

Universidade Federal do Oeste da Bahia – UFOB

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Propriedades estruturais e magnéticas do ZrO_2 dopado com ferro

Profº. Antônio Oliveira

Data: 25/10/2024

E-mail: antonio.oliveira@ufob.edu.br

◆ Objetivos

◆ Introdução

- Spintrônica.

◆ Outras pesquisas:

- SMD's e OMD's.

◆ O “estado da arte”/motivação

◆ Descrição Experimental

◆ Resultados

- TG/DSC;
- Difração de Raios X;
- MEV;
- Magnetização;
- Espectroscopia Mössbauer.

◆ Considerações Finais

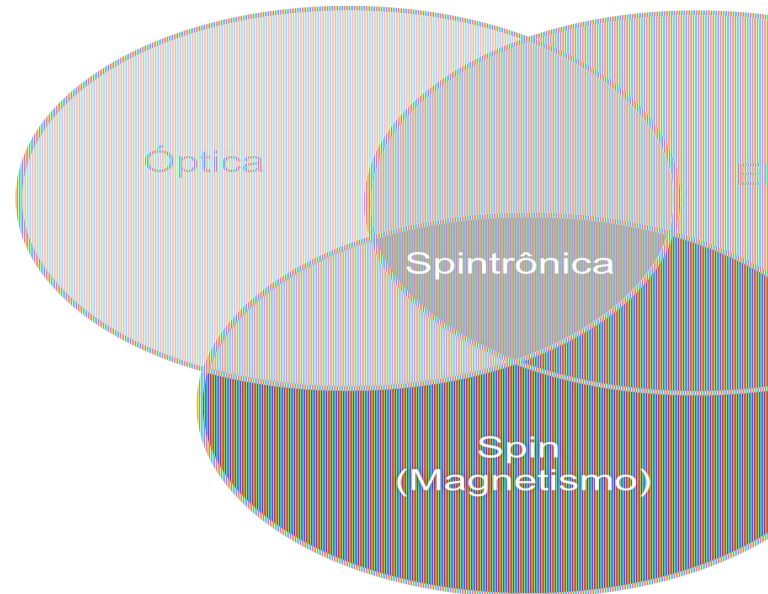
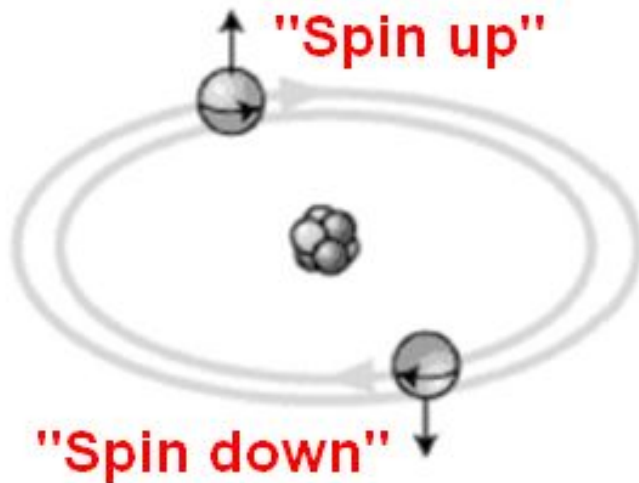
Objetivos

- ☐ Sintetizar o sistema $(\text{Zr,Fe})\text{O}_2$ por “técnica adequada”, caracterizando (1) estrutural e (2) magneticamente as amostras monofásicas;
- ☐ Estudar um Óxido Semicondutor dopado com dopante aceitador positivo (i.e., $\text{ZrFeO}_2 = \text{Zr}^{+4}\text{O}^{-2}:\text{Fe}^{+3}$);
- ☐ Contribuir na elucidação das origens da ordem FM (ou falta dela) em SMD's.

- Spintrônica:

□ *spin do elétron é o elemento usado para o armazenamento e transporte de informação.*

□ Propriedades elétricas, ópticas e magnéticas simultaneamente.

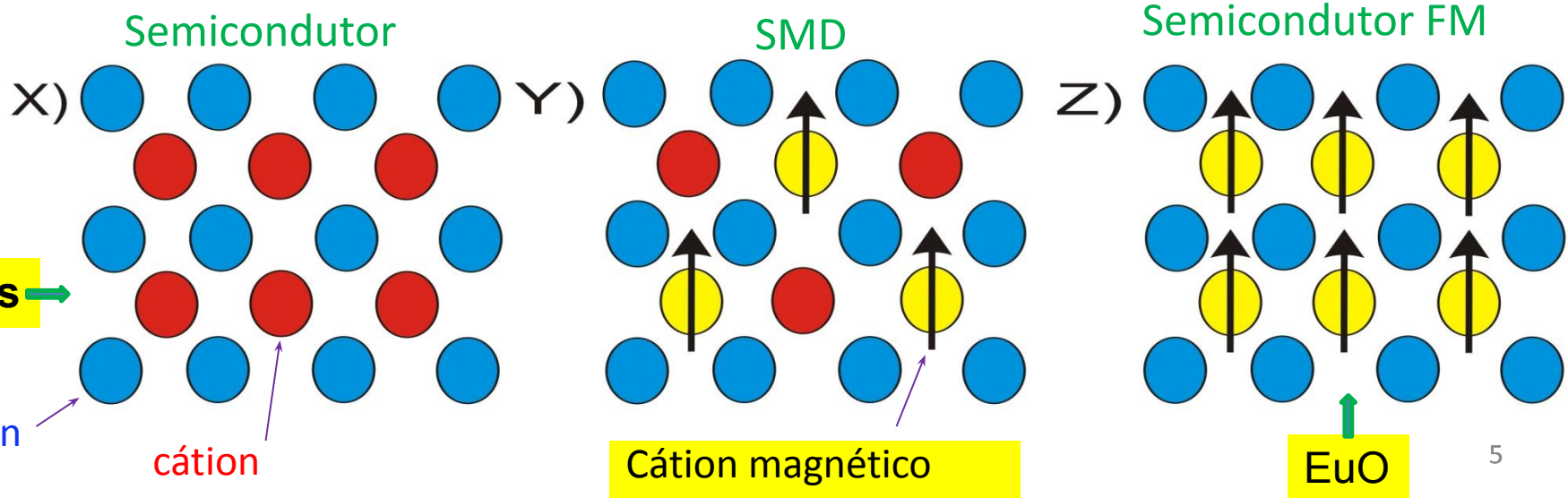


□ introduzir pequenas quantidades de cátions magnéticos em Semicondutores $\Rightarrow$ Semicondutores Magnéticos Diluídos (**SMD's**).

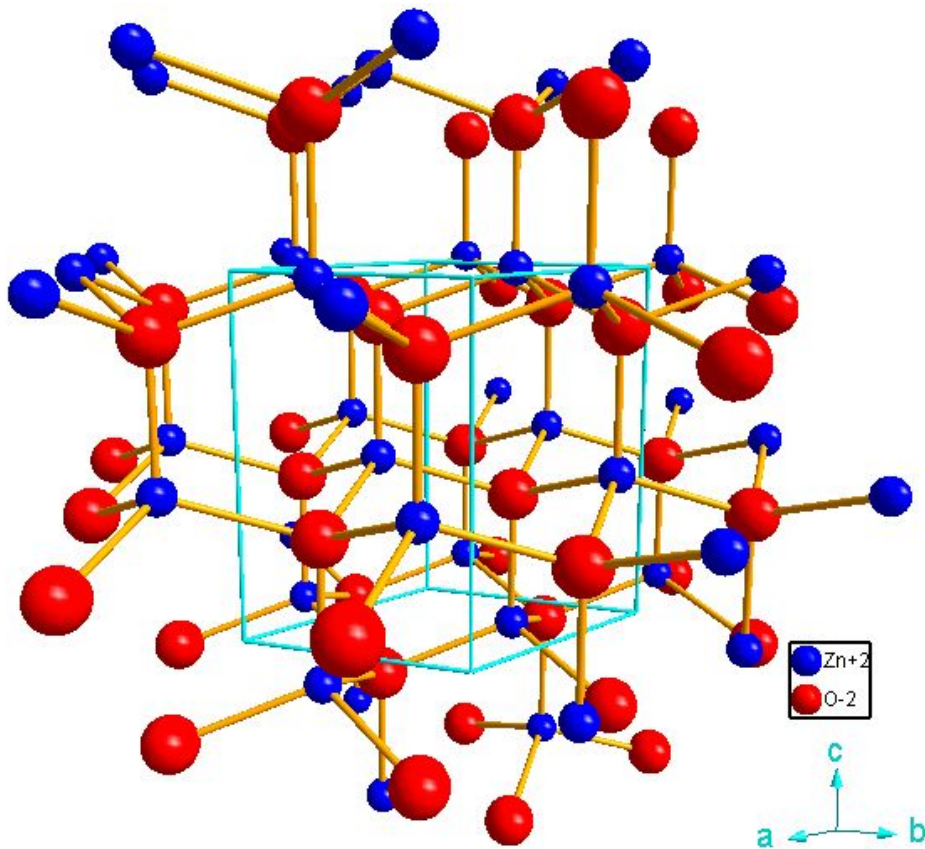


- SMD's (do inglês: DMS's)

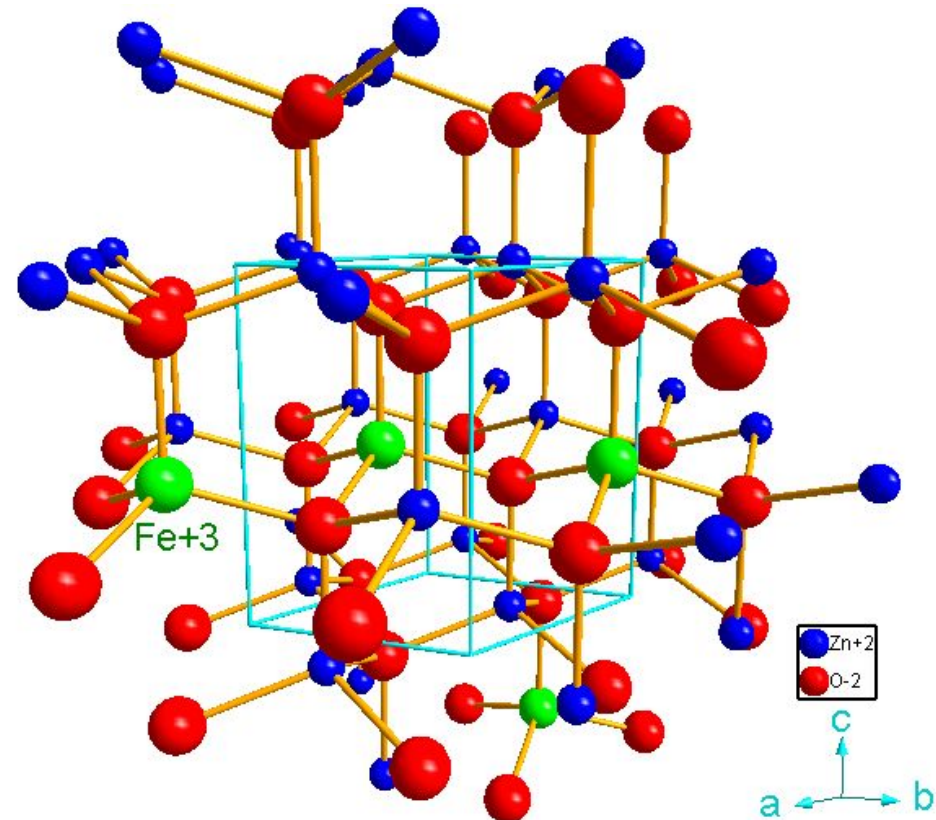
- compostos constituídos de semicondutores não-magnéticos e íons magnéticos;
- íons magnéticos (Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2}) são diluídos na rede do material semicondutor (p.ex., ZnO e ZrO_2);
- Fe^{+3} , Mn^{+2} com níveis d incompletos têm um valor elevado de momento magnético.



“Engenharia” dos DMS's

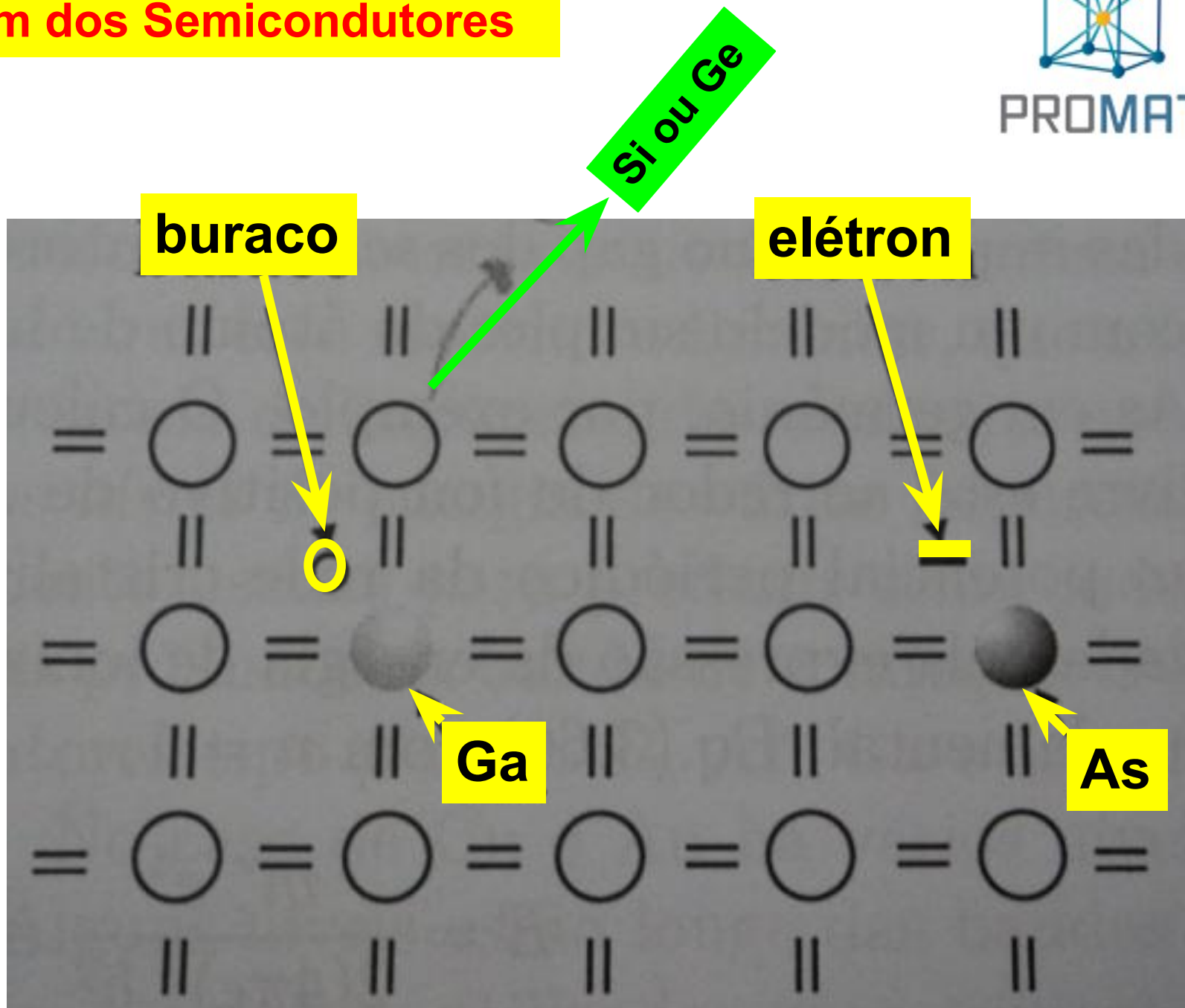


ZnO



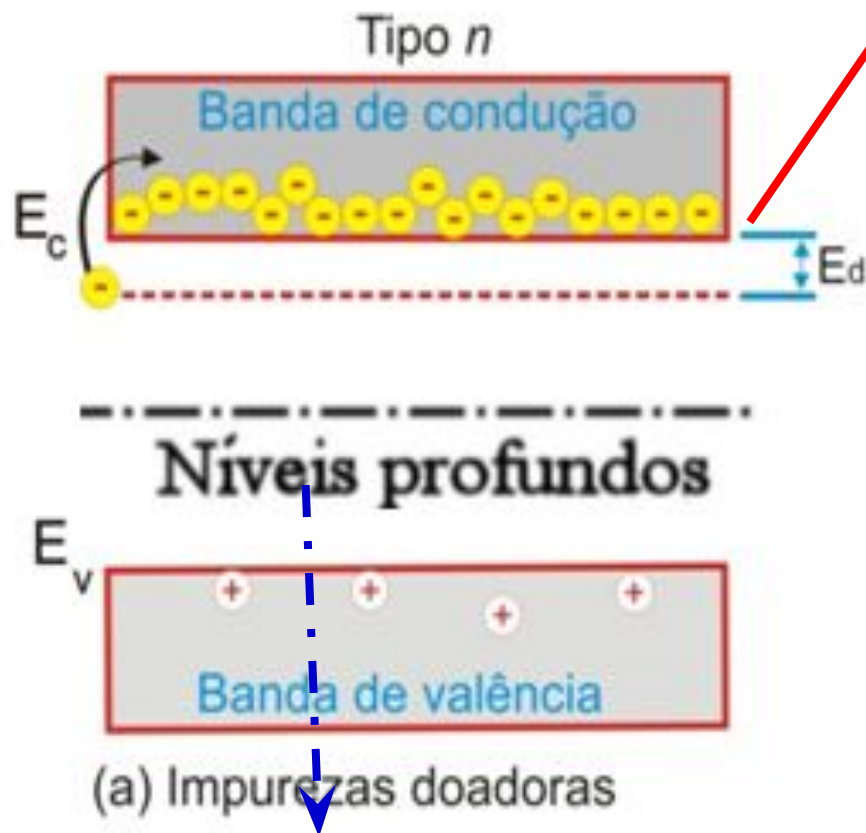
(Zn,Fe)O

Dopagem dos Semicondutores

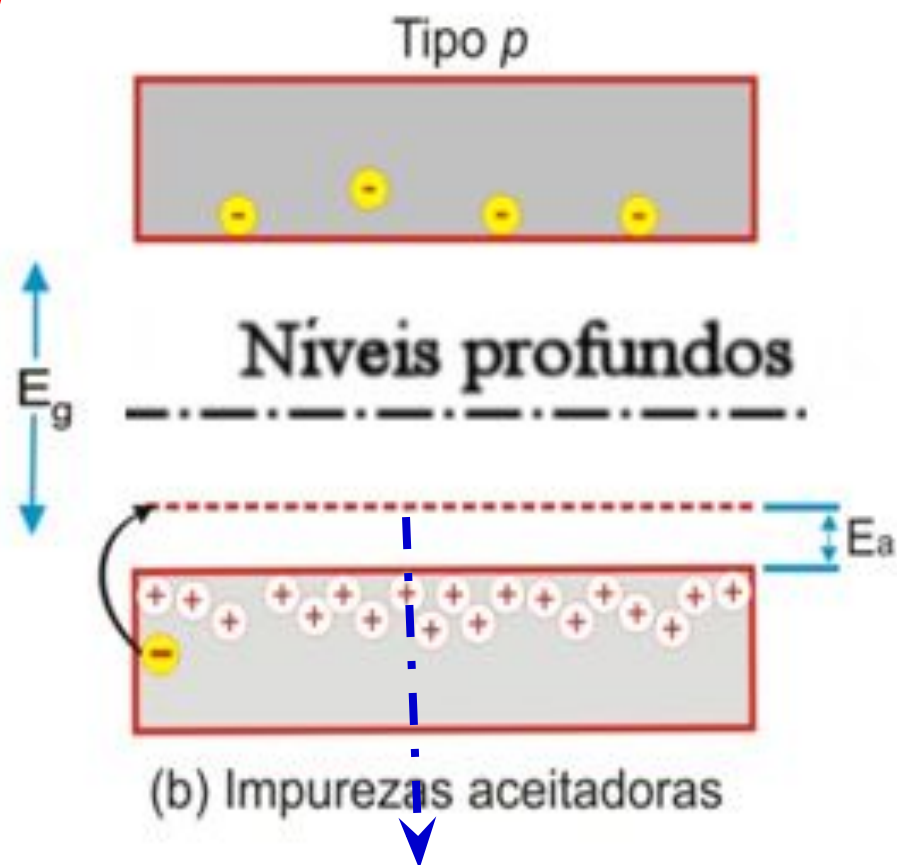


Dopagem dos Semicondutores

Borda de mobilidade



Átomos
intersticiais,
vacâncias etc.



Elétrons e buracos eletrônicos

Primeiros estudos para se obter DMS's:

- Gaj *et al.* e Jaczynski *et al.* (Phys. Status Solidi B/1978).

□ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, respectivamente.

- J. K. Furdyna (J. Appl. Phys./1982 e 1988).

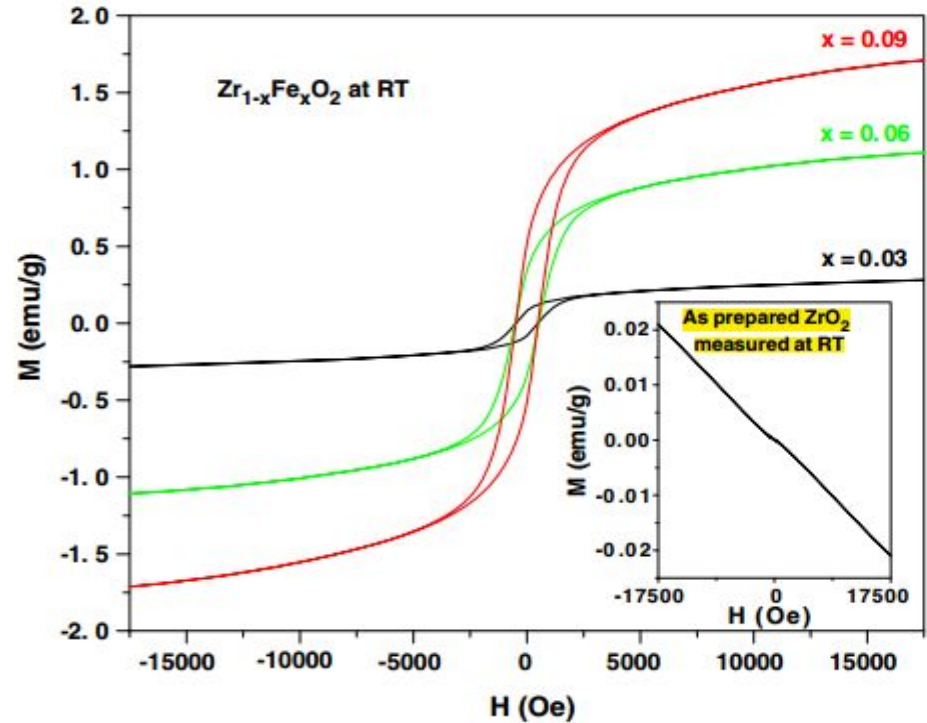
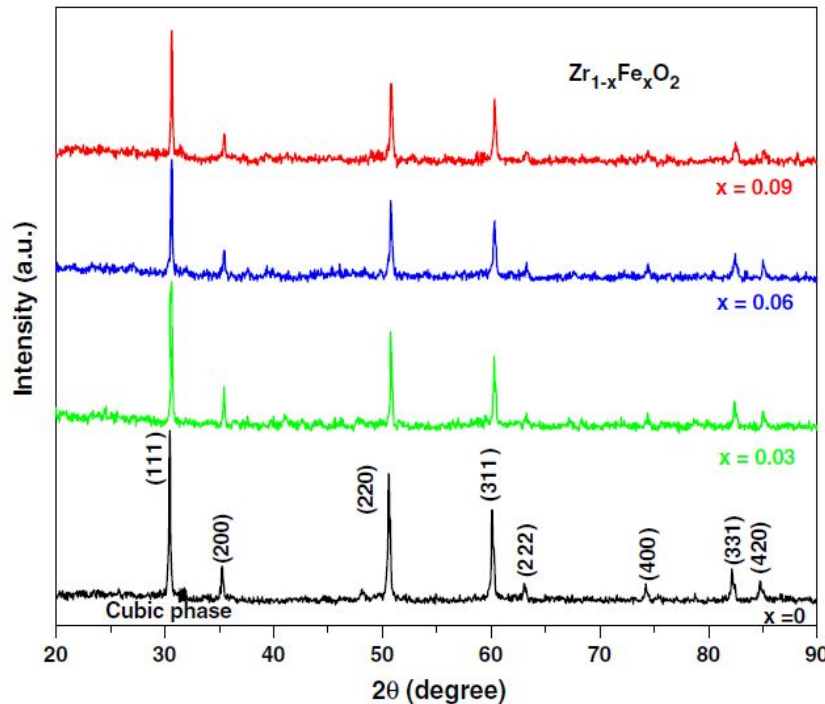
□ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ e $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$.

- Ohno *et al.* (Science/ 1998)

□ descobriram que (Ga,Mn)As, por (MBE), apresentava ferromagnetismo (FM) com T_c de 110 K.

Sahoo et al. (*Hyperfine Interact* /2009)

- Estudaram o sistema Zr_{1-x}Fe_xO₂ (com 0,03 ≤ x ≤ 0,09).
- Sintetizado pela **rota de combustão**, via microonda.



Modelos de Ferromagnetismo em SMD's

Modelo Original de Zener (Para Metais)

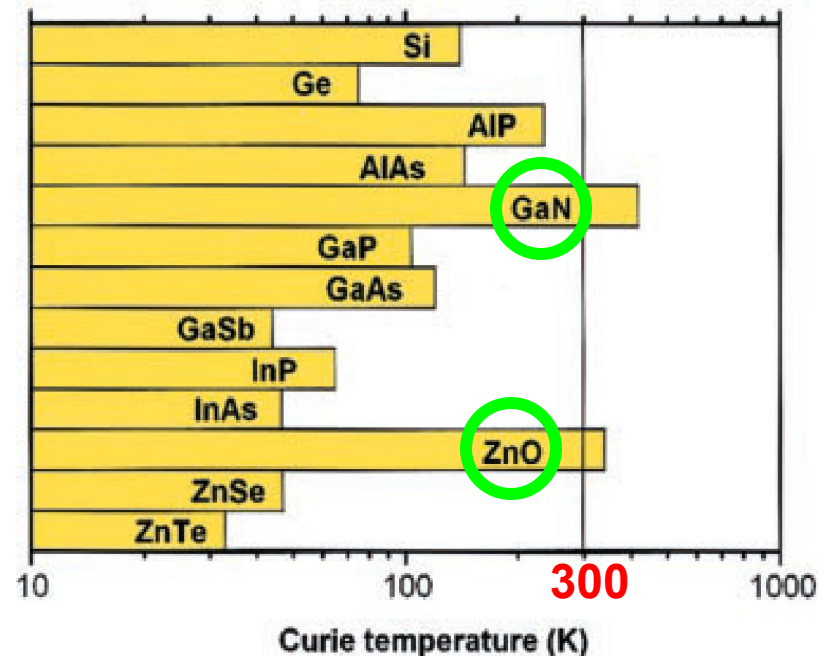
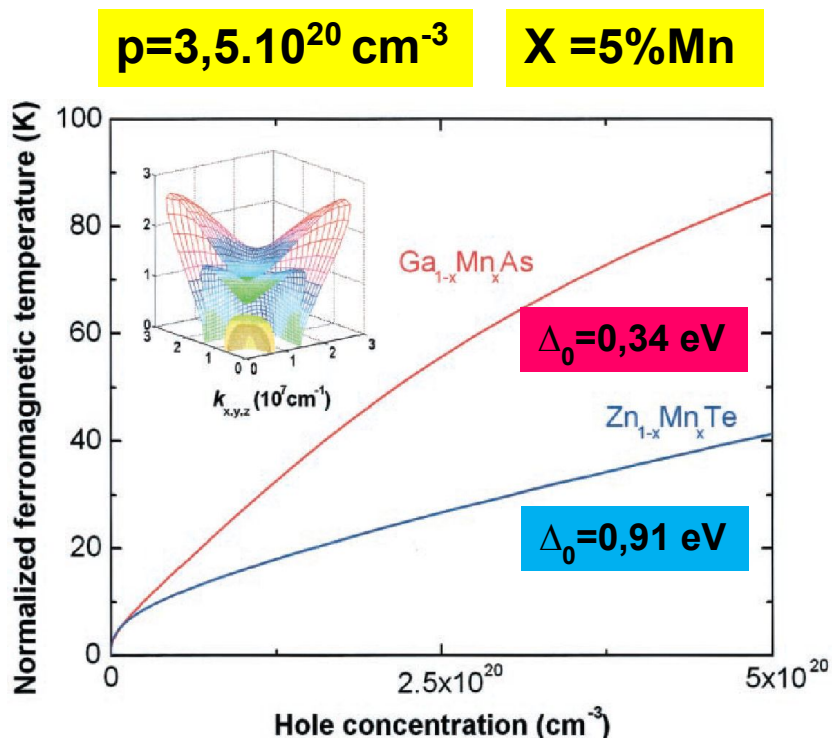
- ❑ Proposto em 1951.
- ❑ Analisa a troca entre os spins localizados dos íons magnéticos, mediada por portadores de cargas livres.
- ❑ O *spin* de um íon com camada *d* incompleta está fortemente acoplado ao *spin* dos elétrons de condução (Zener, Phys. Rev./1951).
- ❑ O modelo considera o magnetismo localizado e itinerante.
- ❑ Ordem FM → o acoplamento indireto domina o direto.

Modelo de Campo Médio de Zener, para DMS's tipo p

Dietl et al. (Science/2000)

- *Em 2000, as ideias de Zener foram retomadas por alguns pesquisadores para explicar o **FM** nos **SMD's**.*
- Explica o **FM** de dois sistemas: **grupos III-V tipo p** como **(Ga,Mn)As** e SMD's **II-VI** como o **(Zn,Mn)Te**.
- Prevê **FM** acima de **300 K** para o **ZnO** e **GaN** dopados com **5%** de **Mn** e $p = 3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

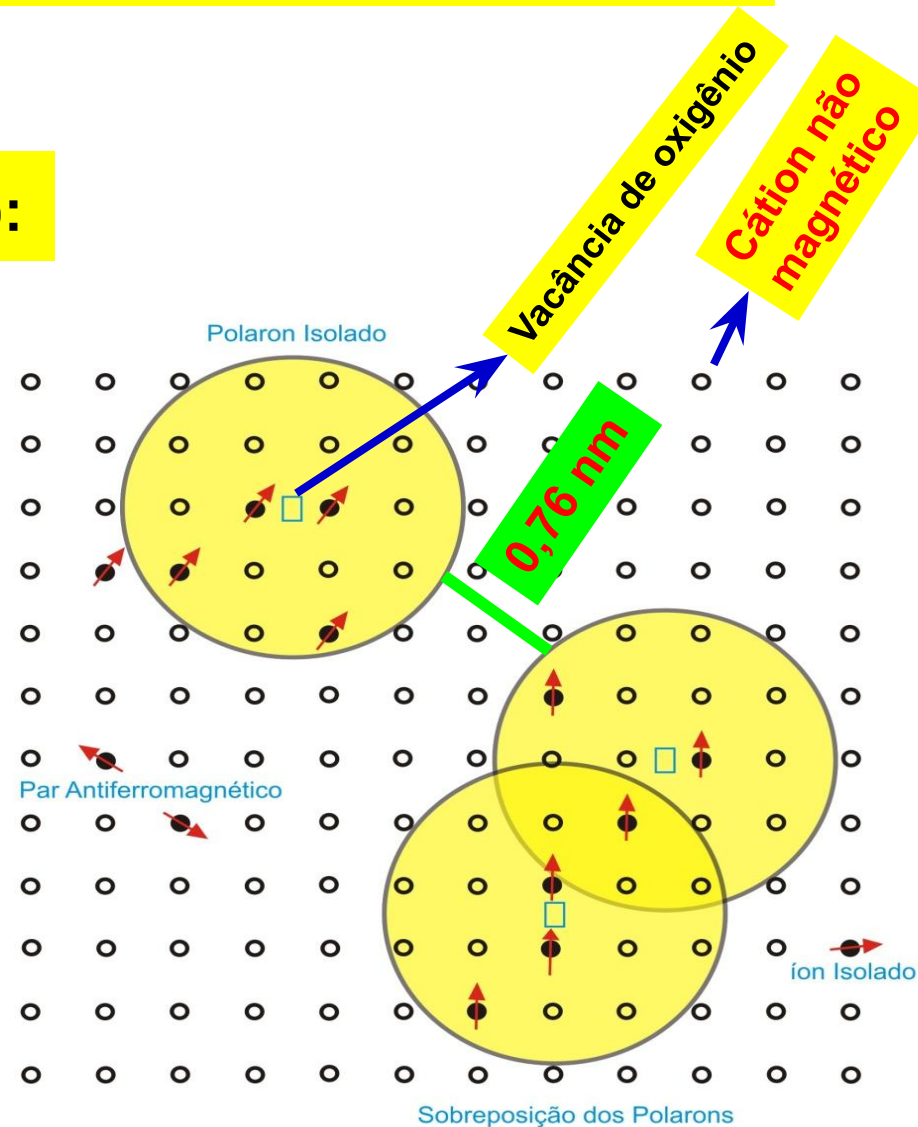
- O modelo considera que uma ordem FM entre os *spins* dos cátions isolados do MT é mediada por buracos na banda de valência.
- Introduce estados aceitadores pouco acima da banda de valência.



Polaron Magnético Ligado (PML), para DMS's tipo n

Coey et al. (Nature Mater. / 2005):

- O modelo propõe que a interação de troca **FM** em **OSMD's** é mediada pelos elétrons doados rasos.
- Localizados em uma banda de impureza, próxima à banda de condução.
- Que formam **PML's**, os quais se sobrepõem para criar uma banda de impureza.



Os oxigênios não são mostrados.



Descrição Experimental

Preparação das Amostras

(1) Liofilização;

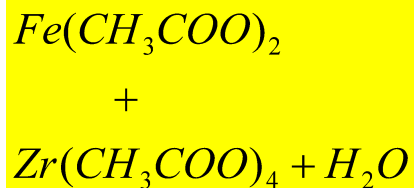
(2) Tratamento Térmico.

(1) Liofilização

□ técnica empregada para desidratação de materiais.

(a) Dissolve-se os acetatos juntos em água (destilada e deionizada):

(i) $\text{AcFe(II)} + \text{AcZr} + \text{água}$;



(ii) Resultaram em misturas homogêneas.

(iii) Congelamento em nitrogênio líquido.



Liofilizador

(2) Tratamento Térmico (Forno resistivo)

Condições:

**(i) $\text{AcFe(II)} + \text{AcZr}$
liofilizados**

- 600 °C por 3 horas;
- Em atmosfera livre;

(ii) Taxa de aquecimento:

- 10 °C/min.



Forno resistivo

Amostras Preparadas

- **Sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$**

$x = 0,00; 0,05; 0,07; 0,09; 0,15; 0,20; 0,25;$
 $0,30; 0,35 \text{ e } 0,40$

Técnicas de Caracterização



- **Termogravimetria (TG)/Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

- Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G Luxx;
- Sob fluxo de ar sintético ($N_2=80\%$ e $O_2=20\%$);

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

□ Shimadzu (SS 550 Superscan)

- **Difratometria de Raios X (DRX)**

- Shimadzu, modelo XRD-6000 (tubo de Cu) em 300 K;
- Geometria convencional θ - 2θ (método do pó);

- **Magnetização (VSM)**

- PPMS (*Quantum Design*)

- ❖ M vs. H em 10, 300 K.

- ❖ M vs. T de 10 a 300 K, sob campo de 500 Oe.

- **Espectroscopia Mössbauer**

- Onda triangular de velocidade - $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ – calibração $\rightarrow \alpha\text{-Fe}$
- Medidas entre 12 K (criostato a He/ciclo fechado).



Resultados



(a) Caracterização dos Precursores



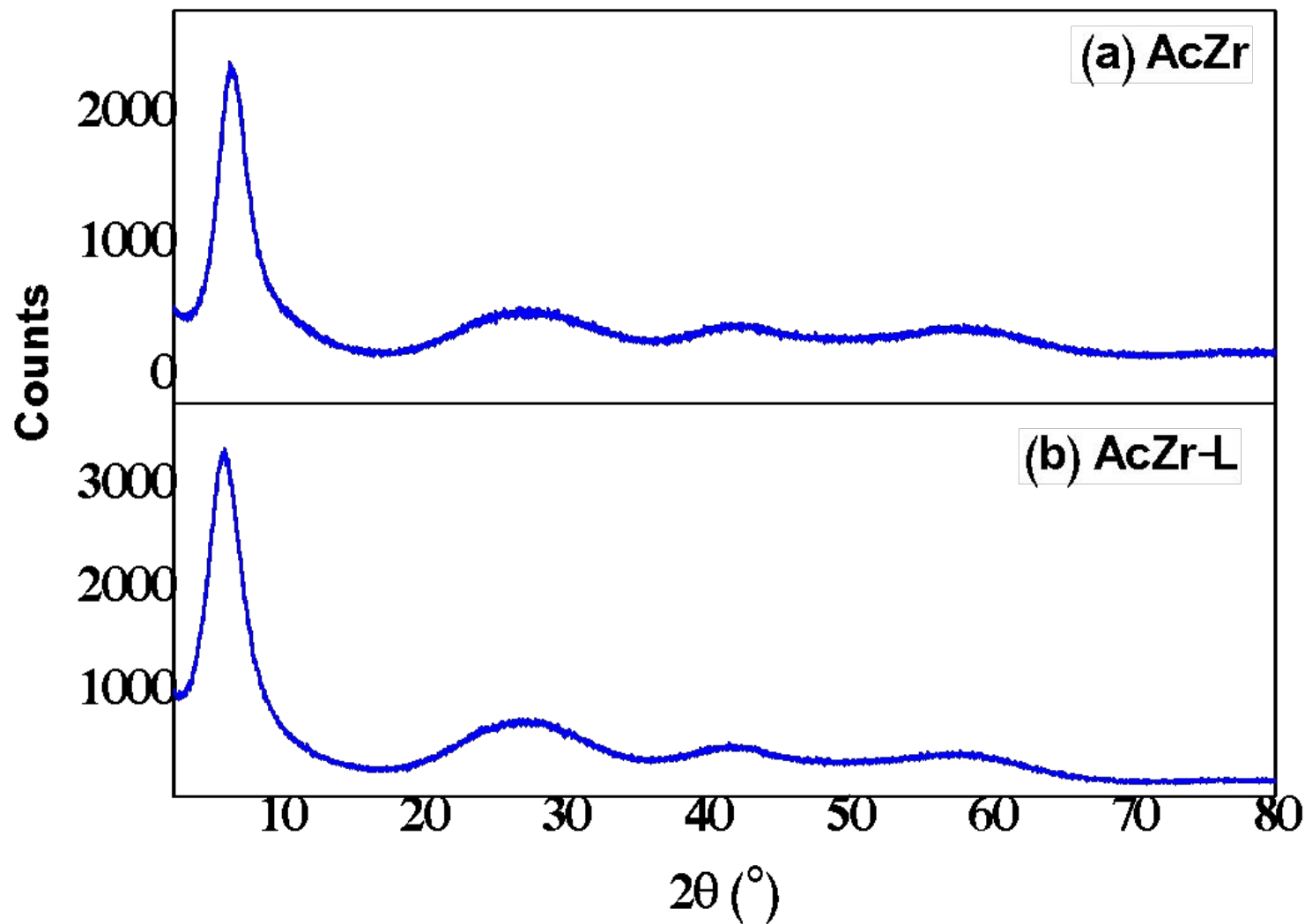
Acetato de zircônio

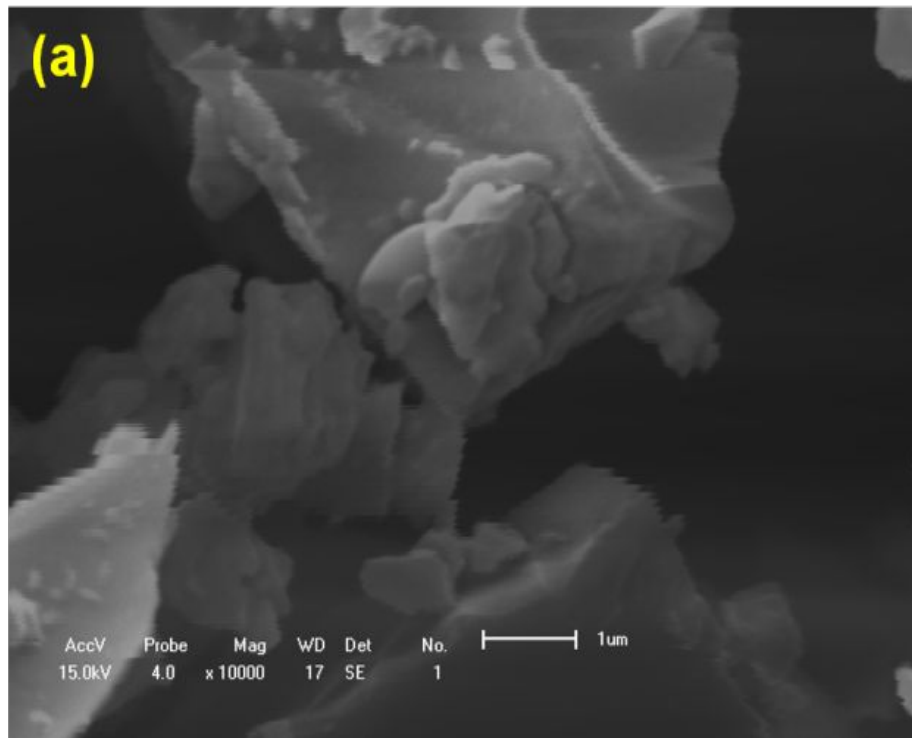


DRX

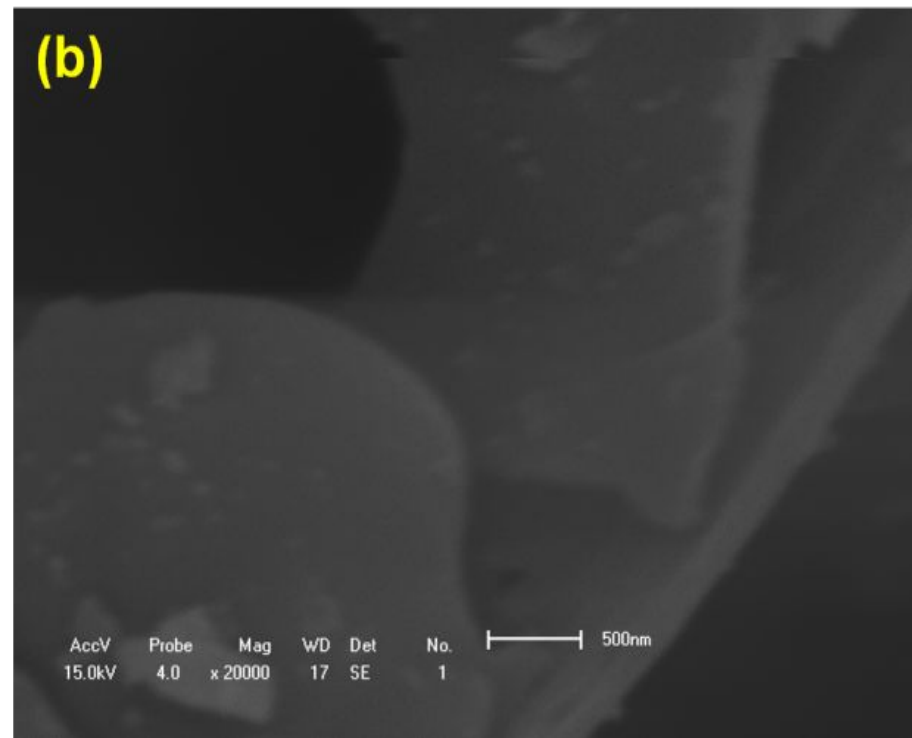


PROMAT





AcZr

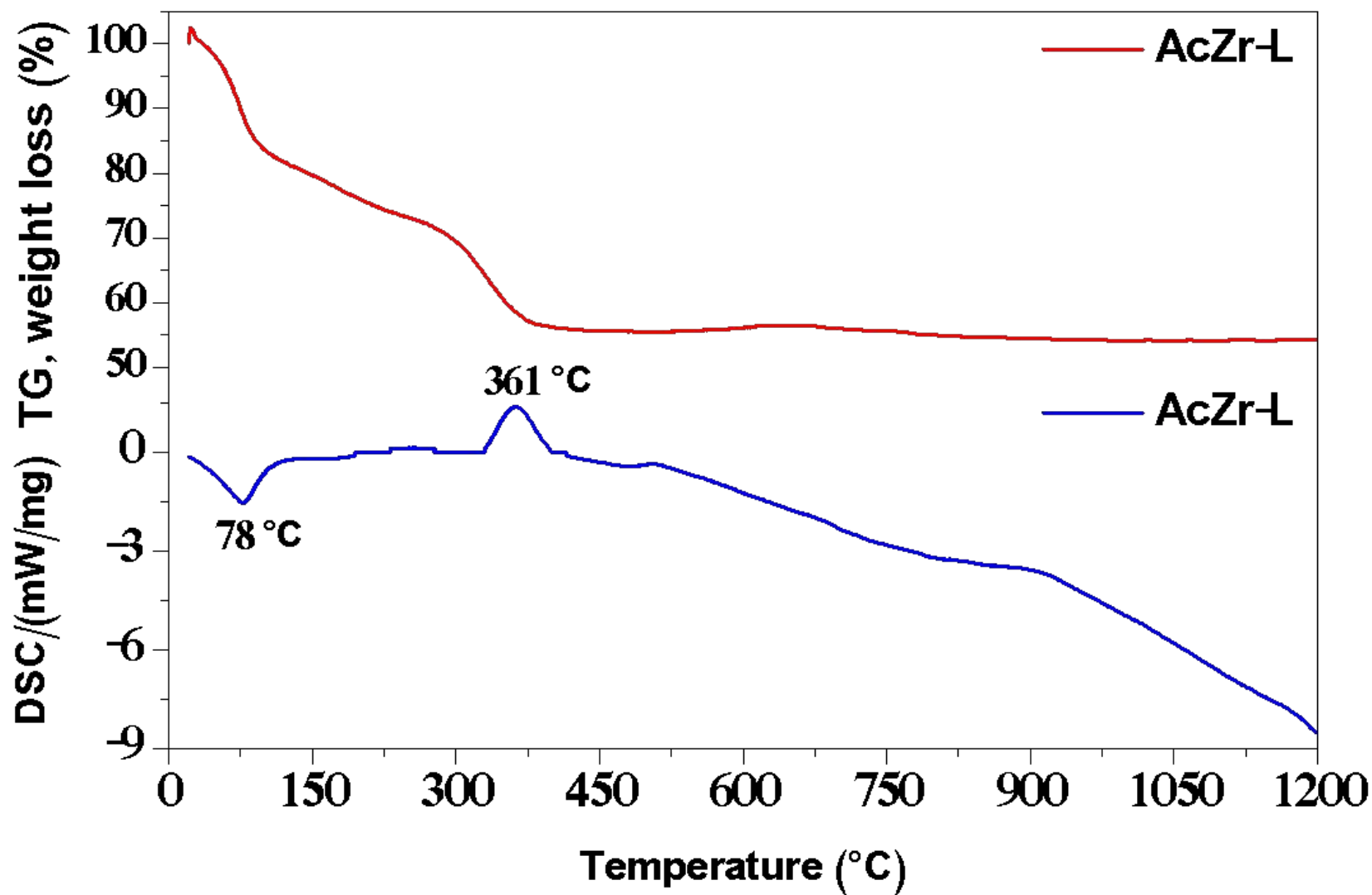


AcZr-L

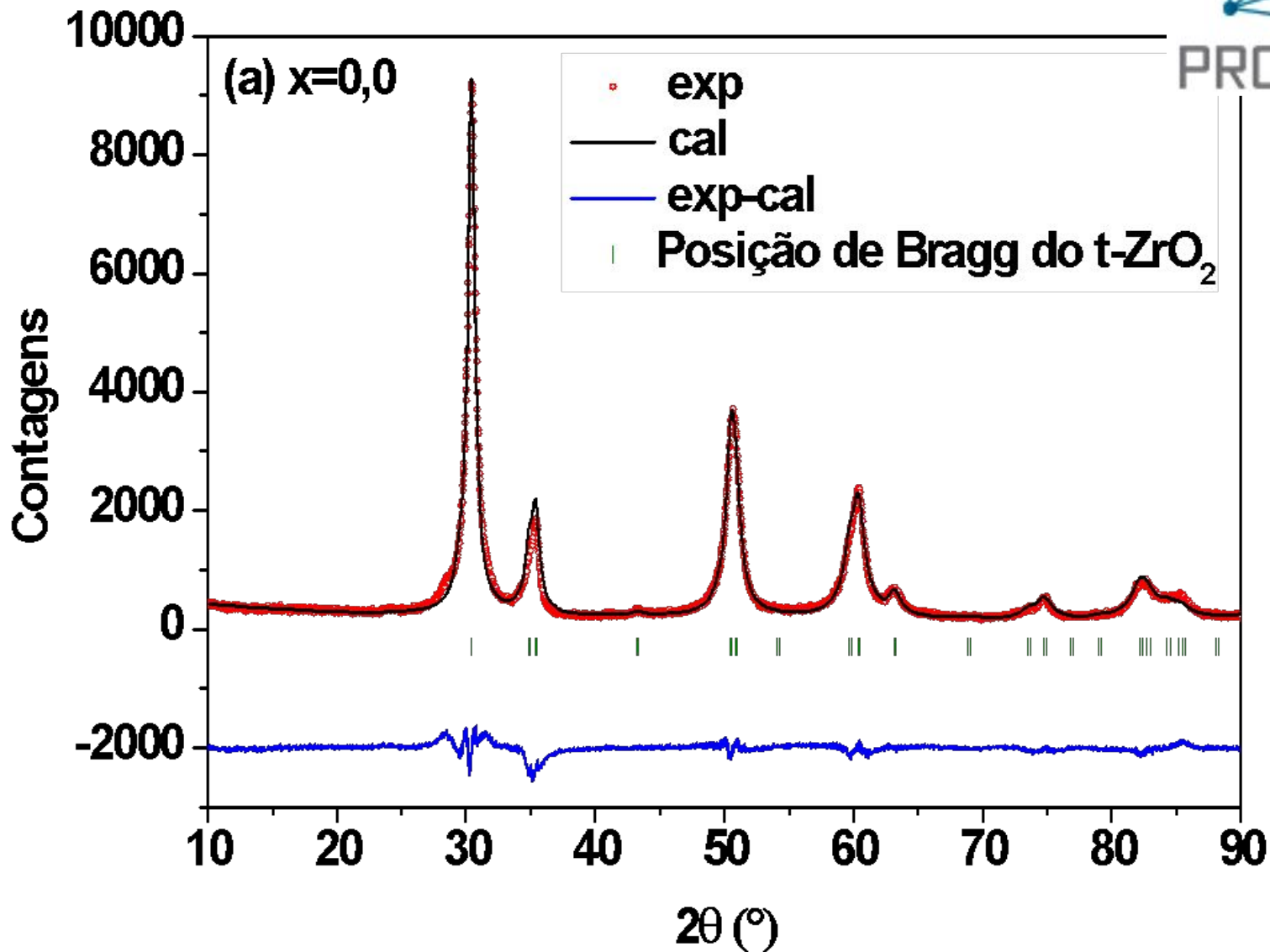
- **Aspecto de flocos em escala submicrométrica.**



TG e DSC

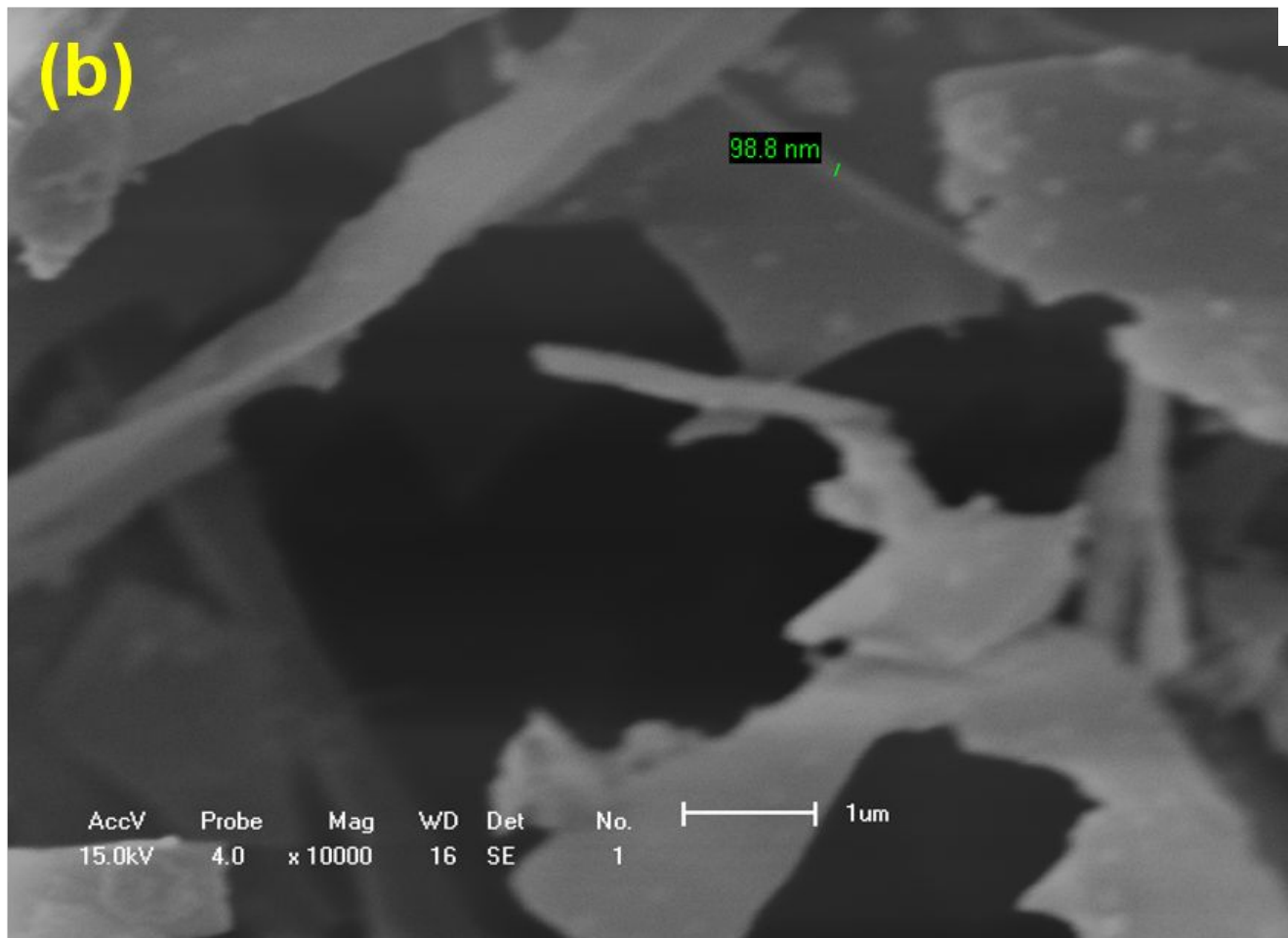


DRX do AcZr-L tratado termicamente



AcZr-L + 600 °C/3h

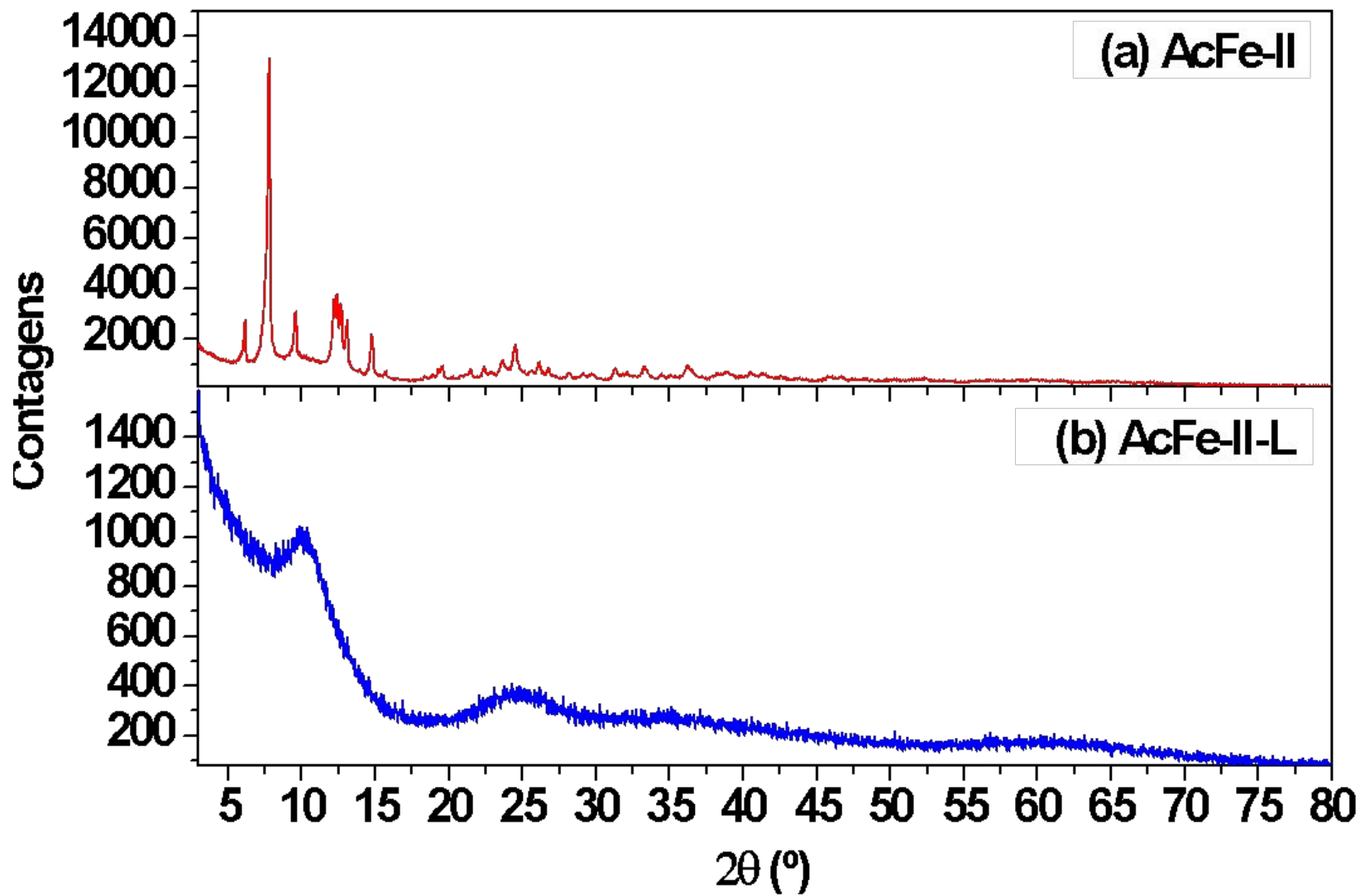
MEV do AcZr-L tratado termicamente



- Aspecto de flocos em escala submicrométrica.

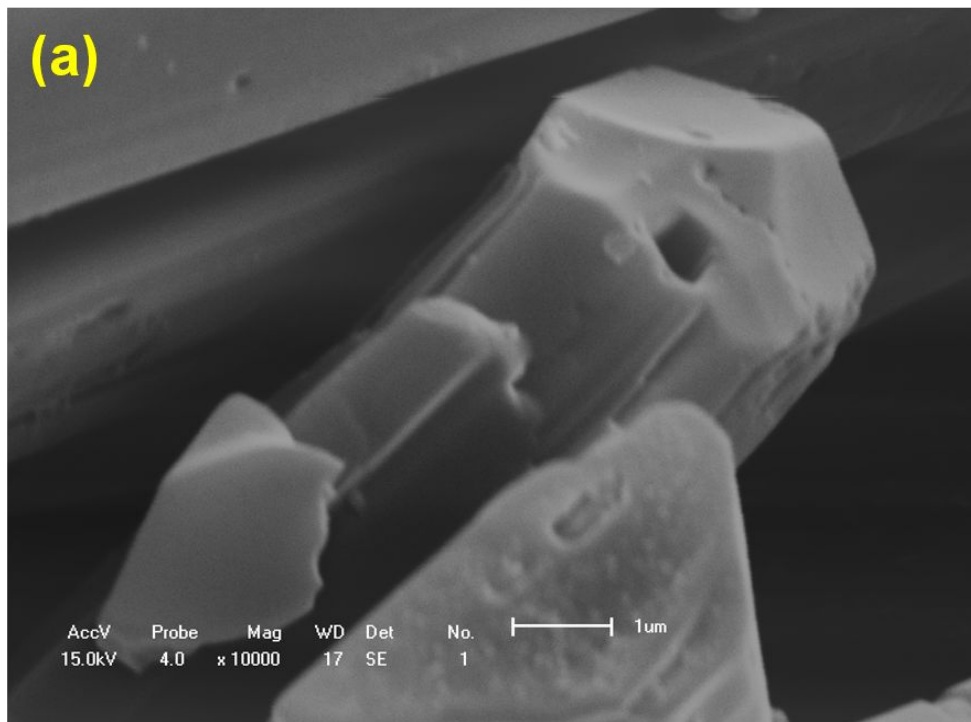


Acetato de ferro

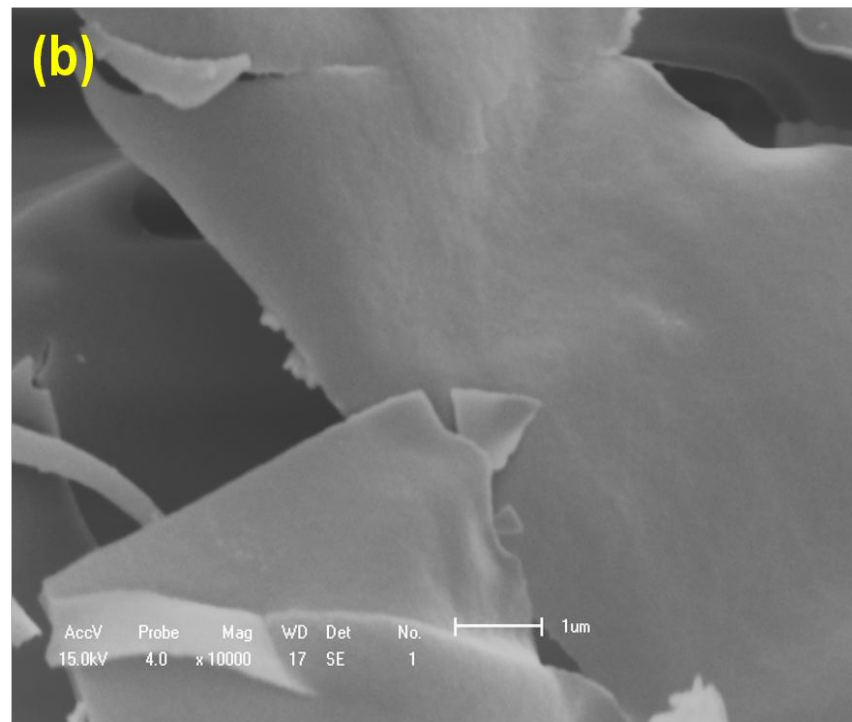




MEV



AcFe-II



AcFe-II-L



TG e DSC

Considerando:



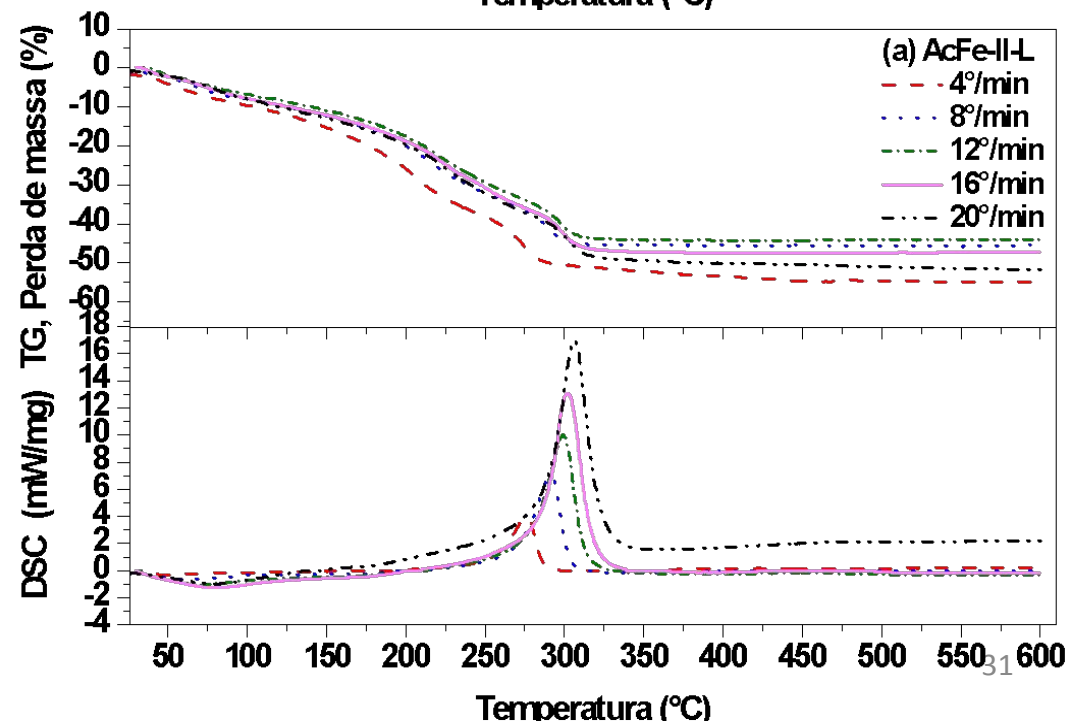
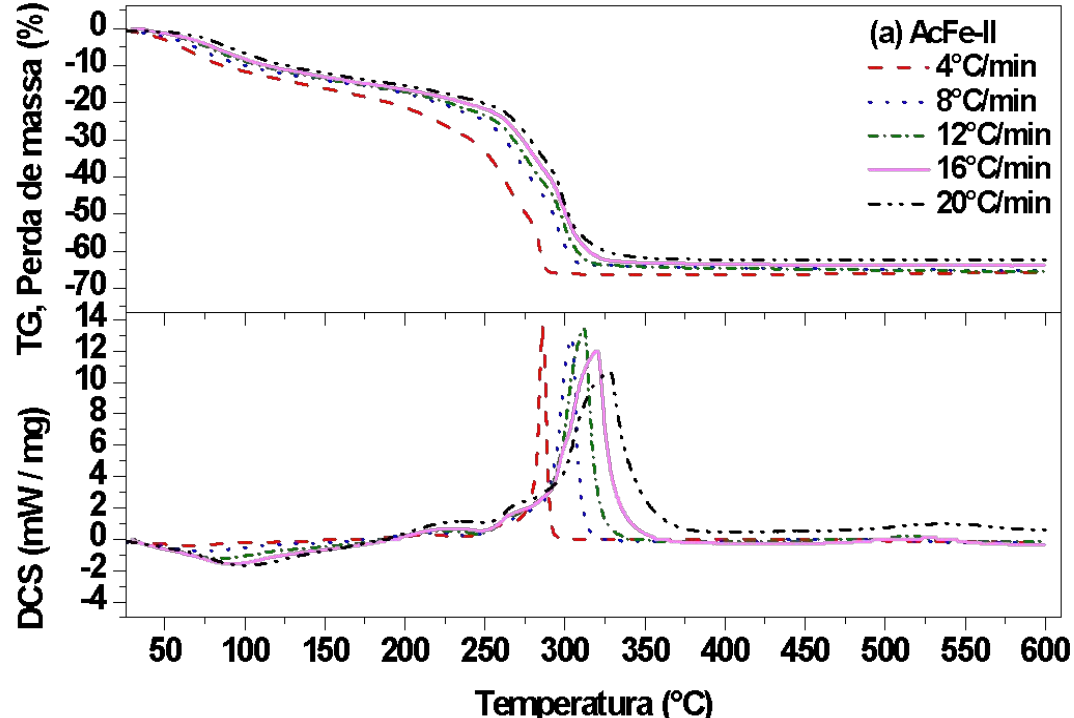
- Perda de massa em 500 °C:
63%
- Perda de massa teórica:
66%

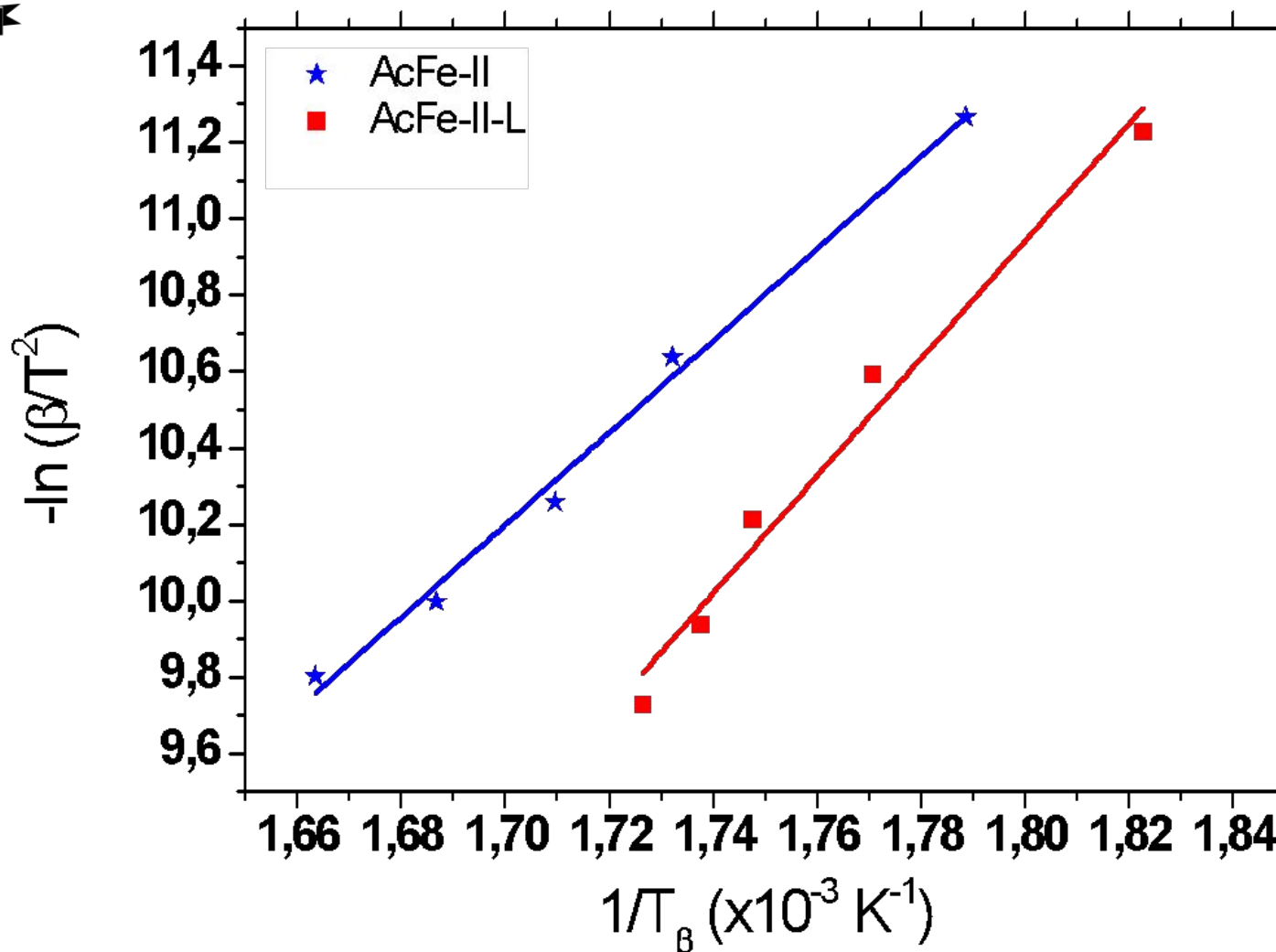
Picos exotérmicos AcFe:

T_{β} = 286 °C, 304 °C, 312 °C, 320 °C
e 328 °C

Picos exotérmicos AcFe-L:

T_{β} = 275 °C, 292 °C, 299 °C,
302 °C e 306 °C





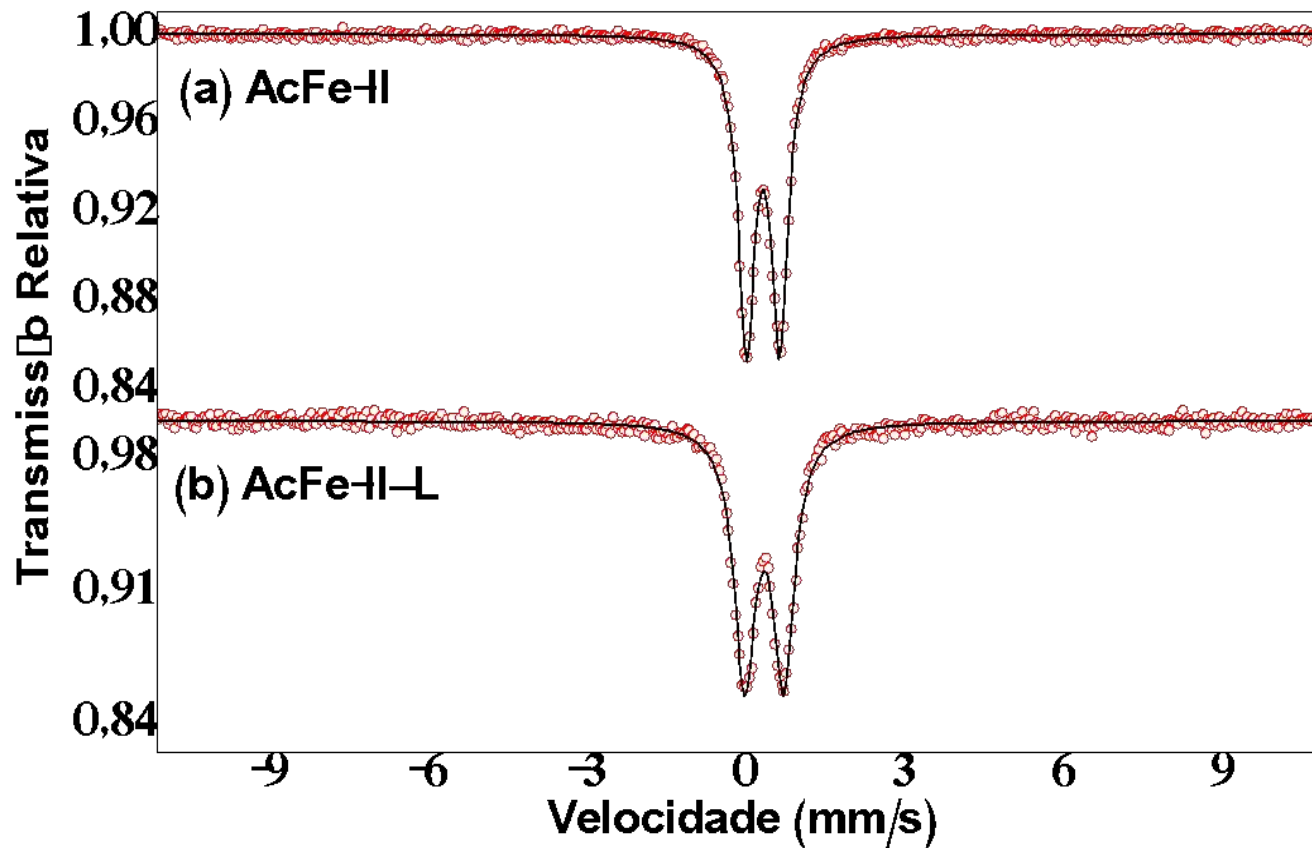
AcFe-II:

$E_a = 100,2 \text{ kJ/mol}$

AcFe-II-L:

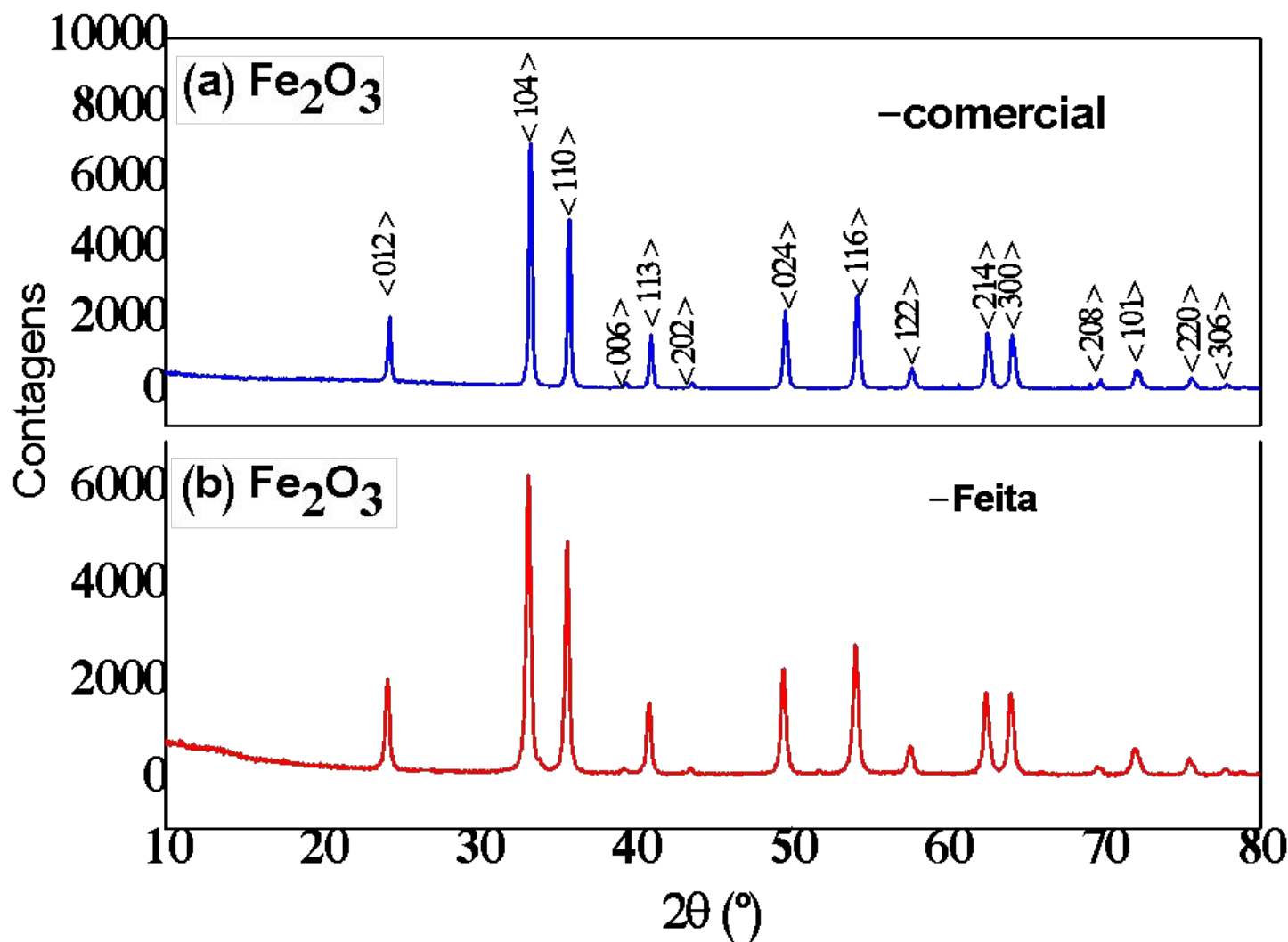
$E_a = 127,8 \text{ kJ/mol}$

Espectroscopia Mössbauer dos acetatos



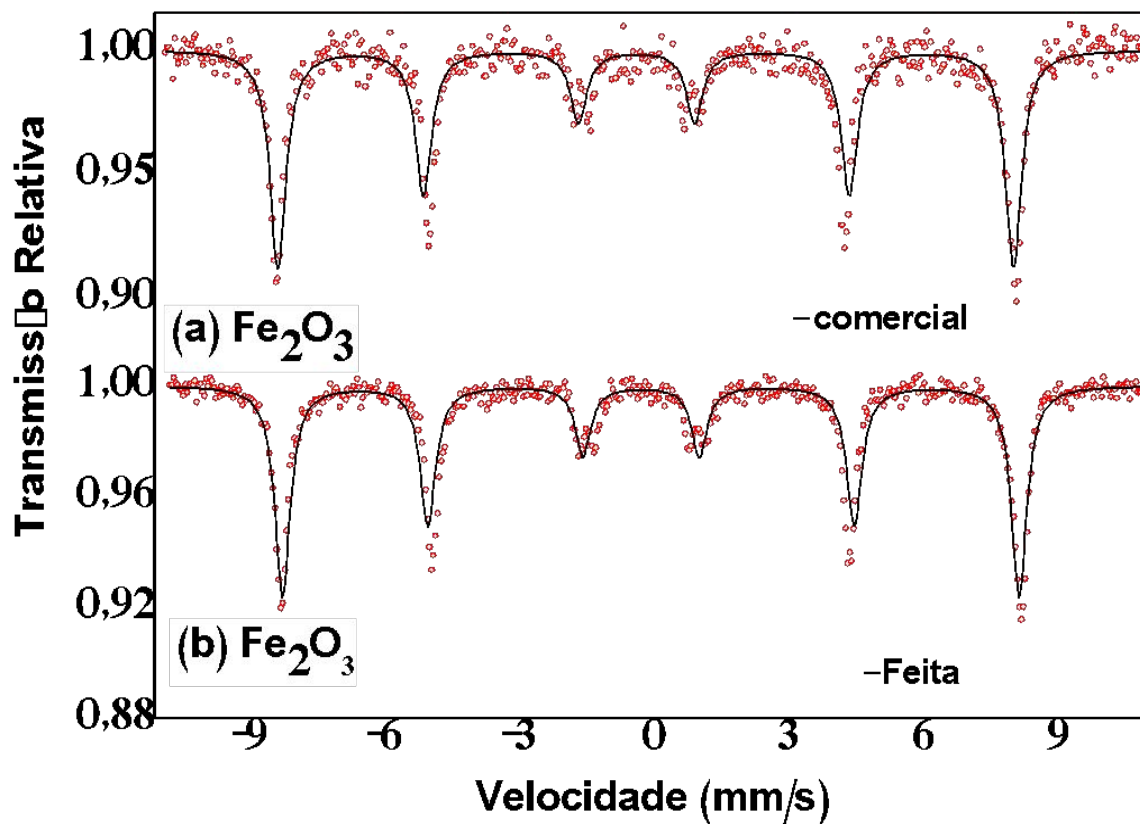
Amostra	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)
AcFe-II	0,39	0,63	0,37
AcFe-II-L	0,37	0,73	0,48

DRX do AcFe-L tratado termicamente



• AcFe-II –L + 500 ° C/3 h

□ Mössbauer para Fe_2O_3 e Feita- Fe_2O_3



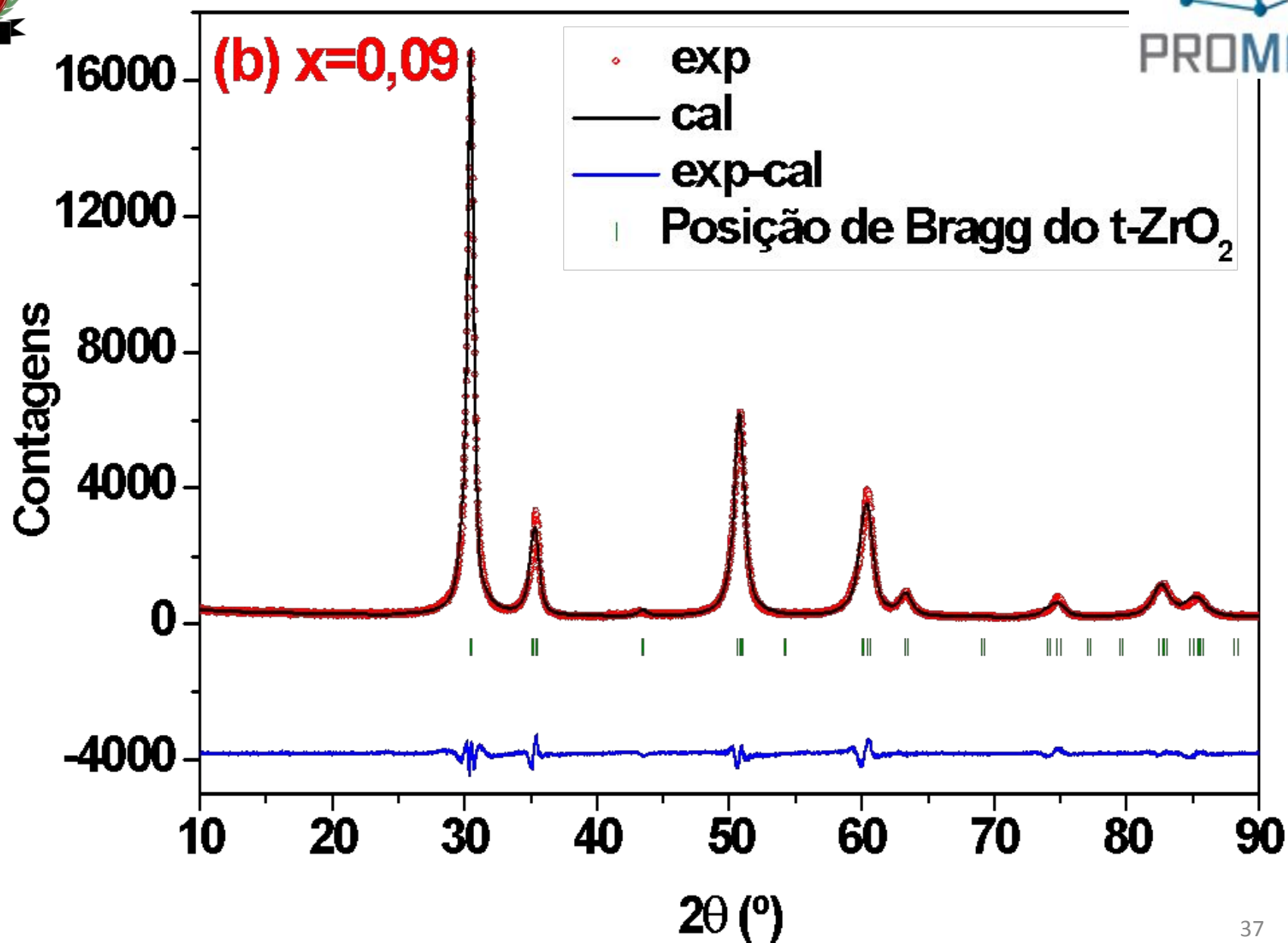
Amostra	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (Tesla)
Fe_2O_3	0,37	-0,21	0,41	50,8
Feita - Fe_2O_3	0,37	-0,20	0,43	50,7

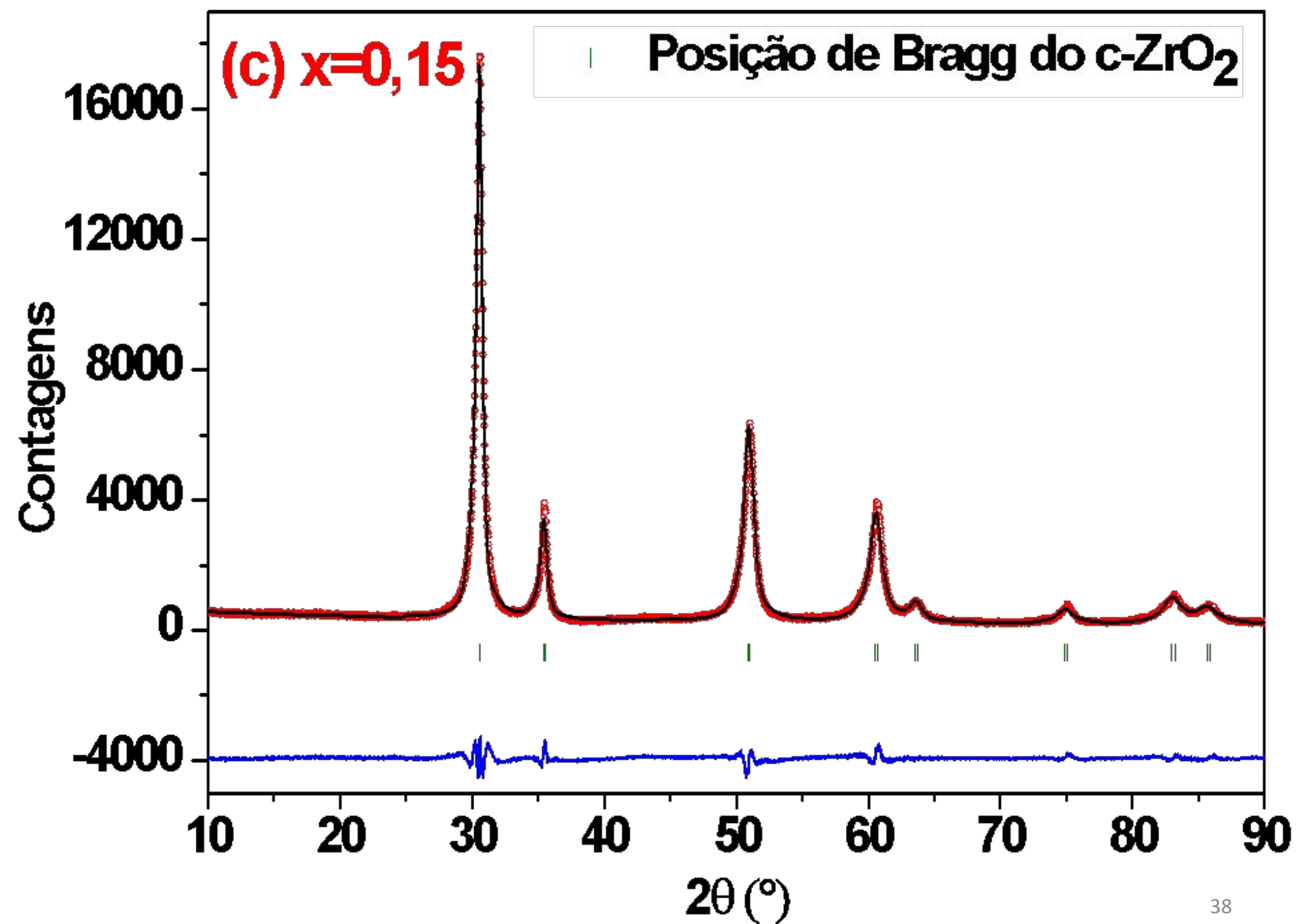
(b) Caracterização dos Sistemas

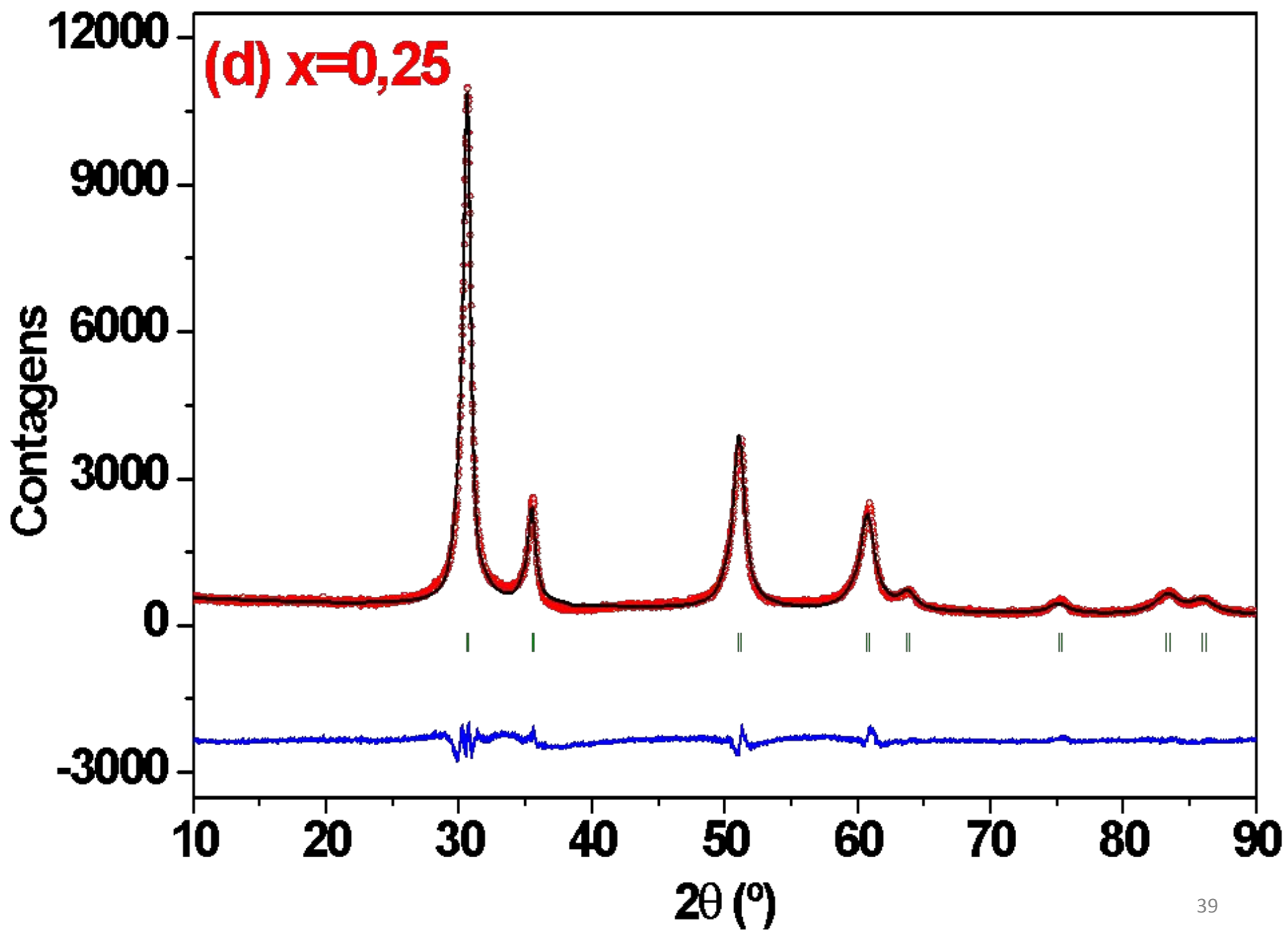


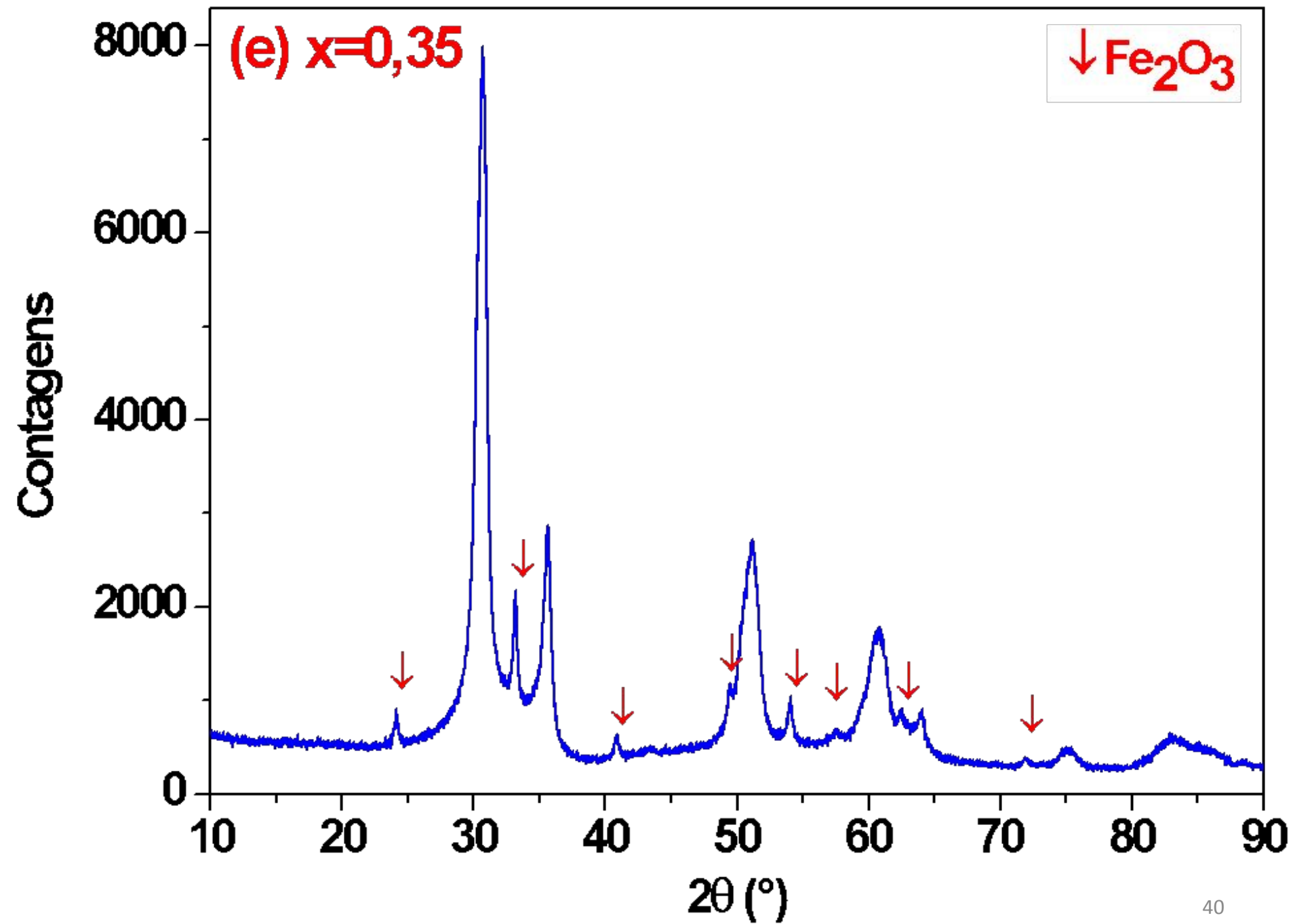
$$0 \leq x \leq 0,40$$

AcZr-L + AcFe-L + 600 °C/3h



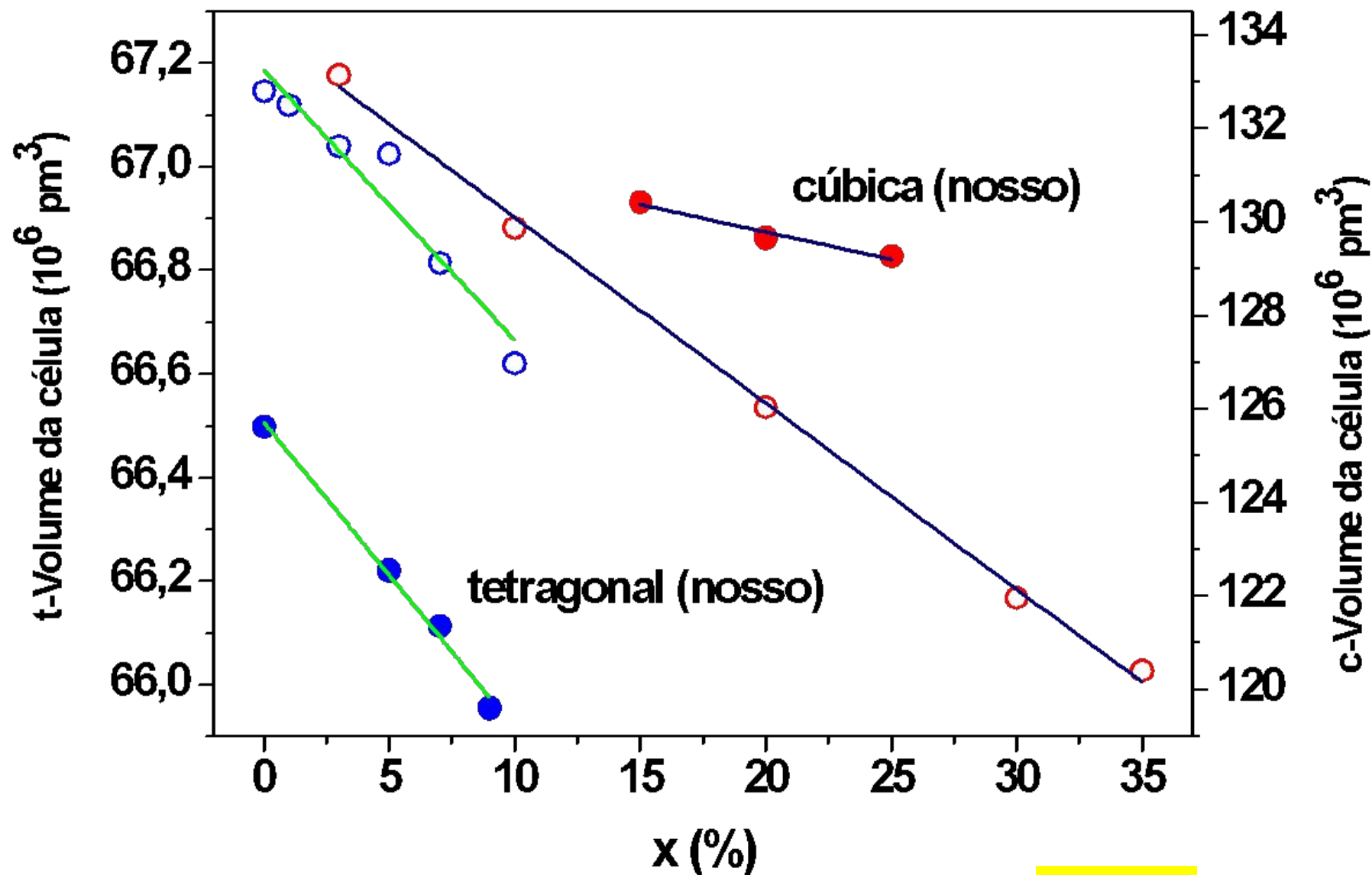






Parâmetros obtidos no Refinamento Rietveld e Diamond

$\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	Fase	Parâm. de rede (Å)	Tamanho médio de Cristalito (nm)	Comp. da aresta (el_1 , el_2)* do cátion octaedral (Å)	Comp. da ligação cátion – O (c-o) (Å)	Resíduos (%)		$R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}$
						R_{wp}	R_{exp}	S
0	t-ZrO ₂	a=3,592 c=5,158	13,0	3,5920 (x4) 3,6197 (x8)	2,0828 (x4) 2,3556 (x4)	15,5	6,01	2,56
0,05	t-Zr _{0,95} Fe _{0,05} O ₂	a=3,590 c=5,147	18,4	3,5900 (x4) 3,6148 (x8)	2,0808 (x4) 2,3527 (x4)	7,5	4,45	1,70
0,07	t-Zr _{0,93} Fe _{0,07} O ₂	a=3,589 c=5,136	19,4	3,5891 (x4) 3,6128 (x8)	2,0818 (x4)	8,7	2,85	3,07
0,09	t-Zr _{0,91} Fe _{0,09} O ₂	a=3,588 c=5,119	20,5	3,5890 (x4) 3,6044 (x8)	2,0775 (x4) 2,3470 (x4)	10,3	5,15	2,00
0,15	c-Zr _{0,85} Fe _{0,15} O ₂	a=5,071	25,8	3,5857 (x12)	2,1958 (x8)	10,9	5,17	2,11
0,20	c-Zr _{0,80} Fe _{0,20} O ₂	a=5,061	25,0	3,5787 (x12)	2,1915 (x8)	12,6	6,19	2,03
0,25	c-Zr _{0,75} Fe _{0,25} O ₂	a=5,056	21,0	3,5751 (x12)	2,1893 (x8)	13,7	6,17	2,22

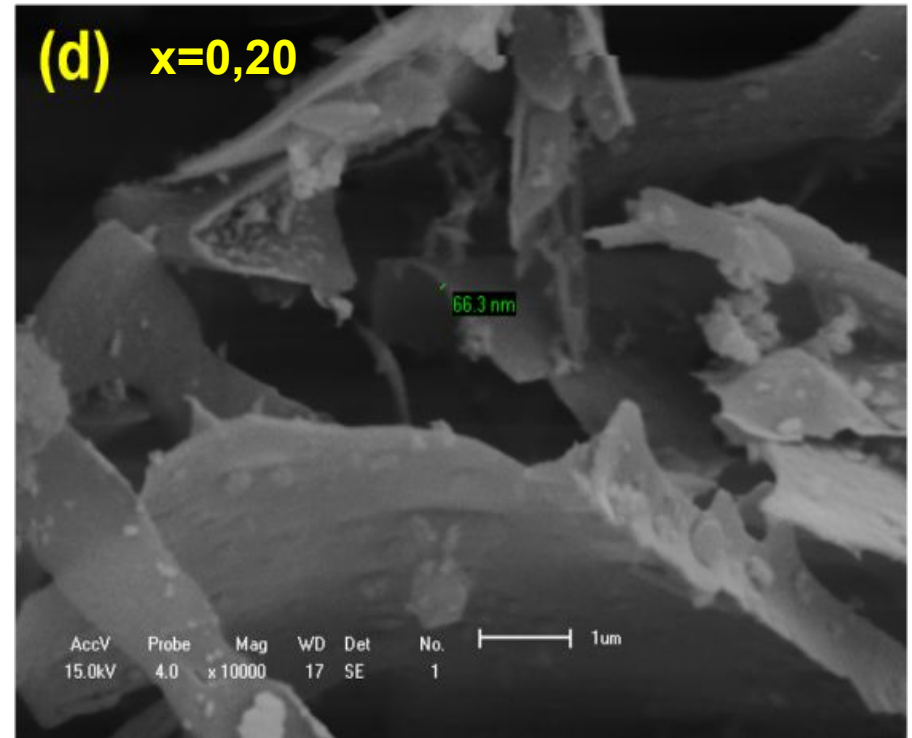
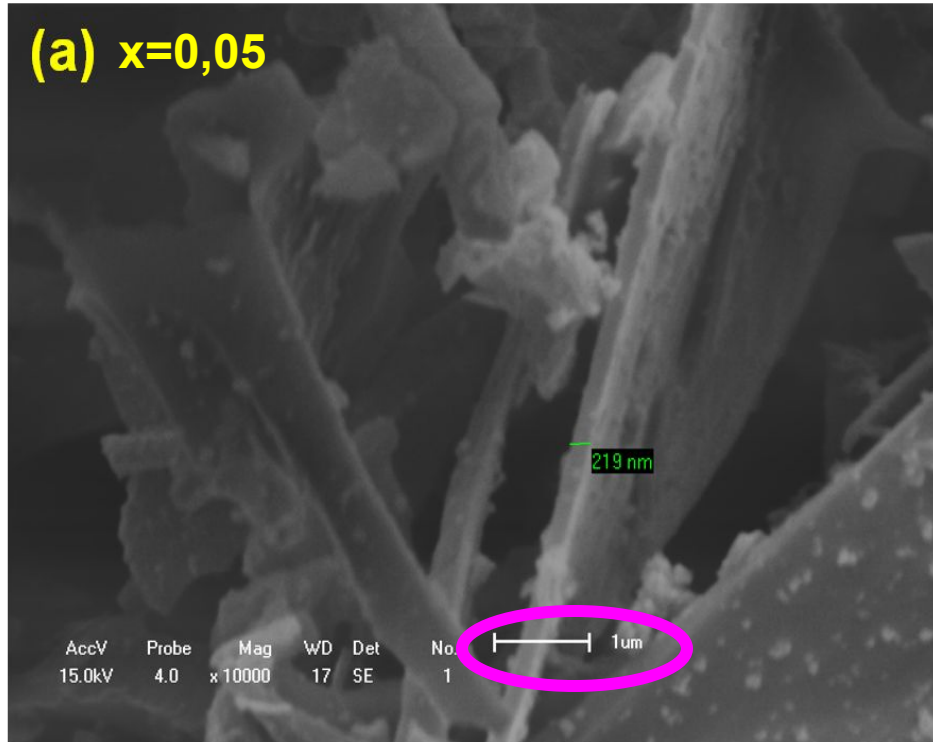


Kumar et al., J. Alloy. Compd/2015 (tetragonal)

Štefanić et al., J. Alloy. Compd/2001 (cúbica)

Sol-Gel

Coprecipitação

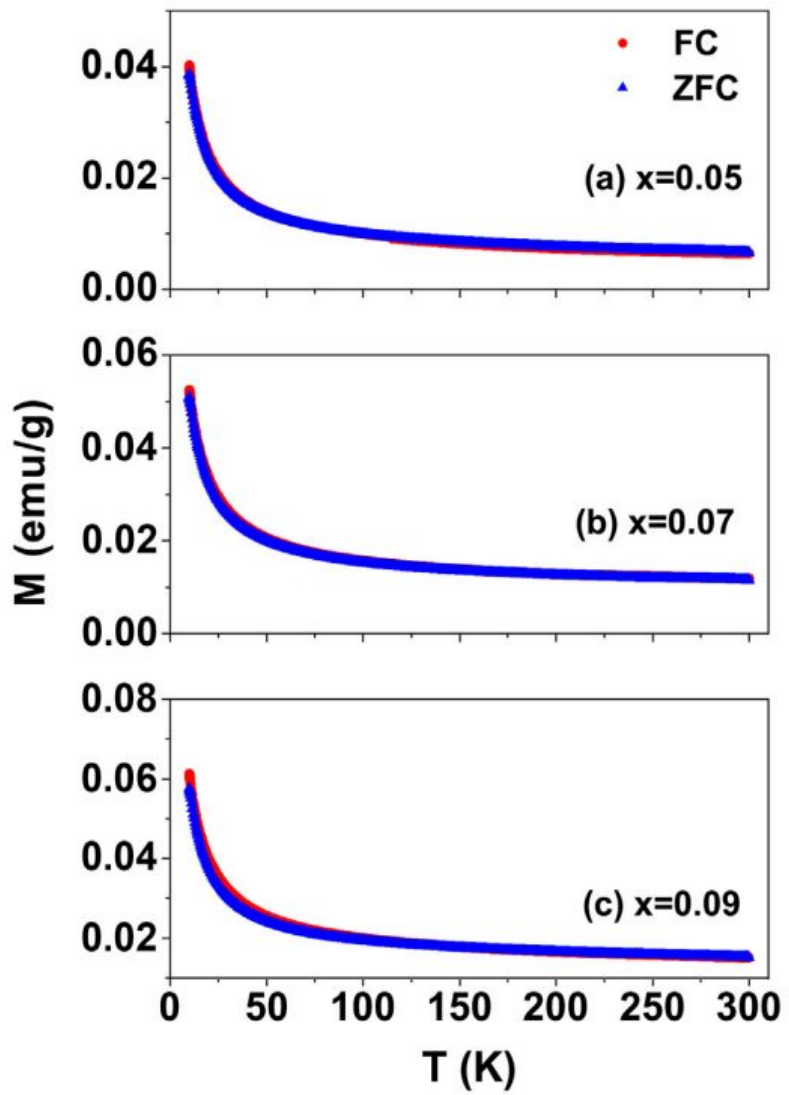


- Aspecto de flocos em escala submicrométrica.

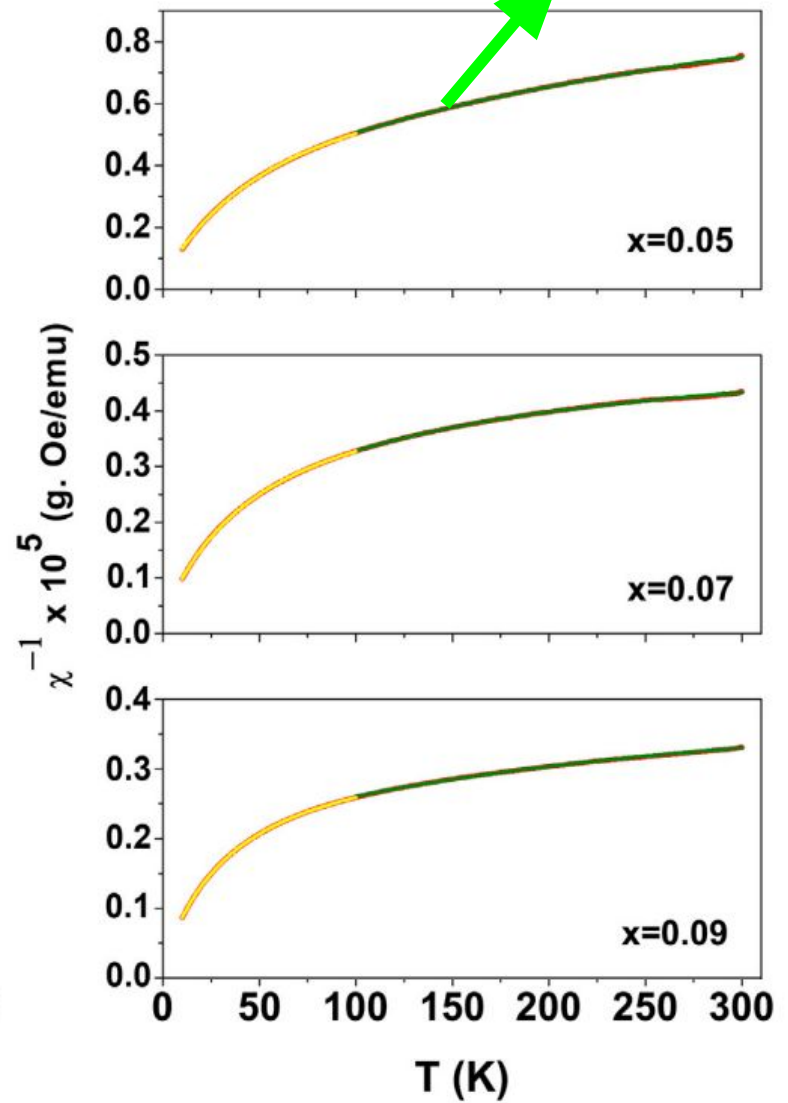
◆ **M x T , com H = 500 Oe**

Lei generalizada de Curie-Weiss

$$\chi = \chi_0 + (T - \theta) / C$$

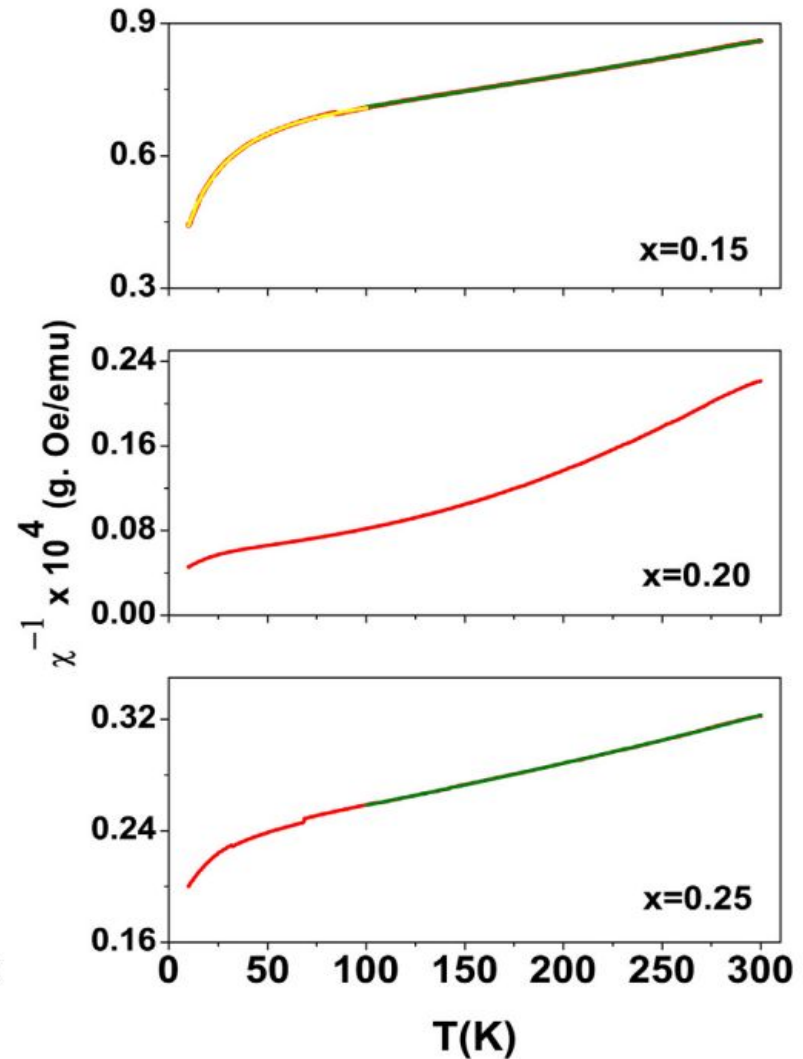
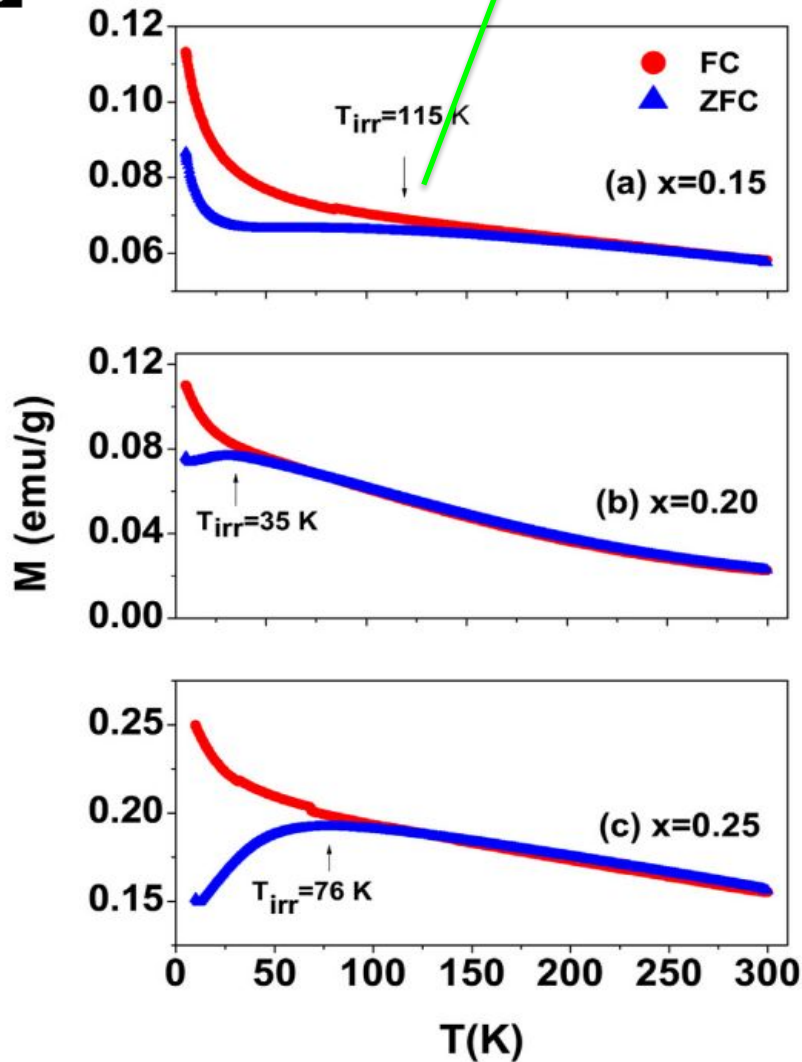


Curvas tópicas de PM



Curvas inversas da susceptibilidade

Ponto de mudança no comportamento magnético do material



Sistema com interações AFM + Frustração (spin glass em baixas temperaturas)

Os coeficientes C-W (θ 's) refletem interações AFM

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

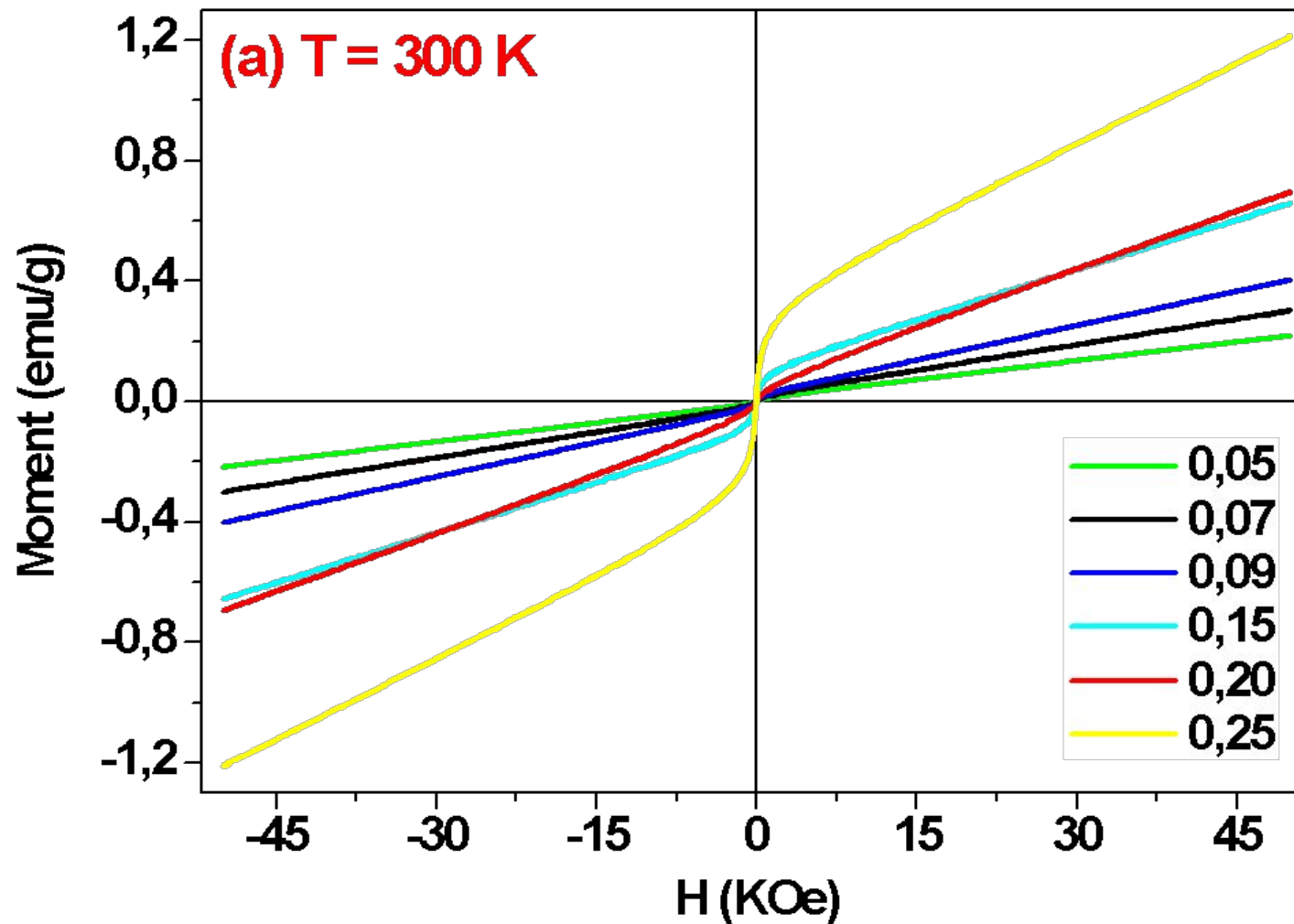
- χ_0 apresenta valores típicos para sistemas óxidos frustrados, aumentando ligeiramente com a concentração e a temperatura;
- A constante específica, C, não mostram qualquer tendência notável, com a variação destas duas grandezas.



M x H, em 300 K



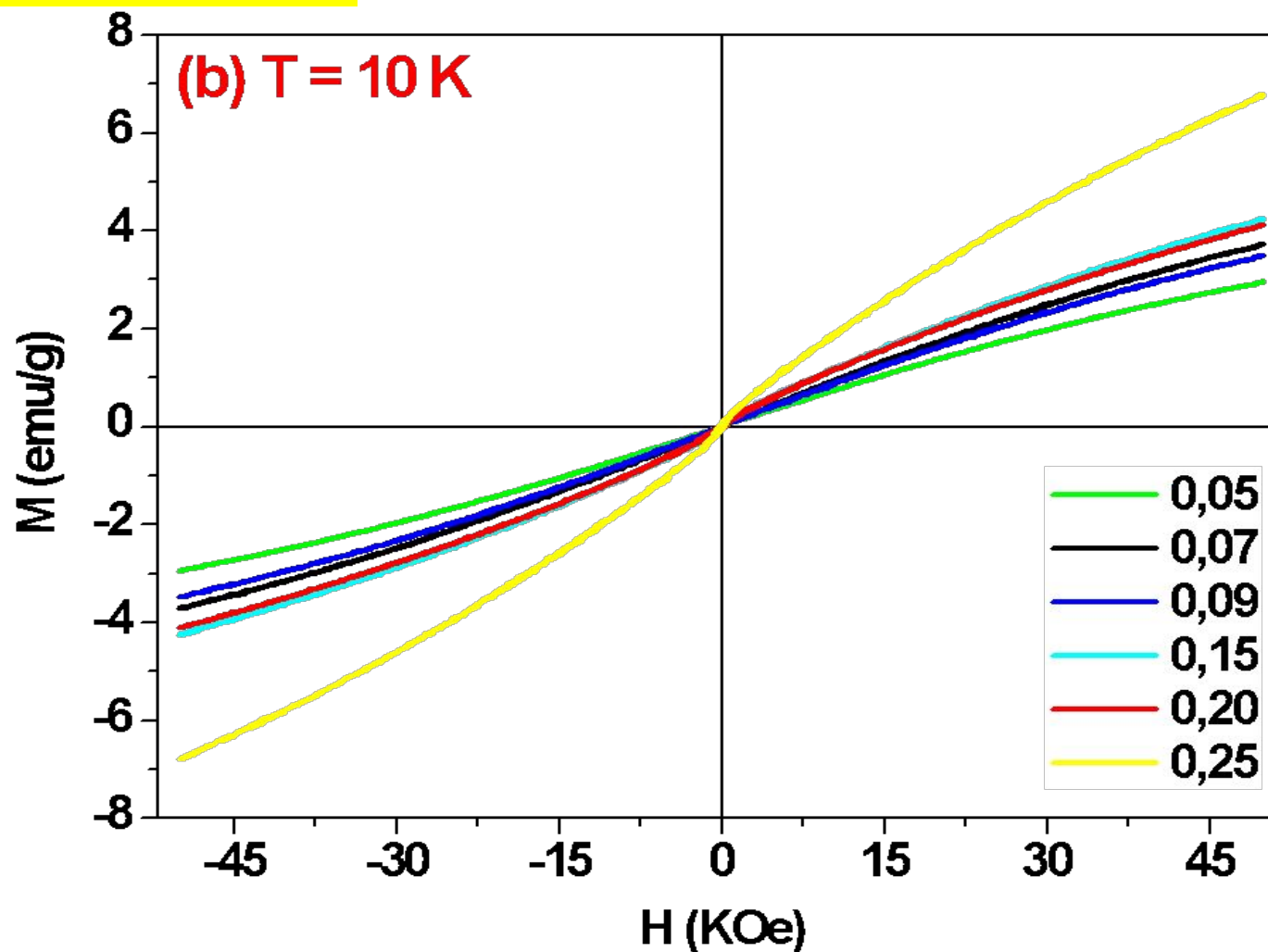
PROMAT



- Comportamento semelhante ao paramagnético e não existe histerese magnética significativa.



M x H, em 10 K



- Revelam um momento PM mais forte do que o observado em 300 K, mas ainda não foi possível observar qualquer histerese magnética.

Função de Langevin

$$M = M_s \left[\coth\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu H} \right] \quad \text{com} \quad M_s = N\mu$$

Ajustou-se o primeiro quadrante da curva M x H em 300 K com:

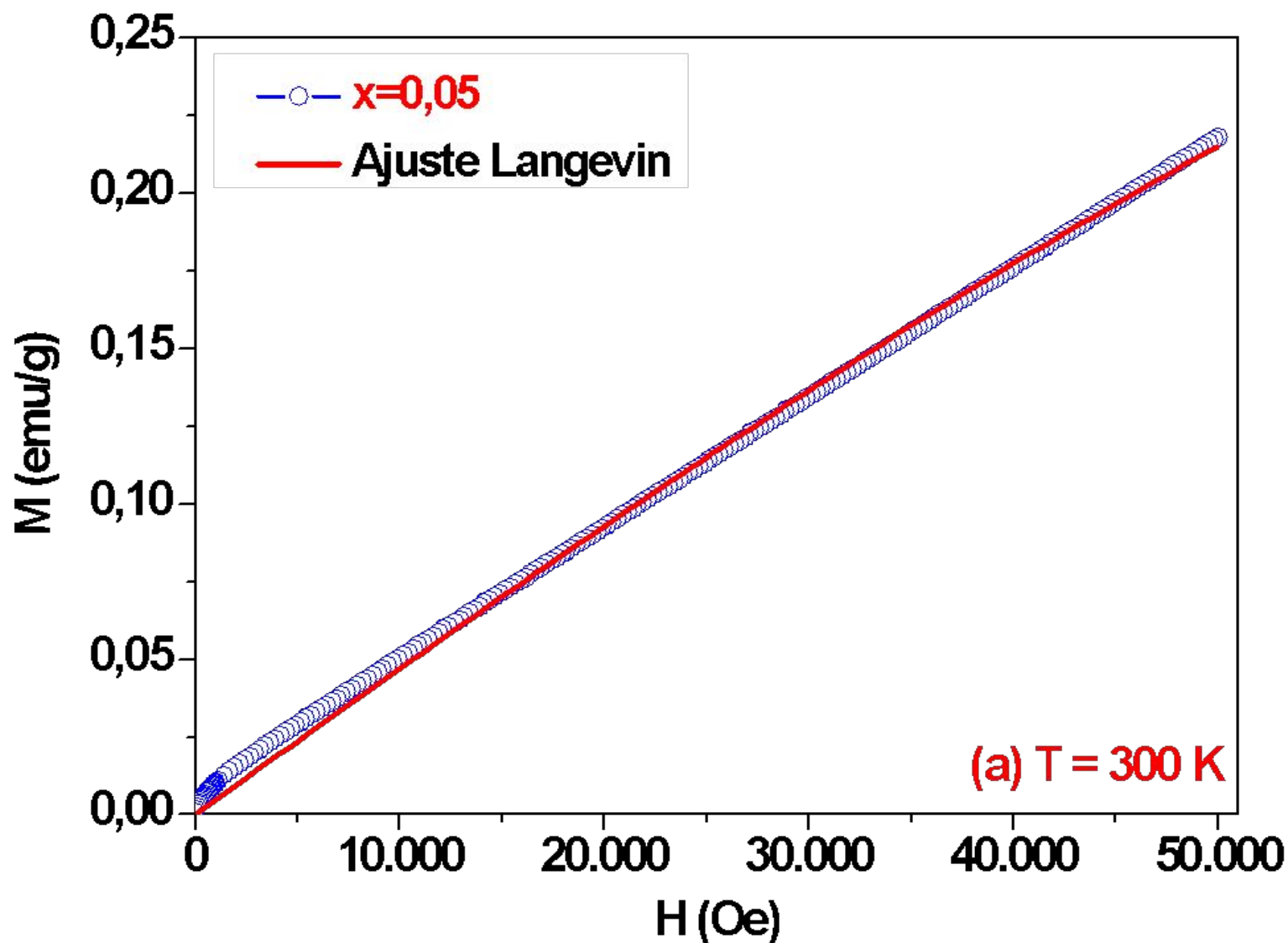
$$y = A * B * (1 / \tanh(B * x) - 1 / (B * x))$$

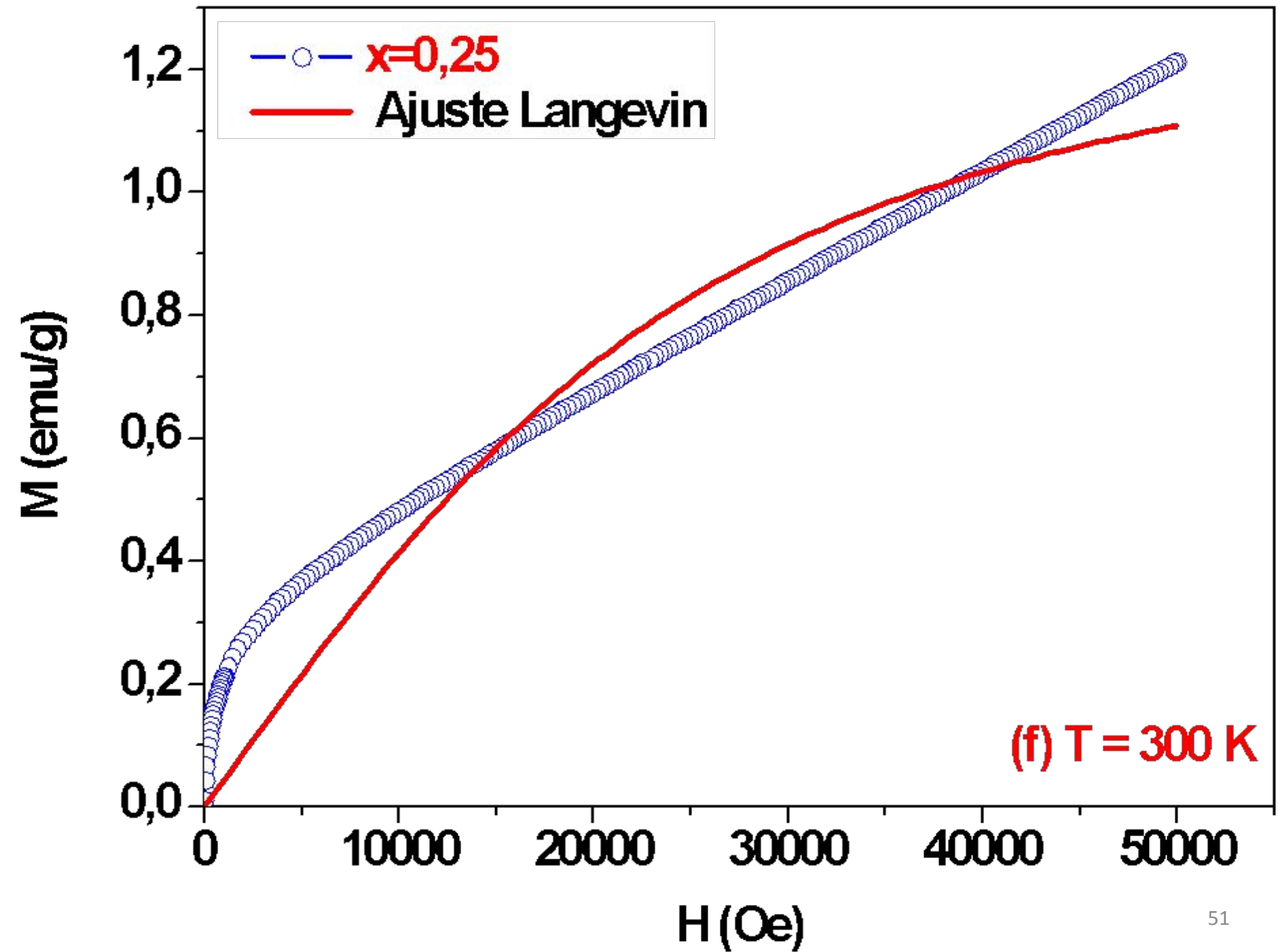
sendo

$$A = NK_B T \quad \text{e} \quad B = \mu / K_B T$$

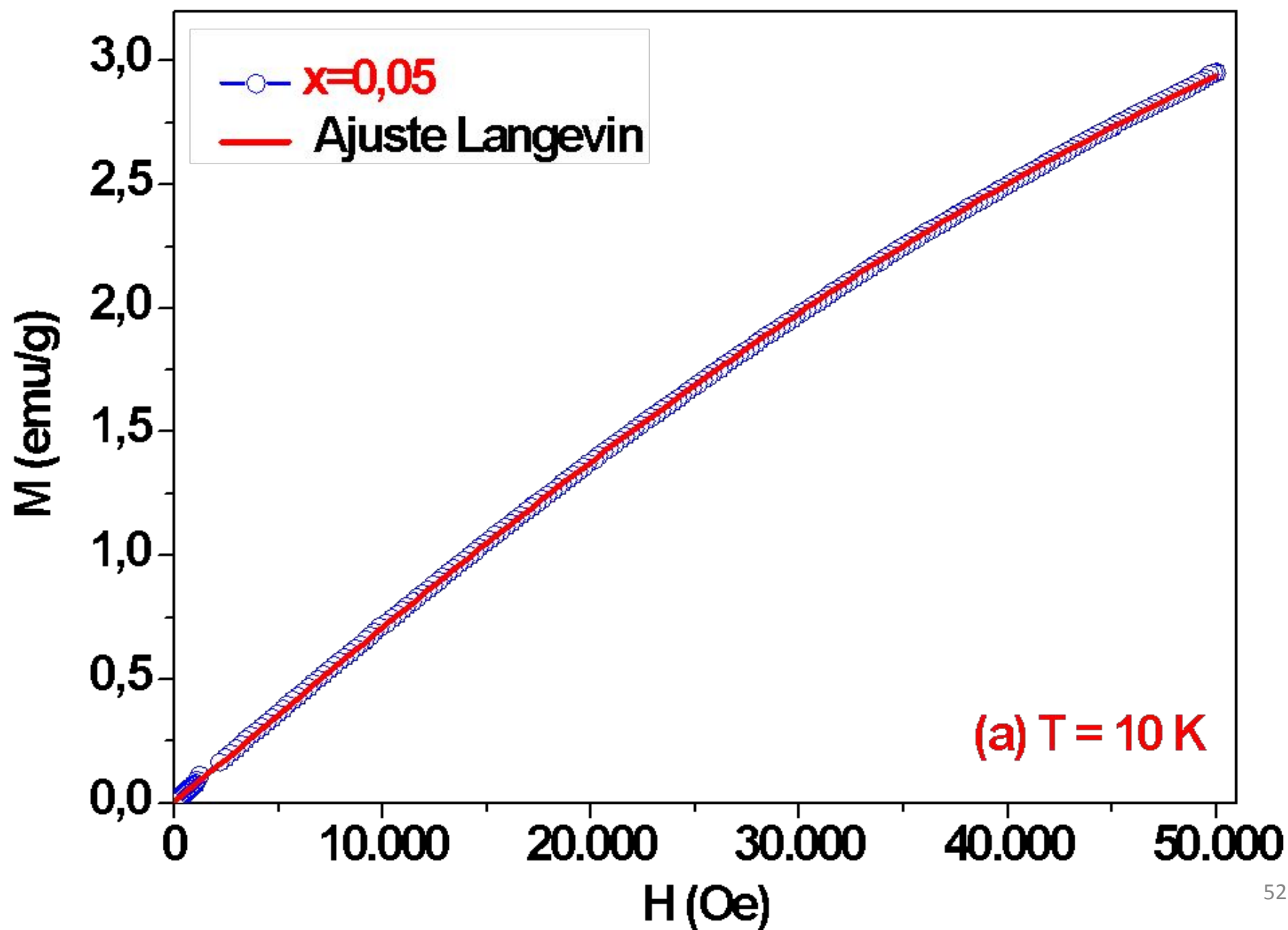
– Ajustes de Langevin

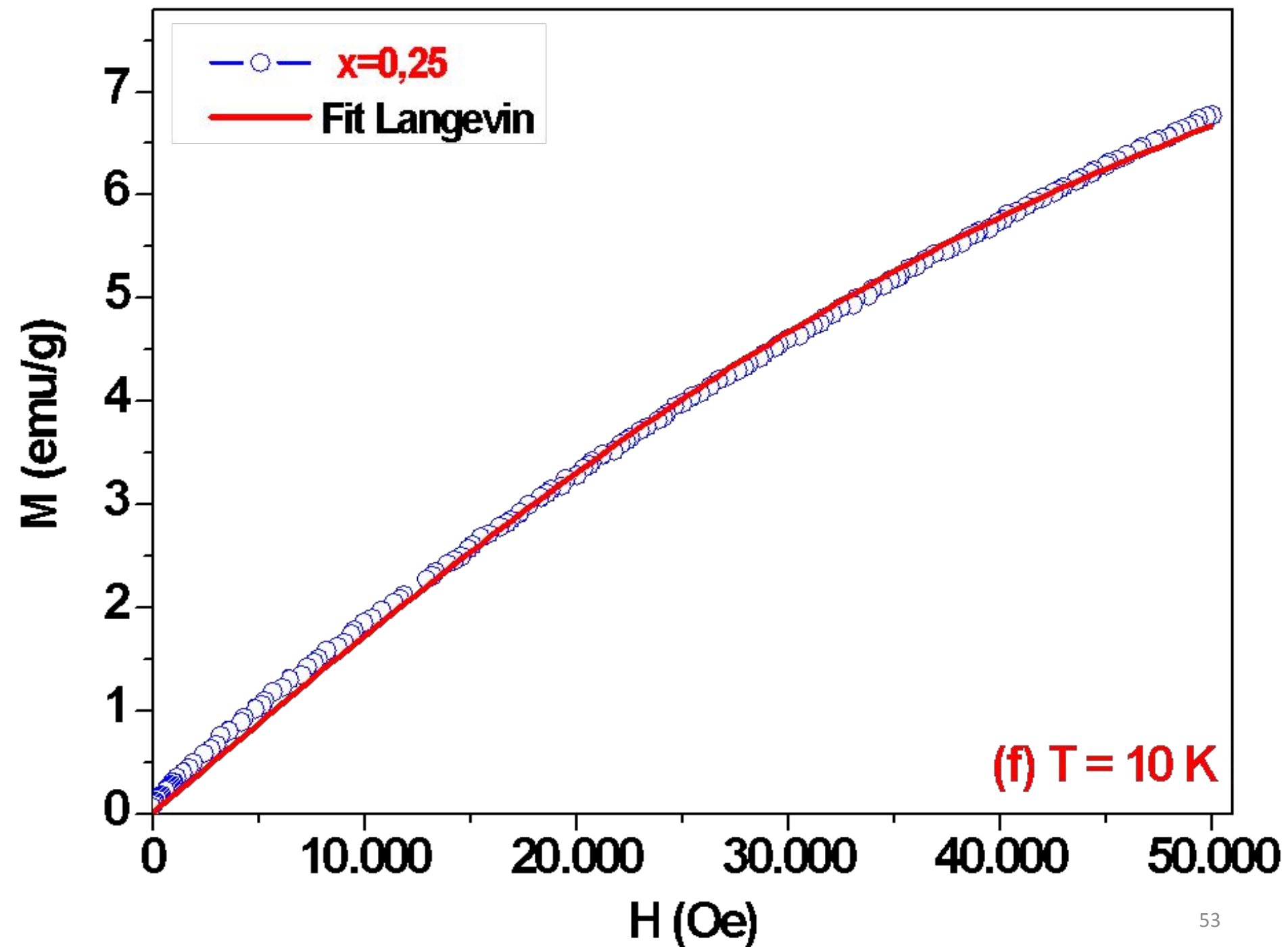
◆ 300 K





10 K



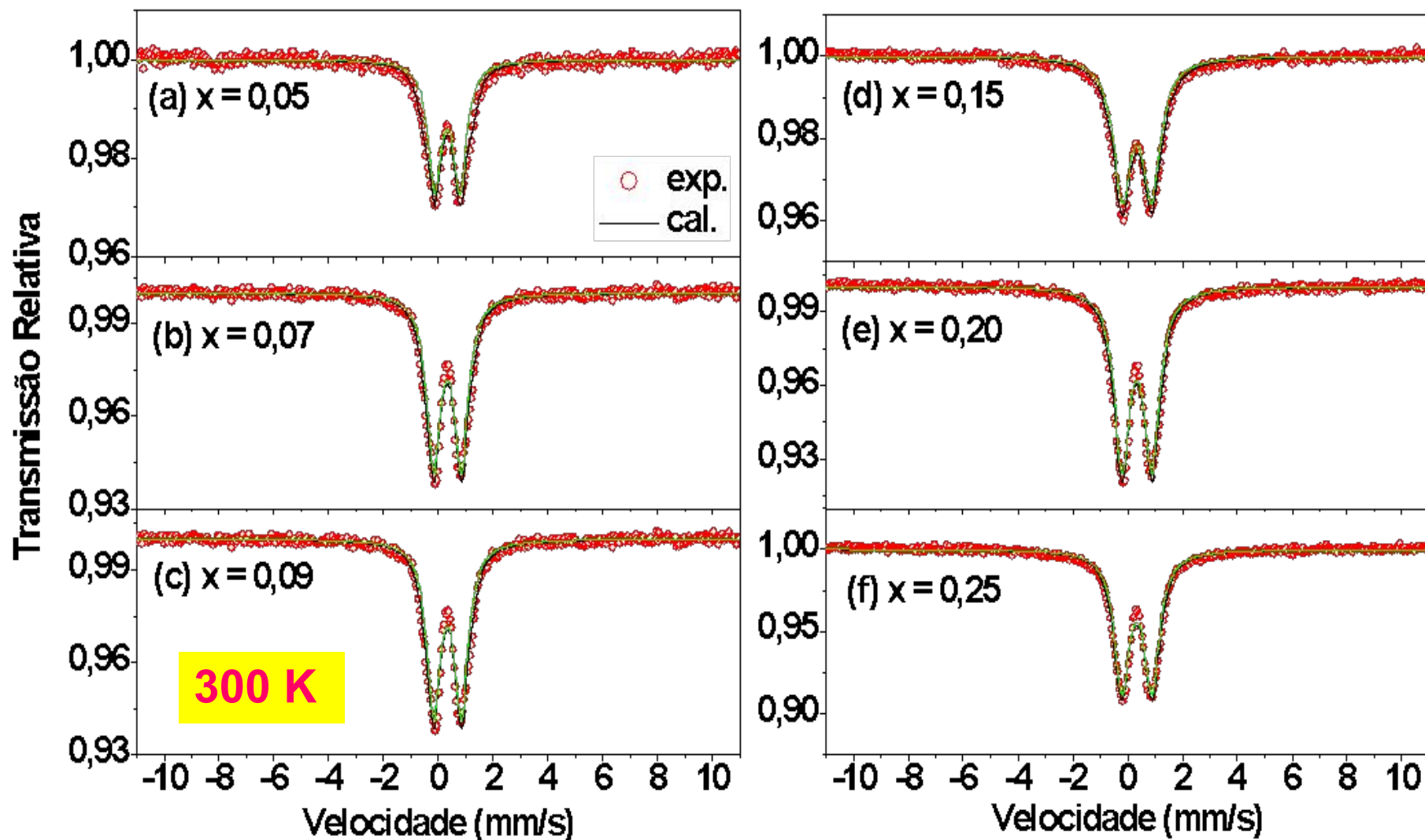


$\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	M_s	μ	M_s	μ
	(emu/g)	(μ_B)	(emu/g)	(μ_B)
	300 K		10 K	
0,05	0,58	0,25	5,71	2,49
0,07	0,66	0,20	7,16	2,22
0,09	0,93	0,22	6,72	1,61
0,15	0,95	0,13	7,14	1,01
0,20	1,43	0,15	6,80	0,71
0,25	1,41	0,12	11,42	0,94

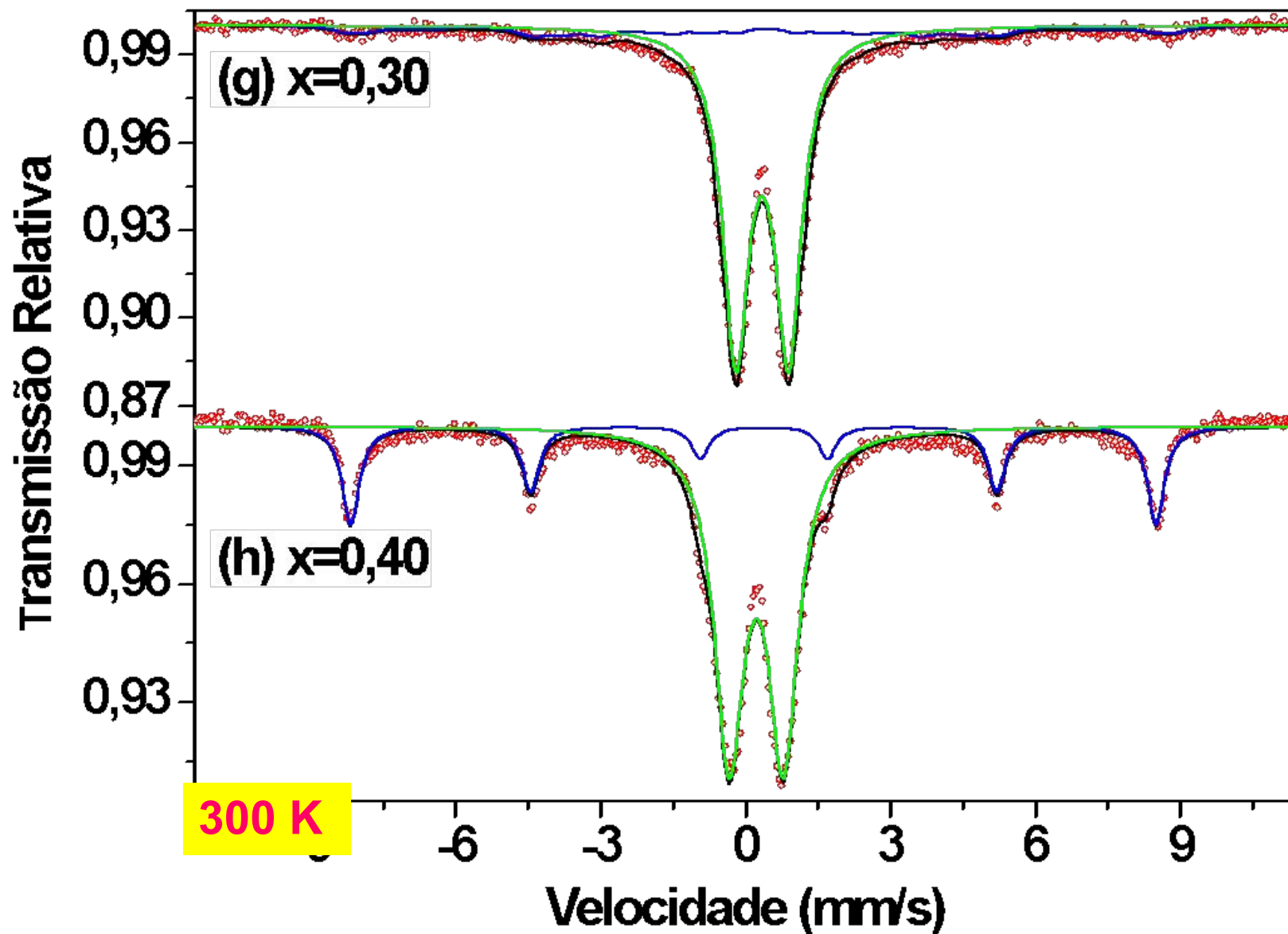
$$M = M_s \cdot L(a) = M_s \cdot [\coth(a) - (1/a)] ; a = \mu H / kT .$$



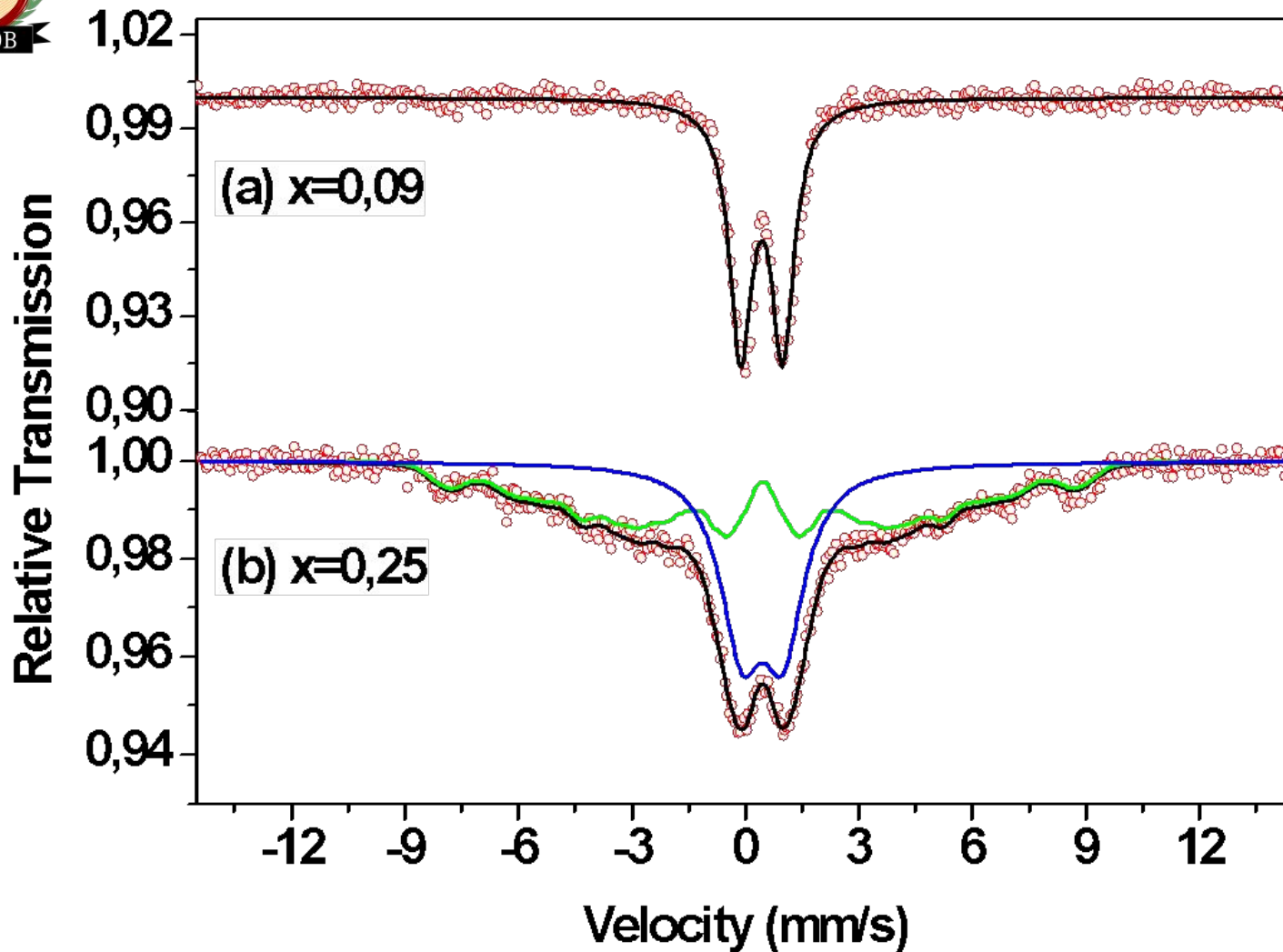
300 K



- Para $x \leq 0,25$ os espectros foram ajustados com um dubleto.



- Para $x \geq 0,30$ um dubleto e um sexteto.



- Dubleto e uma distribuição de campo hiperfino.
- Flutuações AFM para $x=0,25$ em Baixas temperaturas.

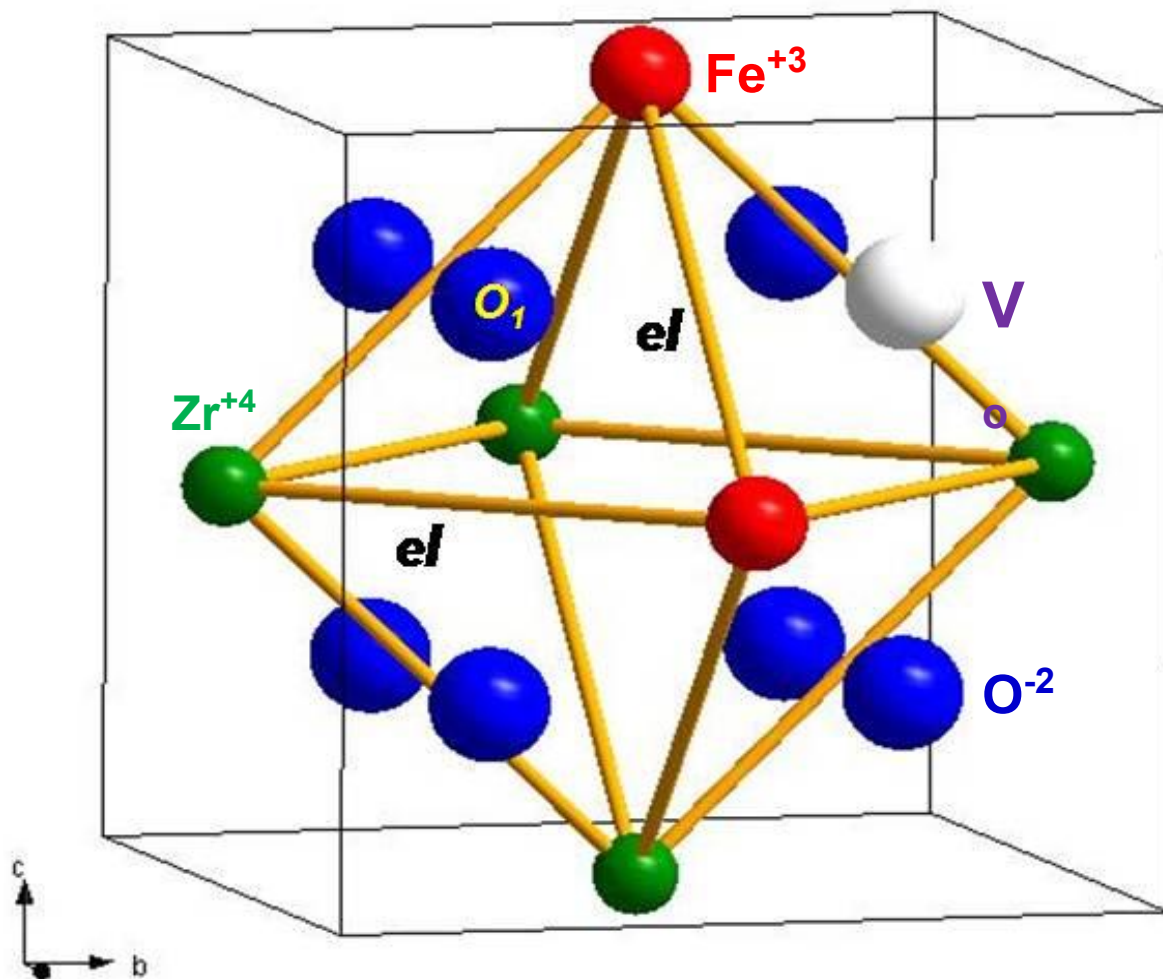
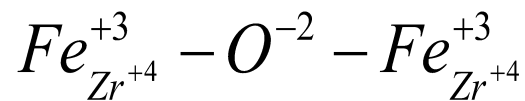
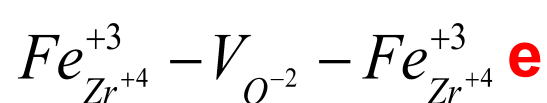
Sistema (x)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
300 K					
0,05	Dubleto	0,34	1,03	-	0,67
0,07	Dubleto	0,34	1,05	-	0,66
0,09	Dubleto	0,34	1,06	-	0,65
0,15	Dubleto	0,35	1,11	-	0,77
0,20	Dubleto	0,35	1,14	-	0,72
0,25	Dubleto	0,35	1,12	-	0,70
0,30	Dubleto	0,34	1,12	-	0,69
	Sexteto	0,36	-0,21	51,3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

- Com base nos valores dos deslocamentos isoméricos (δ), observamos que o ferro está no estado trivalente (alto spin);
- O desdobramento quadrupolar (ΔE_q) evidencia um sítio altamente distorcido para o íon férrico, em ambas as matrizes do ZrO_2 .
- O grande desdobramento quadrupolar e, conseqüentemente, a não-cubicidade local do ferro, pode estar associada com uma certa quantidade de desordem na rede cristalina, causada pela substituição do zircônio pelo ferro.
- Isto é particularmente notório para a fase cúbica, em que o sítio de ferro deve ser uma estrutura cúbica perfeita e, portanto, $\Delta E_q \cong 0$



Proposta de Modelo para o magnetismo do sistema ZrFeO_2

Complexos



Dist. cátion - cátion
d=3,5355 Å

Dist. cátion - ânion
D=2,1651 Å

Dist. ânion - ânion
D=2,5000 Å

Ângulo entre:
 $\theta_{Vo-Fe+3-O1} = 70,529^\circ$
 $\theta_{Fe+3-Vo-Fe+3} = 109,471^\circ$

Octaedro catiônico na estrutura cúbica



Considerações Finais



- As amostras com $0,0 \leq x \leq 0,09$ foram cristalizadas com a estrutura tetragonal da zircônia e para $0,15 \leq x \leq 0,40$ com a respectiva estrutura cúbica.
- Para as concentrações de ferro $0,0 \leq x \leq 0,25$, as amostras foram consideradas monofásicas e os parâmetros de rede das soluções sólidas diminuíram linearmente com o aumento da concentração de dopante.
- Para além de $x=0,30$ a hematita é formada como uma segunda fase.
- Os cátions férricos são diluídos e constituem defeitos “clusterizados”, compostos por um par de átomos de ferro substitucionais, separados por uma vacância de oxigênio e/ou um oxigênio.



- O sistema $(\text{Zr,Fe})\text{O}_2$ monofásico com estruturas tetragonal e cúbica exibem um comportamento PM global de 10 K a 300 K, com flutuações AFM's dos momentos magnéticos ao longo de todo o intervalo de temperaturas.
- Dois mecanismos podem ser responsáveis pelas flutuações AFM's: primeiro, uma interação de supertroca consistindo de um acoplamento de dois cátions de ferro próximos, mediados por um oxigênio vizinho comum (e/ou vacâncias aniônicas); segundo, uma interação RKKY envolvendo portadores de carga em impurezas nas bandas de condução e de valência.
- O primeiro é mais significativo em temperaturas mais baixas e elevadas concentrações de ferro. O segundo pode existir próximo da temperatura ambiente, mas é insignificante a temperaturas mais baixas e para as amostras de baixa dopagem, devido à pequena população de portadores de carga.



FIM!!

**Muito
obrigado!!!**