com 5% de Acetato de Ferro natural sintetizado, por 4 h, em fluxo de hidrogênio em baixa temperatura (400°C). É possível observar que a amostra apresenta picos de difração caraterísticos da matriz β -ZnS, no entanto ressalta-se a presença de uma segunda fase identificada pelo pico principal de difração como Ferro metálico, em $2\theta = 44,66^\circ$ (ficha 00-006-0696 do ICDD).

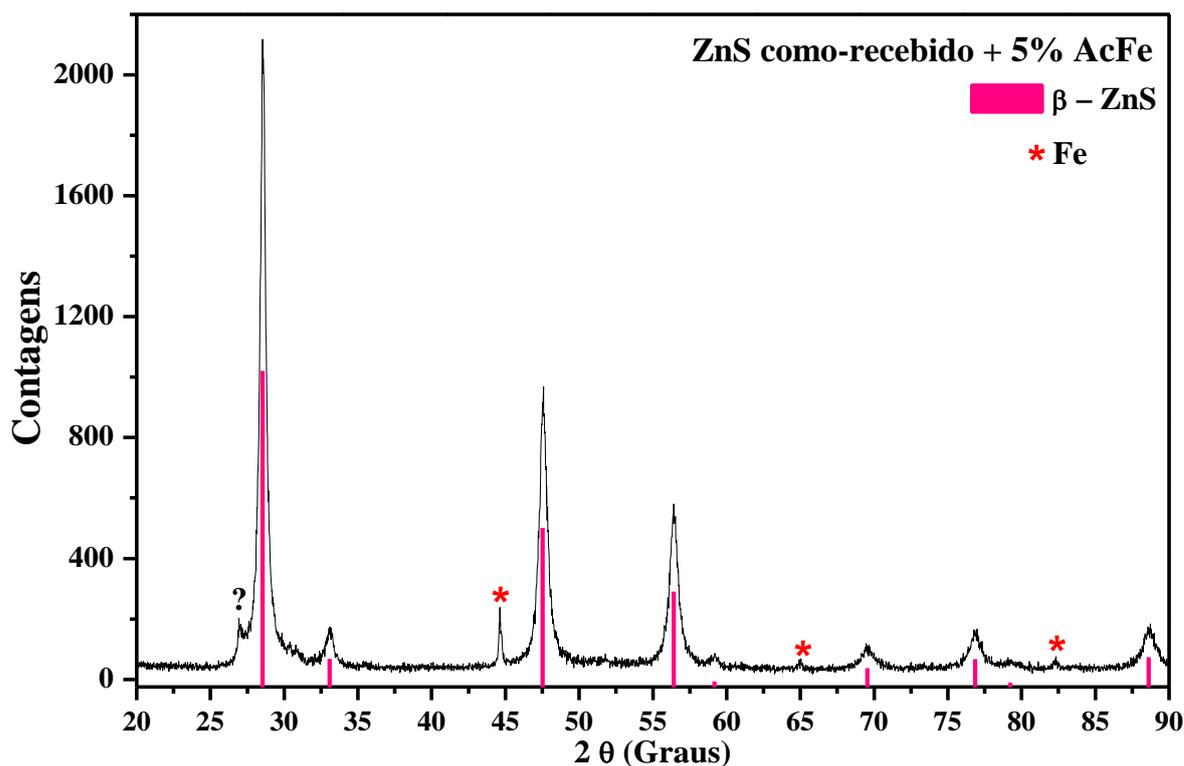


Figura C.1 Difratograma do material ZnS como-tratado sobre atmosfera de hidrogênio. Perfil experimental com barras indicativas das posições de Bragg.

APÊNDICE D

INVERSÃO DE FASE β -Zns PARA ZnO

Apresenta-se na **Figura D.1** o difratograma com a inversão de fase para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Pode-se inferir que, gradualmente, átomos de enxofre são substituídos por oxigênio em altas temperaturas, comprovando-se a oxidação, especificamente, para o β -ZnS a partir de 500°C e para α -ZnS desde 600°C em atmosfera livre. Demonstrando-se que o ZnO é energeticamente mais estável em relação ao ZnS em qualquer das duas fases. Neste sentido, como tratado na revisão da seção 2.3, é possível associar o comportamento do β -ZnS pela atividade do enxofre em altas temperaturas [26].

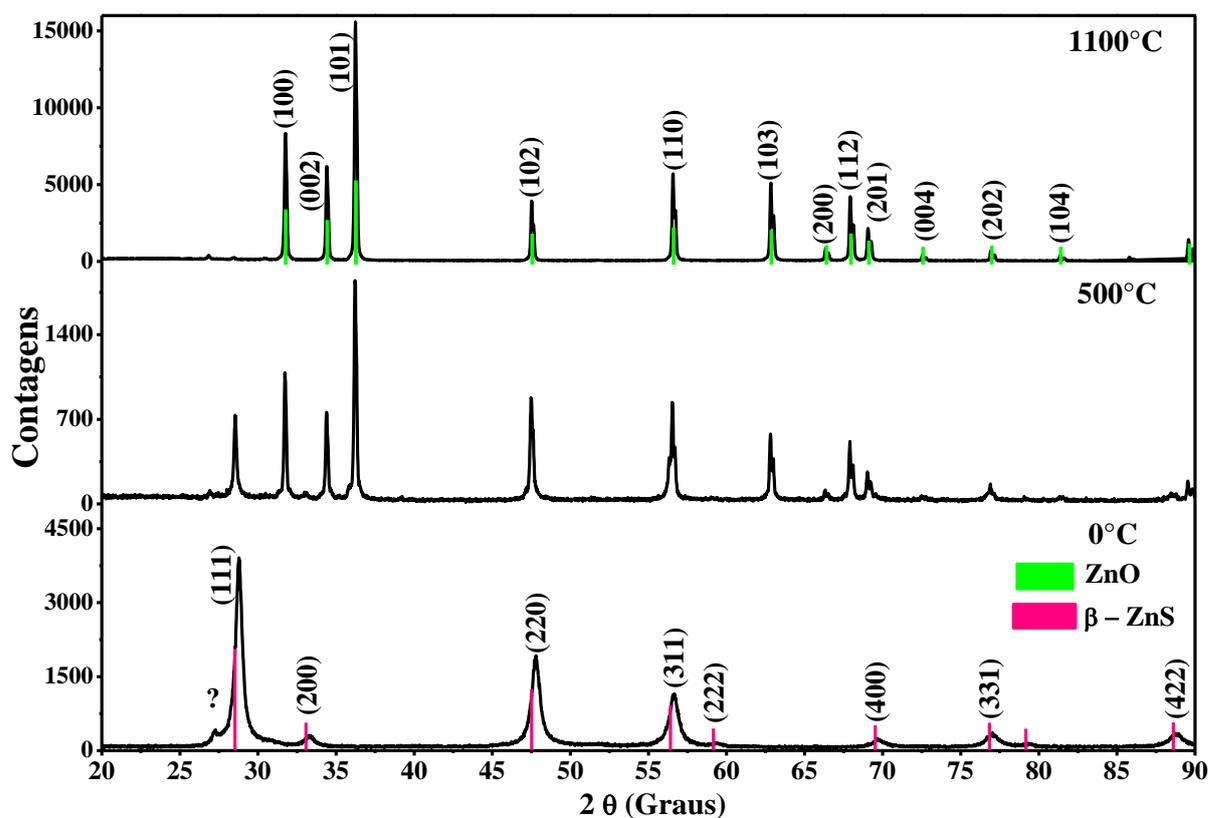


Figura D.1 Difratograma do ZnS como-recebido: Fase β -Zns para ZnO.

APÊNDICE E

ESTUDOS MÖSSBAUER DE OUTROS COMPOSTOS DE S-Fe-O

A espectroscopia Mössbauer é provavelmente a melhor técnica para identificar e determinar as quantidades relativas ao ferro presentes nos materiais compostos. Estudos Mössbauer sobre materiais minerais compostos de S-Fe-O foram feitos por diferentes autores [19, 39-42]. Gerald e Frank (1978) realizaram um sumário da literatura existente no momento (tendo algumas referências significativas), resumindo a identificação das fases de ferro e ordem ferromagnética em compostos do sistema enxofre-ferro. Apresenta-se na **Figura E.1** os parâmetros de tais compostos.

Compound	Temp. (K)	Magnetic state	Site	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	H (kG)	Approximate site (%)
Pyrite (FeS ₂ , cubic)	295	Para		0.58 to 0.63	0.28 to 0.33		
Pyrite (FeS ₂ , cubic)	295	Para		0.614 ± 0.002	0.303 ± 0.002		
Marcasite (FeS ₂ , orthorhombic)	295	Para		0.50 to 0.51	0.26 to 0.29		
Sphalerite (Zn-Fe) S	295	Para		0.61 to 0.67	0.61 to 0.69		
Fe ₂ (SO ₄) ₃	295	Para		0.0	0.46		
FeSO ₄	295	Para		2.94	1.25		
FeSO ₄ ·H ₂ O	295	Para		2.708 ± 0.002	1.261 ± 0.002		
FeSO ₄ ·4H ₂ O	295	Para		3.17	1.23		
FeSO ₄ ·7H ₂ O	295	Para		3.20	1.31		
Jarosite	295	Para		1.207 ± 0.004	0.368 ± 0.004		
[(Na,K)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]							
Pentlandite (Fe, Ni, Co) ₉ S ₈	295	Para	Tetrahedral	0.30	0.37		
Pentlandite (Fe, Ni, Co) ₉ S ₈	295	Para	Octahedral	0.0	0.57 to 0.65		
AFeS ₂ (A = Na, K, Rb, or Cs)	295	Para		0.45 to 0.58	0.18 to 0.36		
Troilite (FeS)	295	Antiferromagnetic		-0.07	0.76	310	
Troilite (FeS)	77	magnetic		-0.07	0.88	325	
Mackinawite (FeS _{1-x} , tetragonal)	295	Ferromagnetic	1	0.09	0.65	298	
Mackinawite (FeS _{1-x} , tetragonal)	295	Ferromagnetic	2	0.06	0.59	262	
Mackinawite (FeS _{1-x} , tetragonal)	295	Ferromagnetic	3	0.09	0.62	228	
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	1	0.0	0.78	304	
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	2	0.16	0.78	253	
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	3	0.23	0.75	228	
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	1	0.015 ± 0.004	0.682 ± 0.004	303.7 ± 0.1	27.4
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	2	0.088 ± 0.007	0.679 ± 0.007	292.0 ± 0.3	13.5
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	3	0.055 ± 0.003	0.663 ± 0.003	250.9 ± 0.1	30.7
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S)	295	Ferromagnetic	4	0.073 ± 0.003	0.658 ± 0.003	226.5 ± 0.1	28.4
Greigite (Fe ₃ S ₄ , cubic)	295	Ferromagnetic	A(Fe ³⁺)	—	0.26	311	
			B(Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	—	0.67	310	
			superpara. component	0.32	0.37		

Figura E.1 Sumario de Parâmetros hiperfinos para o sistema S-Fe-O [19, 39-42].

Os parâmetros mais importantes são o deslocamento isomérico (δ) em relação ao Fe, a largura de linha à meia altura (Γ), o desdobramento quadrupolar (ΔE_q) e para fases com ordem ferromagnética o Campo magnético hiperfino (H).

Significativamente, estes parâmetros serão importantes no curso do trabalho, e dado propósito será discutido nos próximos capítulos.