

AVALIAÇÃO DO TIPO DE RECIPIENTE NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA OBTENÇÃO DE SMDs A BASE DE $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$

L. V. R. Machado¹; D. M. P. Souza Júnior²; N. D. S. Gomes²; M. R. Silva³;
A. C. F. M. Costa²

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia - Campus Monte Castelo
- Departamento de Eletroeletrônica.

Rua Regente Feijó nº 175, Bairro José Pinheiro, CEP 58407-458, Campina Grande
PB

²Universidade Federal de Campina Grande- Campus Campina Grande -
Departamento de Engenharia de Materiais

³Universidade Federal de Itajubá DF/UNIFEI.

Email: luciusvinicius@ifma.edu.br

Resumo

Este trabalho propõe investigar a influencia do tipo de recipiente sobre a estrutura, morfologia e característica magnética de nanopartículas de $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ sintetizadas por reação de combustão, para uso como semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). Para a síntese usou-se como recipientes cadinhos de aço inox e de porcelana. O aquecimento foi realizado em forno mufla a 500°C. Durante as reações foram realizadas as medições da temperatura máxima e tempo total da reação de combustão. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX, MEV e medidas magnéticas. As temperaturas máximas obtidas foram de 478 e 456°C, e tempo total de reação de 285 e 195s, para as amostras sintetizadas no cadinho de aço inox e de porcelana, respectivamente. Em ambos recipientes foi possível obter o material monofásico, com tamanho médio do cristalito de 26 e 37nm, formado por aglomerados irregulares, comportamento ferrimagnético, cujos valores de magnetização de saturação de 1,6 e 2,0 emu/g, respectivamente.

Palavras-chave: reação de combustão, óxido de zinco, semicondutores magnéticos diluídos.

INTRODUÇÃO

Uma classe muito importante de semicondutores que desperta bastante interesse ente grupo de pesquisadores, que buscam aplicações na spintrônica, são os chamados semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), onde íons magnéticos substituem aleatoriamente íons na rede cristalina, cuja exigência é que eles apresentem propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, eliminando dessa forma o uso de isolantes ou reguladores de temperatura ⁽¹⁾ e que seja monofásico.

Com relação SMDs, os estudos voltados ao uso destes materiais iniciaram-se com a predição de ⁽²⁾, quando demonstraram o comportamento de ferromagnetismo a temperatura ambiente para o ZnO e GaN dopado com 5% de íons de Mn. A partir de então, muitos estudos experimentais sobre o magnetismo de semicondutores de gap largo dopado com metais de transição foi impulsionado.

A partir do estudo de Dietl et al, 2000 outras matrizes hospedeiras com características isolantes ou semicondutoras despertaram o interesse de vários pesquisadores, nas mais diversas áreas de atuação, a exemplo: Eletroeletrônica, Ciências dos Materiais, Eletromagnetismo, Engenharias, Química e a Física. As matrizes mais comuns são: TiO₂, MnO, GaN, Cr₂O₃, AlN₂, Fe₃O₄, InP, InS, ZnO ⁽³⁾, ZnS ⁽⁴⁾, CdS ⁽⁵⁾ e In₂O₃ ⁽⁶⁾.

Das matrizes semicondutoras citadas, o ZnO é a matriz mais estudada devido as suas propriedades de gap largo ($E_g \sim 3,37$ eV), piezeletricidade, transparência a luz visível, disponibilidade na natureza, e possuir alta possibilidade de formar solução sólida com metais de transição na sua rede cristalina. Estas características faz do ZnO uma matriz semicondutora promissora para a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente, que possam ser utilizados na spintrônica. Dentre os metais de transição mais utilizados para formar solução sólida no ZnO ao substituir os íons de Zn²⁺ na rede cristalina, temos: Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe²⁺ ⁽⁷⁾.

Estes óxidos semicondutores podem ser sintetizados por diferentes técnicas de processamento. No caso do ZnO, as principais técnicas encontradas na literatura são: mistura de óxidos ⁽⁸⁾, método coprecipitação ⁽⁹⁾ sol-gel ⁽¹⁰⁾, reação de combustão ⁽¹¹⁾, síntese hidrotérmica ⁽¹²⁾ e método Pechini ⁽¹³⁾. Como técnicas inovadoras

podemos citar a deposição pulsada de Laser ⁽¹⁴⁾ e deposição por vapor químico em material orgânico (MOCVD) ¹⁵.

Dos métodos citados, a reação por combustão se destaca, por ser simples, não necessitar de múltiplas etapas de processamento, reação rápida entre os reagentes e o combustível, possibilita a obtenção de sistemas cerâmicos com tamanhos de partículas em escala nanométrica ⁽¹⁶⁾. Assim o presente trabalho propõe investigar a influencia do tipo de recipiente sobre a estrutura, morfologia e característica magnética de nanopartículas de $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ sintetizadas por reação de combustão, para uso como semicondutores magnéticos diluídos (SMDs).

METODOLOGIA

Na síntese do sistema $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ o por reação de combustão foram utilizados como agentes oxidante e fonte de cátions o nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e nitrato de ferro III $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com pureza de 98 %. Como combustível e agente redutor foi usado a ureia $CO(NH_2)_2$. A estequiometria para cada sistema foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes e redutores (redox) de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos ⁽¹⁷⁾.

A mistura redox foi preparada, de acordo com a estequiometria: $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O_4$, e colocada em cadinho de aço inox e porcelana, com capacidade de 200 mL, nas proporções: 2,55 g de nitrato de zinco, 1,59 g de nitrato de ferro e 1,55 g de ureia e depois submetidos ao aquecimento direto em uma resistência blindada marca cherubim de 800 W de potência (temperatura aproximada 600°C) até atingir a autoignição (combustão).

A temperatura da reação de combustão foi aferida por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I) que armazena em seu visor a temperatura máxima da reação, com um tempo programado para leitura de 5 em 5 segundos entre cada medida. Após combustão o produto de reação foi transferido para um forno tipo mufla, preaquecido a 500 °C por 5 min, para retirada dos resíduos orgânicos. Posteriormente, o produto foi desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 45 µm).

As amostras foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X Siemens (modelo D6000, radiação Cu K) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os

difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 5 a 75 graus em passo de 0.02° com tempo de passo de 1 segundo, na temperatura ambiente de 25°C . Para identificação das fases formadas utilizou-se o programa Crystallographica Search-Match versão 2,1,1,1, e o tamanho de cristalito foi calculado pelo programa Cristalito versão 1.0.0 Beta. A análise da morfologia das amostras foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Superscan SS 500 da Shimadzu. As medidas magnéticas foram obtidas por um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo 7404 da Lake Shore com campos aplicados de 11,8 k Oe.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 ilustra o gráfico da temperatura em função do tempo de reação das amostras do sistema $\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}$ sintetizadas em dois tipos de recipientes. Verifica-se na amostra sintetizada no cadinho de inox, uma grande oscilação da temperatura de reação num intervalo de 0 a 265 s, e que a partir deste tempo a temperatura sobe bruscamente atingindo seu valor máximo de 478°C em 285 s de reação. Para a reação com cadinho de porcelana, foi observado o mesmo comportamento da reação do cadinho de inox, com oscilações na temperatura no intervalo de 0 a 175 s e depois desta temperatura teve um incremento brusco na temperatura atingindo um valor máximo de 456°C em 195 s.

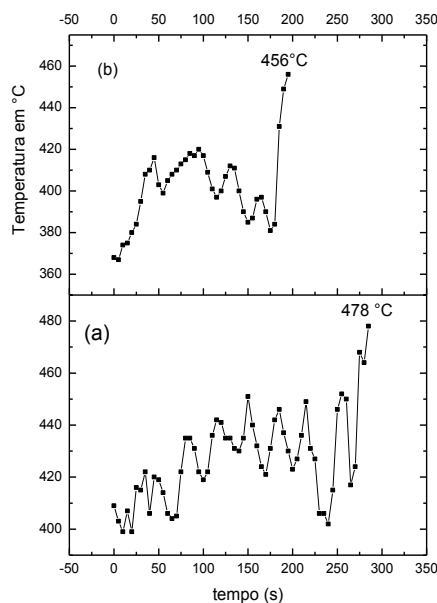


Figura 1 - Temperatura de reação em função do tempo de reação: (a) amostra sintetizada no cadinho de inox e (b) amostra sintetizada no cadinho de porcelana.

A temperatura máxima registrada em ambos recipientes variou em 4,6 %, tendo uma diferença de 22 °C. Isto possivelmente é atribuído ao fato do cadinho de aço inox conduzir o calor de forma mais rápida e desta forma a reação leva um maior tempo para ocorrer, enquanto que o cadinho de porcelana armazena mais calor o que favorece uma reação mais rápida, com uma menor temperatura de combustão.

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X do sistema $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ sintetizadas em dois tipos de recipientes, cadinho de inox e cadinho de porcelana. Pode-se verificar que o sistema em ambos recipientes resultou em um produto monofásico, indicado pela presença dos picos característicos da fase ZnO identificado a partir do padrão JCPDS 79-2205 para o ZnO. Isto indica que ocorreu a substituição parcial dos íons de Fe^{3+} pelos íons de Zn^{2+} na rede cristalina da matriz hospedeira, que se manteve com a estrutura da wurtzita.

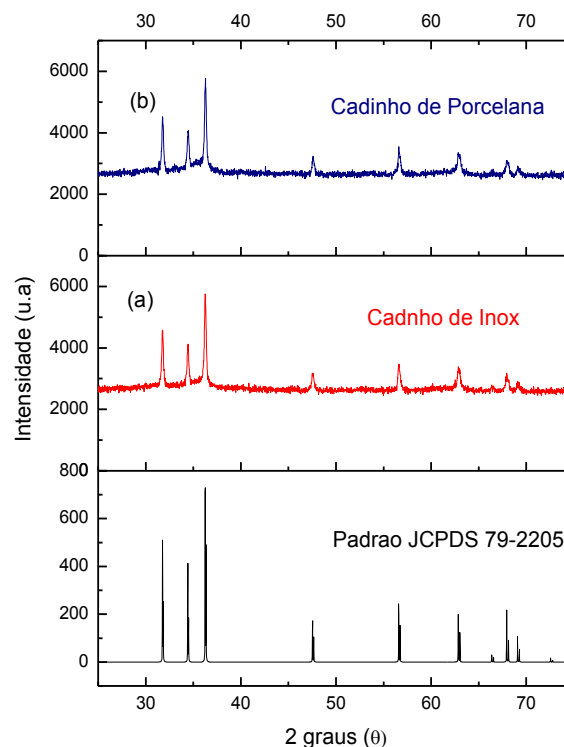


Figura 2 - Difratogramas de raios X: padrão JCPDS 79-2205 para o ZnO; (a) amostra sintetizada no cadinho de inox e (b) amostra sintetizada no cadinho de porcelana.

O tamanho de cristalito foi 26 e 37 nm para o sistema sintetizado no cadinho de inox e no cadinho de porcelana, respectivamente. Em ambos os casos foi possível produzir material com tamanho de cristalito inferior a 50 nm, evidenciando que a síntese é eficaz na produção de nanomateriais.

A Figura 3 mostra as micrografias eletrônica de varredura para as amostras de ZnO dopadas com Fe^{3+} em a) cadinho de inox e b) cadinho de porcelana

As micrografias mostradas na Figura 3, são constituídas de aglomerados formados por outros aglomerados menores com formato de novelos e partículas muito pequenas menores que 1 μm , sem pré sinterização, com força de atração fraca, e com porosidade entre as partículas e entre os aglomerados, características típicas das micrografias de amostras sintetizada por reação de combustão (Costa et al, 2009).

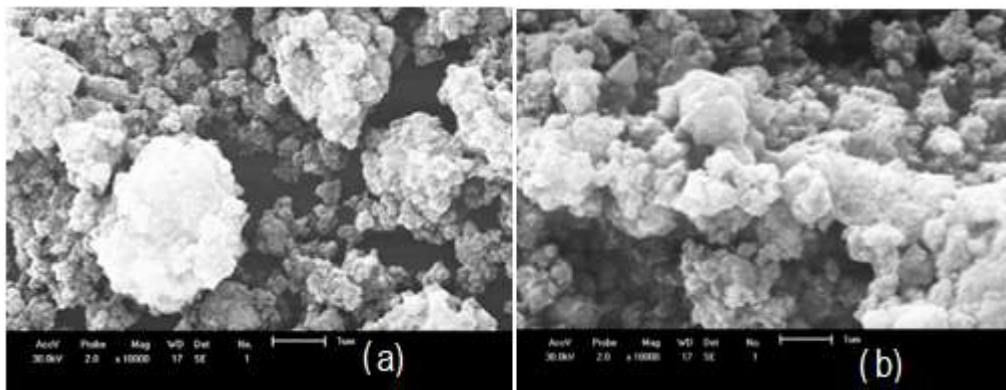


Figura 3 - Micrografia eletrônica de varredura para as mostras sintetizadas (a) cadinho de inox e (b) cadinho de porcelana.

As Figuras 4a e 5a mostram as curvas de histerese para as amostras de $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$, sintetizadas em cadinhos de inox e porcelana, respectivamente. Pode-se notar o comportamento ferrimagnético em ambas as amostras. As Figuras 4b e 5b mostram as ampliações destas curvas para determinação das magnetizações remanescentes e campos coercitivos. A partir destas curvas foram determinados os parâmetros magnéticos de magnetização de saturação M_s , magnetização remanescente M_r e campo coercitivo H_c , mostrado na Tabela 1.

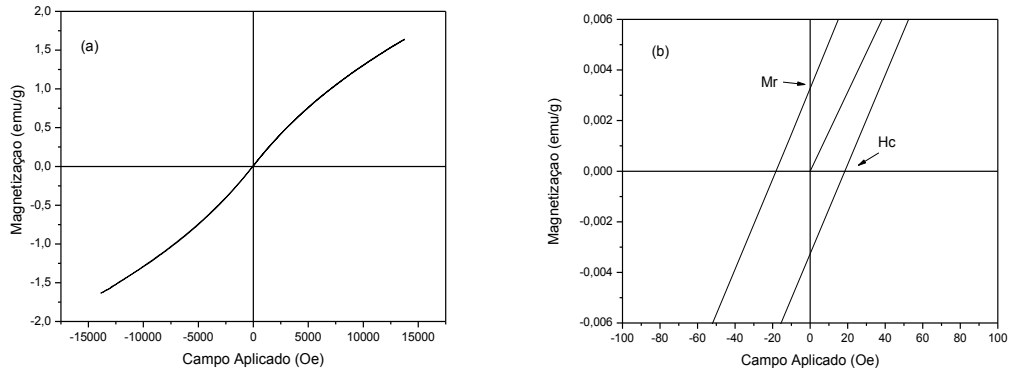


Figura 4 – (a) Curva de histerese para amostra sintetizada no cadinho de inox e **(b)** curva ampliada.

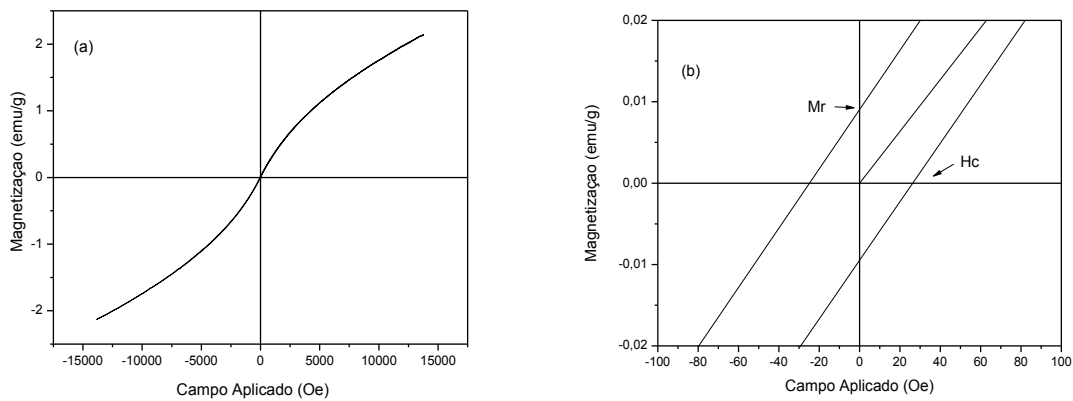


Figura 5 – (a) Curva de histerese para amostra sintetizada no cadinho de porcelana e **(b)** curva ampliada.

Tabela 1. Parâmetros magnéticos em função do tipo de cadinho utilizado.

Tipos de cadinho	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)
Inox	1,6	0,003340	18,41
Porcelana	2	0,009397	25,32

Verifica-se nas Figuras 4b e 5b que o laço de histerese das amostras sintetizadas tanto em cadinho de inox, quanto em cadinho de porcelana foi estreito e têm uma magnetização remanescente e campo coercivo muito pequeno vistos na Tabela 1, pode-se afirmar que se trata de materiais com comportamento ferrimagnéticos moles.

CONCLUSÕES

A técnica de reação por combustão se mostrou muito eficiente para sintetizar matéria prima para semicondutores magnéticos diluídos para uso em spintrônica, pois as amostras tiveram comportamento ferrimagnético mole tanto usando cadinhos de aço inox, quanto usando cadinho de porcelana. O tipo de recipiente não influenciaram nos resultados, uma vez que foram obtidos sistemas monofásicos, em escala nanométrica, apresentando a mesma morfologia e valores de magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo coercitivo próximos. As amostras de $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ como sintetizadas são materiais promissores para fabricação de SMDs.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Inct-INAMI, CAPES, CNPQ e ao IFMA através do programa de bolsa Proqualis.

REFERÊNCIAS

- [1] PASSONI, H. V. S.; JÚNIOR, A. F. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do ZnO:Gd. 2010.
- [2] DIETL, T.; OHNO H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Physical Review B*, v.63, p.195 – 205, 2000.
- [3] JACOB, S.; SANTHOSKUMAR, A. U.; BHUVANA, K. P.; PALANIVELU, K.; NAYAK, S. K. Investigation of the properties of ferromagnetic ZnO:Cr₂O₃ nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.15, p.326-330, 2012.
- [4] REDDY, A.; MURALI, G.; POOENAPRAKASH, B.; UIJAYALAK, R. P.; REDDY, B. K. Effect of annealing temperature on optical and magnetic properties of Cr doped ZnS nanoparticles. *Solid State Communications*, v.152, p.596-602, 2012.
- [5] REM, M.; ZHANG, C.; LI, P.; SONG, Z.; LIU, X. The origin of ferromagnetism in Pd-doped CdS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.324, p.2039-2042, 2012

- [6] WANG, J. W.; CHEN, Y.X.; SHI, Y. Investigation of magnetism in Fe and Cu, ion implanted indium oxide films. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2013.
- [7] XINGYAN, X.; CHUANBAO, C.; ZHUO, C. Effects of temperature and atmosphere on the magnetic properties of Co-doped ZnO rods. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.323, p.1886-1889, 2011.
- [8] FAN, J.; JIANG, F.; QUAN, Z.; QING, X.; XU, X. Different magnetic origins of (Mn, Fe) - codoped ZnO powders and thin films. Materials Research Bulletin, v.47, p. 3344-3347, 2012.
- [9] SALEH, R.; DJAJA, N.F.; PRAKOSO, S.P. The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the co-precipitation method. Journal of Alloys and Compounds, v.546, p.48-56, 2013.
- [10] KARMAKAR, R.; NEOGI, S.K.; BANERJEE, A.; BANDYOPADHYAY, S. Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film. Applied Surface Science, v.263, p.671-677, 2012.
- [11] TORQUATO, R.; SHIRSATH, S.E.; KIMINAMI, R.H.A.; COSTA, A.C.F.M. Structural characterization, and magnetic morphological study of Ni⁺² doped ZnO synthesized by combustion reaction application for dms. Materials Science Forum, v.727-728, p.511-515, 2012.
- [12] CARVALHO, M. D.; FERREIRA, L.P.; BORGES, R.P.; GODINHO, M., Invetigation of the iron localization in doped ZnO. Journal of Solid State Chemistry, v. 185, p.160-165, 2012.
- [13] SÁNCHEZ, C.; PAUCAR, C.; MOSQUERA, A.; RODRÍGUEZ, J.E.; GÓMEZ, A.; MORÁN, O., On the paramagnetic behavior heavily doped Zn_{1-x}Mn_xO films fabricated by Pechini's method. Superlattices and Microstructures, v. 52, p.249-260, 2012.
- [14] 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.
- [15] WU, K.; GU, S.; TANG, K.; ZHU, S.; YE, J.; ZHANG, R.; ZHENG, Y. Influences of unintentionally doped carbon on magnetic properties in Mn-N co-doped ZnO. Thin Solid Films, v. 19, p. 2444-2503, 2011.

[16] COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R.; Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices (Syntesis and Processing). Ed. Americam Scientific Publishers., v.1, Chapter 4, p.375-392, 2009.

[17] JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNECK, V.R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizes mixtures. Condensed and Fame,v. 40, p.71-75, 1981.

EVALUATION OF THE TYPE OF CONTAINER IN SYNTHESIS BY COMBUSTION REACTION OF OBTAINED OF THE DMS OF $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$.

ABSTRACT

This paper proposes to investigate the influence of the type of container on the structure, morphology and measures magnetic nanoparticles of the $Zn_{0,6}Fe_{0,4}O$ synthesized by combustion reaction, for use as diluted magnetic semiconductors (DMSs). For synthesis were used as containers stainless steel crucibles and porcelain. The heating was realized in a muffle furnace at 500°C. During the reactions, were performed measurements of the maximum temperature and total time of combustion reaction. The synthesized samples were characterized by XRD, SEM and magnetic measurements. The maximum temperatures obtained were 478 and 456 °C and total reaction time of 285 and 195 s for the samples synthesized in the crucible of stainless steel and porcelain, respectively. In both containers were possible to obtain single phase material with average crystallite size of 26 to 37nm, irregular agglomerates formed by, behavior ferrimagnetic whose, saturation magnetization values of 1.6 e 2.0 emu/g respectively.

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