

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**ANDERSON STOJAN COSTA**

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DO SISTEMA ZnO:Co DEPOSITADOS EM  
SUBSTRATOS DE VIDRO E SAFIRA VIA SPIN COATING**

Alfenas - MG

2014

**ANDERSON STOJAN COSTA**

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DO SISTEMA ZnO:Co DEPOSITADOS EM  
SUBSTRATOS DE VIDRO E SAFIRA VIA SPIN COATING**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada  
Orientador: Prof. Dr. Péerson Pereira Neves

Alfenas/MG

2014

Costa, Anderson Stojan.

Obtenção de filmes finos do sistema ZnO:Co depositados em substratos de vidro e safira via Spin Coating / Anderson Stojan Costa -- Alfenas, MG - 2014.

71 f. -

Orientador: Pérsón Pereira Neves

Dissertação (mestrado em física) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.

Bibliografia.

1. Óxido de Zinco. 2. Ferromagnetismo. 3. Filmes finos. I. Neves, Pérsón Pereira. II. Título.

CDD: 530



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL-MG  
Programa de Pós-graduação – Física  
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700. Alfenas - MG CEP 37130-000  
Fone: (35) 3299-1260 (Coordenação) / (35) 3299-1392 (Secretaria)  
<http://www.unifal-mg.edu.br/ppgfisica/>



ANDERSON STOJAN COSTA

**“OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DO SISTEMA ZnO:Co DEPOSITADOS EM SUBSTRATOS DE VIDRO E SAFIRAVIA SPIN COATING.”**

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em: 25/09/2014

Prof. Dr. Pérsan Pereira Neves  
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: Pérsan P. N.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mirta Mir Caraballo  
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: Mirta Mir

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira  
Instituição: UFF

Assinatura: Elivelton A. F.

*A Deus por guiar cada passo da minha vida.*

*À minha família, principalmente minha esposa, Fernanda, e filha, Ester, pela compreensão e aceitação dos momentos de ausência do pleno convívio familiar a que tivemos de nos submeter neste período, e pelo incentivo e estímulo que muito me motivaram.*

## AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento é dirigido a Deus que sempre me amparou e me fortaleceu nos momentos mais difíceis suprindo todas as minhas necessidades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Pérsón Pereira Neves, que durante esses anos de trabalho, me deu toda assistência, despertando um sentimento de amor pela pesquisa, sempre com muita dedicação. Serei eternamente grato.

À Fernanda, por todo apoio, incentivo, ajuda, pelos momentos de discussões e reflexões e principalmente pelo suporte que tem me dado. Por todo o seu amparo e ânimo nos momentos mais difíceis. Muito obrigado por me fazer uma pessoa melhor todos os dias.

A minha mãe, meu irmão e meus sobrinhos que muito amo, pelo amor incondicional e incentivo. Agradeço de forma muito carinhosa ao meu pai (*in memorian*) por ter me ensinado os valores de vida que jamais esquecerei.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Ciências Exatas da UNIFAL-MG que foi um grande suporte para que esse trabalho fosse realizado.

Ao Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG pelas medidas de Difração de Raios X.

Ao Dr. Alexandre Mesquita, pelo auxílio na realização das medidas de Absorção de Raios X, pelos ensinamentos sobre a técnica e suas contribuições para esse trabalho.

À Dra. Angela María Ortiz de Zevallos Márquez pela realização das medidas de Espectroscopia de Espalhamento Raman no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Prof. Dr. Fernando Iikawa e a Profa. Maria José S. P. Brasil.

Ao Laboratório de Microscopia da do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da USP - São Carlos, pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, pelas medidas de Absorção de Raios X.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Os filmes finos dos óxidos de ZnO dopados com Co, preparados via método Pechini, são semicondutores magnéticos diluídos com grande potencial para serem empregados na fabricação de dispositivos spintrônicos. Filmes com concentrações nominais de 1, 3 e 5 %, em mol, de Co foram depositados por *spin-coating* sobre substratos de vidro e safira. Os filmes finos preparados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise de EDS e absorção de raios X. Padrões de difração de raios X indicam que os filmes dopados com Co sobre substrato de vidro tem fase cristalina com a estrutura *wurtzite*. Espectros EXAFS sugerem que nos filmes com concentrações de 5% os átomos de cobalto não estão ocupando somente os sítios dos íons  $Zn^{2+}$  dentro da rede cristalina do ZnO. As espessuras dos filmes usando imagens de microscopia eletrônica de varredura ficaram entre os valores de 160 nm e 800 nm. Os procedimentos empregados no trabalho produziram filmes espessos e bem distribuídos pelas superfícies dos vidros. Os filmes depositados em substratos de safira não recobriram de forma uniforme a superfície dos substratos.

*Palavras-chave: ZnO:Co. Ferromagnetismo. Método de Pechini. Filmes finos. Spin-Coating.*

## ABSTRACT

Co-Doped ZnO thin films, a diluted magnetic semiconductor with great potential to be used in the manufacture of spintronic devices, were prepared via Pechini method. Films with nominal concentrations of 1, 3 and 5 mols % of Co were depositions by spin-coating on glass and sapphire substrates. The prepared thin films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, EDS analysis and X-ray absorption. X-ray diffraction patterns indicated that the films doped with Co on the glass substrate has a crystalline phase with wurtzite structure. EXAFS spectra suggest that in thin films with concentrations of 5 mol% of Co, these atoms are not only occupying the  $Zn^{2+}$  ionic sites within the ZnO crystal lattice. The thicknesses of the films measured using images from scanning electron microscopy were between the values of 160 nm and 800 nm. The method and procedures employed in the work produced good films on glass substrates, thick and well distributed across the surface of the substrate one. The films deposited on sapphire substrates not uniformly covered the surface of the substrate.

*Key words: ZnO:Co. Ferromagnetism. Pechini method. Thin films. Spin-coating.*

## LISTA DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | - Esquema reacional do método Pechini.....   | 20 |
| Figura 2  | - Esquema representativo do conceito do método Pechini.....  | 22 |
| Figura 3  | - Esquema dos métodos de deposição de filmes finos por meio de processos envolvendo soluções.....  | 23 |
| Figura 4  | - Representação de estruturas cristalinas de ZnO: (a) cúbico rocksalt, (b) cúbico zinblende e (c) wurtzita hexagonal. As esferas cinzas e pretas representam átomos de Zn e O, respectivamente.....                              | 26 |
| Figura 5  | - Esquema do processo de deposição de filmes finos via <i>spin coating</i> a partir de uma solução de citratos metálicos. $\omega$ é a velocidade angular (ou rotação).....  | 31 |
| Figura 6  | - Imagem do equipamento spin coating usado na deposição dos filmes. A esquerda o painel de controle, a direita vista da haste ou eixo que prende o substrato e executa o giro com aceleração, velocidade e tempos ajustados..... | 31 |
| Figura 7  | - Gráfico com as reflexões características da estrutura <i>wurtzite</i> do ZnO. Ficha da base de dados PDF2 No. 00-036-1451 do ICDD.....   | 38 |
| Figura 8  | - Estrutura típica de um espectro de absorção de raios X.....  | 40 |
| Figura 9  | - Difratograma de raios X das amostras Zp_300 e Zp_500 (pós de ZnO tratados a 300 °C e 500 °C por duas 2 h). Barras em vermelho: estrutura “wurtzite” (ficha PDF2- 00-036-1451/ ICDD).....                                       | 43 |
| Figura 10 | - Difratogramas de raios x dos pós de ZnO dopado com 1 e 5% de Co (% em mol) tratados a 300 °C. Barras em vermelho: estrutura <i>wurtzite</i> (ficha PDF2 - 00-036-1451/ ICDD).....  | 44 |
| Figura 11 | - Difratogramas de difração de raios X por pó dos tratados a 700°C por 2 horas com fluxo contínuo de oxigênio. Barras em vermelho: estrutura <i>wurtzite</i> (ficha PDF2-00-036-1451/ ICDD).....                                 | 45 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 12 | - Difratoograma experimental de raios X do filme de ZnO obtido pelo procedimento A e as reflexões de Bragg (barra em vermelho) do ZnO (fase wurtzita). Apenas uma camada deposita no <i>spin-coater</i> .....         | 47 |
| Figura 13 | - Difratoogramas de difração de raios X do filme fino de Zv1A_b submetido a tratamento térmico, seco a 200 °C e substrato sem deposição. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita..... | 48 |
| Figura 14 | - Difratoogramas de difração de raios X do filme fino de C5v1A e C1v1A submetido a tratamento térmico. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita.....                                   | 49 |
| Figura 15 | - Imagem MEV usada para avaliar a espessura do filme Zv1A_b.....  | 50 |
| Figura 16 | - Imagens MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes. a) amostra C1v1A; b) amostra C5v1A.....   | 50 |
| Figura 17 | - Difratoogramas de difração de raios X do filme fino de C1v4A e C5v2A submetido a tratamento térmico. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita.....                                   | 51 |
| Figura 18 | - Imagens MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes. a) Amostra C5v2A; b) amostra C1v4A.....   | 51 |
| Figura 19 | - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra Zv1A_b.....  | 53 |
| Figura 20 | - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C1v4A.....   | 53 |
| Figura 21 | - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C3v24C.....  | 54 |
| Figura 22 | - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C5v2A.....   | 54 |
| Figura 23 | - Difratoogramas de difração de raios X dos filmes finos Zv5A, C1v5A, C3v5A e C5v5A .....   | 56 |
| Figura 24 | - Imagem MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes para as amostras: a) Zv5A; b) C1v5A.....  | 57 |
| Figura 25 | - Imagem MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes para as   |    |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
|           | amostras: a) C3v5A; b) C5v5A.....  | 57 |
| Figura 26 | - Imagem EDS para a amostra C1v5A.....   | 58 |
| Figura 27 | - Imagem EDS para a amostra C3v5A.....   | 58 |
| Figura 28 | - Imagem EDS para a amostra C5v5A.....   | 59 |
| Figura 29 | - Espectro da borda k do Co dos filmes depositados sobre vidro com 1%, 3% e 5% de Co.....  | 60 |
| Figura 30 | - Sinal $k_{\chi}(k)$ da borda k do Zn para o ZnO e borda k do Co para o CoO, $Co_3O_4$ e filmes de ZnO dopados com 1, 3 e 5% (%mol Co)..... | 61 |

## LISTA DE TABELAS

|          |   |    |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | - Reagentes utilizados para a síntese do ZnO através do método Pechini.....                                 | 30 |
| Tabela 2 | - Amostras de pós preparados com suas respectivas composições e tratamentos térmicos.....                   | 32 |
| Tabela 3 | - Amostras preparadas na primeira etapa do trabalho. Filmes depositados em substratos de vidro.....         | 36 |
| Tabela 4 | - Amostras preparadas na segunda etapa do trabalho. Filmes depositados em substratos de vidro e safira..... | 37 |
| Tabela 5 | - Filmes finos preparados seguindo o procedimento C.....  | 52 |

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

|                |   |   |
|----------------|---|---|
| AC             | - | Ácido Cítrico   |
| CVD            | - | Deposição química de vapor  |
| EDS            | - | Espectroscopia de Energia Dispersiva                              |
| EG             | - | Etilenoglicol   |
| EXAFS          | - | Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X |
| ICDD           | - | International Center for Diffraction Data                         |
| ICSD           | - | Inorganic Crystal Structure Database                              |
| LNLS           | - | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron                            |
| MEV            | - | Microscopia Eletrônica de Varredura                               |
| MT             | - | Metais de Transição   |
| PLD            | - | Pulsed Laser Deposition   |
| PVD            | - | Deposição de vapor físico   |
| PXRD           | - | Powder X-ray Diffraction  |
| SMD(s)         | - | Semicondutor(e)s Magnético(s) Diluído(s)                          |
| T <sub>c</sub> | - | Temperatura de Curie  |
| VO             | - | Vacâncias de Oxigênio   |
| XANES          | - | Espectroscopia de Raios X Próximo a Borda de Absorção             |
| XAS            | - | Espectroscopia de Absorção de Raios X                             |

## SUMÁRIO

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>13</b> |
| <b>2</b>   | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                   | <b>14</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Filmes finos.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Método pechini e deposição de filmes finos .....</b>                      | <b>19</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Óxido de zinco e a <i>spintrônica</i> .....</b>                           | <b>25</b> |
| <b>3</b>   | <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>  | <b>30</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Preparação das amostras .....</b>   | <b>30</b> |
| 3.1.1      | Amostras na forma de pós do ZnO puro e ZnO:Co.....                           | 31        |
| 3.1.2      | Sistema de deposição de filmes .....   | 32        |
| 3.1.3      | Filmes finos depositados sobre substratos de vidros: testes preliminares ... | 35        |
| 3.1.4      | Filmes sobre substratos de vidro e safira .....                              | 36        |
| <b>3.2</b> | <b>Caracterização das amostras preparadas .....</b>                          | <b>37</b> |
| 3.2.1      | Difração de raios X por pó .....   | 37        |
| 3.2.2      | Espectroscopia de absorção de raios X.....                                   | 38        |
| 3.2.3      | Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS) .....                        | 41        |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>42</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Caracterização dos pós de ZnO puro e dopado com Co .....</b>              | <b>42</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Caracterização dos filmes preparados nos testes preliminares .....</b>    | <b>45</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Caracterização dos filmes sobre substrato de vidro e safira .....</b>     | <b>55</b> |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>  | <b>63</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>64</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Uma nova tecnologia em que a carga e o spin do elétron se unem em um único dispositivo promete revolucionar a tecnologia da microeletrônica. Essa classe de dispositivos eletrônicos em que a carga e o spin do elétron podem ser manipulados é o que se denomina de spintrônica (1-3).

No que diz respeito a materiais para a spintrônica, destacam-se semicondutores que apresentam ferromagnetismo em temperaturas próximas da ambiente. Pois estes materiais têm o potencial para reunir as características requeridas para manipular carga e spin conjuntamente e construir dispositivos para aplicações práticas. Especialmente quando a quantização dos níveis de energia em nanoestruturas semicondutoras se acopla com campo magnético interno do próprio semicondutor. Entre esses semicondutores, os chamados semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), ligas materiais que conjugam propriedades magnéticas e semicondutoras a base de compostos da família II-VI e III-V, possuem grande potencial para serem empregados em dispositivos de spintrônica. Visto que vários SMDs, em especial os a base de óxidos, apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente (4, 5).

Particularmente, os óxidos de ZnO e TiO<sub>2</sub>, dopados com elementos químicos de transição (Co, Fe, Ni etc.), são candidatos promissores para a obtenção de SMDs em temperaturas mais altas, capazes de viabilizar a spintrônica em temperatura ambiente, pois estes materiais podem apresentar uma temperatura de Curie (T<sub>c</sub>) acima da temperatura ambiente (6-10). Embora, muitos estudos tenham sido realizados, a origem da resposta ferromagnética nesse tipo de material ainda permanece sem uma completa compreensão (11,12).

Uma vez que a base para a manipulação em conjunto de propriedades elétricas e magnéticas (spin) e a obtenção de dispositivos, com respostas sem precedentes no processamento de informações, estão conectados ao comportamento quântico dos sistemas, os filmes finos se apresentam como estruturas nanoestruturadas apropriadas. Além, é claro, do contexto inserido na miniaturização dos circuitos para desenvolvimento de tecnologias cada vez mais funcionais. Há alguns anos os filmes finos têm sido objeto de estudos para aplicações em componentes eletrônicos,

conversores de energia, aplicação em óptica não-linear, sensores de radiação, filmes magnéticos e supercondutores e dispositivos ferroelétricos para aplicação como memória (13).

É bem conhecido que as características magnéticas dos óxidos semicondutores magnéticos diluídos são bastante influenciadas pelas rotas de síntese, propriedades estruturais, morfologia e tamanho de partículas, concentração de dopantes e/ou substituintes.(5-11)

O método dos precursores poliméricos conhecido como método Pechini (14), (rota química) é um dos diversos métodos para obtenção de materiais cristalinos em escala nanométrica. A vantagem desse método é que partículas nanométricas com boa dispersão e homogêneas podem ser obtidas a temperaturas relativamente baixas e em condições de pressão atmosférica (15-17). Um aspecto tecnológico importante do processo dos precursores poliméricos é a facilidade de preparar soluções estáveis com características reológicas adequadas à deposição de filmes finos de diversos materiais através de processos distintos tais como *dip-coating* e *spin-coating* (18-22).

*Spin-coating* é um típico processo de deposição de filmes finos que consiste em depositar uma pequena quantidade de um fluido no centro de um substrato e então girá-lo a alta velocidade. A força centrífuga e aplicada causa o espalhamento e, eventualmente, lança o excesso de fluido para fora do substrato, deixando um filme fino sobre sua superfície. A espessura final do filme e outras propriedades vão depender da natureza do fluido (viscosidade, taxa de secagem, tensão superficial, etc.) e dos parâmetros definidos para o processo (velocidade de rotação, aceleração, etc.) (18, 19, 23).

Outro aspecto a respeito desse campo de pesquisa, que é importante destacar, é que mesmo com um considerável volume de resultados experimentais e correspondentes modelos teóricos apresentados nos últimos anos, a natureza das propriedades ferromagnéticas observadas nos SMDs a temperatura ambiente ainda é questão de muito debate. Resultados distintos são frequentemente obtidos em sistemas similares.

Inserido nesse contexto, o trabalho visou a obtenção de filmes finos do óxido ZnO dopado com Co via *spin-coating* sobre substratos de vidro e safira a partir do Método de Pechini. O principal objetivo foi produzir filmes com espessura em torno de 800

nm e com a inserção de Co na matriz de ZnO sem formação de fases secundárias. A inserção do Co na matriz sem formação de fases secundárias é importante para o estudo de suas propriedades ferromagnéticas e a espessura em torno de 800 nm é necessária para construção, a partir desses filmes, de dispositivos em circuitos integrados.

O grupo de pesquisa vem trabalhando no sentido de contribuir com o entendimento do comportamento dos óxidos semicondutores magnéticos diluídos e também planeja utilizar técnicas de litografia para preparar circuitos/dispositivos em filmes finos desse tipo de material. Sendo assim, o desenvolvimento desse trabalho buscou aprimorar e dominar os métodos de preparação e estudos empregados para estudar esse tipo de sistema.

As técnicas de difração de raios X, absorção de raios X (XANES e EXAFS) e Microscopia de Varredura Eletrônica foram utilizadas para verificar as características estruturais, homogeneidade e morfologia dos filmes.

As amostras foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos, método Pechini, a inserção do Co foi realizada nas concentrações de 1, 3, e 5 % (% em mol). Substratos de vidro e safira foram usados na deposição dos filmes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Será apresentada uma revisão bibliográfica abordando assuntos inerentes ao trabalho desenvolvido: Filmes finos e algumas formas de obtenção; Método Pechini e técnicas de deposição de filmes finos; as principais propriedades magnéticas e estruturais do óxido de zinco e a sua utilização na spintrônica.

### 2.1 Filmes finos

Um meio material em que uma de suas dimensões é muito menor que as outras duas define um material na forma de filme. Em geral se essa dimensão muito menor tem espessura menor que 1000 nm, classificamos o material como um filme fino (13, 24). Materiais na forma de filmes são utilizados há bastante tempo para proteção de superfícies, como proteção anti-corrosiva, e fabricação de espelhos (13). Filmes, especialmente filmes finos, são a chave para o avanço no campo da eletrônica e dispositivos magnéticos e de optoeletrônica. Encontraram uma vasta gama de aplicações, como por exemplo, aplicações em óptica não linear, conversores de energia, dispositivos ferroelétricos e magnéticos como memória entre outras aplicações (13, 25).

Atualmente encontramos muitos trabalhos de pesquisadores que tratam do estudo de materiais na forma de filmes, buscando compreender o comportamento das propriedades, bem como aperfeiçoar essas propriedades e aprimorar e diminuir os custos para preparação de matérias na forma de filmes finos.

Existe uma grande variedade de técnicas disponíveis para a obtenção de filmes finos. A existência de técnicas e equipamentos mais sofisticados tem proporcionado à obtenção de filmes de melhor qualidade. Cada técnica apresenta um melhor desempenho na preparação de filmes em função do material a ser preparado, havendo limitações na preparação de filmes finos de alguns materiais por algumas dessas técnicas. Alta taxa de deposição, capacidade de produzir filmes na estequiometria desejada, ser capaz produzir filmes que acompanhem a topografia

do dispositivo e capacidade de recobrir grandes áreas com espessura e composição uniforme são algumas das características que se buscam nos processos de deposição de filmes (25-27).

A deposição física de vapor e os processos químicos envolvendo a deposição química de vapor ou a deposição de solução química são as duas categorias de técnicas de deposição de filmes mais reportadas na literatura.

Os processos físicos requerem a deposição em vácuo para obter um fluxo de átomos ou íons capazes de serem depositados sobre o substrato. As principais vantagens dos métodos que utilizam vácuo são a utilização do processo a seco, a alta pureza e limpeza, as compatibilidades com o processamento de semicondutores em circuito integrado e a possibilidade de crescimento epitaxial do filme. Em contrapartida, estes métodos apresentam desvantagens, tais como: baixas taxas de deposição; difícil controle da estequiometria para sistemas multicomponentes e alto investimento, bem como altos custos de manutenção (19, 25).

Os métodos químicos são, geralmente, caracterizados por apresentarem altas taxas de deposição, bom controle estequiométrico e a possibilidade da deposição de filmes em grandes áreas. As limitações destes métodos são quanto a disponibilidade e a toxicidade de alguns reagentes precursores, especialmente no caso da deposição química de vapor (15, 19, 25, 28-29).

Por apresentarem um excelente controle composicional, facilidade na deposição (“dip coating ou spin coating”) e equipamentos de baixo custo, as técnicas de deposição de solução química têm sido muito utilizadas na fabricação de filmes finos (20, 28, 29-32).

Dentre os métodos físicos de deposição de filmes, a técnica de PLD (“Pulsed Laser Deposition”) é uma das que mais tem sido utilizada na produção de filmes de diversos tipos de materiais. A técnica de PLD consiste de um feixe de laser dirigido para um alvo sólido, geralmente na estequiometria que se deseja obter o filme. A interação do feixe do laser com o alvo produz uma “névoa” do material que é transportada para o substrato aquecido, sobre o qual forma-se o filme desejado. Uma vantagem intrínseca da técnica na síntese de óxidos policatiônicos é a habilidade de transferir para o filme a estequiometria do alvo. Outra característica da técnica é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos no interior da câmara de

deposição possibilitando o crescimento de heteroestruturas com interfaces relativamente limpas. Esta técnica também permite a adição de vários gases durante o processo de deposição. Entretanto, a técnica de PLD apresenta alguns problemas que ainda não foram superados como o recobrimento uniforme de grandes áreas ( $\geq 15\text{cm}$  de diâmetro), filmes sem a presença de particulados (macropartículas) proveniente dos alvos e o recobrimento dos contornos presentes nos dispositivos (13, 25).

Outra a técnica que é bastante utilizada é o sistema de deposição por *sputtering*. Consiste na ejeção de partículas da superfície de um alvo sólido (cátodo) após o seu bombardeamento com partículas pesadas, usualmente íons de  $\text{Ar}^+$  ou outros gases inertes. A principal desvantagem deste processo é a baixa taxa de evaporação/deposição (29).

Quanto a categoria de técnicas de deposição química, a deposição química por solução tem sido extensivamente utilizada na produção de filmes finos devido as suas excelentes propriedades de controle estequiométrico de óxidos mistos e principalmente por ser um método rápido e de baixo custo para obtenção de filmes de diversas composições (30-32). Dentre as várias formas de preparação de soluções de deposição, podemos destacar três abordagens mais utilizadas:

- a) processo sol-gel, que utiliza alcóxidos;
- b) processos híbridos, que utilizam agentes quelantes como ácido acético e alcóxidos;
- c) decomposição de organometálicos (MOD – “Metallorganic Decomposition”),

que utiliza carboxilatos de baixa reatividade ou ácidos carboxílicos neo-decanoatos tanto como ligante quanto como solvente (33).

O Processo sol-gel, com suas inúmeras variações, tem sido um método amplamente utilizado na obtenção de filmes finos. Este método pode ser considerado bom do ponto de vista de controle preciso da composição e da relativa facilidade e simplicidade na deposição dos filmes (32).

No processo sol-gel são utilizados basicamente alcóxidos dos metais de interesse dissolvidos em um solvente apropriado, formando uma solução homogênea dos cátions metálicos. Na deposição ocorre a evaporação do solvente e a gelificação do filme depositado.

Segundo Kakihana (34), existem essencialmente três diferentes tipos de tecnologia sol-gel ou gel:

- a) sol-gel coloidal;
- b) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos;
- c) rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

A rota de sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1 a 100 nm em um meio líquido para formar um “sol” e esse fluido “sol” é convertido em um “gel”. Neste caso, a gelificação é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no “sol”. Neste método, as interações interpartículas são interações físicas.

O segundo método (gel polimérico inorgânico) baseia-se na dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos, basicamente, de duas formas:

- a) de alcóxidos metálicos estabilizados em um meio orgânico livre de água
- b) de quelatos metálicos estabilizados mesmo em solução aquosa.

O terceiro método (gel polimérico orgânico) baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica que envolve a preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions distribuindo-os homoganeamente na cadeia polimérica. Um exemplo representativo desta abordagem do método sol-gel é o método Pechini que descreveremos mais detalhadamente na próxima seção.

## **2.2 Método Pechini e Deposição de Filmes Finos**

O método Pechini baseia-se na habilidade de ácidos poli-carboxílicos, como o ácido cítrico (AC), em formar complexos metálicos (quelatos) estáveis e solúveis em água, partindo de sais solúveis dos metais de interesse (14). O quelato formado pode ser imobilizado em uma sólida resina orgânica através da subsequente reação de

poliesterificação com a adição de um poliálcool ao sistema, a exemplo do etilenoglicol (EG), com controle da temperatura da reação (15-17, 22, 26, 35).

Devido à alta viscosidade da resina e a forte coordenação associada com o complexo, os íons metálicos são “congelados” na rede polimérica e assim homogeneamente distribuídos. A resina sólida é então aquecida a elevadas temperaturas para remoção de resíduos orgânicos. Os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada durante a pirólise. A preparação adequada do precursor dará origem a um gel quimicamente homogêneo com respeito à distribuição dos cátions o qual determinará a homogeneidade composicional (15-17, 22, 26, 35).

A Figura 1 dá uma ilustração pictórica da formação do complexo metálico entre o ácido cítrico e o metal,  $M^{n+}$  e a reação de poliesterificação no processo do método Pechini.

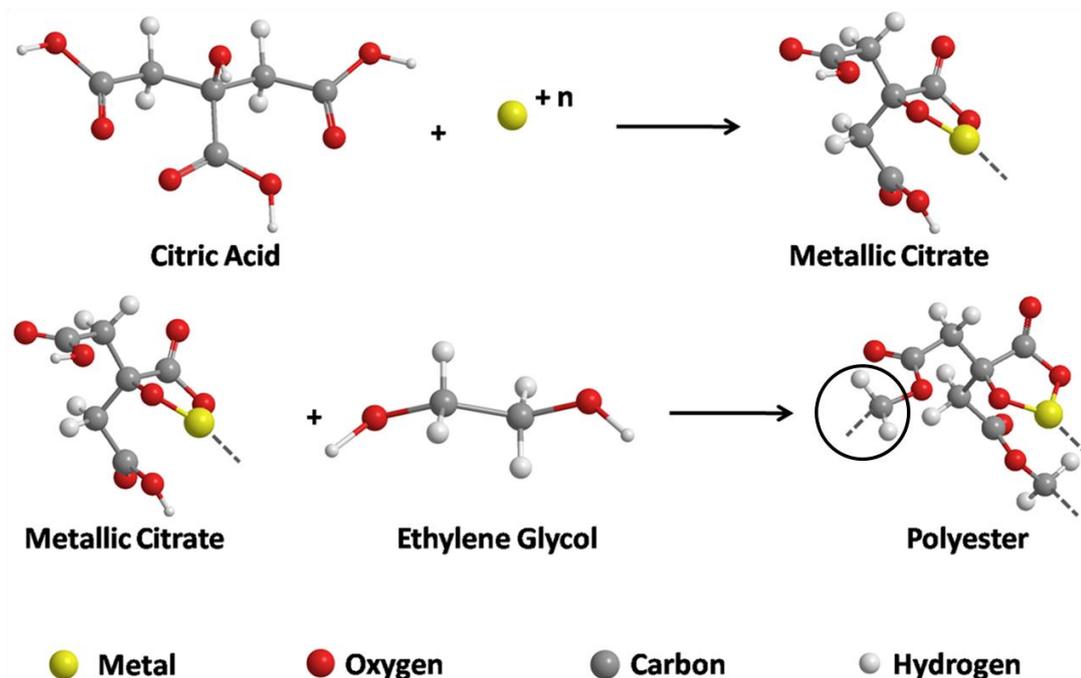


Figura 1 - Esquema reacional do método Pechini.  
Fonte: DE SOUZA et al. (2003, p. 13253).

A resina formada é então calcinada a temperaturas em torno de 300 °C de forma a obter o chamado *puff* carbonizado. Com essa resina intermediária são realizados tratamentos térmicos para obtenção de amostras com a fase desejada.

Maiores proporções de AC, em relação ao metal, possibilitam a formação de uma resina mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica. Em proporções menores de AC, em relação ao metal, pode promover uma distribuição não homogênea dos complexos formados, acarretando na diminuição das distâncias médias entre si, e deste modo, tornando as interações entre os íons mais fortes. Este fato possibilita formação de clusters de íons metálicos, levando a uma resina com estrutura não homogênea (26).

Um aspecto importante do método de síntese dos precursores poliméricos é que o metal complexado ao ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rígida rede de poliéster, preservando a estequiometria inicial dos íons metálicos (36). O esquema na Figura 2 ilustra a ideia de uma rede rígida do poliéster que busca manter os íons metálicos, representados pelas letras A e B, imobilizados.

Outra consequência importante desta mistura, em escala molecular, é a redução na temperatura de calcinação (14, 37).

Um aspecto tecnológico importante do processo dos precursores poliméricos, baseado no método proposto por *Pechini*, é a facilidade de preparar soluções estáveis com características reológicas adequadas à deposição de filmes finos de diversos materiais através de processos distintos tais como “*dip-coating*”, “*spin-coating*” e “*nebulização*” (18-22). Comparado com os processos tradicionais de deposição por deposição química de vapor (CVD) e deposição de vapor físico (PVD), a formação de filmes finos pelos processos que envolvem soluções químicas em geral requerem equipamentos mais simples e de baixo custo. Outras vantagens importantes do método Pechini estão relacionadas a facilidade de controlar de modo preciso a estequiometria de sistemas complexos, bom controle da microestrutura dos filmes depositados e a redução da temperatura de processamento para a maioria dos materiais (38).

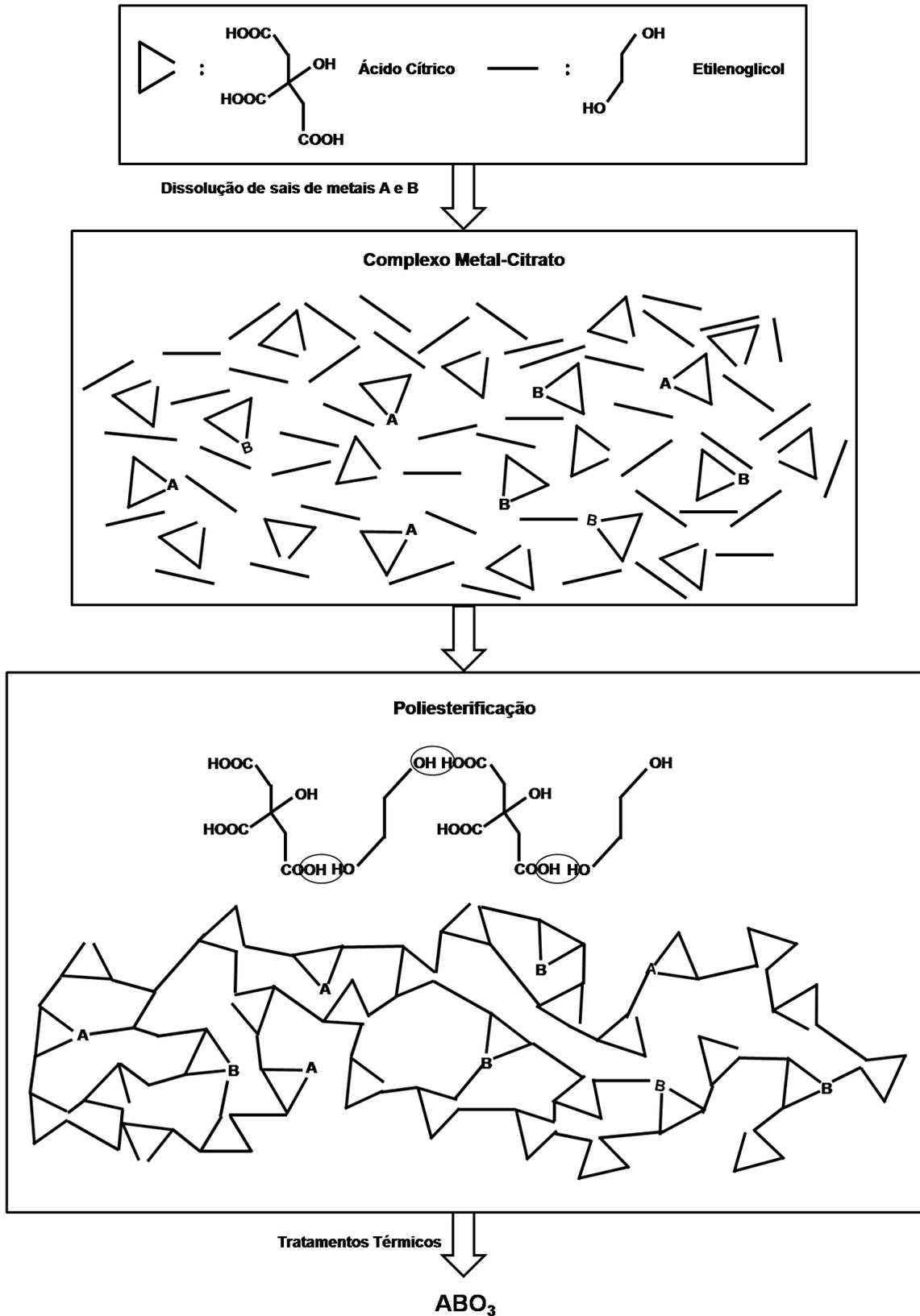


Figura 2 - Esquema representativo do conceito do método Pechini.  
 Fonte: KAKIHANA; YOSHIMURA (1999, p. 1429).

A Figura 3 apresenta um esquema dos principais métodos de deposição de filmes envolvendo soluções.

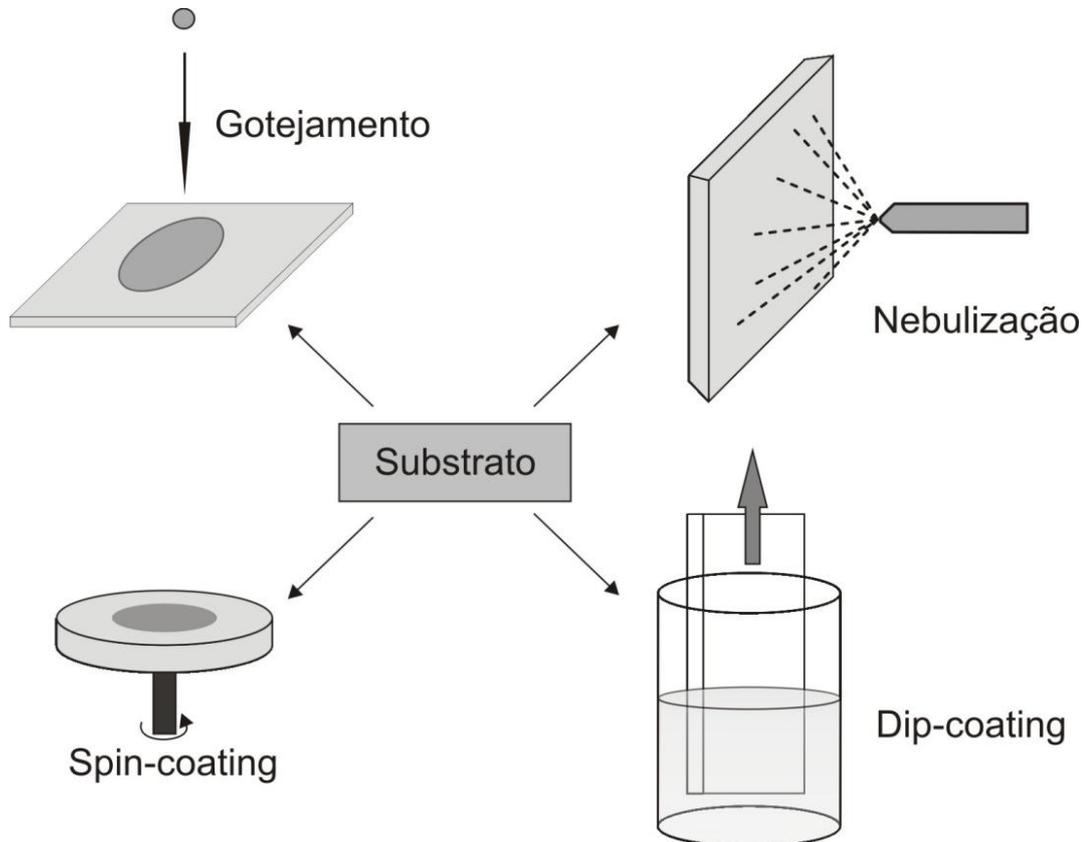


Figura 3 - Esquema dos métodos de deposição de filmes finos por meio de processos envolvendo soluções.

Fonte: Do autor.

A partir destes métodos pode-se depositar filmes finos por gotejamento (*“ink jet”*), *“spin-coating”*, *“dip-coating”* e nebulização, sendo que cada um deles apresenta vantagens e limitações. Os métodos de nebulização (*“spraying”*) e de imersão a partir de solução (*“dip-coating”*), permitem obter depósitos sobre substratos de grandes dimensões e de geometria complexa com bom controle de espessura. Por outro lado, o processo por centrifugação (*“spin-coating”*) e o método de gotejamento são, mais adaptados a substratos planares de pequenas dimensões. Além disso, todos esses métodos de deposição empregam equipamentos de simples manuseio e operam em condições de temperatura ambiente.

Na técnica de gotejamento, a solução, que contém os componentes do filme, é gotejada constantemente a partir de um reservatório. Um transdutor piezoelétrico desvia a trajetória das gotas para um reservatório auxiliar, permitindo que somente

algumas gotas atinjam o substrato em movimento. A partir do controle da velocidade do substrato e do gotejamento, pode-se controlar a região do depósito. Assim, esta técnica é considerada muito boa para efetuar recobrimentos planares das mais diferentes formas geométricas, que vão desde um conjunto de gotas isoladas, que podem atuar como microlentes em redes de difração, ou mesmo a impressão de textos e de imagens em folhas de papel, polímeros, placas metálicas e vidros (39).

No processo por nebulização, a solução é forçada a atravessar um bico dispersor empregando-se um gás de arraste de forma a produzir um areosol, que por sua vez é acelerado em direção ao substrato, onde ocorre a deposição das gotículas do material (40). A deposição pode ser feita com o substrato mantido a temperatura ambiente ou aquecido a algumas centenas de graus. Neste último caso, o processo recebe o nome de pirosool, devido à ocorrência simultânea das etapas de deposição, secagem e pirólise (41). Como consequência, é possível preparar filmes espessos maiores que 10000 nm e totalmente cristalinos.

A técnica de "*spin-coating*" consiste em colocar um excesso de suspensão sobre um substrato plano estacionário ou girando vagarosamente. Em seguida o substrato é acelerado a alguns milhares de *rpm* produzindo uma grande força centrífuga que joga para fora do substrato todo excesso de material, deixando apenas uma fina camada de material depositado. A peculiaridade deste processo é a grande facilidade em controlar a espessura e a porosidade dos depósitos a partir da taxa de aceleração (19).

Na técnica de "*dip-coating*" um filme é formado emergindo-se o substrato na solução. Após evaporação total, uma fina camada constituída pelos componentes da solução é formada sobre o substrato (40). A velocidade de elevação do substrato contendo o filme tem uma grande influência na espessura e uniformidade do filme. Uma maneira de obter filmes mais espessos é repetir por diversas vezes o processo de imersão do substrato.

As rotas de sínteses baseadas em soluções químicas têm se mostrado uma alternativa promissora na fabricação de filmes finos por apresentarem facilidade de manuseio e baixo custo. Os conceitos destas técnicas são bem estabelecidos na literatura.

### 2.3 Óxido de Zinco e a spintrônica

O óxido de zinco (ZnO) é material extensamente usado na indústria e faz parte do dia-a-dia da vida das pessoas nos dias de hoje. Vem sendo muito estudado desde 1935 (42). É um elemento chave na fabricação de plásticos, cosméticos, fármacos, baterias, componentes elétricos, tecidos, tintas entre outros (43). Com o desenvolvimento da engenharia de materiais e tecnologias para crescimento de monocristais, camadas epitaxiais e nanoestruturas de alta qualidade, o ZnO passou a atrair atenção para ser empregado em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, semicondutores e spintrônicos (43, 44). Sensores de gás e biológicos, dispositivos piezoelétricos e ferromagnéticos, emissores e detectores de luz no azul e ultravioleta (laser de diodo no azul), camadas semicondutoras transparentes (células solares), revestimento para aplicações espaciais (proteção contra radiações), tintas e protetores solares com novas funcionalidades são alguns dos dispositivos e novas tecnologias que o ZnO oferece quando produzidos na forma de nanoestruturas, filmes finos e monocristais. Muitas das quais já vêm sendo empregadas atualmente (43, 44). Dificuldades na fabricação de ZnO tipo-p tem impedido sua inserção em alguns dispositivos. Entretanto muitos estudos vêm sendo feitos por pesquisadores ao redor do mundo com objetivo de superar essa dificuldade (43, 45).

O largo valor de gap, 3,3 eV, e a sua forte energia de ligação do par elétron-buraco (Éxciton), ~ 60 meV, a 300 K são algumas das principais características do ZnO responsáveis pelas enormes possibilidades em novas aplicações tecnológicas e industriais (43). Mais recentemente o ferromagnetismo observado em temperatura ambiente no ZnO dopado com metais de transição tem feito deste um dos materiais mais requisitados para aplicações na spintrônica (43, 44, 46, 47).

O óxido de zinco pode cristalizar-se em três formas cristalinas: forma hexagonal (*wurtzite*), forma cúbica (“zinc blende”) e a forma cúbica (“rocksalt”). A estrutura “wurtzite” é mais estável em condições ambiente, e, portanto, mais comum. A forma “zinc blende” pode ser estabilizada pelo crescimento de ZnO sobre substratos de rede cristalina cúbica. A fase “rocksalt” pode ser obtida em altas pressões, porém, muitos estudos mostram que durante o processo de descompressão a fase é totalmente revertida à fase “wurtzite”, portanto raramente é observada (44, 48-50).

Na figura 4 estão representadas as estruturas cristalinas do ZnO.

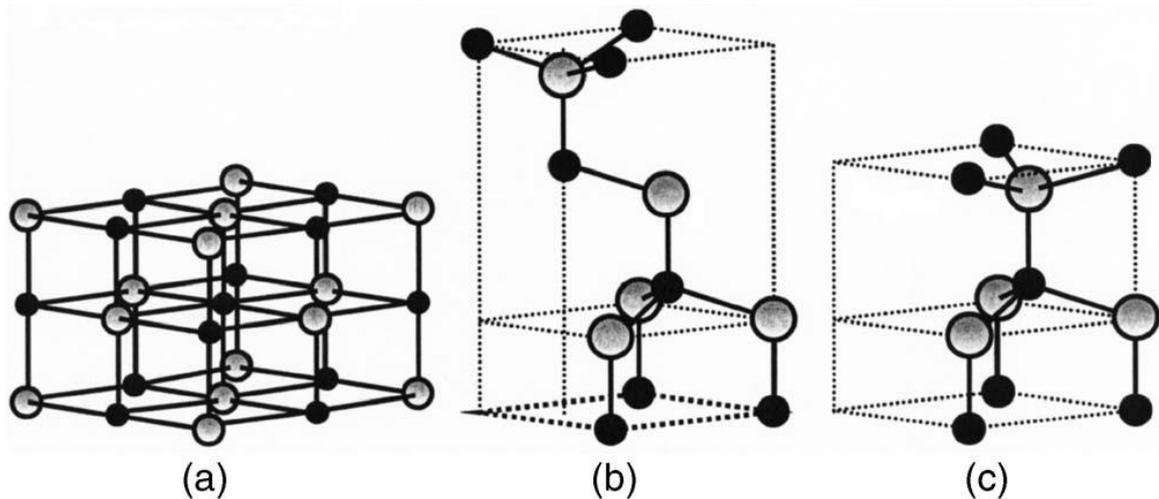


Figura 4 - Representação de estruturas cristalinas de ZnO: (a) cúbico rocksalt, (b) cúbico zincblende e (c) wurtzita hexagonal. As esferas cinzas e pretas representam átomos de Zn e O, respectivamente

Fonte: ÖZGÜR et al. (2005, p. 041301-4).

A estrutura “wurtzite” tem cela unitária hexagonal com os parâmetros rede,  $a$  e  $c$ , na razão  $c/a = 1,633$ , grupo espacial  $P6\ 3mC$  (44). Cada ion  $Zn^{2+}$  é rodeado por um tetraedro de ions de  $O^{2-}$  e vice-versa (ver Figura 4). Esta coordenação tetraédrica dá origem a uma polaridade ao longo do eixo hexagonal que é responsável por muitas das propriedades do ZnO, incluindo a sua piezeletricidade e polarização espontânea. Sendo também um fator importante no crescimento de cristais e filmes (43, 44).

Vários grupos de pesquisa tem relatado ferromagnetismo no oxido de zinco dopado com átomos de cobalto (51-53). Estes relatos têm chamando atenção para o estudo do sistema ZnO:Co e sua potencial aplicação na spintronica. Deve-se destacar que, não só o ZnO:Co, mas também os semicondutores magnéticos das famílias III-V e II-VI têm atraído muito atenção para spintronica, pois o comportamento do spin e os fenômenos magnéticos podem ser manipulados em sistemas magnéticos de pequena dimensão, filmes finos, proporcionando fabricação de dispositivos que podem fornecer vantagens sem precedentes. Em geral a incorporação de metais de transição  $3d$  nos semicondutores causa uma interação magnética entre os elétrons  $3d$  e cargas na banda de valência da matriz semicondutora (43, 54).

Quando se pensa em tecnologia eletrônica, dois aspectos se destacam no sucesso e avanço da indústria eletrônica. O primeiro são os circuitos integrados de Si, a qual opera pelo controle de fluxo de cargas, através de um semicondutor pela aplicação de campo elétrico. O segundo, em paralelo com o primeiro, é o armazenamento de informações e dados, os discos rígidos de alta capacidade e memória não volátil, baseados nas propriedades do spin do elétron em materiais ferromagnéticos que têm remanência intrínseca e aplicação de campos magnéticos e elétricos (55). Quando se tem sistemas que conjugam simultaneamente processamento de sinal elétrico e armazenamento de dados pode se produzir novos dispositivos com vantagens únicas e inimagináveis, os chamados dispositivos spintrônicos. Denomina-se de spintrônica o campo de pesquisa e tecnologia que tem como objetivo entender e desenvolver dispositivos funcionais por meio da manipulação dos graus de liberdade do spin e a carga dos elétrons em sistemas no estado sólido. Um dos desafios dos pesquisadores é contribuir para o desenvolvimento de novos materiais que possuam as vantagens da spintrônica (1, 2, 56). Semicondutores que apresentam ferromagnetismo são matérias que naturalmente se candidatam a esse propósito. Em geral os materiais mais relevantes para a spintrônica são agrupados em classes baseadas em seu comportamento magnético ou não-magnético e em metais ou isolantes, incluindo neste último os semicondutores (43, 44).

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), materiais que conjugam propriedades magnéticas e semicondutoras a base de compostos da família II-VI e III-V. Neles é possível a passagem de correntes polarizadas pelo spin, diferentemente dos metais. Os semicondutores também apresentam maior vantagem frente aos demais materiais por apresentarem outras propriedades desejáveis para aplicações. Recentemente foi observado que vários SMDs, a base de óxidos (SMDs com o ânion  $O^{2-}$ ), apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente (4, 5, 51-53). Então dispositivos spintrônicos baseados em SMDs apresentam potencial para promover a integração entre comunicação, memória e processamento em um único dispositivo, proporcionando ganho extraordinário na velocidade de processamento de dados e grande economia de energia, quando comparada aos dispositivos tradicionais, além de proporcionar ganhos em relação à sua miniaturização.

O primeiro SMDs a base de óxido a ser estudado experimentalmente, foi o composto  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  na fase anatase (57). Vários estudos sugerem a presença de fases secundárias ou de precipitados dos metais de transição (MT) como origem do ferromagnetismo observado (58). Por outro lado, outros resultados parecem indicar um ferromagnetismo intrínseco devido à substituição do Ti pelo MT (9, 10). Nesse sentido, uma gama variada de valores de  $T_c$  e magnetizações têm sido relatadas, dependendo das condições de preparação, distribuição e concentração de MT. Nesse caso, apesar de existirem relatos da observação do comportamento ferromagnético em sistemas isolantes (59), há um consenso geral de que a observação do ferromagnetismo somente se dá em sistemas com caráter metálico, ou seja, na presença de relativamente altas densidades de portadores obtidos a partir da dopagem com o MT  $^{2+}$  ou devido a defeitos estruturais (60, 61).

Existem ainda surpreendentes resultados experimentais em sistemas não dopados que indicam que a inclusão do MT não é condição necessária para a observação do comportamento ferromagnético (62).

Trabalhos com a matriz ZnO, integrante da família II-VI, têm sido motivados pelos cálculos (54), que predizem comportamento ferromagnético à temperatura ambiente para a matriz ZnO dopado com Mn (63). A partir deste trabalho teórico, muitos trabalhos experimentais foram realizados utilizando-se a matriz de ZnO com diferentes MT, os mais comuns Mn e Co. Apesar de muitos relatos experimentais comprovarem a obtenção de  $T_c$  acima da temperatura ambiente (58), muitos grupos de pesquisadores têm apresentado resultados contrários, como  $T_c$  de 83 K (4, 10) e 110 K (59) para o  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Resultados distintos são frequentemente obtidos em sistemas similares (9, 10), indicando que a magnetização em  $Zn_{1-x}MT_xO$  é fortemente dependente dos parâmetros de preparação e que estes mesmos processos de preparação são de difícil reprodução. Também existem relatos experimentais da observação de comportamento ferromagnético em sistemas não-dopados (64). Diversos outros sistemas com matrizes óxidas têm sido estudados, dentre estes podemos citar a matriz  $SnO_2$  (65, 66), que possui também interessantes propriedades ópticas e elétricas.

São três os principais modelos para explicar o ordenamento magnético nos SMDs a base de óxidos: (i) a interação de troca mediada por portadores (elétrons e buracos) (55, 67); (ii) a formação de *bound magnetic polarons* (BMP) associados a defeitos

pontuais da estrutura da matriz, destacando-se aqui vacâncias de oxigênio (VO) (68, 69) e (iii)  $d^0$  ferromagnetismo em sistemas não-dopados devido à polarização da banda de impurezas formada devido também a defeitos pontuais (70). Enquanto em sistemas da família III-V a mediação entre os íons magnéticos através de portadores livres na amostra é condição necessária para o acoplamento ferromagnético (71, 72), em se tratando dos sistemas óxidos, resultados experimentais e teóricos apontam para propriedades magnéticas oriundas de defeitos estruturais pontuais presentes na amostra, não necessitando da mediação de portadores (73, 74). Esta constatação é ainda mais contundente em se tratando da observação de ordenamento magnético em até mesmo matrizes não-dopadas, levando-se a crer que os defeitos pontuais sejam a peça chave na questão do ferromagnetismo (69). Em resumo, podemos concluir que ainda existe uma grande controvérsia a respeito do mecanismo responsável pelo ferromagnetismo em sistemas óxidos, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico.

Sabe-se que as propriedades magnéticas dos materiais são fortemente afetadas por diversos parâmetros como a rota de síntese, concentração de dopantes, formação de estruturas na forma de filmes ou partículas. Assim como ocorre nas estruturas em volume e na forma pós, estudos relatam que a inserção de íons de metais de transição no ZnO induz comportamento ferromagnético em filmes. Conseqüentemente filmes finos de ZnO:Co são apropriados para aplicações em dispositivos a base de SMDs (75).

Entre as diferentes técnicas de fabricação de filmes as baseadas no processo sol gel têm sido muito utilizadas para deposição de filmes finos de materiais semicondutores (76). Entre elas, o método dos precursores poliméricos (Pechini), que oferece vantagens na produção filmes, como por exemplo, procedimentos simples e de baixo custo, filmes uniformes, camadas multicomponentes com bom controle de estequiometria, baixas temperaturas de formação dos filmes finos óxidos com pequeno tamanho de partícula.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi dividido em três etapas, as quais compreendem: I) a síntese e identificação das fases cristalinas das amostras na forma de pó; II) síntese das amostras na forma de filmes finos em substratos de vidro e safira e III) caracterização estrutural dos filmes preparados. Neste tópico serão abordadas as condições de síntese pelo método Pechini seguido das condições de deposição sobre substratos para obtenção de filmes finos via spin-coating e seus tratamentos térmicos, bem como as condições experimentais das técnicas de caracterização estrutural das amostras obtidas.

#### 3.1 Preparação das Amostras

Todas as amostras estudadas neste trabalho foram preparadas a partir do método dos precursores poliméricos, método Pechini (14). Os reagentes precursores utilizados foram escolhidos considerando facilidade de solubilizar e disponibilidade. Na Tabela 1 são listados os nomes, a pureza e a procedência dos reagentes.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para a síntese do ZnO através do método Pechini.

| Reagentes                     | Pureza | Procedência                         |
|-------------------------------|--------|-------------------------------------|
| Nitrato de Zinco              | 98%    | Sigma-Aldrich                       |
| Nitrato de cobalto(II)        | 98%    | Dinâmica Química Contemporânea Ltda |
| Ácido cítrico anidro          | 99,5%  | Vetec                               |
| Etilenoglicol (monohidratado) | 99,5%  | Isofar                              |

Fonte: Do autor.

Foram preparados pós de ZnO puro e pós do sistema  $Zn_{(1-x)}Co_xO$ , com composição nominal de  $x = 0,01, 0,03$  e  $0,05$  (em mol).

Quanto a preparação dos filmes fino em uma primeira etapa foram realizados testes preliminares com a deposição dos filmes sobre substratos de vidro. Em uma segunda etapa, após verificar as melhores condições do sistema na primeira etapa, filmes de ZnO puro e dopados nas concentrações nominais de 1, 3 e 5% de Co (% em mol) foram produzidos sobre substratos de vidro e safira.

### 3.1.1 Amostras na forma de pós do ZnO puro e ZnO:Co

Para a preparação das resinas precursoras dos pós cerâmicos de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto, quantidades estequiométricas dos precursores dos metais (Zn e Co) e ácido cítrico foram pesados, de forma que a quantidade de ácido cítrico respeitasse a proporção de um mol de metal para um mol do mesmo ácido em todas as amostras. A razão entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etilenoglicol utilizada foi de 60:40.

Primeiro, o ácido cítrico foi solubilizado na menor quantidade possível de água destilada, posteriormente foi adicionado lentamente, sob agitação, o nitrato de zinco ou o nitrato de cobalto para o caso das amostras dopadas. Em seguida, ainda sob agitação, a temperatura foi elevada a aproximadamente 55 °C ficando assim por 1 h, de forma a garantir uma completa solubilização do nitrato e a formação do complexo de zinco ou cobalto com o ácido cítrico.

O etilenoglicol então foi adicionado, ainda em agitação, à solução, e elevou-se a temperatura para 120°C para eliminação, por evaporação, do solvente propiciando a formação de uma solução altamente viscosa contendo a rede polimérica oriunda da reação de poliesterificação. Durante esse processo, houve um cuidadoso controle de temperatura para evitar a formação de bolhas, garantindo a homogeneidade da solução. Parte da solução preparada foi separada para a futura deposição dos filmes sobre os substratos e a outra parte foi levada ao forno e tratada a 300 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5 °C / min. Obteve-se uma resina intermediária onde houve a eliminação de solventes e parte dos resíduos orgânicos. Esse material é denominado de *puff* carbonizado. O *puff* obtido foi submetido a um processo de

moagem em um almofariz de ágata e a partir deste, foram realizados diferentes tratamentos térmicos para promover a cristalização dos pós.

A Tabela 2 apresenta os pós preparados com suas composições e as temperaturas dos tratamentos térmicos realizados. Todos os tratamentos foram realizados com taxa de aquecimento de de 5°C / min e duração de 2 horas.

Tabela 2 - Amostras de pós preparados com suas respectivas composições e tratamentos térmicos

| <b>Amostra</b> | <b>Composição em % Co</b> | <b>Temperatura de tratamento térmico</b> |
|----------------|---------------------------|--|
| Zp_300         | 0                         | 300                                      |
| Zp_700         | 0                         | 700                                      |
| Cp1_300        | 1                         | 300                                      |
| Cp1_700        | 1                         | 700                                      |
| Cp5_300        | 5                         | 300                                      |
| Cp5_700        | 5                         | 700                                      |

Fonte: Do autor

Os pós obtidos após os tratamento térmicos foram analisados por difração de raios X por pó.

### 3.1.2 Sistema de deposição de filmes

A preparação dos filmes finos foi realizada por meio da técnica de *spin coating* usando as soluções obtidas pelo método Pechini descritas no item 3.1.1.

O esquema representado na Figura 5 ilustra as etapas da formação de um filme via *spin coating* a partir de uma solução.

O equipamento usado foi o modelo 6800 *Spin Coater Series* da Specialty Coating Systems (Figura 6).

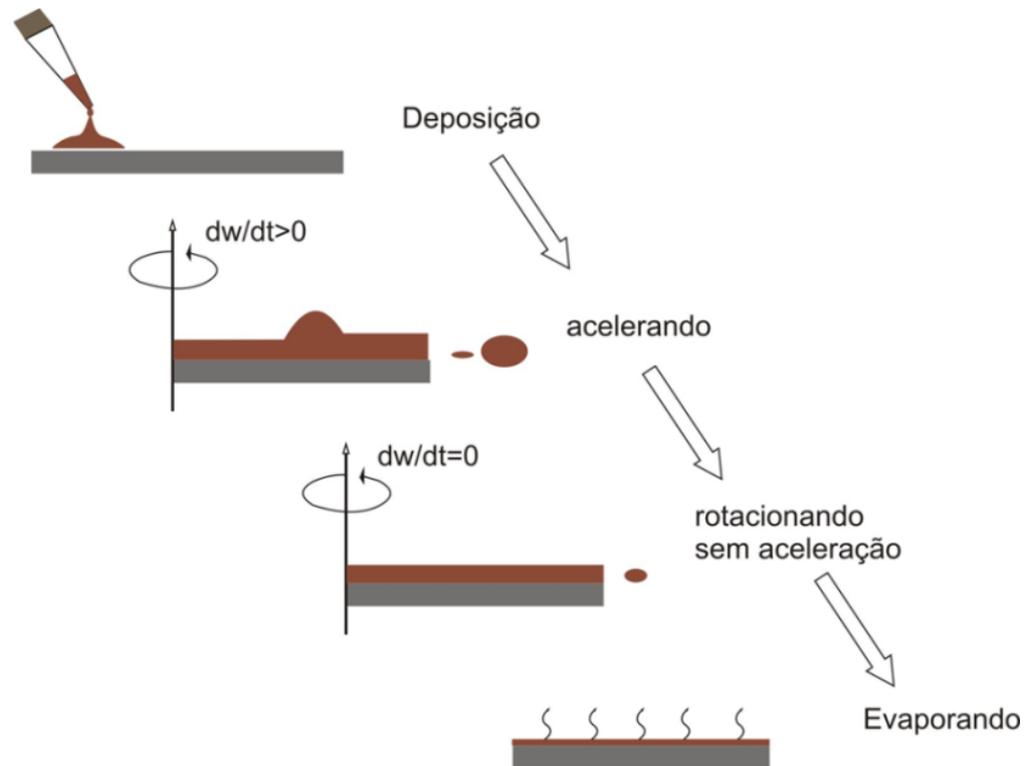


Figura 5 - Esquema do processo de deposição de filmes finos via *spin coating* a partir de uma solução de citratos metálicos.  $dw/dt$  é a velocidade angular (ou rotação).  
 Fonte: Adaptação de SAHU; PARIJA; PANIGRAHI (2009, p. 495).



Figura 6 - Imagem do equipamento spin coating usado na deposição dos filmes. A esquerda o painel de controle, a direita vista da haste ou eixo que prende o substrato e executa o giro com aceleração, velocidade e tempos ajustados.  
 Fonte: Do autor.

Antes de gotejar as soluções sobre os substratos de vidro e safira com dimensões aproximadas de 0,5 cm x 0,5 cm, estes foram submetidos à limpeza para remoção das impurezas.

O processo de limpeza dos substratos foi composto por cinco etapas. Na primeira etapa os substratos foram lavados e colocados em um béquer com uma solução de detergente neutro e levados a uma cuba de ultrassom (UltraCleaner 800A). Na segunda etapa foi feito enxague dos substratos com água destilada e levados novamente à cuba ultrassônica somente com água destilada para tirar possíveis resíduos de detergente. Na terceira etapa, voltou-se os substratos à cuba ultrassônica com álcool isopropílico (grau P.A., indústria F. Maia). Na quarta etapa, os substratos foram imersos num béquer contendo acetona (grau P.A., indústria F. Maia) e levados para um último banho na cuba de ultrassom. Em cada uma das etapas os substratos permaneceram no banho de ultrassom por 10 minutos. Terminado o processo de lavagem, a quinta e última etapa, os substratos foram secos, um a um, com gás nitrogênio.

Então as soluções foram gotejadas sobre substratos e após diversos testes adotou-se como padrão um regime de aceleração moderada para atingir a velocidade de 2000 *rpm* a qual foi mantida por 30 segundos para deposição dos filmes.

Deve-se ressaltar que a limpeza dos substratos é um aspecto fundamental para a aderência da solução e por consequência a qualidade do filme que vai ser formado na superfície do substrato. A situação que melhora a aderência é um ataque à superfície para produzir algum grau de rugosidade na mesma. Isso é relativamente fácil de conseguir empregando ácidos para a limpeza dos substratos ou bombardeios com feixe de íons. A desvantagem é que esses ácidos precisam ter alto poder de corrosão e as boas práticas em laboratórios de manipulação de reagentes recomendam a não utilização desses métodos de limpeza, visto os prejuízos que podem trazer para o meio ambiente e a possível contaminação da amostra que pode ocorrer por parte dos íons correspondentes aos ácidos. Optamos por adotar procedimentos de limpeza que não agredam o meio ambiente.

Após a deposição e secagem da solução sobre os substratos esses foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos para a cristalização e formação dos filmes finos de ZnO puro e dopado sobre os substratos de safira.

### 3.1.3 Filmes finos depositados sobre substratos de vidros: Testes preliminares

A obtenção de filmes com superfície homogênea e uniforme e com espessuras em torno de 800 nm é um dos principais objetivos do trabalho. Visto que além de estudar suas características estruturais buscamos também obter filmes que apresentem as dimensões e características requeridas para estudos de suas propriedades ferromagnéticas em dispositivos.

Três procedimentos, denominados de A, B e C, foram realizados com o objetivo de preparar filmes na espessura desejada e com boa qualidade no que diz respeito homogeneidade e uniformidade dos filmes na superfície dos substratos.

(I) No procedimento A, a cada deposição o substrato foi aquecido sob taxa de aquecimento de 1 °C / min até 200 °C permanecendo por duas horas nessa temperatura para secagem. Na sequência foi aquecido a 500 °C com taxa de aquecimento de 1 °C por minuto até 380 °C e taxa de 3 °C por minuto até a temperatura do tratamento térmico (500 °C), permanecendo por duas horas nessa temperatura com fluxo de oxigênio.

(II) No procedimento B, foram depositadas dez camadas sucessivas da solução sobre o substrato, e a cada deposição fez-se a secagem a 200 °C por duas horas. Somente após as dez deposições e secagem a 200 °C que os substratos foram levados para tratamento térmico a 500 °C nas mesmas condições do procedimento A;

(III) Já o procedimento C, reduziu-se o número de dez deposições sucessivas para quatro deposições, também fazendo a cada deposição a secagem a 200 °C por duas horas, e, após as quatro deposições fez-se o tratamento térmico a 500 °C também por duas horas, nas mesmas condições anteriores.

Na Tabela 3 são listadas as amostras preparadas segundo os diferentes procedimentos e composições.

As amostras foram então submetidas a ensaios de difração de raios X e medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV / EDS).

Tabela 3 - Amostras preparadas na primeira etapa do trabalho. Filmes depositados em substratos de vidro.

| Amostra | Composição | Nº de camadas | Procedimento |
|---------|------------|---------------|--------------|
|         | % Co       |               |              |
| Zv1A_a  | 0          | 1             | A            |
| Zv1A_b  | 0          | 1             | A            |
| Zv4C    | 0          | 4             | C            |
| C1v4A   | 1          | 4             | A            |
| C1v1A   | 1          | 1             | A            |
| C3v24C  | 3          | 24            | C            |
| C5v24C  | 5          | 24            | C            |
| C5v2A   | 5          | 2             | A            |
| C5v1A   | 5          | 1             | A            |

Fonte: Do autor.

### 3.1.4 Filmes sobre substratos de vidro e safira

Após identificar as melhores condições para obter filmes com a espessura e uniformidade desejada, o procedimento A, iniciou-se uma segunda etapa na deposição de filmes, nesta etapa além dos substratos de vidro as deposições foram realizadas sobre substratos de safira.

Os filmes obtidos nessa etapa além das caracterizações por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram também estudados por espectroscopia de absorção de raios X.

No caso dos filmes sobre substrato de safira, além dos tratamentos térmicos a 500 °C, foram realizados tratamentos térmicos em temperatura de 900 °C.

Na Tabela 4 são listadas as amostras preparadas, composições e substratos depositados. Todas as amostras foram tratadas através do procedimento A. Entretanto, o número de camadas depositadas foi cinco.

Tabela 4 - Amostras preparadas na segunda etapa do trabalho. Filmes depositados em substratos de vidro e safira.

| Amostra   | Composição | Temperatura | Substrato |
|-----------|------------|-------------|-----------|
|           | % Co       | (°C)        |           |
| Zv5A      | 0          | 500         | Vidro     |
| C1v5A     | 1          | 500         | Vidro     |
| C3v5A     | 3          | 500         | Vidro     |
| C5v5A     | 5          | 500         | Vidro     |
| Zs5A      | 0          | 500         | Safira    |
| C1s5A     | 1          | 500         | Safira    |
| C3s5A     | 3          | 500         | Safira    |
| C5s5A     | 5          | 500         | Safira    |
| Zs5A_900  | 0          | 900         | Safira    |
| C1s5A_900 | 1          | 900         | Safira    |
| C3s5A_900 | 3          | 900         | Safira    |
| C5s5A_900 | 5          | 900         | Safira    |

Fonte: Do autor.

### 3.2 Caracterização das Amostras preparadas

As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: 1) difração de raios X por pó; 2) Espectroscopia de absorção de raios X e 3) microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS).

#### 3.2.1 Difração de raios X por pó

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas das amostras na forma de pó e nas amostras na forma de filmes finos. As medidas foram realizadas à temperatura do ambiente usando a radiação  $K\alpha$  do Cu de um difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, instalado no Laboratório de

Cristalografia da Unifal-MG. Medidas feitas no modo de varredura contínua, configuração  $\theta$ - $2\theta$ , intervalo de 5 a 75 graus, passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de 2 graus por minuto.

A base de dados de estrutura cristalinas do ICDD (sigla em inglês para *International Centre for Diffraction Data*) PDF-2 (77) e o ICSD (sigla em inglês para *Inorganic Crystal Structure Database*) foram utilizadas como referência para a identificação das fases cristalinas obtidas na síntese.

Na Figura 7 é mostrado um gráfico com as reflexões características da estrutura *wurtizite* do ZnO elaborado usando as facilidades do programa Match! – Phase Identification from Powder Diffraction da Crystal Impact. Ficha da base de dados PDF2 No. 00-036-1451 do ICDD.

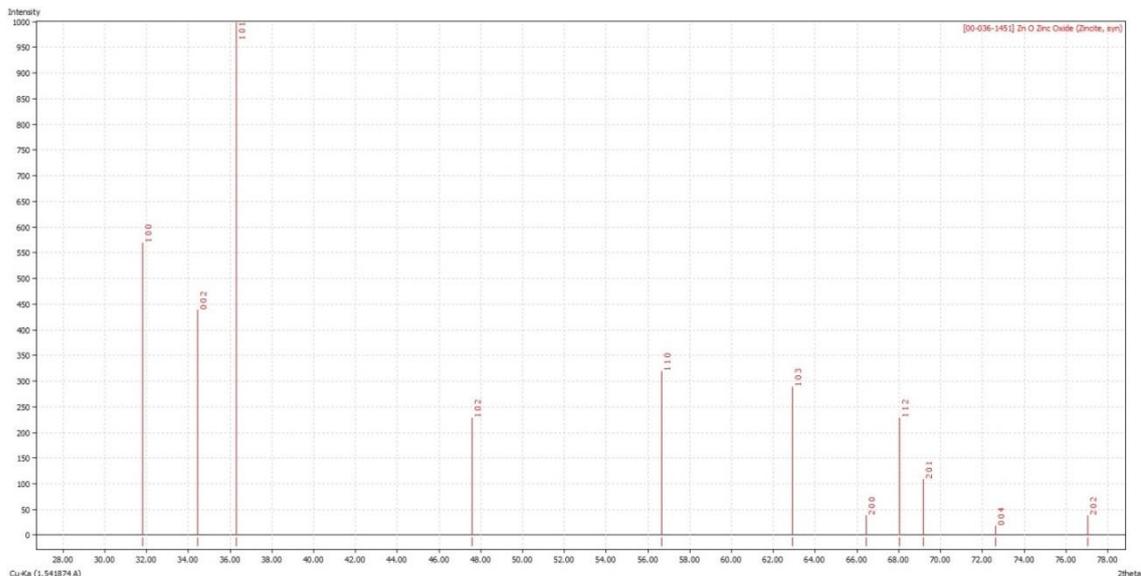


Figura 7 - Gráfico com as reflexões características da estrutura *wurtizite* do ZnO. Ficha da base de dados PDF2 No. 00-036-1451 do ICDD.

Fonte: Do autor.

### 3.2.2 Espectroscopia de absorção de Raios X

Os espectros de XAS das bordas k do átomo de cobalto, 7709 eV, e do átomo Zn, 9659 eV, para os sistemas  $Zn_{1-x}Co_xO$  foram medidos na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas-SP. A energia do anel é da ordem de 1,36 GeV com correntes variando entre 120 a 200 mA. Os

monocromadores utilizados durante os experimentos, Si (311) ou Si (111), dependeram da energia da borda a ser analisada. Utilizou-se o modo de detecção por fluorescência por serem as amostras filmes finos. Foram usados padrões disponibilizados pelo LNLS para os óxidos CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO como referências.

As análises dos dados de XAS foram realizadas utilizando pacotes integrados de programas desenvolvidos para tratar os dados. Os procedimentos seguiram as recomendações do “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS* (78).

A interpretação qualitativa dos espectros XANES e EXAFS obtidos das bordas K do Zn e Co foram realizadas por meio dos softwares do Pacote IFFET (79).

Na espectroscopia de absorção de raios X, um fóton de uma determinada energia atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto como mostra a Figura 8. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível **1s**, chamamos essa borda de absorção de **K**. A borda **L** corresponde à retirada de um elétron do nível  $n = 2$  e a borda **M** corresponde ao nível  $n = 3$  e assim por diante. Na verdade existem 3 bordas **L** pois o nível  $n = 2$  é dividido nos níveis **2s** (borda L<sub>I</sub>), **2p<sub>1/2</sub>** (L<sub>II</sub>) e **2p<sub>3/2</sub>** (L<sub>III</sub>). Analogamente existem 5 bordas **M** (80).

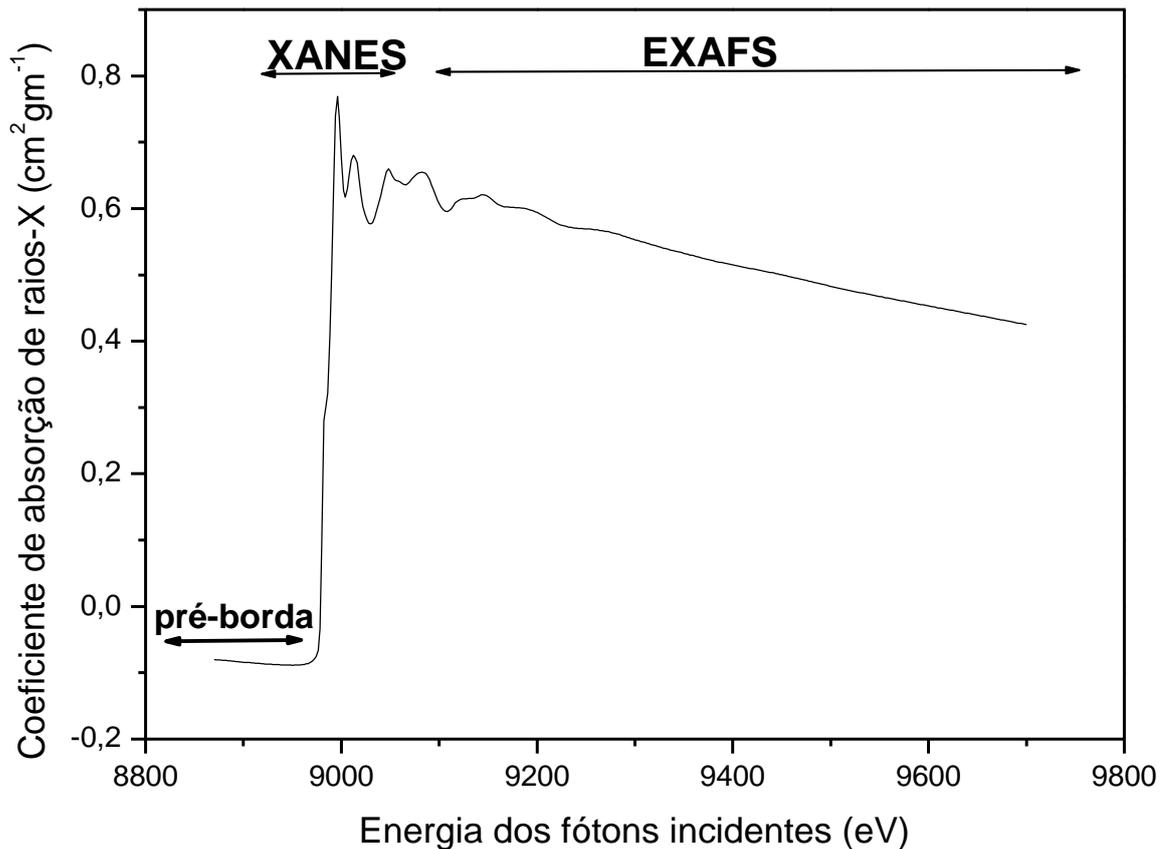


Figura 8 - Estrutura típica de um espectro de absorção de raios X.  
Fonte: Do autor.

Para energias do fóton maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação surgem oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como observado na Figura 8. Essas oscilações são chamadas de oscilações EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e fornecem informações sobre a estrutura atômica (número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e desordem) em torno do átomo absorvedor.

Na Figura 8 pode-se observar as duas regiões principais do espectro: a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS. A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção. Para valores de energia logo acima da borda de absorção o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Por esse motivo, o espectro XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica como grau de hibridização e estado de oxidação. A análise dos dados de EXAFS segue, na maioria das vezes, um

procedimento padrão e existem alguns programas dedicados a isso. Já no caso do espectro XANES, excluindo os casos de análise qualitativa ou semi-quantitativa por comparação com padrões, a análise dos espectros requer a realização de cálculos mais avançados (80, 81).

A análise dos dados de XAS pode ser realizada em um microcomputador utilizando pacotes integrados de programas desenvolvidos para tratar os dados. Os procedimentos devem seguir as recomendações do “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS*” (78).

### **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e EDS)**

As técnicas de MEV e EDS foram utilizadas para determinar a morfologia, a espessura dos filmes e concentrações relativas de dopantes na matriz do óxido. O procedimento seguido para determinar a espessura dos filmes foi realizado através da imagem de rachaduras ou riscos provocados intencionalmente nos filmes.

Todas as medidas de microscopia eletrônica foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da USP-São Carlos. Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo (Inspect F50 da FEI). As amostras foram depositadas em um suporte de silício recoberto com um filme de ouro. Para análise da composição relativa entre a proporção de Zn e a proporção de Co, foram realizadas análises semi-quantitativas por EDS.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento dos estudos realizados no trabalho, primeiramente, serão apresentados os resultados referentes às caracterizações dos pós de ZnO e do sistema ZnO:Co por difração de raios X. Essa caracterização preliminar corresponde basicamente à identificação das fases cristalinas das amostras, e evidencia o efeito das substituições dos íons de Co.

Posteriormente, serão apresentados, os resultados das caracterizações das amostras de filmes preparados nos testes preliminares.

Por fim, apresentar-se-á, separadamente as caracterizações e as discussões das amostras  $Zn_{1-x}Co_xO$ , considerando a caracterização detalhada por meio de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS), e absorção de raios X.

### 4.1 Caracterização dos pós de ZnO puro e dopado com Co

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras: Zp\_300 e Zp\_500. Pode-se observar que para ambas temperaturas a fase cristalina das amostras é indexada pela estrutura *wurtzite* do ZnO. As barras em vermelho representam as reflexões de Bragg da estrutura “wurtzite” (ficha PDF2 - 00-036-1451/ ICDD).

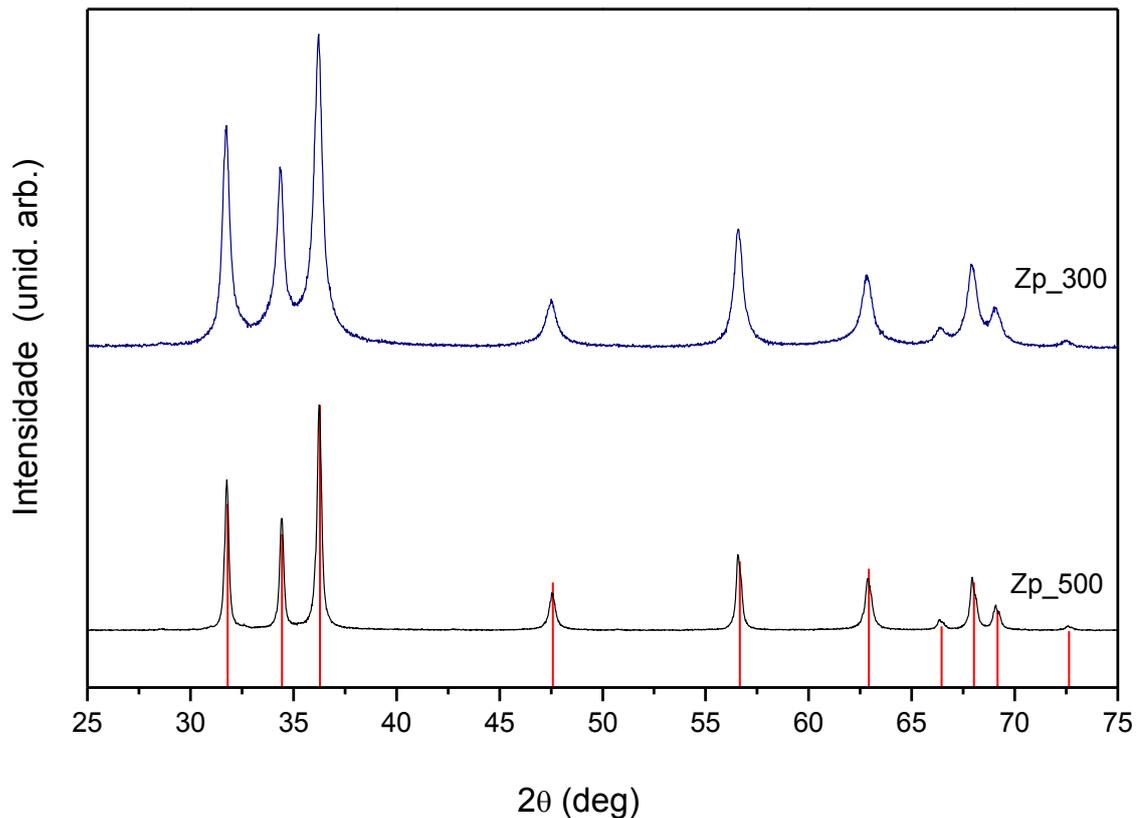


Figura 9 - Difratoograma de raios X das amostras Zp\_300 e Zp\_500 (pós de ZnO tratados a 300 °C e 500 °C por duas 2 h). Barras em vermelho: estrutura “wurtzite” (ficha PDF2- 00-036-1451/ ICDD).

Fonte: Do autor.

O alargamento das reflexões de Bragg no difratograma da amostra tratada a 300 °C, Zp\_300, indicam a formação de ZnO nanoestruturado. Esse alargamento diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como é o caso da amostra Zp\_500, tratada a 500 °C.

Na Figura 10 são mostrados os difratogramas das amostras dopadas com 1 e 5% de Co, % em mol tratadas a 300 °C por duas horas. A fase *wurtzite* aparece em ambas as amostras. A amostra com 5% apresentou reflexões que não pertencem a fase do ZnO. Entretanto, como pode ser visto na Figura 11 com o aumento da temperatura só é encontrado reflexões de Bragg da *wurtzite*.

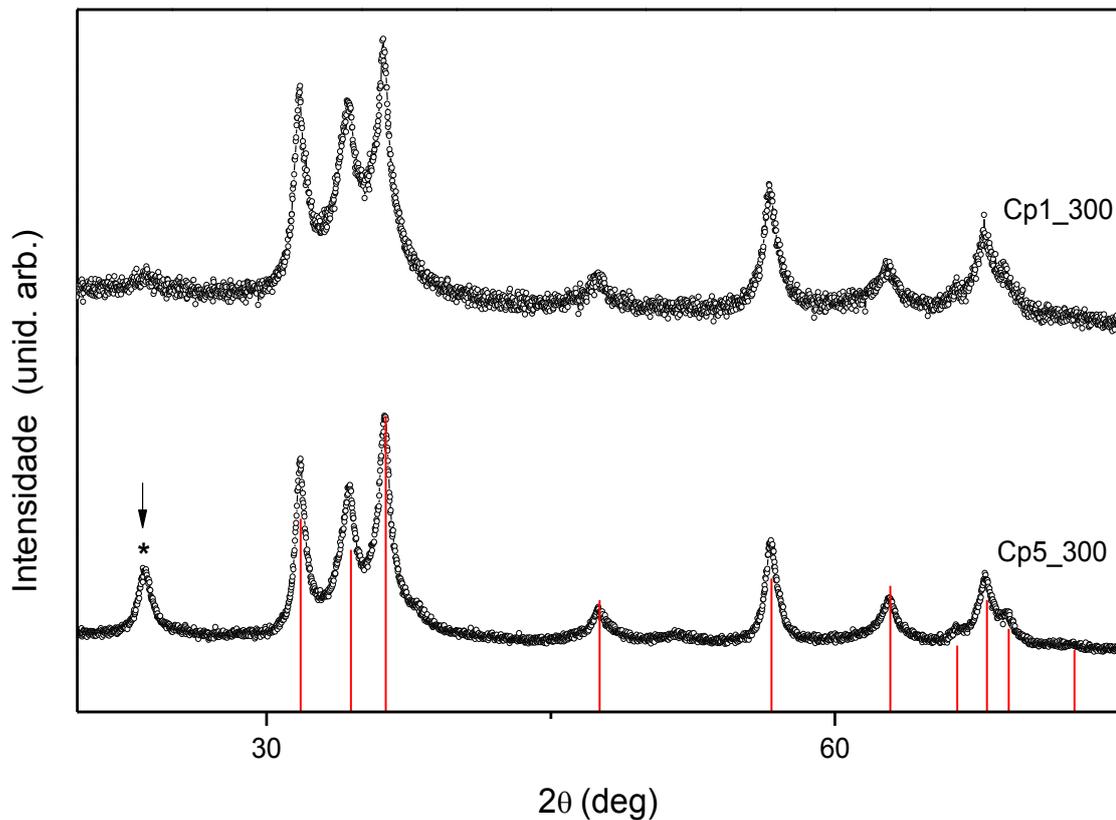


Figura 10 - Difratoogramas de raios x dos pós de ZnO dopado com 1 e 5% de Co (% em mol) tratados a 300 °C. Barras em vermelho: estrutura “wurtzite” (ficha PDF2 - 00-036-1451/ ICDD).

Fonte: Do autor.

Como pode ser observado na Figura 11, o símbolo “\*”, em cor azul, no difratograma da amostra dopada com 5% de Co indica segregação de fases quando foi tratada a 700 °C. Os pequenos picos indicados pelo símbolo “\*” pertence a fase do óxido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ficha PDF2 - 00-042-1467 / ICDD). Também se observa um alargamento das reflexões de Bragg com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Indicando que a medida que a temperatura aumenta, um aumento no tamanho das partículas ocorre, como na amostra sem dopagem com Co. Os picos indicados por setas nos difratogramas da Figura 11 correspondem à fluorescência da amostra devido à incidência de raios X nas medidas. O difratometro utilizado não possuía monocromador posicionado após a amostra. Os resultados obtidos com os estudo feitos nos pós preparados deram suporte para prosseguir a etapa de obtenção dos filmes finos do ZnO puro e dopado com Co.

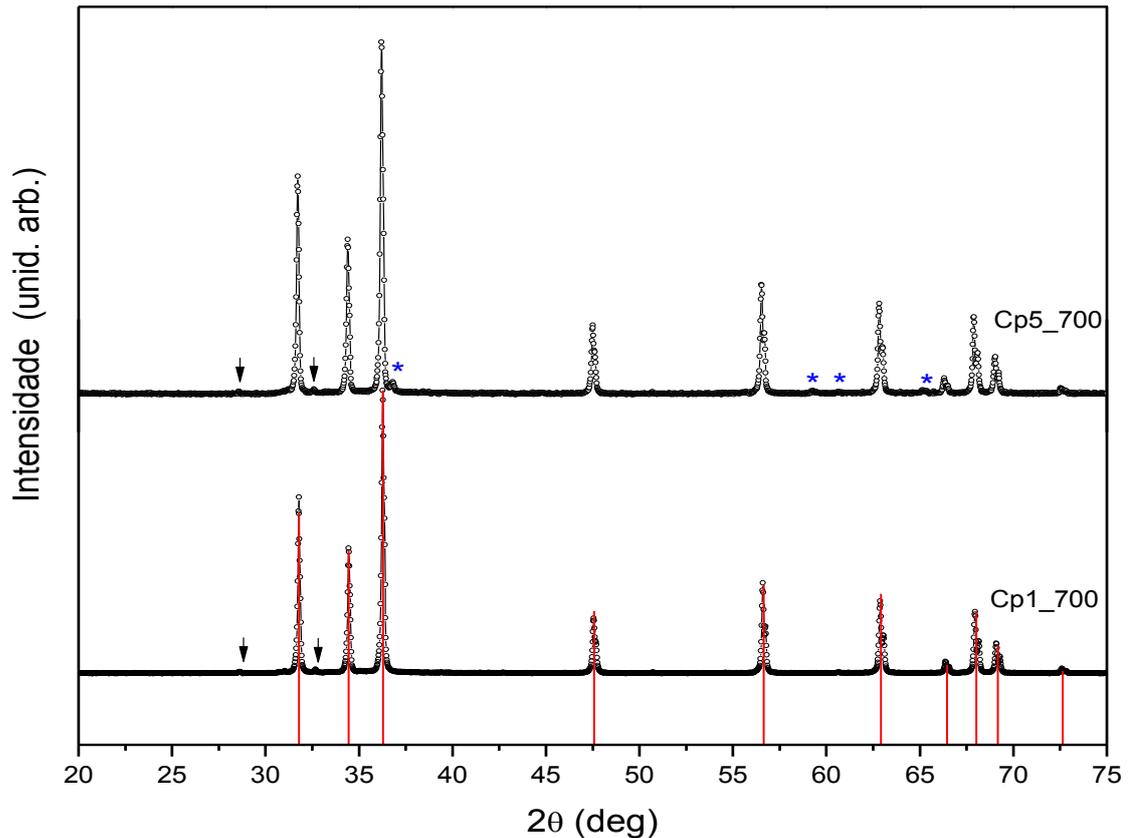


Figura 11 - Difratogramas de difração de raios X por pó dos tratados a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas com fluxo contínuo de oxigênio. Barras em vermelho: estrutura *wurtzite* (ficha PDF2 - 00-036-1451/ ICDD).

Fonte: Do autor.

Soluções com concentrações nominais de 1, 3 e 5% de Co (% mol) foram usadas para na deposição dos filmes. Embora, as soluções com 5% já tenham apresentado segregação de fase nos pós obtidos.

#### 4.2 Caracterização dos filmes preparados nos testes preliminares

Antes de iniciar o procedimento de deposição dos filmes nos substrato com o *spin-coater*, as soluções, estocadas em recipientes hermeticamente fechados, foram observadas por um período de uma semana. Nesse período monitorou-se a estabilidade da solução. Todas as soluções permaneceram límpidas e translúcidas durante o intervalo de tempo. As tentativas de modificar a viscosidade das soluções,

por evaporação dos solventes, não tiveram efeito na qualidade dos filmes depositados.

As primeiras deposições foram feitas sobre substratos de vidro. Substratos, os quais foram limpos conforme os procedimentos descritos na seção 3.1.2. A aderência e recobrimento do substrato pela solução durante o processo de deposição mostrou-se dependente de sua limpeza. Diversos insucessos nas deposições ocorreram devido a pequenos descuidos com a limpeza do substrato. Entretanto na maior parte das deposições a aderência da solução foi muito boa.

No que diz respeito aos parâmetros do *spin-coater*, a aceleração, a velocidade de rotação e o tempo (ver Figura 6) foram variados com objetivo de encontrar a condição mais adequada para a formação dos filmes sobre os substratos de vidro.

Encontradas as condições que produziram uma película homogênea após a deposição iniciaram os processos de tratamento térmico. Esses tratamentos térmicos têm por objetivo eliminar os solventes, resíduos orgânicos e promover a cristalização do material que compõe a película depositada sobre o substrato de vidro.

O primeiro filme cristalizado sobre substrato de vidro foi obtido seguindo o procedimento A com uma camada.

Na figura 12 é apresentado o difratograma de raios X do filme obtido. As reflexões são indexadas pela fase “wurtzite” do ZnO. Entretanto, observa-se orientação preferencial no difratograma. Na literatura não é comum a orientação da reflexão observada no difratograma da amostra Zv1A\_a. Não investigamos em maior detalhe, pois os filmes depositados posteriormente não apresentaram orientação, em outras palavras, não foi reproduzido no trabalho amostras apresentando esse comportamento.

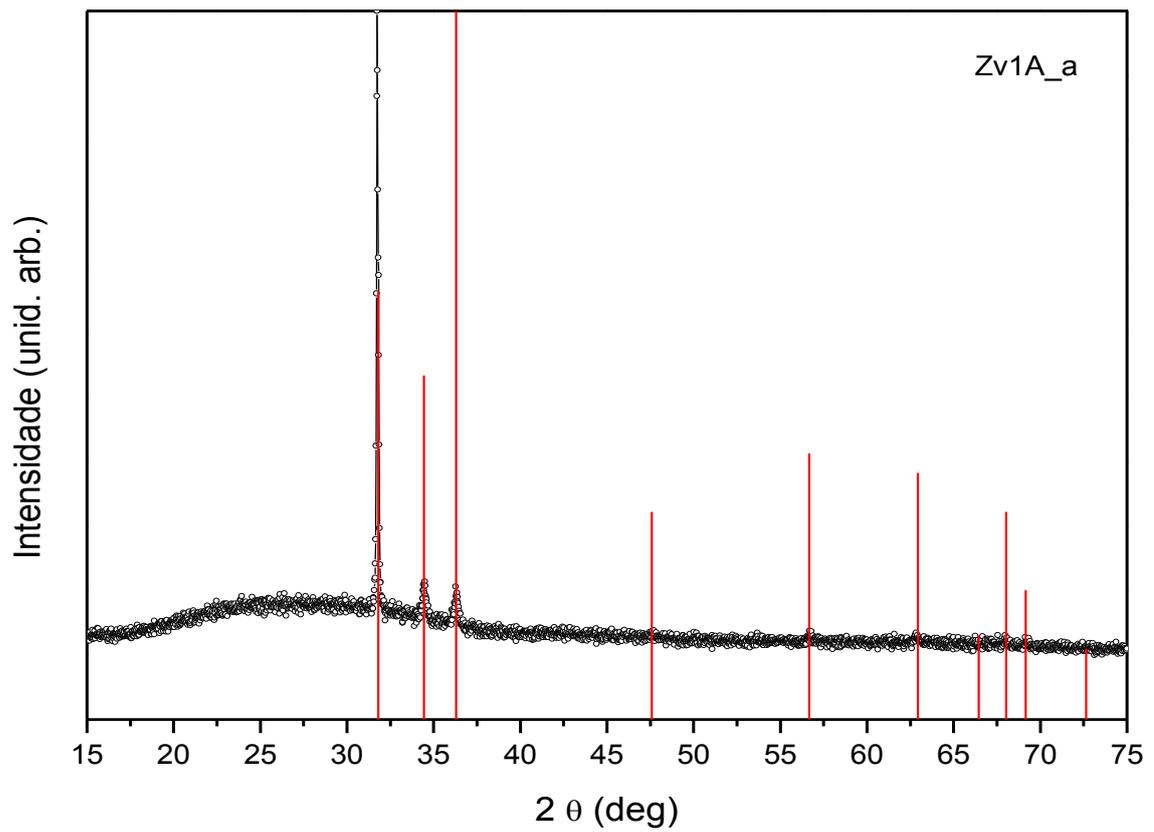


Figura 12 - Difratoograma experimental de raios X do filme de ZnO obtido pelo procedimento A e as reflexões de Bragg (barra em vermelho) do ZnO (fase wurtzita). Apenas uma camada deposita no *spin-coater*.

Fonte: Do autor.

Na Figura 13 são apresentados os difratogramas de raios X do filme Zv1A\_b e do substrato de vidro sem disposição.

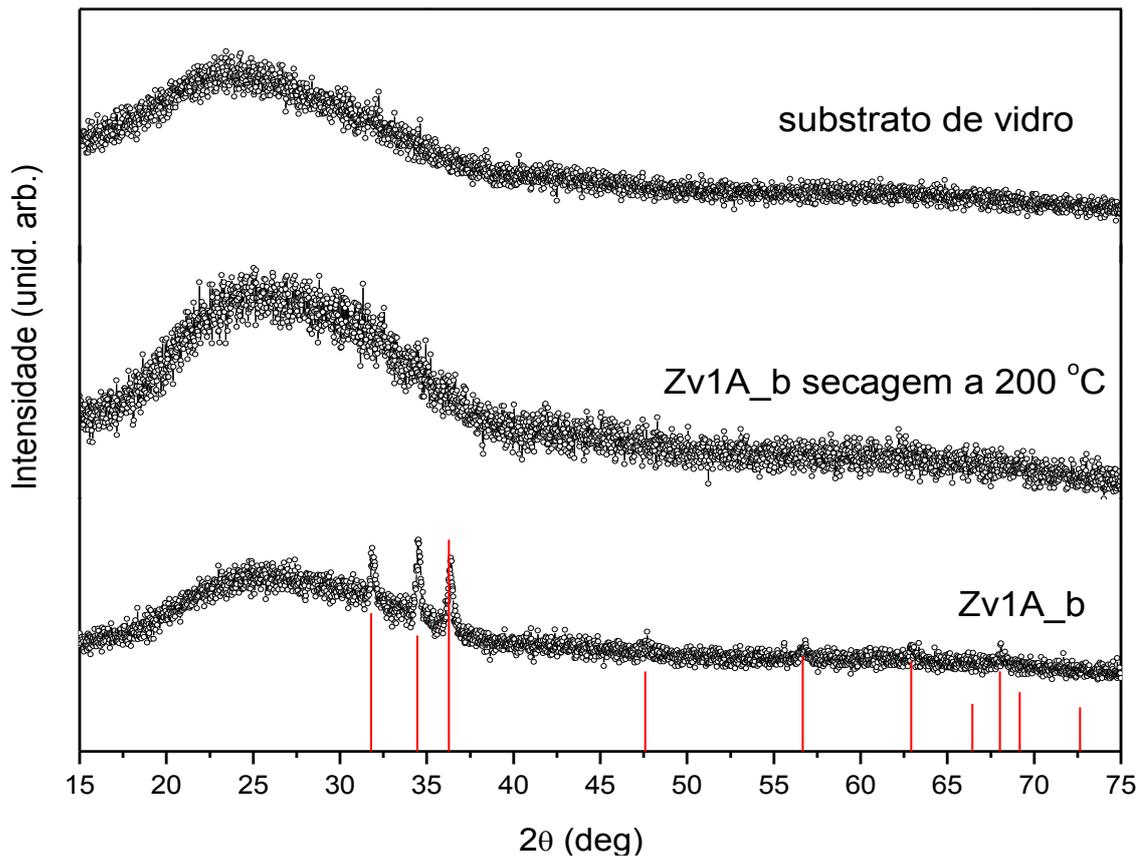


Figura 13 - Difratogramas de difração de raios X do filme fino de Zv1A\_b submetido a tratamento térmico, seco a 200 °C e substrato sem deposição. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita.

Fonte: Do autor

O difratograma denominado de Zv1A\_b secagem a 200 °C corresponde ao filme antes do tratamento térmico, ou seja, após a deposição da camada e secagem o filmes foi levado para difração de raios X. É evidente que no processo de secagem não há cristalização de fases.

Já no difratograma para o filme tratado a 500 °C verifica-se as reflexões de Bragg, que caracterizam a formação da estrutura *wurtzite* sobre o substrato de vidro.

Os difratogramas de raios X dos filmes na geometria do difratometro mostram a limitação da técnica para identificar as reflexões das fases presentes nos filmes sobre os substratos. Fato que é esperado, pois a espessura dos filmes é muita pequena para produzir um sinal difratado de maior intensidade.

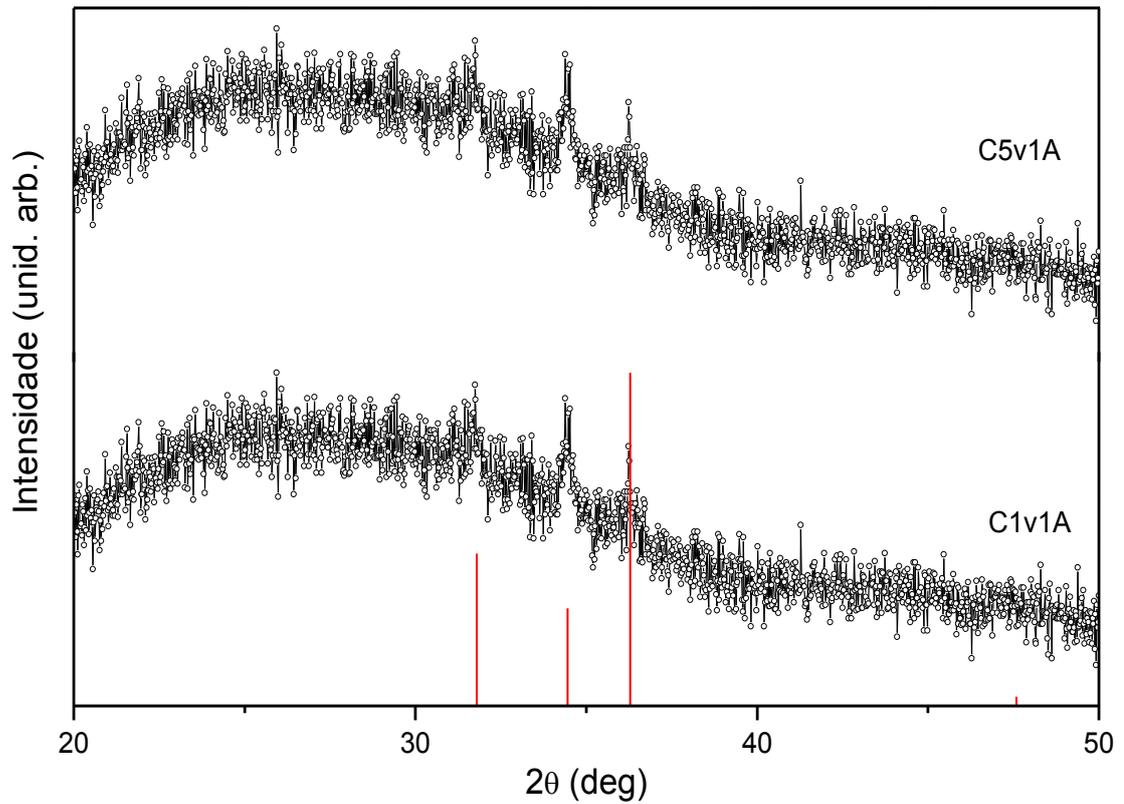


Figura 14 - Difractogramas de difração de raios X do filme fino de C5v1A e C1v1A submetido a tratamento térmico. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita.

Fonte: Do autor.

Quanto a espessura o filme *Zv1A\_b* apresentou valor em torno de 335 nm (Figura 15). Novos filmes depositados com uma única camada apresentaram espessuras variando entre 100 e 800 nm, ver Figuras 15, 16a e 16b.

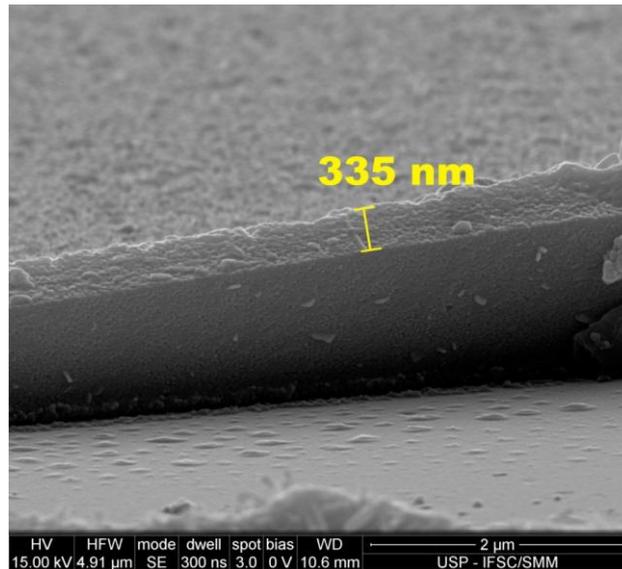


Figura 15 - Imagem MEV usada para avaliar a espessura do filme Zn1A\_b.  
Fonte: Do autor.

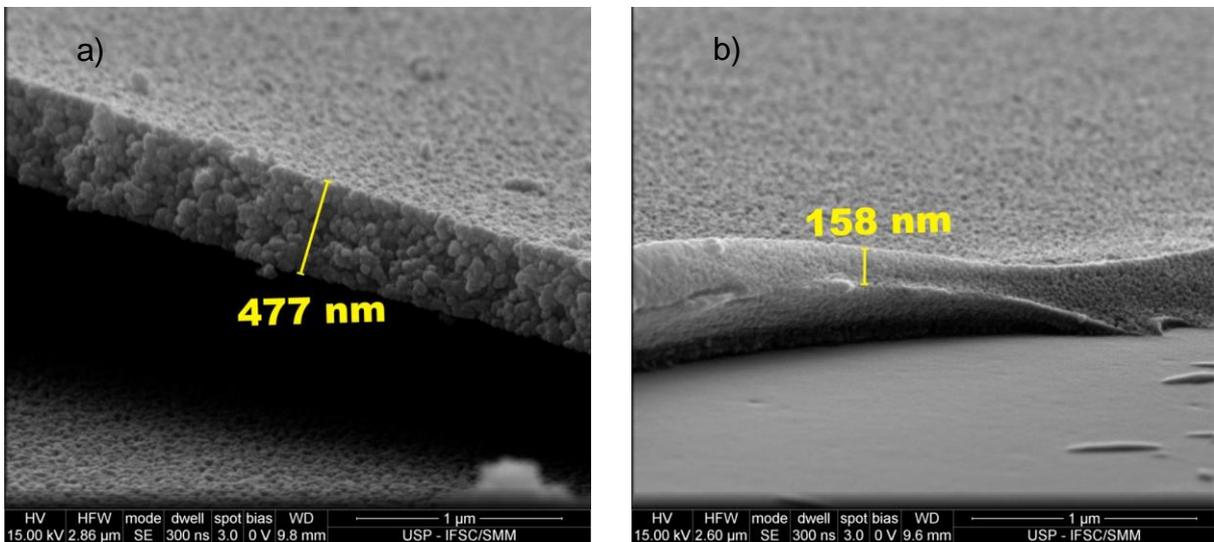


Figura 16- Imagens MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes. a) amostra C1v1A; b) amostra C5v1A.

Fonte: Do autor.

A amostra C1v4A foi preparada seguindo o procedimento A e 4 deposições (camadas) no spin coating. No caso da amostra C5v2A o procedimento foi o mesmo, porém com duas camadas. A imagem de MEV mostrada na Figura 18 indica espessura com um valor em torno de 803 nm para o filme. Este valor de espessura está dentro do desejado.

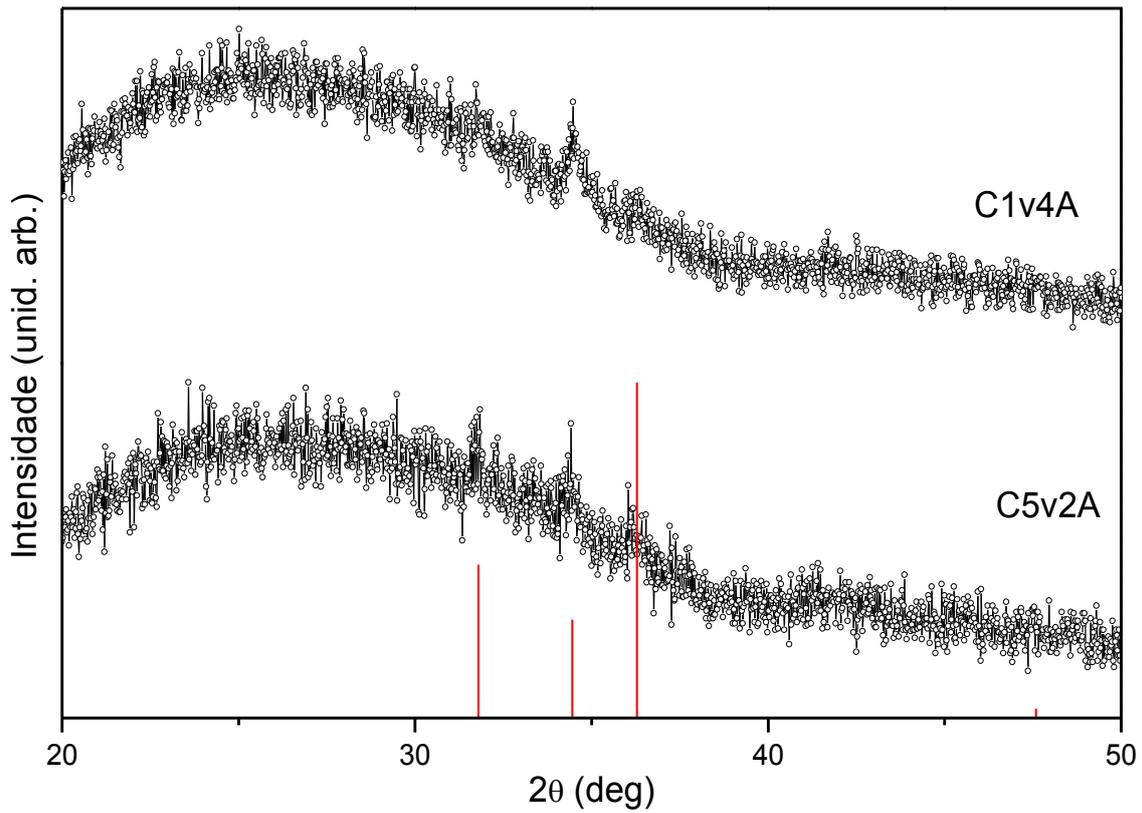


Figura 17 - Difractogramas de difração de raios X do filme fino de C1v4A e C5v2A submetido a tratamento térmico. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita.

Fonte: Do autor.

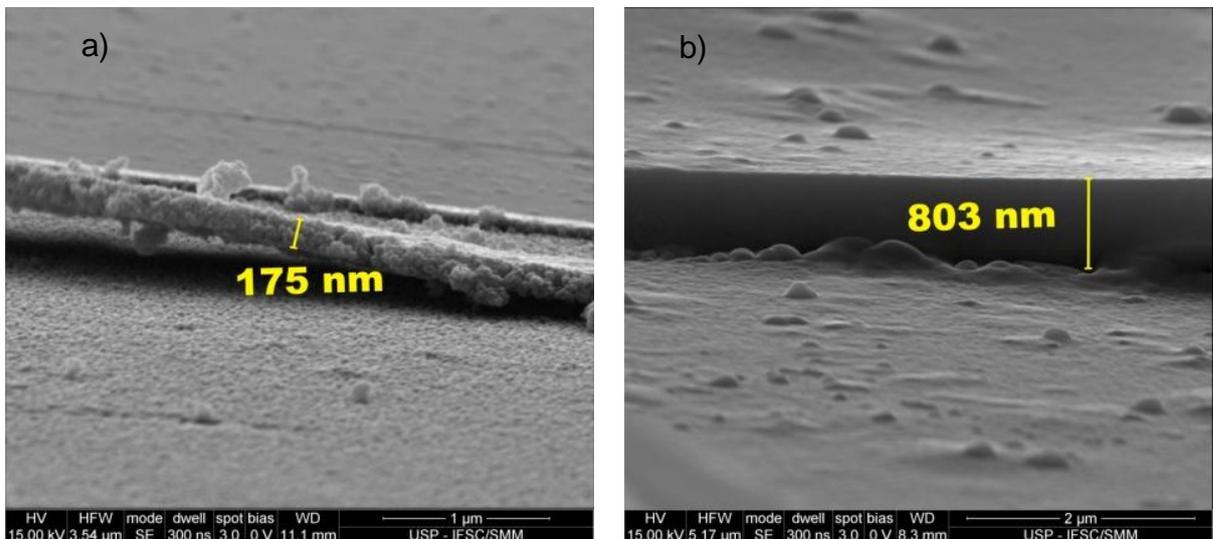


Figura 18 - Imagens MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes. a) Amostra C5v2A; b) amostra C1v4A.

Fonte: Do autor.

Nas deposições realizadas por meio do procedimento B, houve a formação de um pó sobre o substrato, possivelmente devido a grande quantidade da resina depositada. Este procedimento foi então abandonado.

Quanto aos filmes preparados por meio do Procedimento C, os valores de espessuras das amostras são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Filmes finos preparados seguindo o procedimento C.

| <b>Amostra</b> | <b>Composição<br/>% Co</b> | <b>Nº de<br/>camadas</b> | <b>Procedimento</b> | <b>Espessura<br/>(nm)</b> |
|----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|
| Zv4C           | 0                          | 4                        | C                   | 501                       |
| C3v24C         | 3                          | 24                       | C                   | 704                       |
| C5v24C         | 5                          | 24                       | C                   | 356                       |

Fonte: Do autor.

Este procedimento não apresentou melhores resultados que os do procedimento A no aumento da espessura dos filmes, mesmo para um grande número de camadas depositadas.

De modo geral, na maior parte dos procedimentos de deposição não se observou relação direta com os valores das espessuras. Por exemplos, as amostras C3v24C e C5v24C, ambas com 24 deposições, mostram valores de espessuras discrepantes.

Para a sequência do trabalho optou-se por utilizar o procedimento A com 5 cinco camadas de deposição.

São mostrados nas Figuras 19-22 os espectros EDS dos filmes Zv1A-b, C1v4A, C3v24C, C5v2A. Não foi possível por meio das medidas de EDS determinar quantitativamente a concentração de átomos Co nos filmes finos. A pequena espessura dos filmes é o fator que limita a obtenção de dados em que se possa realizar o cálculo das concentrações. Além disso, o equipamento utilizado para as medidas não possuía resolução e condições do feixe de elétrons adequados para medir amostras nessas condições.

Entretanto, os espectros de EDS indicam a presença de Co nos filmes, bem como aumento do sinal referente ao Co a medida que a concentração nominal aumenta. Também se pode observar nos espectros sinal de vários outros elementos químicos, o que é devido ao substrato de vidro.

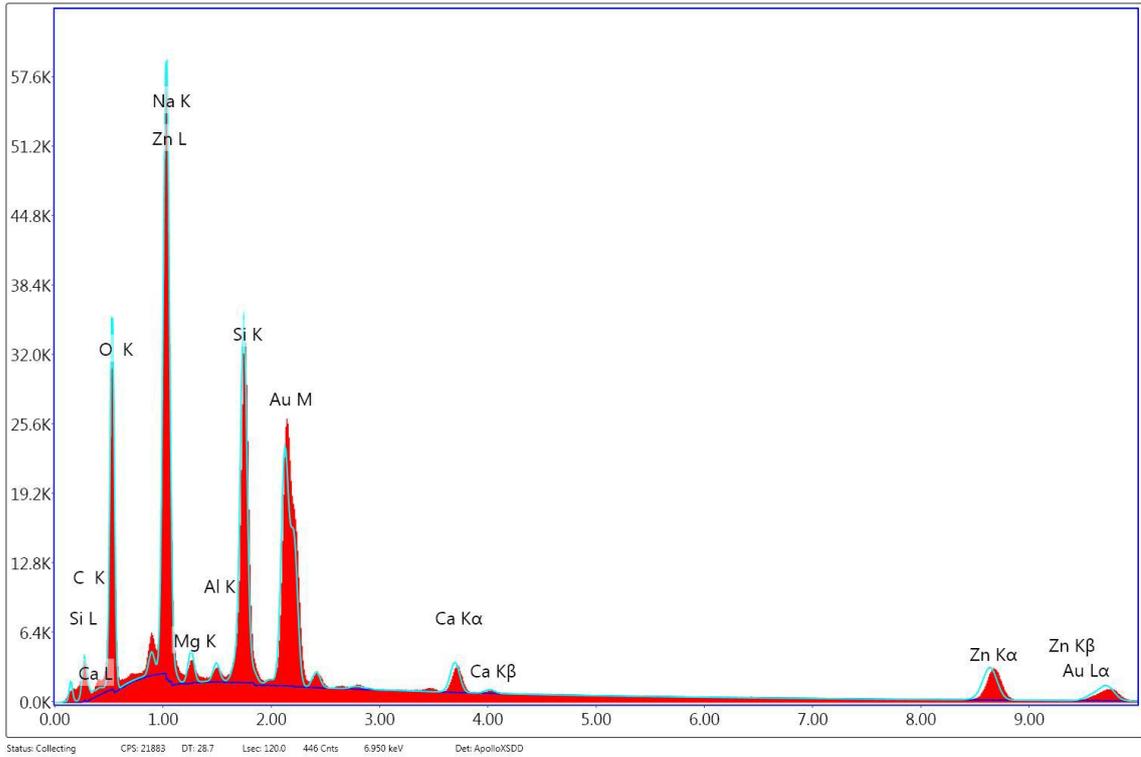


Figura 19 - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra Zn1A\_b.  
Fonte: Do autor.

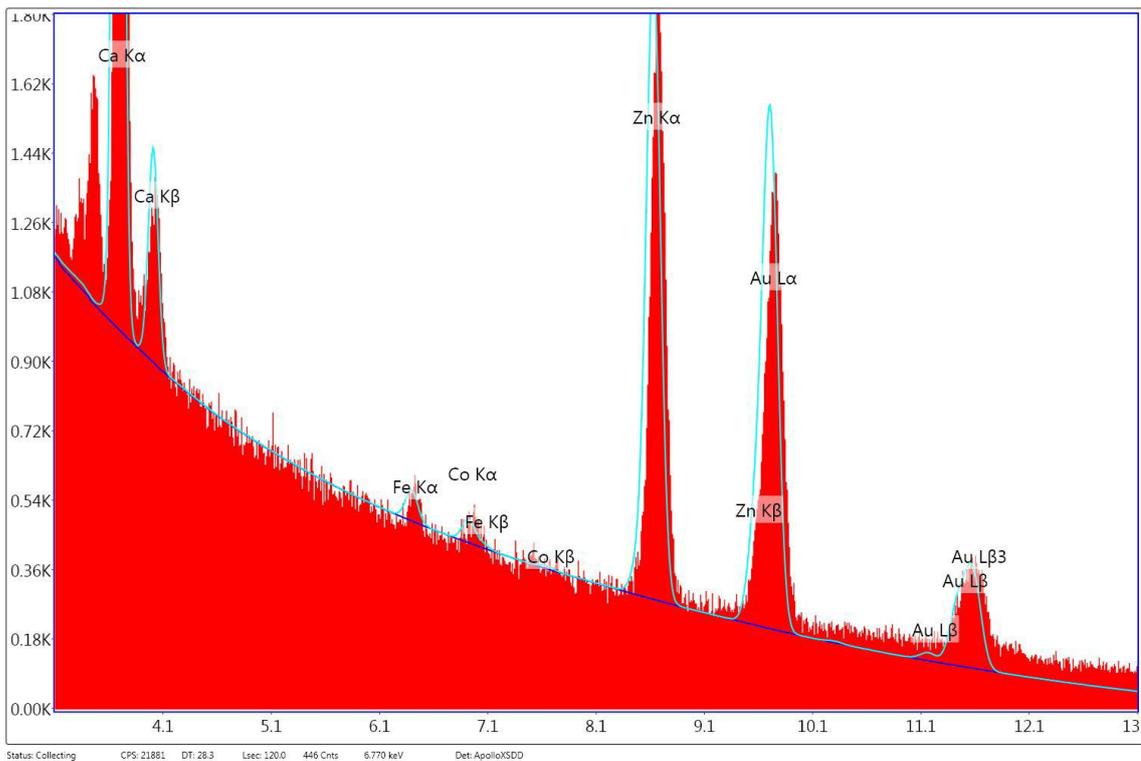


Figura 20 - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C1v4A.  
Fonte: Do autor.

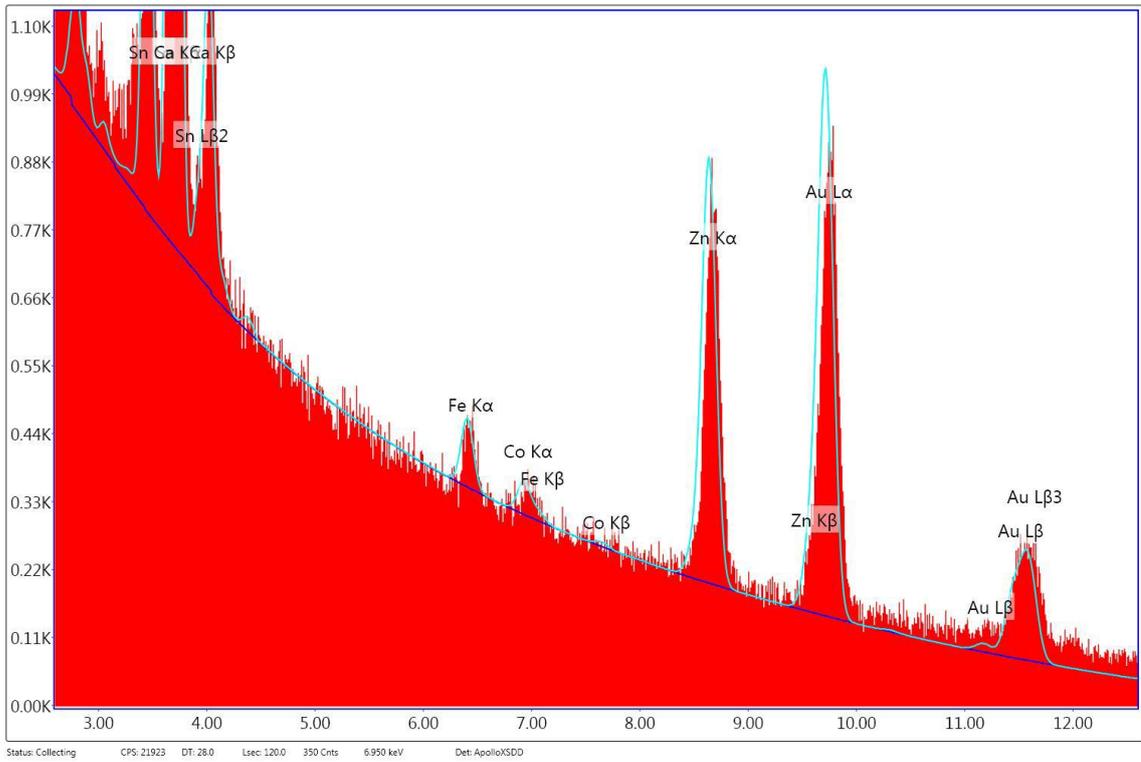


Figura 21 - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C3v24C.  
Fonte: Do autor.

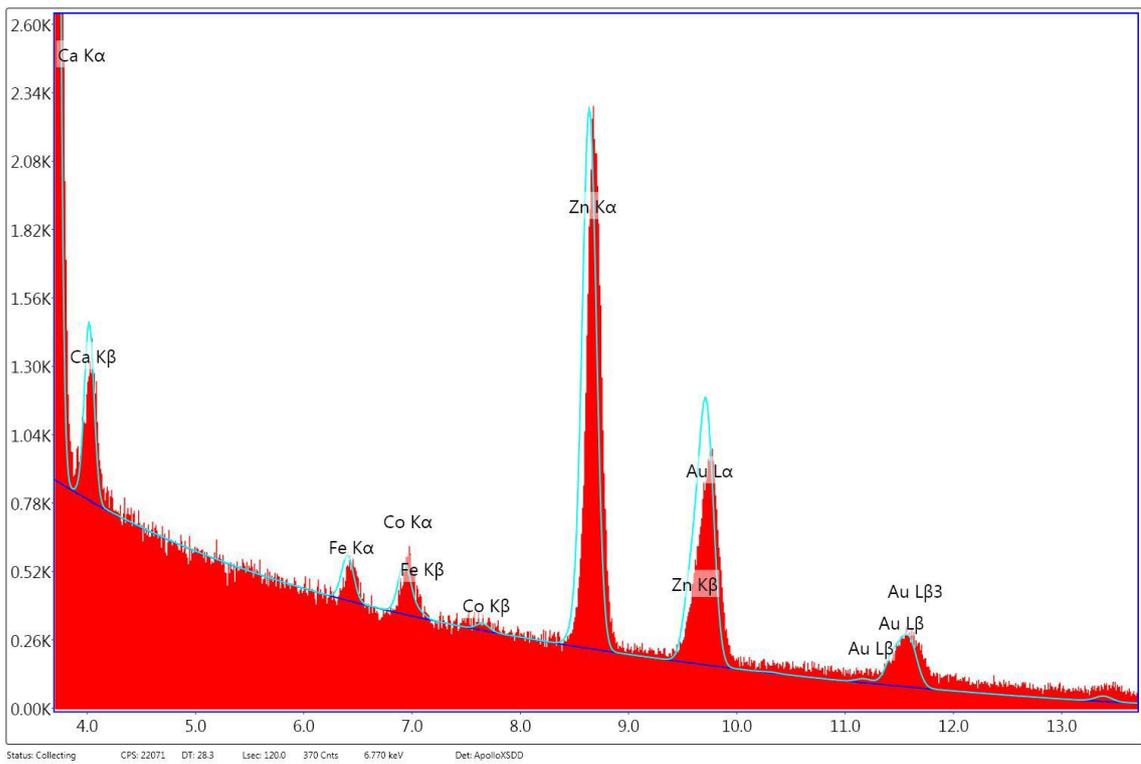


Figura 22 - Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C5v2A.  
Fonte: Do autor.

### 4.3 Caracterização dos filmes sobre substrato de vidro e safira

Os testes mostraram que para o sistema estudado, substrato de vidro e condições das soluções, bem como, o equipamento, pode-se obter filmes com espessuras em torno de 800 nm seguindo o procedimento A com quatro camadas.

Nesta etapa do trabalho adotou-se o procedimento A com cinco deposições sobre os substratos.

Os filmes depositados sobre os substratos de safira apresentaram baixíssima aderência e os filmes formaram estruturas muito disformes sobre a superfície. Alteraram-se diversos parâmetros do spin, sequência de deposições e novos procedimentos de limpeza dos substratos foram adotados na busca de filmes de melhor qualidade. Acredita-se que as características da superfície do substrato de safira necessitam de tratamento que provoque algum nível de rugosidade para que a solução possa aderir à superfície. O que pode ser alcançado utilizando soluções ácidas, como por exemplo, a solução sulfocrômica para a limpeza e ataque da superfície do substrato.

Já os filmes depositados sobre substratos de vidro, seguindo o procedimento A com cinco deposições, apresentaram boa qualidade e homogeneidade.

Novamente os dados de raios X pouco puderam contribuir para o estudo de fases cristalinas formadas nos filmes. Entretanto, eles foram importantes para verificar a presença das fases cristalinas após as deposições e tratamentos térmicos. Na Figura 23 são mostrados os difratogramas dos filmes depositados sobre substratos de vidro por meio do procedimento A com cinco camadas depositadas no “spin coating”.

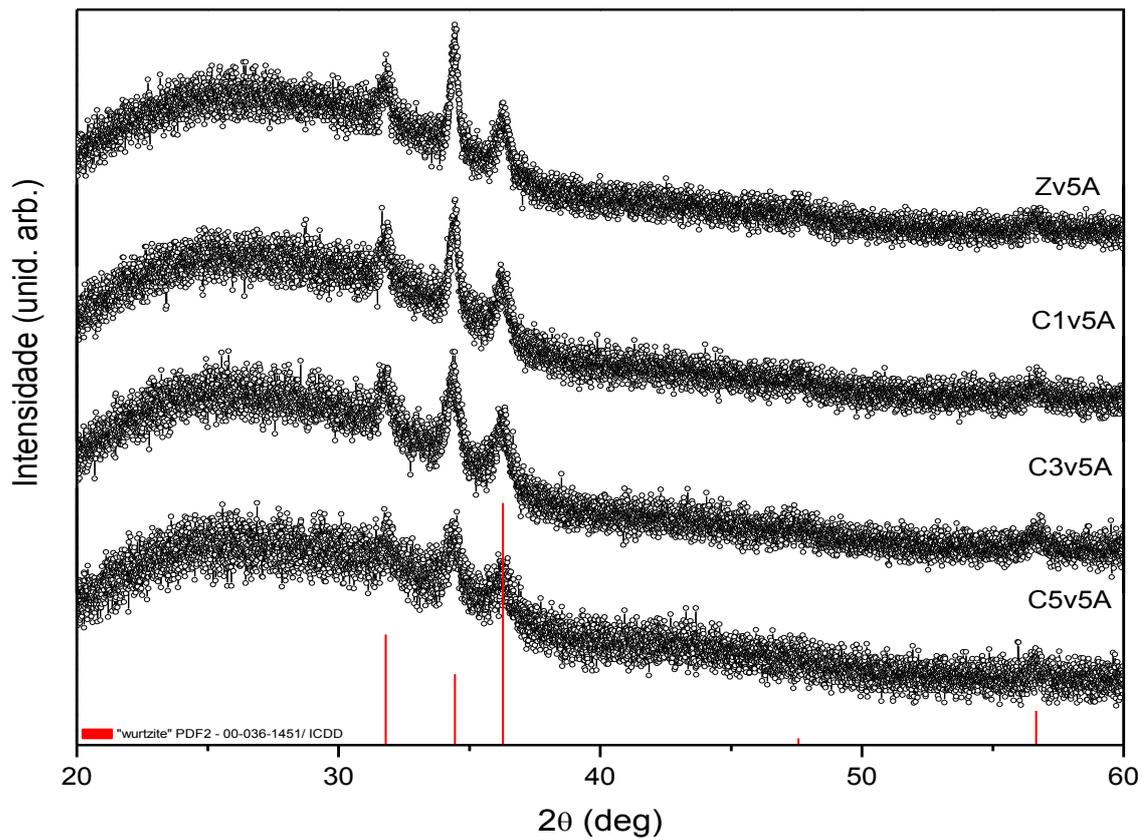


Figura 23 - Difratoogramas de difração de raios X dos filmes finos Zn5A, C1v5A, C3v5A e C5v5A .  
Fonte: Do autor.

Os valores das espessuras dos filmes Zn5A, C1v5A, C3v5A e C5v5A foram 755 nm, 732 nm, 551 nm e 818 nm, respectivamente, conforme mostram as Figuras 24 e 25 .

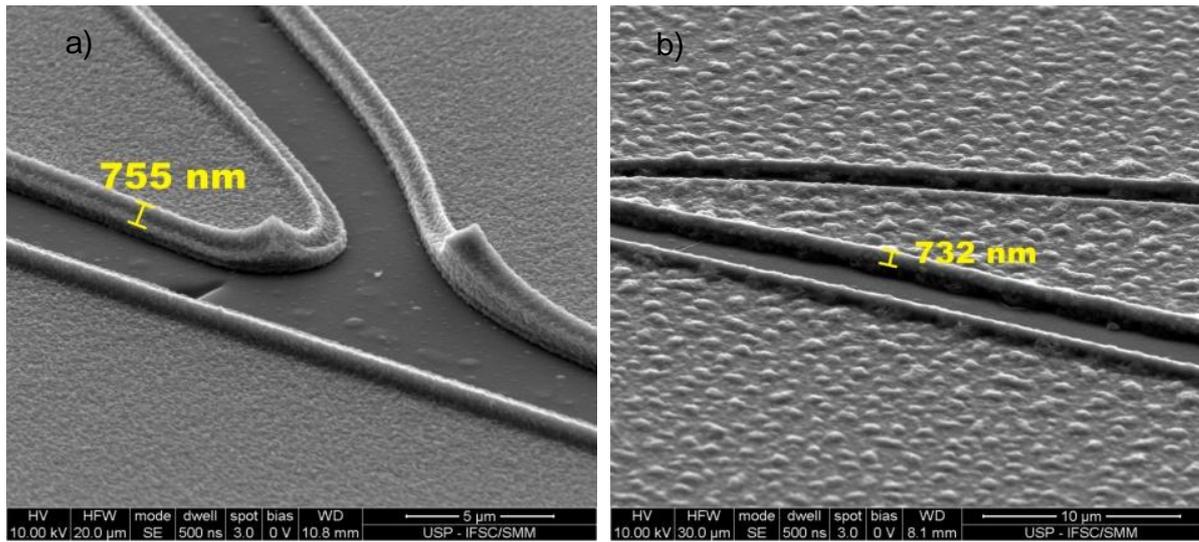


Figura 24 - Imagem MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes para as amostras: a) Zv5A; b) C1v5A.

Fonte: Do autor.

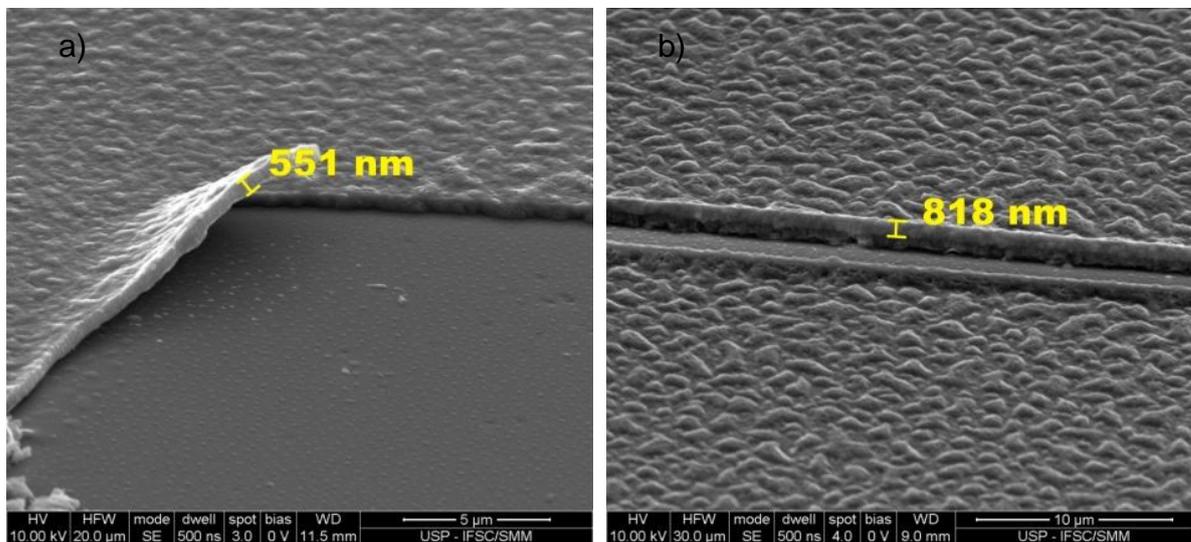


Figura 25 - Imagem MEV usadas para avaliar a espessura dos filmes para as amostras: a) C3v5A; b) C5v5A

Fonte: Do autor.

Os espectros EDS mostrados nas Figuras 26, 27 e 28 confirmam a presença de Co

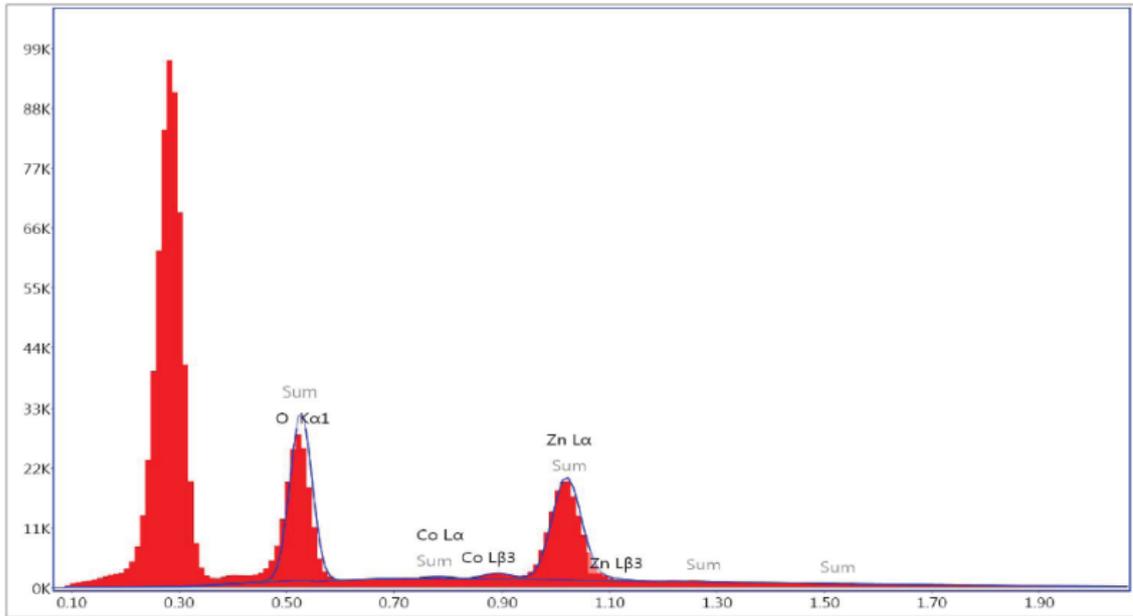


Figura 26 - Imagem EDS para a amostra C1v5A.  
Fonte: Do autor.

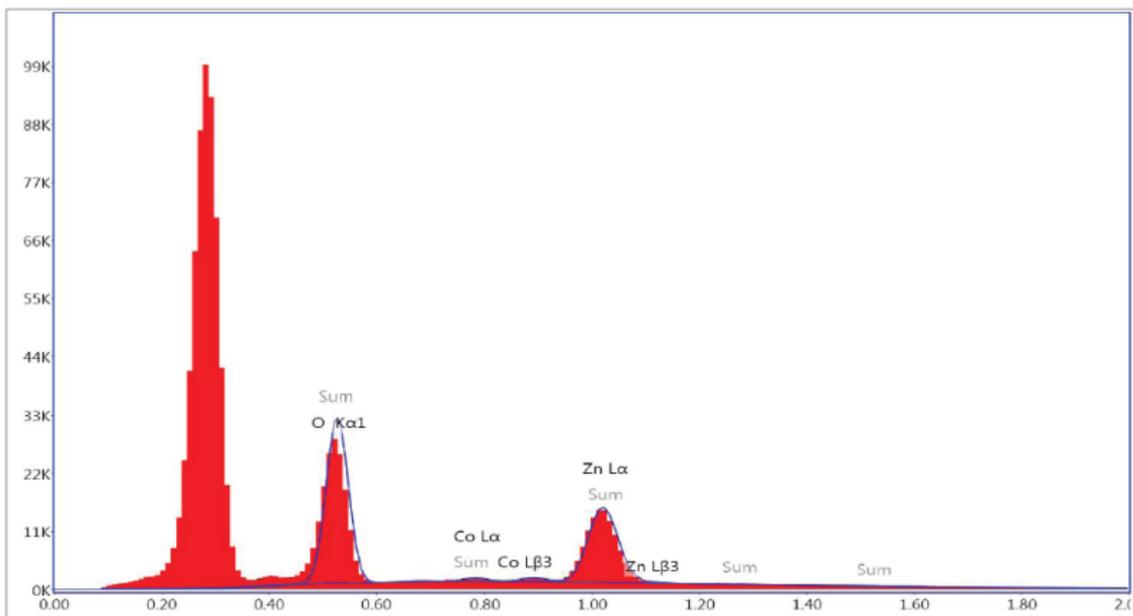


Figura 27 - Imagem EDS para a amostra C3v5A.  
Fonte: Do autor.

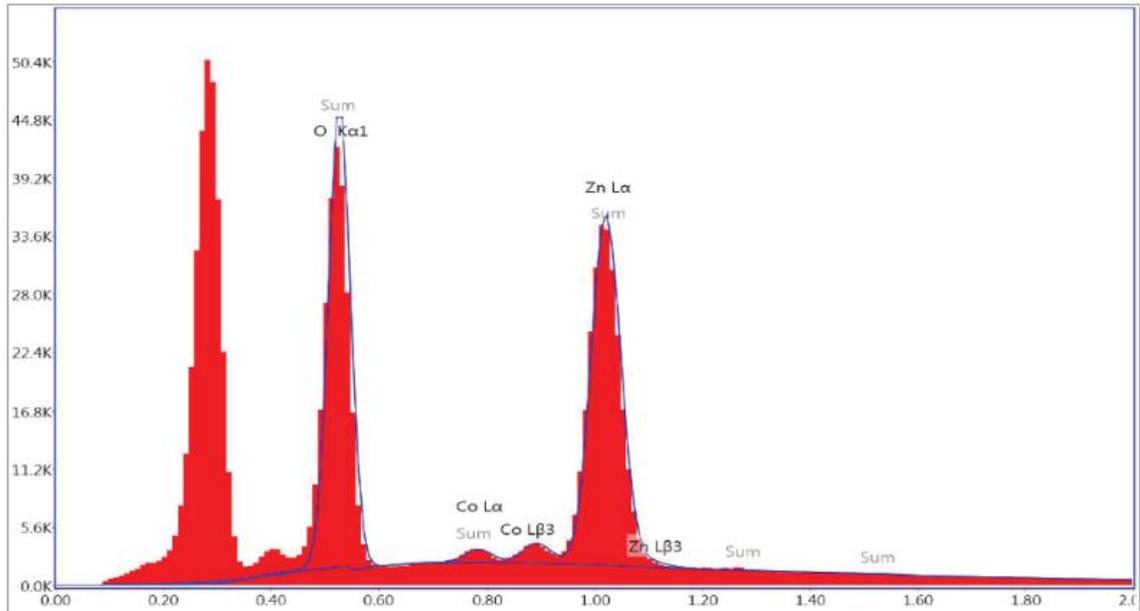


Figura 28 - Imagem EDS para a amostra C5v5A.  
Fonte: Do autor.

Para estudar possíveis fases segregadas utilizamos a técnica de absorção de raios X. Deve ser ressaltado que o trabalho busca produzir filmes finos de ZnO dopado com Co, onde espera-se que o Co fique diluído na matriz de ZnO, ocupando sítios do ZnO. As amostras devem ser livres de fases secundárias com Co ou de ZnO com Co.

Selecionamos as amostras depositadas sobre os substratos de vidro para realização de medidas de absorção de raios X realizadas no LNLS. A técnica fornece informações a respeito da vizinhança do átomo sondando, no caso, Co e Zn, bordas k, permitindo verificar segregação fases secundárias nos filmes.

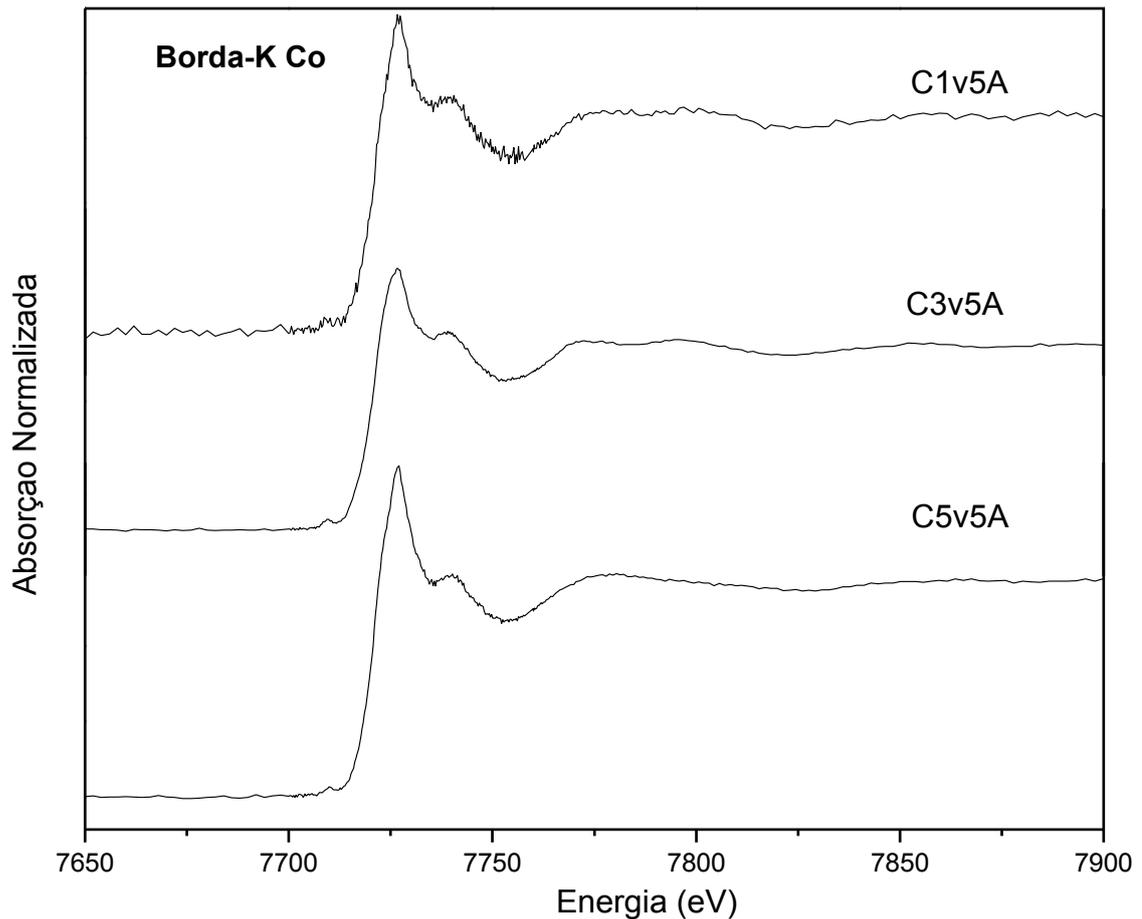


Figura 29 - Espectro da borda k do Co dos filmes depositados sobre vidro com 1%, 3% e 5% de Co.

Fonte: Do autor.

A presença da borda de absorção confirma que os filmes de ZnO possuem cobalto (Figura 29). O sinal para amostra de 1% apresentada é bastante ruidoso devido à pequena quantidade de Co que a amostra contém. No caso de 3% o sinal já é muito melhor, pois a quantidade de Co é maior. O filme com composição nominal de 5% de Co possui uma estrutura logo após a borda de absorção levemente diferente das apresentadas pelas amostras com 1 e 3% de Co. A posição das bordas nos espectros indica que as amostras possuem átomos de Co predominantemente no estado de oxidação +2.

Na Figura 30 são mostradas as funções oscilatórias do sinal EXAFS das amostras C1v5A, C3v5A e C5v5A e dos óxidos CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO usados como referências. Para o ZnO o sinal EXAFS na figura é referente a borda k do átomo de zinco, enquanto para todas as outras amostras é o sinal EXAFS da borda k do átomo de

Co. As duas estruturas indicadas com as setas na função oscilatória da referência ZnO são estruturas que caracterizam a vizinhança dos átomos de Zn na fase cristalina *wurtzite*.

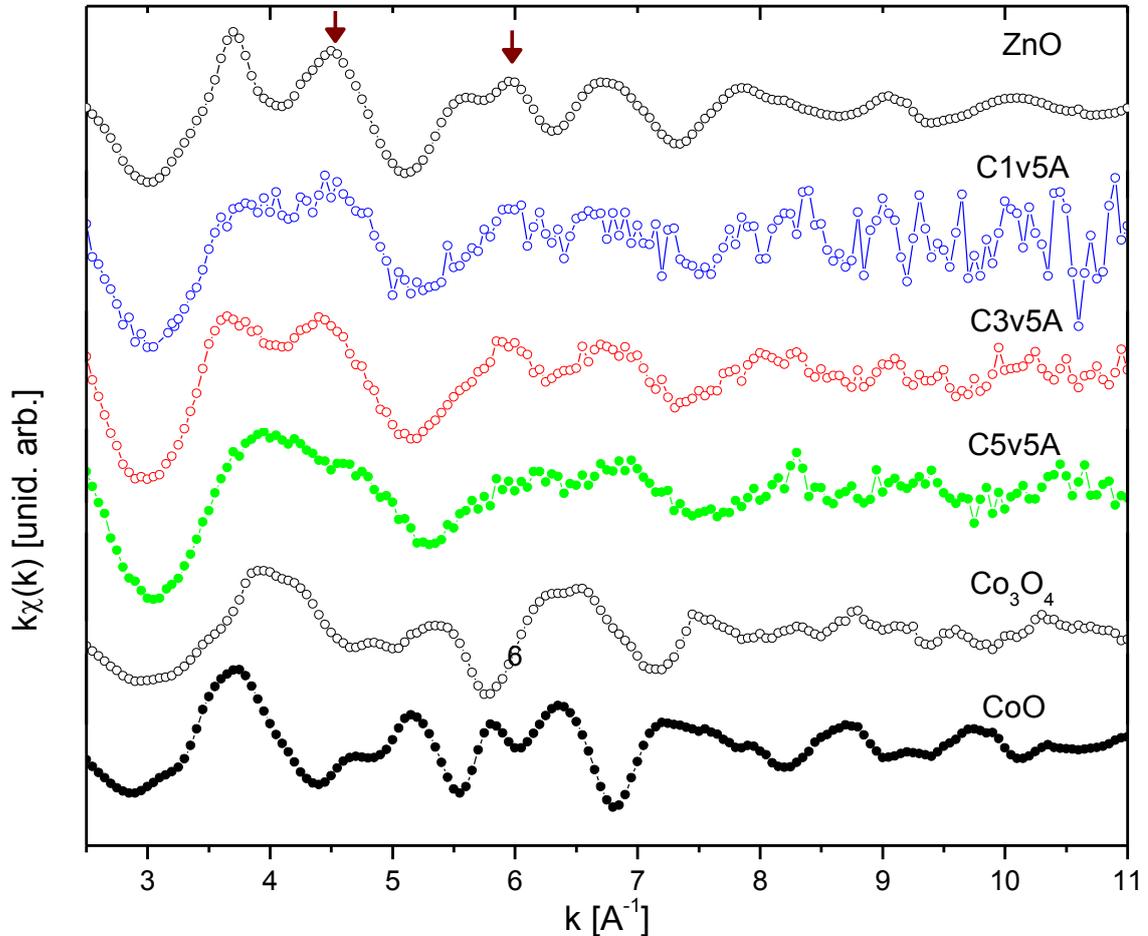


Figura 30 – Sinal  $k\chi(k)$  da borda k do Zn para o ZnO e borda k do Co para o CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e filmes de ZnO dopados com 1, 3 e 5% (%mol Co).

Fonte: Do autor.

Pode-se observar que as amostras com 1 e 3% de Co apresentam a mesma estrutura o do ZnO puro, indicando que os átomos de Co para essas concentrações ocupam sítios do Zn na matriz de óxido de Zn. Ou seja, o Co está substituindo o Zn na matriz de ZnO. Já a amostra dopada com 5% de Co apresenta uma função oscilatória onde as estruturas que caracterizam a *wurtzite* começam a se desfazer. Nesse filme alguns átomos de cobalto não estão mais no ambiente do Zn e possivelmente o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é formado para essa concentração de cobalto. A Figura 30 mostra que as mudanças no sinal do filme com 5% de Co se assemelham a estrutura apresentada pela função oscilatória Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Resultados que indicam a

formação de fase secundária nas amostras com dopagens acima de 3% de Co. O que também observado para os pós produzidos.

Medidas de absorção de raios X confirmaram a presença de Co nos filmes de safira. Resultados que não são mostrados aqui visto que os filmes sobre substratos de safira apresentaram péssima qualidade.

## 5 CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados de difração de raios X e absorção de raios X mostraram que o Método de Pechini e os procedimentos empregados produziu filmes finos com a fase cristalina *wurtzite* do óxido de ZnO, como desejado. No entanto, as medidas de absorção de raios X sugerem que filmes com dopagem de 5% de Co formam fases cristalinas secundárias.

Quanto a qualidade dos filmes no que diz respeito à área de recobrimento e distribuição do filme na superfície dos substratos, as inspeções visuais mostraram que os procedimentos utilizados só tiveram sucesso na formação de filmes para os substratos de vidro. Filmes sobre substratos de safira apresentaram baixa qualidade no recobrimento e distribuição sobre os substratos.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura mostraram que foi possível preparar filmes finos com espessuras entre 160 e 800 nm. O procedimento denominado de A com cinco camadas depositadas produziu filmes com as maiores espessuras.

Por fim as os espectros obtidos nas medidas de EDS confirmam a presença do átomo de Co nos filmes, corroborando com os resultados de absorção.

### Trabalhos Futuros

Empregar técnicas como fotoluminescência (PL), espectroscopia de fóton elétrons excitados por raios X (XPS), análise elementar para completar os estudos estruturais das amostras e estudar a composição química das amostras.

Dar continuidade aos experimentos com o *spin-coating* para obter filmes finos sobre substratos de safira com qualidade similar a obtida para os filmes de vidro.

Realizar medidas de propriedades magnéticas nos filmes sobre substratos de vidro com 1 e 3% de Co.

## REFERÊNCIAS

- 1 KASUYA, T.; YANASE, A. Anomalous transport phenomena in Eu-chalcogenide alloys. **Reviews of Modern Physics**, v. 40, p. 684-696, 1968.
- 2 MAUGER, A.; GODART, C. The magnetic, optical, and transport-properties of representatives of a glass of magnetic semiconductors - The europium chalcogenides. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 141, p. 51-176, 1986.
- 3 WOLF, S. A. et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. **Science**, v. 294, p. 1488-1495, 2001.
- 4 PEARTON, S. J. et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, v. 19, p. R59-74, 2004.
- 5 FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S103-S111, 2005.
- 6 MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, p. 854-856, 2001.
- 7 LEE, S. J. et al. Structural, optical, and magnetic properties of As-doped  $(\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})\text{O}$  thin films. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 022120-1-3, 2006.
- 8 LEE, S. J. et al. Microstructural, optical, and magnetic properties of  $(\text{Zn}_x\text{Mn}_x)\text{O}$  thin films grown on (0 0 0 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, p. 121-127, 2005.
- 9 FUKUMURA, T. et al. Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics. **Applied Surface Science**, v. 223, p. 62-67, 2004.

10 FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S103-S111, 2005.

11 DE GODOY, M. P. F. et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 315-319, 2013.

12 DE SOUZA, T. E. et al. Structural and magnetic properties of dilute magnetic oxide based on nanostructured Co-doped anatase  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ). **Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 13252-13260, 2013.

13 OHRING, M. **The materials science of thin films**. 2. ed. Orlando: Academic Press, 2002.

14 PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Pat.3330697, 11 July 1967.

15 TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part I. optimization of polymeric precursor. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 502-510, 1992.

16 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of  $\text{SrTiO}_3$ : part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, p. 143-152, 1995.

17 LISBOA FILHO, P. N. et al. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, p. 241-245, 2002.

18 BORNSIDE, D. E. et al. Spin coating: one-dimensional model, **Journal of Applied Physics**, v. 66, p. 5185-5193, 1989.

19 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.

20 ZANETTI, S. M. et al. Microstructure and phase evolution of SrTiO<sub>3</sub>, thin films on Si prepared by the use of polymeric precursors. **Materials Letters**, v. 31, p. 173-178, 1997.

21 ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. Comparison of the electrochemical behavior of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> and, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes produced by the Pechini method. **Thin Solid Films**, v. 410, p.1-7, 2002.

22 NEVES, P. P. et al. Synthesis and characterization of the β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 89-96, 2004

23 SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : a review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n.4, p. 493-502, 2009

24 Hass, G. **Physics of Thin Films**. New York: Academic Press, 1963.

25 NALWA, H. S. **Handbook of thin film materials**. Los Angeles: Stanford Scientific, 2001.

26 ZANETTI, S. M. et al. Cracks developed during SrTiO<sub>3</sub> thin-film preparation from polymeric precursors. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, p. 373-382, 1999.

27 WANG, X. et al. A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films. **Thin Solid Films**, v. 548, p. 34-39, 2013.

28 PAULEAU, Y. **Chemical physics of thin film deposition processes for micro- and nano**, Kaunas: Springer, 2001

29 SCHNELLER, T. et al. **Chemical solution deposition of functional oxide thin films**, New York: Springer, 2013.

30 BRUSATIN, G. et al. Materials for photonic applications from sol-gel. **Journal Of Electroceramics**, v.4, n.1, p. 151-165, 2000.

31 TUREVSKAYA, E. P.; YANOVSKAYA, M. I.; TUROVA, N. Y. Preparation of oxide materials from metal alkoxides. **Inorg Mater**, v. 36, n. 3, p. 260-270, 2000.

32 REANEY, I. M.; TAYLOR, D. V.; BROOKS, K. G. Ferroelectric PZT thin films by sol-gel deposition. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 813-820, 1998.

33 TUTTLE, B. A.; SCHWARTZ, R. W. Solution deposition of ferroelectric thin films. **MRS Bulletin**, v. 21, p. 49-54, 1996.

34 KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

35 RONCONI, M. C. et al. Insights for phase control in TiO<sub>2</sub> nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435-438, 2008.

36 KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin Chemical Society of Japan**, v. 72, p. 1427-1443, 1999.

- 37 ZHANG, G. et al. Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, p. 88-95, 2006.
- 38 LIU, M.; WANG, D. Preparation of  $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_z\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$  thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates. **Journal of Materials Research**, v. 10, p. 3210-3221, 1995.
- 39 SCHUEGRAF, K. K., **Handbook of thin-films deposition processes and technics: principles, methods equipment and applications**, New Jersey: Noyes Publications, 1988.
- 40 YANAGIDA, H.; KOUMOTO, K; MIYAYAMA, M. **The Chemistry of Ceramics**, New York: Wiley & Maruzen, 1996.
- 41 BENAMAR E. et. al. Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis. **Solar Energy Materials and solar Cells**, v. 56, p. 125-139, 1999.
- 42 BUNN, C. W. The lattice-dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society**, v. 47, p. 835-842, 1935.
- 43 JAGADISH, C.; PEARTON, S. **Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications**, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- 44 ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-1-103, 2005.
- 45 TSUKAZAKI, A. et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. **Nature Materials**, v. 4, p. 42-46, 2005.

- 46 ZHANG, C. et al. Preparation and enhanced ferromagnetic, semi-conductive, and optical properties of Co-doped ZnO rod arrays. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 9, p. 621-628, 2012.
- 47 YILMAZ, S. et al. Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method. **Chemical Physics Letters**, v. 525, p. 72-76 2012.
- 48 DESGRENIERS, S. High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters. **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 58, p. 14102-14105, 1998.
- 49 KARZEL, H. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 53, p. 11425-11438, 1996.
- 50 DECREMPS, F. et al. Local structure of condensed zinc oxide. **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 68, p. 104101-1-10, 2003.
- 51 YAN, S. S. et al. Ferromagnetism and magnetoresistance of Co–ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 2376-2379, 2004.
- 52 PRELLIER, W. et al. Laser ablation of Co:ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 3490-3493, 2003.
- 53 RAMACHANDRAN, S.; TIWARI, A.; NARAYAN, J. Zn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O - based diluted magnetic semiconducting thin films. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 5255-5258, 2004.
- 54 DIELT, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, p. 1019-1022, 2000.

- 55 PEARTON, S. J. et al. Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics. **Materials Science and Engineering**, v. R 40, p. 137-168, 2003.
- 56 FLATTÉ, M. E. Spintronics. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 54, p. 907-920, 2007.
- 57 MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, p. 854-856, 2001.
- 58 PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science and Engineering**, v. 62, p. 1-35, 2008.
- 59 GRIFFIN, K. A. et al. Intrinsic ferromagnetism in insulating cobalt doped anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 157204-1-4, 2005.
- 60 TOYOSAKI, H. et al. Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor. **Nature Materials**, v. 3, p. 221-224, 2004.
- 61 FUKUMURA, T. et al. Role of charge carriers for ferromagnetism in cobalt-doped rutile TiO<sub>2</sub>. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 055018-1-13, 2008.
- 62 HONG, N. H. et al. Does Mn doping play any key role in tailoring the ferromagnetic ordering of TiO<sub>2</sub> thin films? **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 252504-1-3, 2006.
- 63 ZENER, C. Interaction between the d shells in the transition metals. **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 81, p. 440-444, 1951.
- 64 XU, Q. et al. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 082508-1-3, 2008.

65 PARK, Y. R.; KIM, K. J. Sputtering growth and optical properties of [100]-oriented tetragonal SnO<sub>2</sub> and its Mn alloy films. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 6401-6404, 2003.

66 OGALE, S. B. et al. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO<sub>2-δ</sub>. **Physical Review Letters**, v. 91, p. 077205-1-4, 2003.

67 PRELLIER, W. et al. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. R1583-1601, 2003.

68 COEY, J. M. D. et al. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, p. 173-179, 2005.

69 MACMANUS-DRISCOLL, J. L. et al. Structural evidence for Zn interstitials in ferromagnetic Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O films. **Advanced Materials**, v. 19, p. 2925-2929, 2007.

70 COEY, J. M. D. d<sup>0</sup> ferromagnetism. **Solid State Sciences**, v. 7, p. 660-667, 2005.

71 OHNO, H. et al. Electric-field control of ferromagnetism. **Nature**, v. 408, p. 944-946, 2000.

72 CHIBA, D. et al. Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor, **Science**, v. 301, p. 943-945, 2003.

73 SONG, C. et al. Evidence of structural defect enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 176229-1-8, 2007.

74 LIU, E. Z. et al. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 132506-1-3, 2008.

75 ILYAS, U. et al. Alteration of Mn exchange coupling by oxygen interstitials in ZnO:Mn thin films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6373-6378, 2012.

76 VIJAYAPRASATH, G. et al. Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 870-876, 2014.

77 KABEKKODU, S. **ICDD, PDF-2 Database**. Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2008.

78 HASNAIN, S. S. Report of the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS. In X-ray Absorption Fine Structure. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURES, 6, 1991, New York. **Anais...** New York: Ellis Horwood, 1991.

79 NEWVILLE, M. **IFEFFIT**. Disponível em: <<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/ifeffit>>. Acesso em: 15 Oct. 2014.

80 MARGARITONDO, G. **Introduction to Synchrotron Radiation**, London: Oxford University Press, 1988.

81 TEO, B. K.; JOY, D. C. **EXAFS spectroscopy: techniques and applications**, New York: Plenum Press, 1981.