

Dopagem do ZnO com Co^{+2} para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) utilizando a síntese de reação de combustão

R. A. Torquato^{1*}, S. E. Shirsath², A. C. F. M. Costa³, R. H. G. A. Kiminami⁴

¹Universidade Federal da Paraíba (UFPB) – Centro de Tecnologia (CT)

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Cidade Universitária, 58.051-900, João Pessoa- PB

²Spin Device Technology Center, Department of Information Engineering

Shinshu University, Nagano 380-8553, Japan

³Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, numero 882, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba

⁴Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, CEP: 13565-905, São Carlos – São Paulo.

(Recebido em 12/09/2012; revisado em 08/6/2013; aceito em 27/08/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Com o avanço da tecnologia na microeletrônica e conseqüentemente o desenvolvimento de circuitos integrados, surgiu a necessidade de aumentar a quantidade de componentes eletrônicos dentro dos mesmos, de forma a gerar uma maior velocidade de processamento e maior capacidade de armazenamento com menor consumo de energia. Com isso, a tecnologia à base de semicondutores, eletrônica clássica, vem tornando-se limitada. Essa limitação pode ser superada com o surgimento da spintrônica que consiste na manipulação do spin. Neste trabalho, tem-se como objetivo sintetizar por reação de combustão Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) à base de ZnO dopados com Co, para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com $x = 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} para possível aplicação na spintrônica. Os espectros de DRX demonstraram que a concentração de $0,1$ mol de Co^{+2} houve a formação de uma única fase de ZnO, enquanto para a concentração de $0,2$ mol houve a formação de uma segunda fase. Foram obtidos boas respostas magnéticas com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente variando de 68 a 80°C , com valores de magnetização de saturação (M_s) de $2,8$ e $3,2$ emu/g para as concentrações de $0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} respectivamente.

Palavras-chave: Reação de combustão; semicondutores magnéticos diluídos; óxido de zinco; spintrônica.

Abstract:

With the advancement of technology in microelectronics and thus the development of integrated circuits, the need has arisen to increase the amount of electronic components within them in order to generate a higher processing speed and greater storage capacity with lower power consumption. With this technology-based semiconductor electronic classical become limited. This limitation can be overcome with the emergence of spintronics which consists in manipulating the spin. This work aims to synthesize by combustion reaction Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) based on ZnO doped with Co, for the system $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, with $x = 0.1$ and 0.2 mol of Co^{+2} to be applied in spintronics. Spectra XRD showed that the concentration of 0.1 mol of Co^{+2} have the formation of a single phase of ZnO, whereas at the concentration of 0.2 mol there was formation of a second phase. Good response magnetic was obtained with Curie temperature above ambient temperature ranging from 68 to 80°C , with values of saturation magnetization (M_s) of 2.8 to 3.2 emu / g to concentrations of 0.1 and 0.2 mol of Co^{+2} respectively.

Keywords: Combustion reaction; dilute magnetic semiconductors; zinc oxide; spintronics.

1. Introdução

Os circuitos integrados e dispositivos com alta rapidez usados atualmente são feitos em sua maioria de materiais semicondutores. O desempenho dos mesmos está no controle

dos elétrons, devido a sua carga que pode polarizar tais dispositivos [1].

O armazenamento de dados, fundamental na tecnologia atual, é feito por meio de gravações magnéticas em discos rígidos, fitas magnéticas ou discos magnetos-ópticos, onde, neste processo de armazenamento de dados, o spin tem uma

*Email: ramont4@yahoo.com.br (R. A. Torquato)

importância fundamental [2]. Porém, se for possível controlar em um mesmo material tanto o spin quanto os elétrons, o progresso na tecnologia de circuitos integrados seria extraordinário, pois, ter-se-ia a possibilidade de usar a capacidade de armazenar informações e de processar dados simultaneamente em um mesmo dispositivo. A razão para que este controle do spin e do elétron não tenha sido realizado com facilidade até agora é que os semicondutores utilizados em dispositivos, são semi-metais, cujos momentos magnéticos intrínsecos são nulos, não possuindo, portanto, propriedades magnéticas relevantes [3].

Com isso, para essa nova tecnologia, é necessário acrescentar aos semicondutores características magnéticas, o que pode ser atingido pela dopagem destes materiais com elementos cujos momentos magnéticos intrínsecos sejam permanentes. Desta forma, o processo de dopagem em semicondutores não-magnéticos com íons de metal de transição tem produzido materiais com ferromagnetismo próximo ou acima da temperatura ambiente [4].

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) que utilizam a dopagem de um semicondutor com o metal de transição, nos quais os íons não magnéticos são substituídos por íons magnéticos na matriz semicondutora, ideais para a spintrônica, em função de apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente.

Existem dois critérios de seleção para que materiais semicondutores possam ser utilizados na spintrônica: (1) apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, (2) apresentar propriedade semicondutora e ferromagnética com a possibilidade de manipulação do spin [5]. Assim, a efetiva aplicação dos semicondutores como material spintrônico, isto é, material que utiliza a tecnologia baseada na manipulação do spin, depende de uma junção entre propriedades ferromagnética e semicondutora [3].

Esta nova tecnologia, chamada de spintrônica, que engloba a eletrônica e o spin apresentam grandes vantagens em relação aos processos tecnológicos até então existentes, uma vez que nela já não serão apenas as cargas as responsáveis pelo transporte da informação, mas também, o spin do elétron. A spintrônica é a base para o desenvolvimento de novos dispositivos com velocidades de processamento de dados muito maiores e consumo de energia elétrica menor [6].

O interesse no ZnO para o desenvolvimento destes SMDs tem sua origem no trabalho teórico de Dietl et al [7], que obtiveram material com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 0,05 mol de Mn, com concentração de buracos eletrônicos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Os estudos de Dietl et al [7], motivaram inúmeras pesquisas no uso do ZnO no desenvolvimento do SMD para aplicação na spintrônica com outros metais de transição.

Baseado nisto, este trabalho tem como foco, o estudo das propriedades magnéticas do sistema utilizando ZnO dopado com o metal de transição Co, nas concentrações de 0,1 e 0,2 mol, utilizando a técnica de síntese química de reação de combustão via fase líquida e com a ureia como combustível para produção de SMD.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados na preparação das amostras do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x = 0,1$ e $0,2$ mol de Co^{+2} , por reação de combustão foram: nitrato de cobalto hexahidratado - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de zinco hexahidratado - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Todos de pureza 98% PA.

Para a síntese a estequiometria foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes (nitratos) e redutor (ureia) de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos [8]. 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 $500^\circ\text{C}/5$ min, sendo posteriormente desaglomerado em peneira malha 325 (abertura $45 \mu\text{m}$) e submetidos às caracterizações.

As temperaturas da reação de combustão foram obtidas utilizando um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$) de forma online. As mesmas foram determinadas a cada 5s de forma online, usando uma média de quatro reações para cada dopante. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 523 K a 1973 K 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 $\text{CuK}\alpha$ radiação ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

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. As temperaturas de Curie foram medidas utilizando a técnica de Laoria, que é simples e versátil para medir temperatura de Curie dos materiais magnéticos mediante eletroímãs, forno e um termopar.

As análises da morfologia dos sistemas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram dispersas em acetona e desaglomeradas em ultrassom. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com ouro para realização da análise. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30FEG.

O cálculo de tamanho de cristalito Dhkl foi determinado para as reflexões basais principais do ZnO usando a equação (1) de Scherrer [9].

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 exibe a variação da temperatura em função do tempo de reação para concentração de 0,1 mol de Co^{+2} .

Para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x = 0,1$ mol de Co^{+2} , observou-se experimentalmente a formação de chama de coloração amarela, com tempo de queima muito rápido, com a temperatura máxima (T_{max}) de 394 °C, ocorrendo em 40 s de reação, já a temperatura de ignição ocorreu praticamente no final da reação, aos 80 s, atingindo a temperatura de 352°C. A temperatura no instante $t = 0\text{s}$ não corresponde a T_{max} visto ter o corrido influência da temperatura da base cerâmica juntamente com a resistência de aquecimento, a qual é usada como fonte de aquecimento externo.

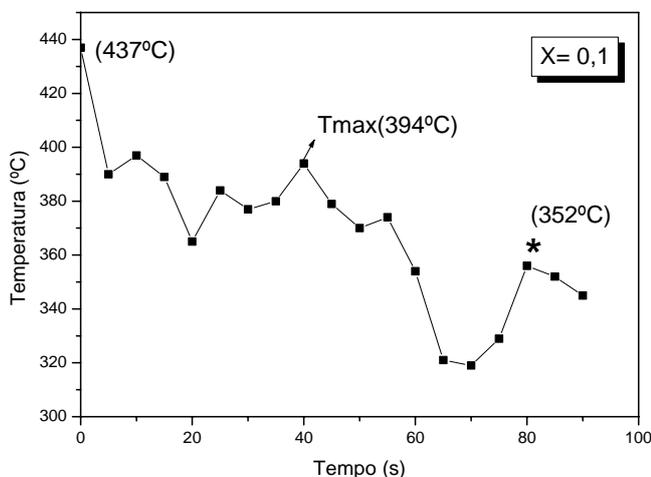


Figura 1. Temperatura em função do tempo de reação para concentração $x = 0,1$ mol de Co^{+2}

Na Figura 2 exibe a variação da temperatura em função do tempo de reação para concentração de 0,2 mol de Co^{+2} .

Para o sistema dopado com 0,2 mol de Co^{+2} , temos variações da temperatura no decorrer da reação de combustão, atingindo $T_{\text{max}} = 386^\circ\text{C}$ no tempo igual a 20s, já a temperatura de ignição ocorreu no final da reação a uma temperatura de 339°C. A temperatura no instante igual a $t = 0\text{s}$, corresponde à influência da base cerâmica juntamente com a resistência de aquecimento. Esta diminuição da temperatura, comparando sistema dopado com 0,1 e 0,2 mol de Co^{+2} é provavelmente devido a entalpia de formação do nitrato de cobalto que é negativa igual a $\Delta H_f^\circ = -420,5 \text{ KJ/mol}$, quanto maior a concentração de Co^{+2} menor a temperatura de reação. Esta variação de temperatura vai influenciar de forma diretamente proporcional ao tamanho de cristalito.

A Figura 3 ilustra os difratogramas do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com $x = 0,1$ e 0,2 mol de Co^{+2} .

A partir dos difratogramas da Figura 3, observou-se a formação da única fase de ZnO (JCPDF 89-1397), para a concentração de 0,1 mol de Co^{+2} . Já para a concentração de 0,2 mol houve, além da formação da fase de ZnO, a formação de uma segunda fase, que possivelmente seja proveniente de resíduos da decomposição da ureia e dos nitratos, para o qual

não foi encontrada uma ficha cristalográfica correspondente com precisão. O tamanho de cristalito foi de 23 e 17 nm para as concentrações de 0,1 e 0,2 mol de Co^{+2} respectivamente, uma diminuição de 26%, isto pode ser explicado devido a redução de 25% e 3,7% tanto na T_{max} como na temperatura de ignição respectivamente. Pode-se observar que o tamanho do cristalito das concentrações de Co estudadas, ficou abaixo de 50 nm, evidenciando que a síntese é eficaz na produção de nanopartículas.

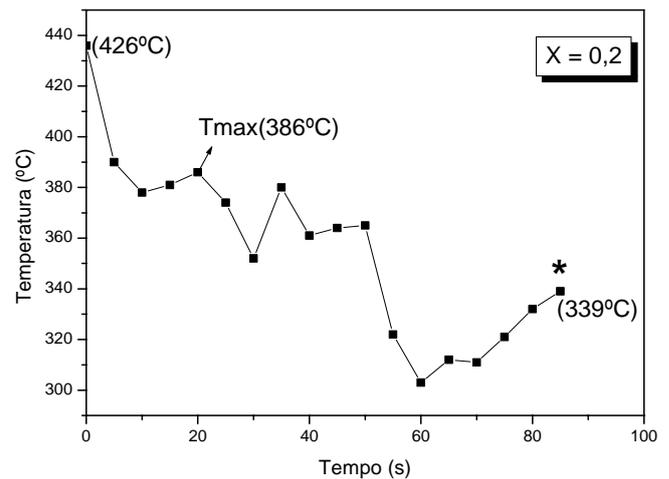


Figura 2. Temperatura em função do tempo de reação para concentração $x = 0,2$ mol de Co^{+2}

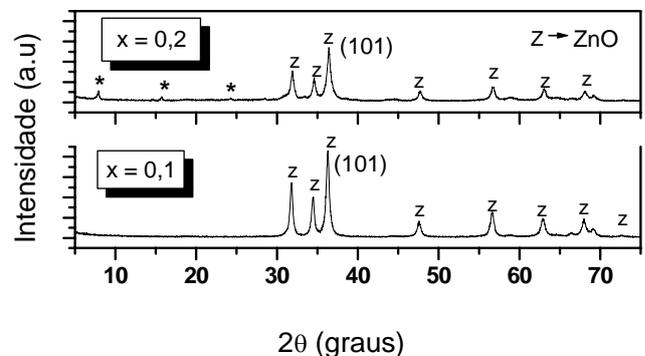


Figura 3. Difratogramas de raios X para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, onde $x = 0,1$ e 0,2 mol de Co^{+2}

*Possível fase proveniente de resíduos da decomposição dos nitratos e uréia

A substituição de forma otimizada dos íons de Zn^{+2} por Co^{+2} na rede, que acarreta na formação de uma única fase, era esperada, devido os cátions possuírem raios próximos 0,74 e 0,72 Å para Zn^{+2} e Co^{+2} , respectivamente, ambos de coordenação tetraédrica [10], com aproximadamente 3% de diferença de tamanho de raios iônicos, mesma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), eletronegatividade similar ($\text{Zn} = 1,6$ e $\text{Co} = 1,8$) e mesma valência +2 [10]. Além disso, tanto o Co^{+2} quanto Zn^{+2} possui maior energia de acomodação (estabilidade) para sítios A de coordenação

tetraédrica [11]. A diluição completa do Co^{+2} na matriz de ZnO facilita a formação do semicondutor magnético diluído (SMD).

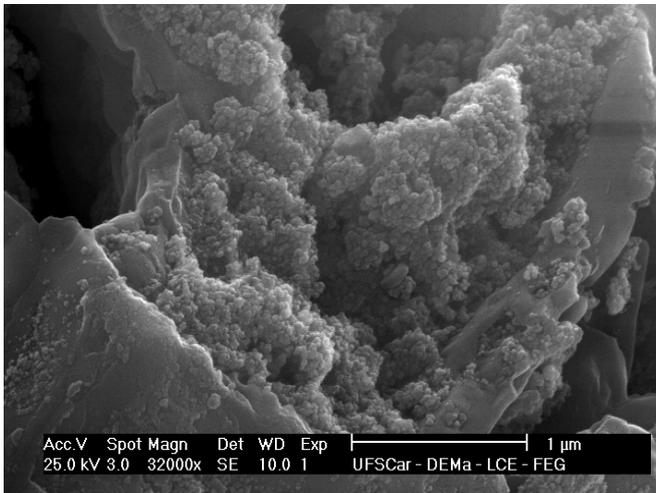


Figura 4. MEV do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com $x = 0,1$ mol de Co^{+2}

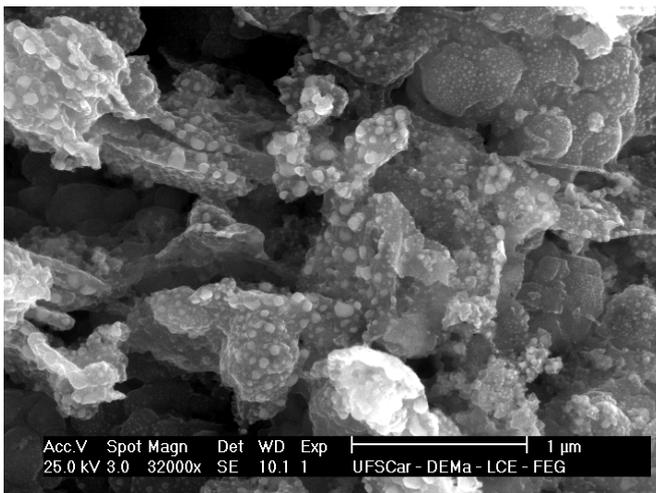


Figura 5. MEV do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com $x = 0,2$ mol de Co^{+2}

As Figuras 4 e 5 ilustram as micrografias das amostras do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, observa-se de forma geral que as concentrações avaliadas possuem aglomerados grandes constituídos de aglomerados menores, isto é, para a concentração de 0,1 mol de Co^{+2} , Figura 4, tem-se um grande aglomerado composto de duas regiões uma densa e a outra não densa (formada por partículas pequenas e com porosidade interpartícula).

Já a amostra com concentração de 0,2 mol de Co^{+2} , Figura 5, nota-se aglomerados em torno de $1\mu\text{m}$, alguns na forma esférica e outros de formatos irregulares, porém constituídos de partículas pequenas ligadas por forças intermoleculares fortes.

A Figura 6 e 7 ilustram o comportamento da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) mediante o laço de histerese.

Pode-se observar que para as duas concentrações estudadas resultou em um material com característica de magnético mole, devido a área interna da histerese ser estreita, acarretando valores baixos de campo coercitivo (H_c) e magnetização remanescente (M_r). A área interna do ciclo de histerese representa de forma simples a perda de energia magnética.

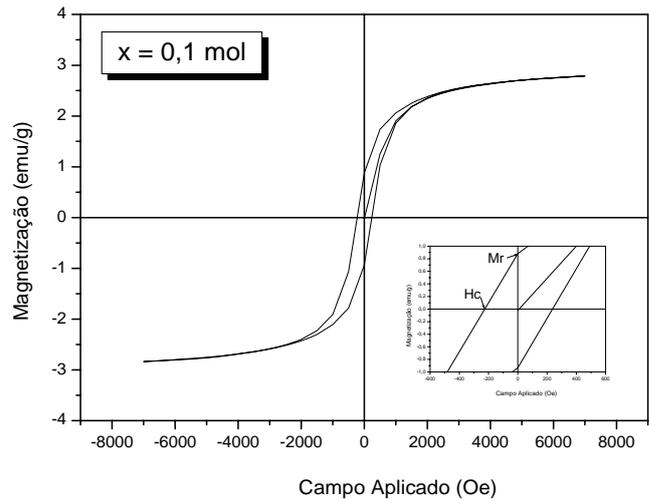


Figura 6. VSM do sistema dopado com Co, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com $x = 0,1$ mol de Co^{+2}

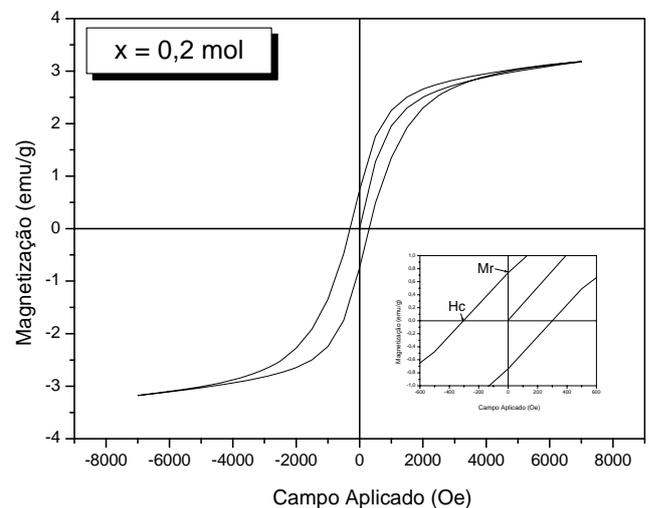


Figura 7. VSM do sistema dopado com Co, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, com $x = 0,2$ mol de Co^{+2}

Na Tabela 1, pode-se perceber que como aumento da concentração de Co^{+2} na rede de ZnO proporcionou um aumento de todos os parâmetros magnéticos, indicando uma boa característica ferromagnética para o uso de SMD. A temperatura de Curie ficou acima da temperatura ambiente,

isto demonstra um bom resultado, pois em aplicações na spintrônica dos SMD um dos requisitos importante é a temperatura de Curie acima da ambiente, visto que acima desta temperatura o ordenamento ferromagnético é cessado passando o material a se comportar como material paramagnético.

O aumento dos valores de Ms com o aumento da concentração de Co^{+2} , deve a sua características intrínseca, isto é, o momento magnético do íon Co^{+2} é igual a $3\mu\text{B}$, enquanto que o Zn^{+2} possui momento magnético de $0\mu\text{B}$. Então à medida que se eleva a concentração de Co^{+2} na rede

do ZnO, substituindo o Zn^{+2} , ocorre um maior ordenamento magnéticos nos sítios coordenados tetraédricos (sítios A), o que aumenta o momento magnético líquido da rede.

Materiais com aglomerados mais denso favorecem a resultados magnéticos mais promissores [12], as micrografias de 0,1 e 0,2 mol de Co^{+2} não demonstrou diferenças significativas nas densidades dos aglomerados que justifique uma influência direta nos resultados dos parâmetros magnéticos como também a formação da segunda fase para 0,2 mol de Co^{+2}

Tabela 1. Parâmetros magnéticos e temperatura de Curie para o sistema dopado com Co^{+2}

Dopagem (mol)	Ms (emu.g^{-1})	Mr (emu.g^{-1})	Hc (Oe)	TC (K)	TC ($^{\circ}\text{C}$)	Ah ($\text{emu.g}^{-1}.\text{Oe}$)
0,1	2.8	0,87	237	341	68	14536
0,2	3.2	0,73	301	353	80	13519

4. Conclusões

Os pós obtidos por reação de combustão mostraram-se eficientes para preparação de ZnO dopado com Co^{+2} , pois permitiu a obtenção da fase desejada com tamanho de cristalito inferior a 50nm. O Co^{+2} conseguiu uma boa diluição na matriz de ZnO, caracterizando um bom SMD que provavelmente poderá ser utilizado na construção de dispositivos spintrônicos. O ZnO dopado com Co^{+2} obteve ferromagnetismo em temperatura acima da ambiente. acidentes de derramamento de óleo diesel em águas limpas.

Referências

- [1] Boylestad, R., Nasheslsky, L. Dispositivos eletrônico e teoria de circuitos. São Paulo: LTC, p. 2, 1999.
- [2] Rezende, S. M. A física de materiais e dispositivos eletrônicos. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, p. 392-396, 1996.
- [3] Lin, Y., Jiang, D., Lin, F., Shi, W., Ma, X. Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds. v. 436, p. 30-33, 2006.
- [4] Coey, J. M. D., Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B., Dorneles, L. S., Stamenov, P., Lunney, J. G. Anisotropy of the magnetization of dilute magnetic oxide. Journal of Magnetism and magnetic Materials, v.3, p. 1405-1407, 2005.
- [5] Diaconu, M., Schmidt, H., Hochmuth, H., Lorenz, M., Benndorf, G., Spemann, D., Setzer, A., Esquinazi, P., A. Pöpl, von Wenckstern, H., Nielsen, K., Gross, R., Schmid, H., Mader, W., Wagner, G., Grundmann, M. Room-temperature ferromagnetic Mn-alloyed ZnO films obtained by pulsed laser deposition. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 307, p. 212–221, 2006.
- [6] Awschalom, D. D, Flatté, M. E. Challenges for semiconductor spintronics. Nature Physical, v. 3, p. 153, 2007.
- [7] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. Physical Review B APS, v. 63, n. 19, p. 195-205, 2000.
- [8] Jain, S. R., Abiga, K. C., Verneker, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. Combustion and Flame, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [9] Azároff, L. V, Elements of X-ray crystallography, McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [10] Dean, J. A., Lange's Handbook of Chemistry. McGRAW-HILL Book Company, 1999.
- [11] Callister, W.D. Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução. Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [12] Torquato, R. A. Síntese por reação de combustão de ZnO dopado com Mn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD). Tese de doutorado 2011