

## INFLUÊNCIA DA DOPAGEM DE 0,4 MOL DE Co NO ZnO VISANDO SUA APLICAÇÃO EM SMDs

L. V. R. Machado<sup>1</sup>; D. M. P. Souza Júnior<sup>2</sup>; M. R. Silva<sup>3</sup>;  
, E. M. J. A. Pallone<sup>4</sup>; A. C. F. M. Costa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, DEE;  
Av. Getúlio Vargas-04- Monte Castelo - São Luís - MA - CEP 65030-005

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais; Rua. Aprígio Veloso-882- Bairro Universitário - Campina Grande - PB - CEP 58429-900

<sup>3</sup>Universidade Federal de Itajubá, Departamento de Física; Caixa Postal: 50 - Itajubá - MG - CEP: 37500-903

<sup>4</sup>Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Básicas; Rua Duque de Caxias- 225- Pirassununga - SP, 13635-900

Email: [luciusvinicius@ifma.edu.br](mailto:luciusvinicius@ifma.edu.br)

### Resumo

*Este trabalho propõe avaliar o efeito da dopagem de 0,4mol de Co no ZnO, visando uso em semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), para este fim, uma avaliação das características: estrutural, morfológica e magnética foi investigada. As amostras foram sintetizadas por reação de combustão usando ureia como combustível e aquecedor elétrico como fonte de aquecimento. Durante a síntese foi feita medições de temperatura e tempo de chama de combustão. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição granulométrica e medida magnética. A temperatura máxima e tempo de reação foram 520 °C e 240 s. Os dados do DRX mostraram como fase majoritária o ZnO com tamanho do cristalito de 27 nm e traço da segunda fase CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Apresentou área superficial de 33,5 m<sup>2</sup>/g com morfologia constituída de aglomerados na forma de novelos menores que 5 µm. A amostra apresentou comportamento ferrimagnético com magnetização de saturação 0,32 emu/g, tipo de um semicondutor magnético.*

**Palavras-chave:** óxido de zinco, semicondutores magnéticos diluídos, spintrônica.

## 1 INTRODUÇÃO

A preparação e caracterização de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) um grande número de pesquisadores nos últimos anos, devido à promissora deste material na spintrônica. Nos SMDs a carga e o estado do spin são acomodados no mesmo material com a finalidade de se obter propriedades elétricas aliadas com as propriedades magnéticas concomitantemente.

Desde a predição de Dietl et al, 2000, que demonstraram o comportamento ferromagnético a temperatura ambiente para semicondutores a base de ZnO e do GaN dopado com 5% de íons de Mn<sup>(1)</sup>, muitos estudos experimentais foram inspirados baseados nos grupos semicondutores tais como: III-V (GaAs, InGa e SCN), II-VI (CdTe, ZnO e ZnS) e IV- VI (TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>)<sup>(2)</sup> dopados com metais de transição como Co, Ni, Mn, Cu e Fe<sup>(3)</sup>

Entre estes grupos de semicondutores, o ZnO se destaca por ser uma matriz muito promissora para a obtenção de SMDs com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente, devido a sua não toxicidade, abundância na natureza, e largo gap de energia ( $E_g \sim 3,37$  eV) e grande energia de excitação (60 meV).<sup>(4)</sup> Entre os vários metais de transição testados nesta matriz, o Co vem apresentando resultados promissores. Por exemplo, podemos citar o trabalho de Barick et al., 2014<sup>(5)</sup> que doparam o ZnO com 5 % mol de Co pelo método de refluxo dos precursores em meio glicol dietileno e obtiveram um produto monofásico<sup>(5)</sup> com ferrimagnetismo a temperatura ambiente e valor de magnetização de saturação de 0,015 emu/g.

Recentemente muitos grupos de pesquisadores, vêm desenvolvendo estudos utilizando diferentes métodos de processamentos com concentrações variadas de Co dopando o ZnO, para o desenvolvimento de SMDs, obtendo produtos monofásicos e com ferrimagnetismo a temperatura ambiente. Dentre estas pesquisas podemos citar as de Srinet et al., 2013<sup>(6)</sup> que doparam o ZnO pelo método sol-gel com valor máximo de 6 % mol de Co e posteriormente, compactaram e sinterizaram as amostras nas temperaturas de 400 °C e 500 °C, obtendo-se produtos monofásicos com ferrimagnetismo a temperatura ambiente, cuja magnetização de saturação decresceram de 0,02 emu/g para 0,015 emu /g com o aumento da temperatura de sinterização, Reddy et al., 2013<sup>(7)</sup> que doparam com 12

% mol de Co o ZnO pelo método spray pyrolysis, encontraram o ferrimagnetismo a temperatura ambiente com magnetização de saturação de 0,25 emu/g e Torquato et al., 2011<sup>(8)</sup> que avaliaram 20% de dopagem do Co no ZnO sintetizado por reação de combustão usando um cadinho de sílica vítrea e como fonte de aquecimento uma resistência elétrica em espiral que mediram uma magnetização de saturação de 3,2 emu/g

Assim o presente trabalho propõe investigar a influência da dopagem de 0,4 mol de Co no ZnO e investigar o efeito da dopagem sobre as características da síntese por reação de combustão, bem como sobre as características estrutural, morfológica e magnética de nanopartículas do sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$  visando o uso como semicondutores magnéticos diluídos (SMDs).

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Síntese por Reação de Combustão

Na síntese por reação de combustão do sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$  foram utilizados como agentes oxidantes e fonte de cátions o nitrato de zinco hexa hidratado  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e nitrato de Cobalto hexa hidratado  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  com pureza de 98 %. Como combustível e agente redutor foi usado a ureia  $CO(NH_2)_2$  com pureza de 99 %. 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<sup>(9)</sup>.

A mistura redox foi preparada, de acordo com a estequiometria:  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$  e colocada em cadinho de sílica vítrea, com capacidade de 200 mL, nas proporções: 2,55 g de nitrato de zinco, 1,65 g de nitrato de cobalto 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), sendo depois desaglomerado em peneira malha 325.

### 2.2 Medição da Temperatura e Tempo de Reação

A temperatura da reação de combustão foi obtida por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I), com um tempo programado para leitura de

5 em 5 segundos entre cada medida de forma *online*. A medição iniciou-se logo no momento que se colocou o cadinho com reagentes sobre a fonte de aquecimento e cessou a medição no momento em que visualmente não se observou chama. 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.

## 2.3 Caracterizações

2.3.1 Difração de Raios X (DRX): ostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), foi utilizado um difratômetro de raios X Siemens (modelo D6000, radiação Cu K) operando com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os difratogramas foram obtidos na faixa  $2\theta$  de 15 a 75°. Para identificação das fases 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.

2.3.2 Adsorção de Nitrogênio (BET): a determinação da área superficial foi realizada pelo método de adsorção nitrogênio/hélio usando equipamento NOVA 3200, partículas foi calculado usando os dados de área superficial, considerando uma partícula esférica, pela equação (A) proposta por Reed, 1994<sup>(11)</sup>.

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t S_{BET}} \text{ (A)}$$

onde  $D_{BET}$  é o diâmetro esférico equivalente (nm),  $D_t$  a densidade teórica, igual a 5,672 g/cm<sup>3</sup>, extraído da ficha catalográfica JCPDS 79-2205 e  $S_{BET}$  a área superficial (m<sup>2</sup>/g).

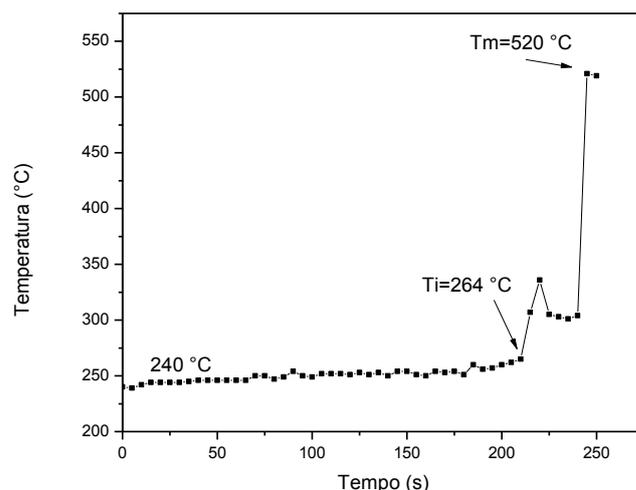
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): a análise da morfologia dos sistemas foi realizada em um microscópio modelo Superscan SS 500 da Shimadzu. As amostras foram dispersas em acetona e depositadas no porta amostras para em seguida ser recoberta com ouro tornando-se condutoras para a realização das análises.

2.3.4 Distribuição Granulométrica tamanho e distribuição de partículas e de aglomerados dois instrumentos que operam em faixa distintas. Para o tamanho e distribuição das partículas utilizou-se um analisador de nanopartículas SZ-100 Series (Horiba Scientific), que opera na faixa de 0,3 nm a 8 µm, enquanto que para a distribuição e tamanho de aglomerados o equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instruments que opera na faixa de varredura de 0,02 a 2000 µm .

**2.3.5 Medidas Magnéticas:** os parâmetros magnéticos como coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente, foram obtidas a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. Estas medidas foram obtidas por um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo 7404 da Lake Shore com campos aplicados de 11,8 k Oe.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o gráfico da temperatura em função do tempo de reação do sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$ . A temperatura de 240 °C, o que possivelmente se deve ao fato dos reagentes ainda estarem sólido e na temperatura ambiente. Quando se colocou sobre a fonte de aquecimento o pirômetro registrou possivelmente a temperatura de transferência de calor da fonte de aquecimento para os reagentes. Logo seguida observa-se uma leve oscilação no intervalo de 0 a 210 s, com temperatura média em torno de 252 °C. A partir desse intervalo de tempo observou-se uma elevação da temperatura para 264 °C, o que possivelmente foi o início da ignição. A partir da ignição verificou-se uma subida rápida da temperatura que durou 35 s atingindo a temperatura máxima  $T_{máx} = 520$  °C. Neste intervalo verificou-se a saída de muitos gases provenientes da reação com uma formação de chama amarela muito rápida até atingir a explosão. O tempo total da reação foi de 250 s.



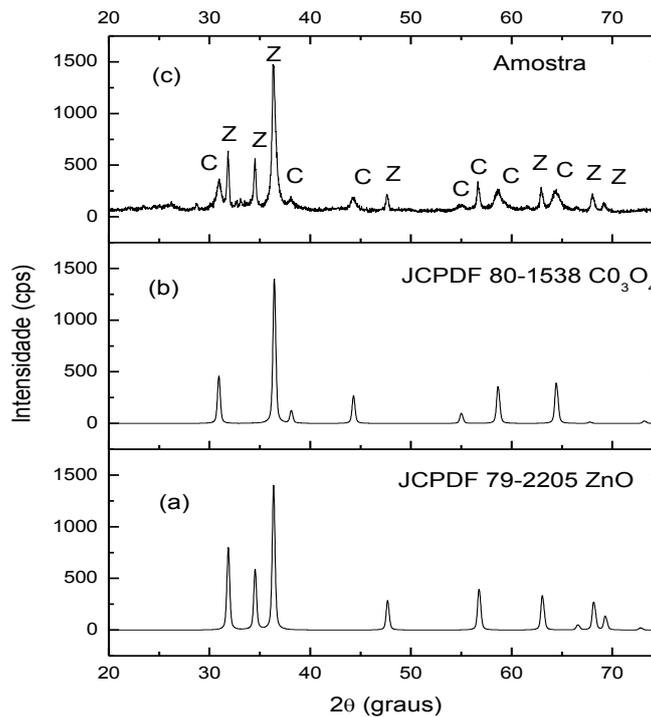
**Figura 1** - Temperatura de reação em função do tempo de reação.

Comparando estes dados com os obtidos por Torquato et al., 2011<sup>(8)</sup>, pode-se observar que o tempo da reação obtida foi superior em 130 s em relação a reação com 20 % de mol de Co, e a temperatura máxima foi superior a 21 %. Isto pode ser explicado pela diferença da metodologia de medição dos tempos e temperatura da reação, ou seja, Torquato mediu os dados da reação quando os nitratos estavam já em estado líquido e fervendo, neste trabalho as medições iniciaram no momento em que os nitratos imediatamente colocados no aquecedor elétrico.

A Figura 2 ilustra os espectros de difração de raios X para o sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$ . Pode-se verificar que o produto sintetizado em duas fases. A fase correspondente ao ZnO usado como matriz para a dopagem Co, identificado pelo padrão JCPDS 79-2205 e a fase  $Co_3O_4$  identificado a partir do padrão JCPDS 80-1538. Isto indicou que o limite de solubilidade do cobalto no zinco foi ultrapassado com o dopagem de 0,4 mol e que parcialmente ocorreu a formação da fase do sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$ . Assim, comparando-se com os resultados de Torquato et al., 2011<sup>(8)</sup> que doparam o ZnO com 20% de cobalto por reação de combustão e verificou um produto monofásico, podemos dizer que possivelmente o limite de solubilidade do Co na rede do ZnO sintetizado por reação de combustão esteja no intervalo de 20 a 40%.

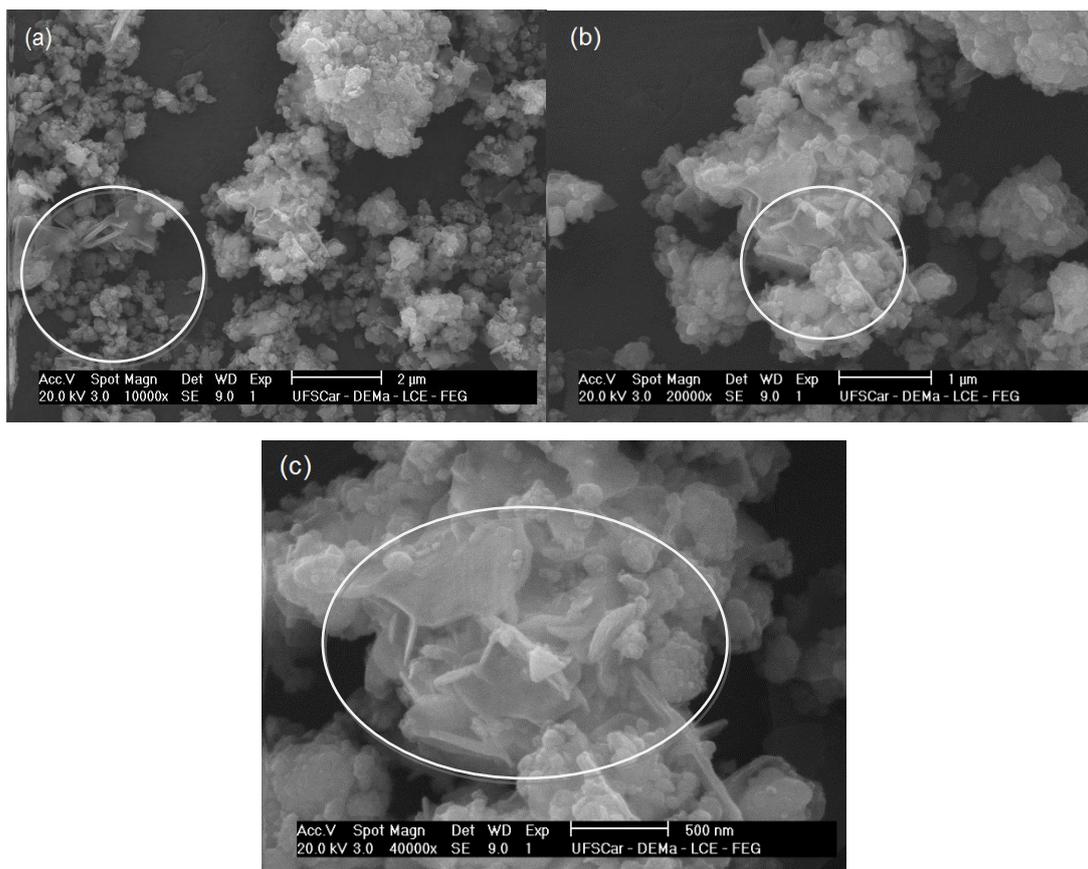
Por outro lado, a literatura reporta que a dopagem de Co no ZnO sintetizado pelo método sol-gel é em torno de 3,5 %, pois traços de segunda fase de CoO foi encontrado por Bahadur et al., 2010<sup>(11)</sup> quando doparam o ZnO com 10 % de Co. Xu e Cao, 2010<sup>(12)</sup> quando usaram o método hidrotérmal, obtiveram segunda fase de  $Co_3O_4$  dopando o ZnO com 15 % de Co. Isto significa que a reação de combustão favorece um maior teor de Co na rede do ZnO, o que é bastante promissor para aumentar a concentração de íons magnéticos tornando o material semicondutor magnético diluído.

O tamanho do cristalito calculado foi  $D_{DRX}=27$  nm valor abaixo de 50 nm, que também é um bom indicativo da eficácia da síntese na produção de nanomateriais.



**Figura 2** - Difratomogramas de raios X: (a) padrão JCPDS 79-2205 do ZnO; (b) padrão JCPDS 80-1538 do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (c) sistema  $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$  sintetizado.

A Figura 3 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema  $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$ . Pode-se observar a formação de aglomerados de formatos irregulares (Figura 3a) e com formação de placas finas e densas em algumas regiões (Figura 3b), indicando que estes aglomerados são constituídos por partículas em torno de 100 nm pré sinterizadas (ligação forte, com baixa porosidade interpartícula) com visto na Figura 3 características típicas das micrografias de ZnO dopado com Co. Xu e Cao, 2012<sup>(12)</sup> também observaram este mesmo tipo de morfologia para amostras de ZnO dopadas com Co sintetizadas pelo método de hidrotermal.

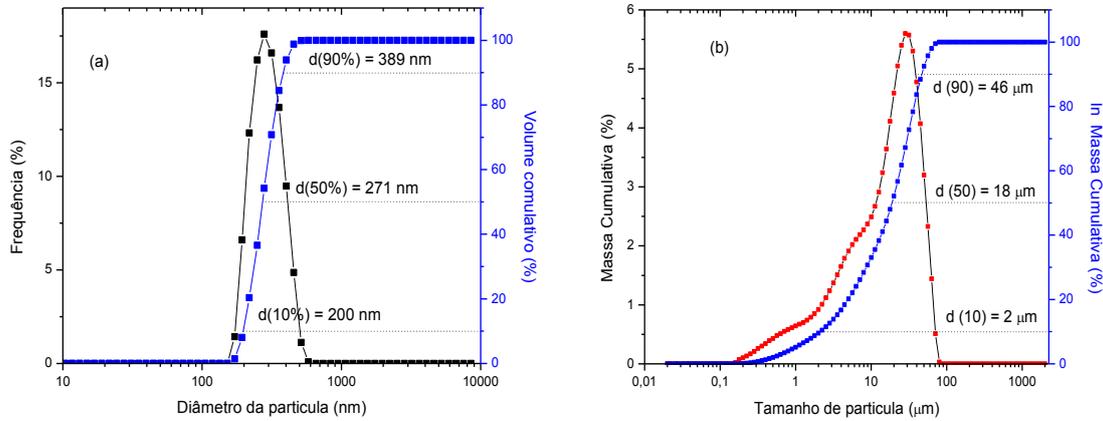


**Figura 3** - Micrografias para o sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$  (a) escala 2 µm, (b) escala 1 µm e (c) escala 500 nm.

Para o sistema em estudo verificou-se o valor de  $33,48 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial determinada mediante o método de adsorção de nitrogênio/hélio. O tamanho de partícula calculado a partir do valor da área superficial considerando a densidade teórica do ZnO de  $5,672 \text{ g}/\text{cm}^3$  foi de 32 nm. A relação  $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$  foi de 1,6 e mostrou ser maior que a unidade, demonstrando que as partículas são policristalinas (mais de um cristal por partícula). Comparando-se o Tamanho de partícula calculado pelo BET e o tamanho de cristalito observa-se valores bem próximos e que confirma a característica de tamanho nanométrico das partículas deste sistema em estudo.

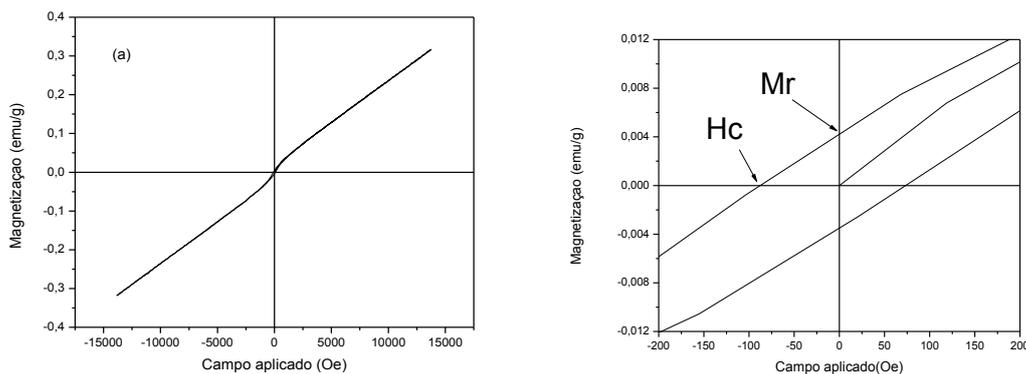
A Figura 4 ilustra as distribuições granulométricas para as partículas Figura 4a e para os aglomerados Figura 4b para o sistema  $Zn_{0,6}Co_{0,4}O$  dopado. Mediante a Figura 4a observou-se um comportamento simétrico e monomodal, com uma faixa estreita da distribuição das partículas com tamanho médio  $D(50)$  de 271 nm,  $D(10)$  de 200 nm e  $D(90)$  de 389 nm. Valores que corroboram com o tamanho destas partículas observadas pelas micrografias das Figuras 3c.

Entretanto para a distribuição de aglomerados de partículas, Figura 4b, pode-se observar uma distribuição larga, trimodal e assimétrica, com tamanho médio (D50) de 18  $\mu\text{m}$ , D(10) de 2  $\mu\text{m}$  e D(90) de 46  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4** - Distribuição granulométrica para o sistema  $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$ . (a) distribuição de partículas e (b) distribuição de aglomerados.

As Figuras 5 mostram as curvas de histerese (Figura 5) e a ampliação nos eixos cartesianos x e y (Figura 5b) para o sistema  $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$ . A partir destas curvas foi determinados os parâmetros magnéticos de magnetização de saturação  $M_s = 0,32$  emu/g, magnetização remanescente  $M_r = 0,0042$  emu/g e campo coercitivo  $H_c = 88$  Oe. Como o laço de histerese da amostra foi estreito, pode-se afirmar que se trata de materiais com comportamento ferrimagnéticos moles.



**Figura 5** – Curva de histerese para o sistema  $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$ : (a) laço de histerese e (b) ampliação do laço de histerese

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanopartículas, pois foi obtido um tamanho de cristalito de 27 nm e que a dopagem de 0,4 mol favoreceu o surgimento de uma segunda fase, extrapolando o limite de solubilidade do Co no ZnO. Entretanto este sistema apresentou um comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente e portando, caracterizado como um semicondutor magnético.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- [1] DIETL, T.; OHNO H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Physical Review B*, v.63, p.195 – 205, 2000.
- [2] 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.
- [3] TORQUATO, R. A.; SRIRSATH, S. E. KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and structural. magnetic characterization of nanocrystalline Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O diluted magnetic semiconductors (DMSs) synthesized by combustion reaction, *CERAMICS INTERNATIONAL*, v.40, p.6535 - 6559, 2014.
- [4] HASSAN, M. M.; AHMED, A. S.; CHAMAN, M.; KHAN, W.; NAQVI, A. H.; AZAM, A. Structural and frequency dependent dielectric properties of Fe<sup>3+</sup> doped ZnO nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 2012.
- [5] 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.
- [6] SRINET, G.; VARSHNEY, P.; KUMAR, R.; SAJAL, V.; KULRIYA, P. K.; KNOBEL, M.; SHARMA, S. K. Structural, optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O prepared by sol-gel route. *Ceramic International*, v. 39, p. 6077-6085, 2013.

- [7] REDDY, K. T. R.; SUPRIYA, V.; MURATA, Y.; SUGIYAMA, M. Effect of Co-doping on the properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$  films deposited by spray pyrolysis, *Surface & Coatings Technology*, v. 231, p. 149-152, 2013.
- [8] TORQUATO, R.; SHIRSATH, S.E.; KIMINAMI, R.H.A.; COSTA, A.C.F.M. Effect of doping of 0.07 mol de  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  in the characteristics of ZnO synthesized by combustion reaction for use in DMSs, 21<sup>st</sup> international congress Mechanical Engineering - COBEM, Natal - RN, 2011, p.1-6.
- [9] JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNECK, V.R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizes mixtures. *Condensed and Flame*, v.40, p.71-75, 1981.
- [10] REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*, ed. second, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [11] BAHADUR, N.; SRIVASTAVA, A. K.; KUNAR, S.; DEEPA, M.; NAG, B. Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical and mechanical properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films*, v.518, p.5257-5264, 2010.
- [12] XU, X.; CAO, C. Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO Flaks with room temperature ferromagnetism, v.501, p.265-268, 2010.

## **INFLUENCE ON DOPING OF 0.4 MOL OF Co IN ZnO AIMING THEIR APPLICATION IN DMS**

### **Abstract**

This work proposes evaluate the effect on doping of 0.4mol of Co in ZnO, Aiming to use in diluted magnetic semiconductor (DMSs), so for this purpose, an evaluation of the characteristics: structural, morphological and magnetic was investigated. The samples were synthesized by combustion reaction using urea as fuel and an electric heater as source of heating. During the synthesis was performed measurements of temperature and time of combustion flame. The samples were characterized by X-ray diffraction (DRX), adsorption of nitrogen (BET), scanning

electron microscopy (SEM), particle size distribution and magnetic measurement. The maximum temperature, and reaction time were, 520 °C and 240 s. The data of the XRD showed how phase majority the ZnO, with crystallite size of 27 nm and trace of second phase  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$ . Presented superficial area of 33,5 m<sup>2</sup>/g, with morphology consisting of agglomerates in the form of balls smaller than 5 µm. The sample presented behavior ferrimagnetic with saturation magnetization of 0,32 emu/g, type of a magnetic semiconductor.

Keywords: zinc oxide, diluted magnetic semiconductors, spintronic.