

Influência da dopagem do Mn^{+2} e Co^{+2} no ZnO sintetizado por reação de combustão para uso em SMD

R.Torquato¹, S. E. Shirsath², R. H. A. Kiminami³, A.C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande-PB Departamento de engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso 882,58.109-970,Campina Grande-PB, Brasil

²Department of Physics, Vivekanand College, Aurangabad 431 001 (MS), India

³Universidade Federal de São Carlos-SP, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905 São Carlos SP, Brasil.

RESUMO

O ZnO é uma cerâmica semicondutora utilizada para desenvolvimento de dispositivos elétricos como varistor, sensores químicos, transdutores piezelétrico e semicondutores magnéticos diluídos. Assim este trabalho propõe investigar a influência da dopagem de 0,1 mol de Mn^{+2} e de Co^{+2} sobre a estrutura, morfologia e medidas magnéticas do ZnO sintetizado por reação de combustão para aplicações em SMD. As amostras resultantes foram caracterizadas por DRX, MEV, BET, VSM. A temperatura de combustão para as amostras dopadas com Mn e Co foram de 512°C e 397°C, respectivamente. Os resultados de DRX mostraram para ambas as amostras a formação da fase majoritária de ZnO, com tamanho de cristalito de 21 nm e 23 nm, e área superficial de 59 e 17 m²/g para as amostras dopadas com Mn^{+2} e Co^{+2} , respectivamente. As medidas magnéticas mostraram valores de magnetização de saturação e força coercitiva de 12 e 3 emu/g, e 94 e 237 Oe, respectivamente.

Palavras Chaves: óxido de zinco, semicondutores magnéticos diluídos, reação de combustão

INTRODUÇÃO

Entre os semicondutores de espaçamento entre bandas (descontinuidade de energia) – gap energia – largo, os óxidos semicondutores são bastante estudados devido ao seu papel promissor na aplicação na fotônica e em spintrônica. O óxido de zinco (ZnO) é um material do grupo II-VI ⁽¹⁾ tem uma banda de descontinuidade no valor de 3,37 eV, se cristaliza na estrutura hexagonal do tipo da wurtzita, ou seja, possui átomos de zinco e oxigênio que se arranjam espacialmente de forma que, os átomos de oxigênio se organize em uma estrutura hexagonal fechada e os átomos de zinco ocupem o centro da estrutura tetraédrica (coordenação 4) distorcida.

Dietl et al.⁽²⁾ e Katayama e Yoshiba⁽³⁾ estudaram que o ZnO teoricamente pode se comportar como um material ferromagnético em temperatura ambiente quando dopado com metal de transição. Porém, o uso do ZnO como semicondutores magnéticos diluído (SMD) para aplicação em spintrônica só é viável se o ferromagnetismo acontecer na temperatura acima da ambiente evitando um ventilação forçada através de pequenos ventiladores⁽⁴⁾.

As técnicas de obtenção de ZnO são várias, podemos citar desde o método de mistura de óxido convencional⁽⁵⁾, sol-gel⁽⁶⁾, método Pechini⁽⁷⁾ reação de combustão⁽⁸⁾ até técnicas mais recentes como co-precipitação⁽⁹⁾ e método cerâmico⁽¹⁰⁾. Entre estes métodos a técnica de reação de combustão tem se mostrado eficiente e promissora para produção de nanopartículas ZnO⁽¹¹⁾.

A técnica de reação de combustão é caracterizada por ser um processo simples, com uma economia significativa de tempo, consumo de energia e por permitir a obtenção de partícula nanométricas (< 100nm) quando comparados com os métodos convencionais, além de não necessitar de etapas intermediárias de calcinação subseqüentes, sintetiza produtos com alta pureza, baixo grau de aglomeração, homogeneidade química, e normalmente gera produtos com estrutura e composição química desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água⁽¹²⁾.

Assim, com base neste contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver semicondutores magnéticos diluídos (SMD) à base de ZnO dopado com 0,1 mol de Mn⁺² e de Co⁺², usando a técnica de síntese por reação de combustão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das amostras de ZnO dopados com 0,1 mol de Mn^{+2} e de Co^{+2} , por reação de combustão foram: nitrato de manganês hexahidratado, nitrato de zinco hexahidratado, nitrato de cobalto hexahidratado e ureia. Todos de pureza 98% PA.

Para a síntese a estequiometria foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes (nitratos) e redutor (uréia) de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos⁽¹³⁾. A mistura redox foi colocada em um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL e submetida ao aquecimento direto em uma base cerâmica com resistência elétrica (temperatura aproximada 600°C na resistência) até atingir a auto-ignição (combustão). Em seguida o produto da reação (flocos porosos) foi seco em um forno a uma temperatura de 500°C/5 min, sendo posteriormente desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 45 μm) e submetidos às caracterizações.

A temperatura da reação de combustão foi obtida utilizando um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ C$) de forma *online*. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 5s a 5s entre cada medida de forma *online*, usando uma média de quatro reações para cada dopante. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada. O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X usando um difratômetro Shimadzu 6000, varredura 2θ na faixa de 20-80°, com $CuK\alpha$ radiação ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de raios-X (311) usando a equação de Scherrer (A)⁽¹⁴⁾.

$$D = \left(\frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \right) \quad (A)$$

onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda do alvo utilizado; θ é a metade do ângulo de difração em radianos, e β é a largura total máxima para este ângulo em radianos.

Os valores de área superficial foi determinada utilizando o modelo de BET de adsorção de nitrogênio, utilizando um sistema Quantachrome NovaWin2 (NOVA 3200). O tamanho médio de partícula foi calculado a partir de dados do BET utilizando a equação (B)⁽¹⁵⁾.

$$D_{BET} = \left(\frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \right) \quad (B)$$

Onde D_{BET} representa o diâmetro esférico (nm); ρ é a densidade teórica (g/cm^3); S_{BET} corresponde à área de superfície (m^2/g). Uma análise da morfologia das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30FEG marca Philips.

As medidas magnéticas foram feitas por magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo comercial EG & G VSM 4500. Os ciclos de histereses foram obtidos à temperatura ambiente (300K) com o máximo de campo magnético de 7kOe e taxa de aplicação da varredura magnética de campo de 50e/s. A temperatura de Curie foi medida utilizando a técnica de Laoria, que é simples e versátil para medir temperatura de Curie dos materiais magnéticos mediante eletroímãs, forno e um termopar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o gráfico de temperatura versus tempo de reação das amostras de ZnO dopado com 0,1 mol de Mn^{+2} e de Co^{+2} . Pode-se observar que para amostra dopada com Mn^{+2} (Fig.1a), a temperatura aumentou durante toda da reação até atingir a combustão. No intervalo de tempo entre 5s a 30s, a temperatura manteve-se praticamente constante, seguido por um aumento acentuado atingindo de 400°C no tempo de 45s. Logo após, observa-se uma queda na temperatura para 376°C em 50s, depois oscilações na temperatura acontecem ao longo da reação de combustão, mas sempre com o uma função crescente, até atingir a máxima temperatura de 512°C no final da reação.

Na Figura1b, para a amostra dopada com Co^{+2} , temos os valores de temperatura decrescem no decorrer da reação, até o seu final, com muitas oscilações. A reação de combustão inicia-se com 437°C, esse valor de temperatura

provavelmente teve influência do aquecimento direto da base cerâmica (temperatura aproximada 600°C), utilizada como a fonte de aquecimento externa para reação. Para os 5s de reação observa-se uma queda acentuada da temperatura para 390°C, e aos 10s de reação é observado a máxima temperatura da reação de 397°C. A reação total acontece no tempo de 90s com temperatura final de 345°C.

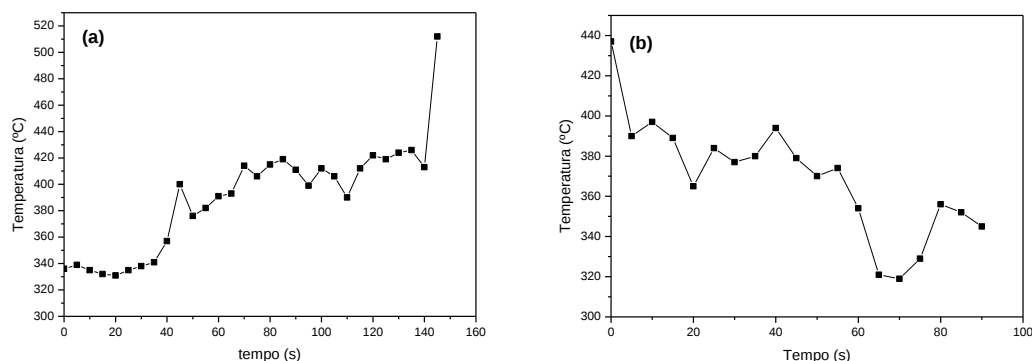


Figura 1. Temperatura em função do tempo de reação para as amostras: (a) 0,1 mol de Mn^{+2} e (b) 0,1 mol Co^{+2} .

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X das amostras dopadas com 0,1 mol de Mn^{+2} e de Co^{+2} , respectivamente. Analisando os espectros de difração de raios X pode-se verificar a presença de picos característicos da fase óxido de zinco (ZnO) de estrutura hexagonal (JCPDS 89-1367) para ambas as amostras estudadas. A formação de uma única fase demonstra que a quantidade de 0,1 mol dos íons Mn^{+2} e de Co^{+2} não ultrapassaram o limite de solubilidade dentro da estrutura cristalina do ZnO. Isso pode ser explicado pelos tamanhos próximos do raio iônico do Zn^{+2} (0,74 Å) com o raio iônico do Co^{+2} (0,75 Å), diferença de 1,33% entre os raios iônicos favorecendo a completa formação da fase. Para o íon Mn^{+2} (raio iônico de 0,83 Å) a diferença de tamanho em relação ao Zn^{2+} é de aproximadamente de 11%, mas mesmo assim, a quantidade de 0,1 mol possibilitou uma boa solubilidade do Mn^{+2} na estrutura do ZnO..

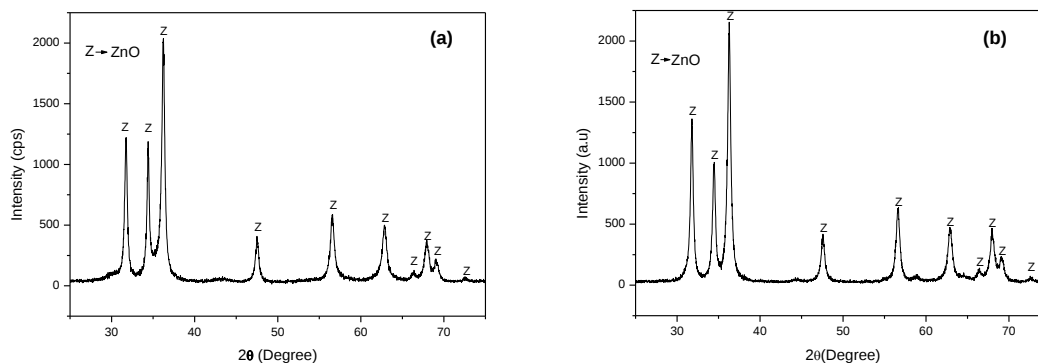


Figura 2. Difratomogramas de raios X para as amostras de ZnO dopadas: (a) 0,1 mol de Mn^{+2} e (b) 0,1 mol de Co^{+2} .

Tabela 1. Tamanho de cristalito (T_c), área superficial (S_A), tamanho de partícula (T_p) e relação entre T_p/T_c para as amostras de ZnO dopadas com 0,1 mol de Mn^{+2} e 0,1 mol de Co^{+2} .

Dopantes	* T_c (nm)	S_A (m^2/g)	** T_p (nm)	T_p/T_c
Mn	21	59	18	0,85
Co	23	17	61	2,65

* O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer equação (A).

** O tamanho de partícula foi calculado mediante a equação (B).

Analisando a Tabela 1, pode-se observar que a amostra dopada com Co^{+2} apresentou tamanho de cristalito 8,7% maior e valor da área superficial aproximadamente 75% inferior ao valor obtido para a amostra dopada com Mn. A relação do tamanho de partícula com tamanho de cristalito (T_p/T_c), mostra que para a amostra dopada com Mn^{+2} tem aproximadamente 0,85 cristal por partícula enquanto o sistema dopado com Co^{+2} tem em torno de 2,65 cristais por partícula, ou seja, se tem mais cristais por partícula, o que indica o mesmo ser mais aglomerado.

A Figura 3 e 4 mostram as micrografias das amostras de ZnO dopadas com Mn^{+2} e Co^{+2} obtidos por reação de combustão.

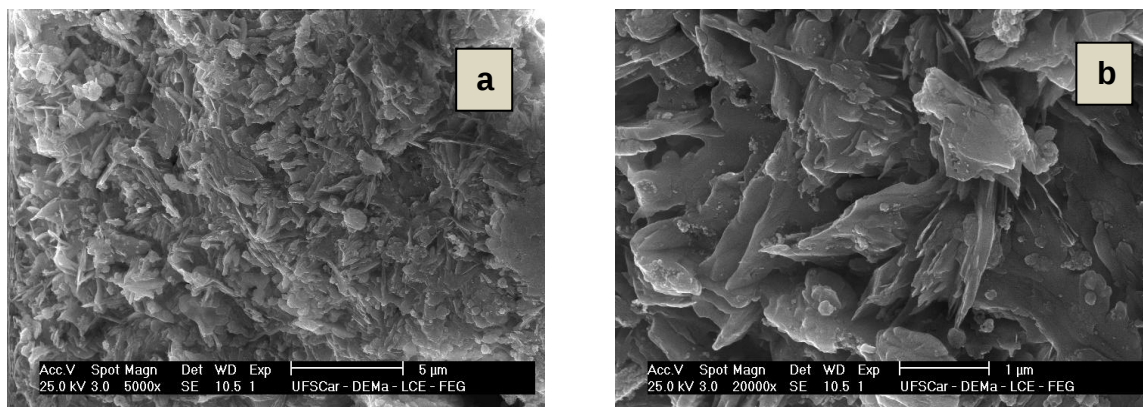


Figura 3: MEV das amostras de ZnO dopada com 0,1 mol de Mn^{2+} : (a) 5000x; e (b) 20000x.

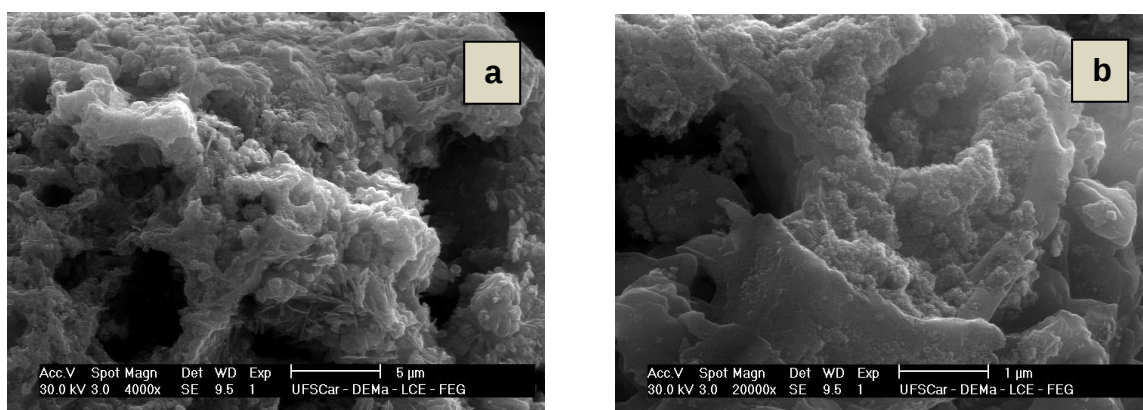


Figura 4. MEV das amostras de ZnO dopado com 0,1 mol de Co^{2+} : (a) 4000x; e (b) 20000x.

Mediante as micrografias da amostra dopada com Mn^{+2} , se verifica a formação de um grande aglomerado denso (Fig. 3a), com partículas no formato de placas finas com aspecto transversais de agulhas (Fig. 3b), sem porosidade interpartícula. A análise das micrografias da amostra dopada com Co^{2+} , se observa dois tipos de aglomerados irregulares com tamanho em torno de 5 μm (Fig. 4a), ou seja, aglomerados de aspecto denso com porosidade interpartícula, formado por partículas ligadas por forças fracas, e de formato aproximadamente esféricas; e também aglomerados densos, constituídos de partículas com formato de placas finas (Fig. 4b).

A Figura 5 mostra as curvas de histereses magnéticas para as amostras de ZnO dopadas com 0,1 mol Mn^{2+} e de Co^{2+} obtidos por reação de combustão.

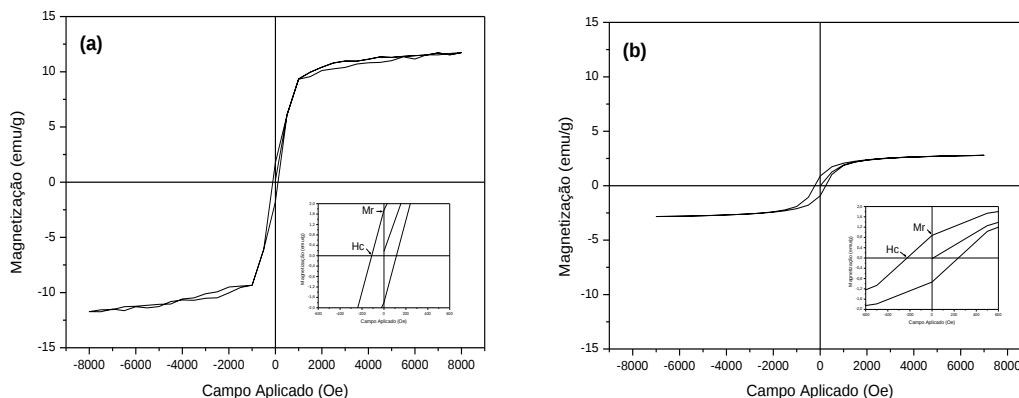


Figura 5. Histerese magnética das amostras de ZnO dopadas com ampliação das curvas para medição de Hc e Mr: (a) 0,1 mol de Mn^{+2} e (b) 0,1mol Co^{+2} .

Pode-se observar que a histerese das amostras dopadas com Co^{2+} (Fig. 5b) possui um laço de histerese mais largo, quando comparada com a histerese da amostra dopada com Mn^{2+} (Fig. 5a), o qual apresenta um laço de histerese estreito. A área no interior da histerese representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização. Isto significa que a amostra dopada com Mn^{2+} magnetiza e desmagnetiza com menores valores de campo e com maiores valores de magnetização de saturação.

A partir das curvas de histerese (Fig. 5) determinou-se os parâmetros magnéticos magnetização de saturação (M_s), e campo coercitivo (Hc). A Tabela 2 mostra os parâmetros magnéticos e a temperatura de Curie, determinado pela técnica de Laoria.

Tabela 2. Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie.

Dopante	M_s (emu/g)	Hc (Oe)	Temperatura de Curie (K)
Mn	12	94	305
Co	3	237	341

Pode-se observar mediante a Tabela 2 que a amostra dopada com Mn^{2+} e com Co^{2+} resultou em parâmetros magnéticos diferenciados. Ambos apresentam característica de material magnético mole, porém a amostra dopada com Co^{2+} possui coercitividade magnética de 60% superior, enquanto que a magnetização de

saturação foi 75% inferior quando comparada com a amostra dopada com Mn^{2+} . Isto mostra que a amostra dopada com Mn^{2+} possui característica de material ferromagnético melhor.

Joseph et al.⁽¹²⁾ observou ferromagnetismo na temperatura ambiente, com valores de M_s de 0,003 emu/g, H_c de 68 Oe para um sistema ZnO dopado com 0,05 mol de Mn, preparado por co-precipitação. Cálculos de Katayama-Yoshida e Sato⁽³⁾ demonstram ferromagnetismo em baixa concentração de Mn^{+2} ($\leq 5\%$) em matriz de ZnO na temperatura ambiente. Fitzgerald et al.⁽¹⁶⁾ observou ferromagnetismo a temperatura ambiente para o sistema ZnO dopado com Co^{+2} para valores de 0,01 a 0,25 mol. Os sistemas preparados pelo método de síntese de reação de combustão demonstraram serem mais eficientes, pois obtiveram ferromagnetismo em temperaturas acima da ambiente, enquanto os sistemas citados anteriormente obtiveram ferromagnetismo na temperatura ambiente, só isso demonstra o promissor uso da reação de combustão como SMD.

Quanto aos valores da temperatura de Curie observados, mostram que ambas as amostras apresentaram valores acima da temperatura ambiente, ou seja, a amostra dopada com Mn^{2+} apresentou 5 K acima da temperatura ambiente, enquanto a amostra dopada com Co^{2+} resultou em uma temperatura bem superior a ambiente 41 K acima da temperatura ambiente (300 K). Porém, mesmo a amostra dopada com Co^{+2} tendo apresentado temperatura de Curie superior a amostra dopada com Mn^{2+} , devido ao baixo valor de magnetização observado, pode-se dizer que a amostra dopada com Mn^{+2} apresentou resultados mais significativos para uso como SMD.

Estes resultados obtidos com ZnO dopado com Mn^{2+} e Co^{2+} por reação de combustão mostra que a síntese possibilita a produção de materiais com um grande potencial para o uso em SMD. Ueda et al.⁽¹⁷⁾ reportaram a dopagem de ZnO com 0,25 mol de Co^{2+} usando a técnica de deposição por laser pulsada - *Pulsed Laser Deposition* (PLD) - obtiveram uma temperatura de Curie de 280 K. Joseph et al.⁽¹⁸⁾ obteve ferromagnetismo com temperatura de Curie de 300 K, preparado pelo método de co-precipitação, com 0,05 mol de Mn no sistema ZnO. Trabalho teórico de Dietl et al.⁽²⁾ que demonstra um comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 0,05 mol de Mn e com uma concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Comparando os resultados do ZnO sintetizado por estes autores com os resultados obtidos neste trabalho

verifica-se que o SMD produzido por reação de combustão apresentaram valores mais promissores para uso em spintrônica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PROCAD/NF-CAPES, RENAMI/CNPq e ao CNPq pelo apoio financeiro.

CONCLUSÕES

O método de síntese por reação de combustão mostrou-se ser uma eficiente técnica para preparação de amostras de ZnO dopado com 0,1 mol de Mn^{2+} e Co^{2+} , pois permitiu a obtenção da fase desejada e com tamanho de cristalito nanométrico. O sistema dopado com Mn^{+2} obteve a magnetização de saturação e área superficial maiores do que o sistema dopado com Co^{+2} . Ambas as amostras apresentaram morfologia constituída de aglomerados irregulares formados de partículas finas na forma de placa e com características ferromagnéticas de um material magnético mole, com temperatura de Curie acima da ambiente. O sistema dopado com Mn^{+2} demonstrou ser mais promissor para o uso em SMD, pois obteve ferromagnetismo com valor maior de M_s acima da temperatura ambiente comparado com o sistema dopado com Co^{+2} . A técnica de síntese por reação de combustão possibilitou a produção de materiais com um grande potencial para o uso em SMD.

REFERÊNCIAS

1. HUANG, M.H.; MAO, S.; FEICK, H.; YAN, H.; WU, Y.; KIND, H.; WEBER, E.; RUSSO, R.; YANG, P.; Science 292 (2001) 1897;
2. DIETL, T.; OHNO H.; MATSUKURA, F., Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, Physical Review B, APS, v.63 p.195 – 205, 2000.
3. SATO, K. ; KATAYAMA-YOSHIDA, H.; Physica E 10 (2001) 251.
4. OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, v. 281, p. 951- 956,1998.

5. COSTA, A. C. F. RIBEIRO, M.; POLLYANA, C.; VIEIRA, E. G.; LUCIANNA, G. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Chemical Synthesis by Pechini Method for Obtain of the ZnO Varistor. *Materials Science Forum.* , v.498, p.299 - 304, 2005;
6. DHOLAM, R.; PATEL, N.; ADAMI, M.; MIOTELLO, A. Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. "*International Journal of Hydrogen Energy*", v.33, p.6896-6903, 2008;
7. GAMA, L., "Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ com Níquel Pelo Método Pechini", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado;
8. VIEIRA, D. A.;, RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C. F. M., SIMÕES A. N., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L. Avaliação Estrutural e Morfológica de Pós de Zn_{0,9}Co_{0,1}O Sintetizado pelos Métodos de Reação de Combustão e Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos.* , v.3.3, p.26 - 30, 2008;
9. SEBASTIAN, K.C.; MUKESH, C.; DHANANJAY B.; Structural, magnetic and optical studies of (Zn_{0.90}Co_{0.05}Ni_{0.05}O) DMS. *Materials Letters* (2010);
10. JOSEPH, D. P.; KUMAR, G. S.; VENKATESWARAN, C.; Structural, magnetic and optical studies of Zn_{0.95} Mn_{0.05}O DMS. *Materials Letters*, 59 (2005), p. 2720 – 2724, 2010;
11. TORQUATO, R. T; Influência do Mn e Co nas características estrutural e morfológica do ZnO sintetizado por reação de combustão. 19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBCimat), Ref. 102-047
12. COSTA, A. C. F. M., KIMINAM, R. H. G. A., MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: 'Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices' ed.California : Americam Scientific Publishers, 2008, v.5, p. 80-98.;
13. JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER V.P. The new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxider mixture, *Combustion and Flame*. v.40, p.71-79, 1981.
14. ROBERT, C. O. Modern magnetic materials-rinciples and applications, Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942;
15. REED, J.S. *Principles of Ceramics Processing*, ed. second, John Wiley & Sons, New York, 1994.
16. FITZGERALD, C.B.; ,VENKATESAN, M.; LUNNEY, J.G.; DORNELES, L.S.; COEY; J.M.D.Cobalt-doped ZnO – a room temperature dilute magnetic semiconductor, *Applied Surface Science* 247 (2005) 493–496;
17. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.

Influence of doping of Mn ⁺² and Co ⁺² in ZnO synthesized by combustion reaction for use in DMS

ABSTRACT

ZnO is a semiconducting ceramics used for development of electrical devices such as varistors, chemical sensors, piezoelectric transducers and diluted magnetic semiconductors. So this paper proposes to investigate the influence of doping of 0.1 mol of Mn⁺² and Co⁺² on the structure, morphology and magnetic measurements of ZnO synthesized by combustion reaction in DMS applications. The resulting samples were characterized by XRD, SEM, BET, VSM. The combustion temperature for samples doped with Mn and Co were 512 °C and 397 °C, respectively. XRD results for both samples showed the formation of ZnO as the major phase, with crystallite size of 21nm and 23nm and a surface area of 59 and 17 m²/g for samples doped with Mn⁺² and Co⁺², respectively. The magnetic measurements showed values of saturation magnetization and coercive force of 12 and 3 emu/g, and 94 and 237Oe, respectively.

Keywords: zinc oxide, diluted magnetic semiconductors, combustion reaction.