

OBTENÇÃO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMDs) A PARTIR DO SISTEMA $Z_{1-x}Fe_xO$ DOPADO COM 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 E 0,40MOL DE ÍONS DE Fe^{3+} .

Lucius Vinicius Rocha Machado¹²

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa³

1. Introdução

O estudo sobre semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) tem se destacado nos últimos anos, devido aos resultados promissores obtidos com relação ao ferromagnetismo à temperatura ambiente. A criação de dispositivos semicondutores aliados às propriedades magnéticas adequadas pode aumentar a velocidade de processamento e armazenamento de dados (Özgur *et al.*, 2005). Estes SMDs são diferenciados, pois, permitem que propriedades magnéticas de dopantes se aliem às propriedades semicondutoras da matriz, agregando maior versatilidade ao produto final. A exigência para que estes SMDs sejam aplicáveis na Spintrônica é que apresentem propriedades de ferromagnetismo à temperatura ambiente e que sejam monofásicos.

Nestes materiais, a carga e o estado do spin dos elétrons são acomodados num mesmo material, fornecendo propriedades elétricas e magnéticas concomitantemente (Ilias *et al.*, 2012) Desde a predição teórica de (Dietl *et al.*, 2000) , que sugeriu o ferromagnetismo à temperatura ambiente para o ZnO, este tem se mostrado um candidato bastante promissor pelos motivos de abundância na natureza, gap largo (3,3eV a 337eV) (Barick *et al.*, 2014), não toxicidade, grande energia de excitação (60meV) e baixo custo de processamento (Torquatro *et al.*,2014).

Deste modo, propomos sintetizar por reação de combustão semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) a partir da matriz de ZnO dopada com concentração de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+} .

2. Metodologia

Na síntese do sistema do $Zn_{1-x}Fe_xO$ dopado com o íon Fe^{3+} por reação de combustão foram utilizados como agentes oxidante e fonte de cátions os nitratos metálicos de zinco II ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), e ferro nohidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Como combustível e agente redutor foi utilizado a ureia (NH_2CONH_2). A estequiometria para

¹ Doutor, Instituto Federal do Maranhão – MA, luciusvinicus@gmail.com;

² Doutor, Instituto Federal da Paraíba – PB, lucius.machado@ifpb.edu.br;

³ Doutora, Professora, Titular UAEMA-UFCG, Orientadora, ana.costa@ufcg.edu.br;

cada sistema foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes e redutores de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos [4-5].

A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutores foi preparada de acordo com a estequiometria pré-estabelecida em um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200mL e submetidos ao aquecimento direto em uma base cerâmica com resistência blindada (temperatura aproximada 600°C) até atingir a autoignição. Em seguida o produto da reação (flocos porosos) permaneceu em um forno a uma temperatura de 500°C por 5 minutos, sendo posteriormente desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 45µm) e submetidos às caracterizações.

Medição da temperatura e tempo de reação foi obtida por um pirômetro infravermelho (*Raytek*, modelo RAYR31).

As amostras resultantes da síntese foram caracterizadas por um difratômetro de raios X Shimadzu (modelo D6000, radiação Cu K) que opera com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40kV e 40mA de corrente. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 5° a 75° em passo de 0.02° com tempo de passo de 1 segundo, na temperatura ambiente de 25°C, para a identificação das fases formadas foi utilizado o programa *Crystallographica Dearch-Match* versão 2.1.1.1 com fichas cristalográficas (JCPDF).

A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente.

3 DESENVOLVIMENTO

As primeiras pesquisas sobre semicondutores magnéticos tiveram origem no final da década 1980, quando Furdyna (1988) dopou compostos do grupo II-VI, tais como, CdTe, ZnSe, CdSe, e CdS com íons de metais de transição substituindo os cátions na rede hospedeira. Contudo, estes materiais tornaram-se pouco atrativo, devido a sua baixa temperatura de *Curie*.

Depois que Dietl *et al.*, (2000) previram o comportamento magnético a temperaturas ambientes para o ZnO e GaN; o ZnO passou a ter bastante destaque, devido a sua não toxicidade, por suas propriedades semicondutoras, abundância na crosta terrestre e propriedades de gap largo.

Dentre os íons estudados para a dopagem do ZnO, os íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ vêm ganhado destaque recentemente, devido a possibilidade de expandir o campo de aplicação do ZnO, tais como: comportamento ótico, dispositivos microeletrônicos e SMDs. Assim, nos últimos anos, a literatura reporta estudos utilizando diferentes métodos de processamentos, com concentrações variadas de Fe para dopar o ZnO, visando o desenvolvimento de SMDs, dentre estas publicações podemos citar algumas mais relevantes.

Kaur *et al.*, (2014) doparam Zn_{1-x}Fe_xO (x = 0,01; 0,03 e 0,05%) e cobalto pelo método sol-gel, onde todas as amostras tiveram comportamento ferromagnético e avaliaram que a magnetização de saturação foi dependente de vários fatores tais como: forma e tamanho das nanoestruturas, concentração dos dopantes e parâmetros de rede, e que o ferromagnetismo foi devido às interações magnéticas RKKY (*Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida*) ou BMP (*Bound Magnetic Polaron*).

Lokesh *et al.*, (2014) avaliaram o efeito da funcionalidade da superfície do ZnO dopado com ferro (4 e 10% pelo método hidrotermal. Segundo os autores nenhuma

fase secundária foi observada, dentro do limite de detecção do DRX. A incorporação do ferro no ZnO foi comprovada pelo deslocamento dos picos do difratograma, bem como pela redução dos parâmetros de rede. O tamanho do cristalito variou de 32nm a 35nm, todas as amostras tiveram comportamento magnético com magnetização de saturação máxima de 70memu/g. Fato originado possivelmente pelos defeitos na superfície das amostras, tais como: Zn_i , V_{Zn} e V_o .

Saleen et al., (2015) quando estudaram os defeitos induzidos com $x = 0$ no $Zn_{0,95-x}Fe_{0,05}Ba_xO$, caracterizando estruturalmente por DRX e EDX, morfologicamente por MEV e magneticamente, obtiveram apenas a fase principal do ZnO com magnetização de saturação de 0,058emu/g. Os autores atribuíram este a fato as interações mediadas de RKKY, devido a troca de interação entre o spin localizado na camada d e o íon magnético na banda de valência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Temperatura e Tempo de combustão

Para todas as amostras avaliadas nas diferentes concentrações de ferro III, as reações se procederam em um cadinho de sílica vítrea usando fonte externa de aquecimento um aquecedor elétrico. Inicialmente os reagentes dissolvem-se ficando no estado líquido e à medida que ocorreu a decomposição dos reagentes iniciou-se a liberação de gases e um aumento na viscosidade até atingir a ignição. A partir da ignição, a liberação de gases se tornou mais intensa, sendo em seguida observado fumaça de coloração amarela (indicado à combustão). Todas as reações ocorreram sem explosão e de forma rápida, não sendo possível perceber a formação de chama. Quando os gases cessaram observou-se a formação do produto no estado sólido na forma de pó seco.

Foi observado que o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} na matriz $Zn_{1-x}Fe_xO$, aumentou as temperaturas máximas obtidas no pirômetro. De forma geral o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} , causou uma diminuição no tempo reacional.

4.2 Caracterização Estrutural

Nos difratogramas de raios X das amostras de ZnO dopadas com 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+} , Observou-se a formação da fase única do ZnO identificada mediante a ficha cristalográfica JCPDF 36-1451, para as amostras dopadas até a concentração de 0,20mol de íons de Fe^{3+} . Entretanto, a partir desta concentração, além da fase do ZnO, houve a formação da fase magnetita, identificada pela ficha cristalográfica JCPDF 86-1347, indicando que possivelmente devido a elevada concentração de ferro utilizada durante a síntese ocorreu uma maior geração de gases de combustão o que favoreceu a redução de parte dos íons de Fe^{3+} para íons de Fe^{2+} proporcionando ao surgimento dessa segunda fases.

Essa constatação é precisa, visto que a fonte precursora utilizada ter sido o nitrato de ferro III, e que a fase secundária presente é composta de Fe^{2+} e Fe^{3+} na sua estequiometria, indicando claramente a redução dos íons de Fe^{3+} para íons Fe^{2+} durante

as sínteses para concentrações acima de 0,20mol. Essas observações só foram possíveis devido à análise estrutural ter sido realizada em triplicata em amostragem diferente.

Foi observado também um deslocamento do pico principal para as amostras de ZnO cujo difratogramas de raios X foram observadas como monofásicas em relação ao pico principal do padrão JCPDF 36-1451 para o ZnO. Este deslocamento do pico principal das amostras em relação ao ZnO puro, no sentido de maior ângulo, indica a ocupação de íons de Fe^{3+} na rede da matriz hospedeira o ZnO. Esse comportamento também foi observado por Lokeshed *et al.* (2014) quando estudaram a função da superfície na funcionalização do ZnO dopado com ferro pelo método hidrotermal.

Ficou evidenciado também, em relação aos valores dos parâmetros de rede médio, que o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} nas amostras fez diminuir os parâmetros de rede em comparação a amostra não dopada. Fato esse devido às diferenças de raios entre o Zn^{2+} e Fe^{3+} , como o raio do ferro é menor que raio do zinco, prevalecerá um esforço de tensão, deslocando os picos para ângulos maiores e decrementando os parâmetros de rede, comportamento esse também relatado por Babu *et al.* (2014) quando avaliaram o comportamento do ZnO dopado com ferro pelo método sonoquímico.

4.3 Caracterização Magnética

Pode-se observar que as amostras com concentração até 0,20mol de Fe^{2+} apresentaram comportamento ferromagnético fraco a temperatura ambiente e para as demais, o aumento da concentração de íons de Fe^{3+} , apesar de aumentar a magnetização final (não se observou saturação das amostras para valores de campo de 13 kOe), tende a linearizar a curva $M \times H$, mostrando uma competição entre o comportamento ferrimagnético e o comportamento antiferromagnético/paramagnético. O que nos indica que a contribuição do ferrimagnetismo proveniente da fase secundária não causou grande contribuição no comportamento ferrimagnético, sendo observada apenas uma contribuição na magnetização final das amostras que tenderam a aumentar com a concentração de íons dopantes.

Esta constatação relatada referente ao aumento da concentração dos íons de Fe^{3+} que tende a linearizar a curva de histerese $M \times H$, também foi relatada por diversos pesquisadores Zang *et al.* (2011); Xu *et al.* (2011) quando estudaram amostra de ZnO dopada com ferro, os quais atribuíram esse efeito a competição das interações de super troca que geram uma competição ferrimagnética/antiferromagnética. Além do mais, elevadas concentrações de íons de Fe^{3+} na rede do ZnO contribuem para o aumento da vacância de oxigênio o que efetivamente tende a diminuir o ferrimagnetismo observado.

A tabela 12 fornece os parâmetros magnéticos das amostras de ZnO dopadas com 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40mol de íons de Fe^{3+} . Observou-se um aumento na magnetização final para campo de 13kOe com o aumento da concentração de íons de ferro, isso pode ser explicado pelo fato do ferro ser conhecidamente um material magnético favorecendo o aumento da magnetização. Observa-se também que para alta concentração de ferro, o campo coercitivo se torna menor, indicando uma transição no comportamento magnético, com o magnetismo sendo suprimido pelo paramagnetismo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese por meio da reação de combustão foi eficiente para a preparação de amostras de ZnO dopadas com elevada concentração de ferro III. As amostras com concentração até 20% mol de ferro, foram monofásicas e teve comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente. O aumento da concentração de íons ferro aumentou a magnetização final para campo de 13 Oe. Entretanto para amostras com concentração acima de 20% de mol, o ferrimagnetismo foi suprimido pela competição do comportamento ferrimagnético/paramagnético entre os íons de Fe e pelo o aumento das vacâncias de oxigênio. Portanto as amostras com concentração variando de 0,05 a 20% de mol de íons de ferro foram as promissoras no desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos visando sua aplicação na spintrônica.

6 REFERÊNCIAS

BARICK, K. C.; ASLAM, M.; BAHADUR, D.; **Fabrication and properties of Co doped ZnO spherical assemblies**. Journal of Alloys and Compounds, v. 587, p. 282-286, 2014.

DIETL, T.; OHNO H.; MATSUKURA, F., **Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors**. Physical Review B, v.63 p.195 – 205, 2000.

FURDYNA, J.K.; **Diluted magnetic semiconductors**. Journal of Applied Physics. v. 64, 1988.

ILYAS, U.; RAWAT, R.S.; ROSHAN, G.; TAN, T.L.; LEE, P.; SPRINGHAN,S.V.; ZHANG, S.; FENGJI, L.; CHEN, R.; SUN, H.D., **Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency**. Applied Surface Science, v. 258, p. 890-897, 2011.

KAUR, J.; KOTNALA, R. K.; GUPTA, V.; VERNA, K. C. **Anionic polymerization in Co and Fe doped ZnO: Nanorods, magnetism and photoactivity**. Current Applied Physics, v. 14. p. 749-7756, 2014.

LOKESH, R. N.; BALAKRISNAM, L.; JEGANATHAN, K.; LAYEK, S.; VERNA, H. C.; GOPALAKRISNAN, N. **Role of surface functionalization in ZnO: Fe nanostructure**. Materials Science and Engineering B, v. 183, p. 39-46, 2014.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.; MORKOÇ, H. **A comprehensive review of ZnO materials and devices**. Journal of Applied Physics, v. 98, p. 041- 301, 2005.

SALEEM, M.; ANWAR, M. S.; MAHMOOD, A.; ATIQ. J.; RAMAY, S. M.; SIDDIQUI, S. A. **Defects undoped magnetiation in B-doped ZnFeO diluted magnetic semiconductors**. Physics B, v. 465, p. 16-20, 2015.

TORQUATO, R. A.; SRIRISATH, S. E. KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline $Zn_{1-x}Mn_xO$ diluted magnetic semiconductors (DMSs) synthesized by combustion reaction, *Ceramics International*, v.40, p.6535 - 6559, 2014.