



Estudo da característica estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído dopado com 0,15 e 0,25 mols de Ni²⁺ sintetizado por reação de combustão

A. Morais^{1*}, R. A. Torquato¹, A. C. F. M Costa²

¹Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, João Pessoa – PB, Brasil

²Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Campina Grande – PB, Brasil

*Campus Universitário I, João Pessoa, PB – CEP 58051-900

(Recebido em 04/06/2015; revisado em 01/07/2015; aceito em 30/07/2015)

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

Resumo:

Semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são atraentes por aliarem a semicondutividade e momento magnético simultaneamente, possibilitando armazenamento e transporte de informações no mesmo material e com isso otimizando a capacidade e velocidade de processamento em dispositivos spintrônicos. Esse trabalho objetiva sintetizar por reação de combustão um semicondutor, óxido de zinco, dopado com íons de níquel nas concentrações de 0,15 e 0,25 mol para aplicações como SMD. A reação de combustão é bastante simples e promissora na obtenção de materiais monofásicos em escala nanométrica. O pó obtido na reação foi submetido às caracterizações de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X e a magnetometria de amostra vibrante (VSM). Foi observada a fase majoritária de ZnO e uma segunda fase de NiO, que é caracterizada como antiferromagnética, porém não inviabiliza sua aplicação na spintrônica, pois o material obteve ferromagnetismo na temperatura ambiente.

Palavras-chave: SMD; reação de combustão; caracterização; dopantes; spintrônica.

Abstract:

Diluted magnetic semiconductors (DMS) are attractive due to ally semiconducting magnetic moment and simultaneously allowing storage and transport of information from the same material and thereby optimize the capacity and throughput for spintronic devices. This study aims to synthesize by combustion reaction a semiconductor, zinc oxide, doped with nickel ion concentrations of 0,15 and 0,25 mol for applications as DMS, the combustion synthesis used is very simple and promising to obtain single-phase materials in nanometric scale. The powder obtained from the reaction was subjected to the characterization of X-ray diffraction (DRX), X ray fluorescence, scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). We observed a major phase of ZnO and the formation of a second phase of NiO, which is characterized as antiferromagnetic, but does not preclude its application in spintronic, as the material obtained ferromagnetism at room temperature.

Keywords: DMS; combustion reaction; characterization; doping's; spintronic.

1. Introdução

Os circuitos integrados de alta velocidade usados hoje em dia funcionam baseados no controle preciso de cargas elétricas por meio de semicondutores. Através dessas cargas elétricas é possível transportar informações em dispositivos eletrônicos por meio de correntes elétricas. Já essas informações são guardadas por meio de gravações magnéticas em discos rígidos. O spin dos elétrons tem importância fundamental nesse armazenamento [1].

Se fosse possível integrar as propriedades semicondutoras e magnéticas em um mesmo material, as funções de armazenamento, transporte e processamento dos dados seriam feitas por um único dispositivo, diminuindo o tempo de comunicação entre processadores e discos rígidos e o

consumo de energia dos aparelhos. Com isso será possível construir dispositivos ainda menores e centenas de vezes mais rápidos e eficientes do que os existentes [2]. Essa nova tecnologia que visa controlar o spin dos elétrons é denominada spintrônica. Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são os materiais que tornarão possível o desenvolvimento dessa nova tecnologia [3,4].

Existem dois principais obstáculos na produção dos semicondutores magnéticos diluídos. O primeiro vem da própria composição dos semicondutores. Eles basicamente são constituídos de semi-metais cujo momento magnético é nulo. Então para obter a característica magnética é necessária a implantação de íons magnéticos na rede, tais como Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ que são íons de metais de transição. O segundo obstáculo surge na aplicação dos semicondutores magnéticos

*Email: m.artur@hotmail.com.br (A. Morais)

diluídos. Para que seu uso seja prático é necessário que tenham a temperatura de Curie igual ou acima da temperatura ambiente. Muitos processos de fabricação de SMD's já foram desenvolvidos tais como implantação de íons [5], deposição pulsada a laser [6] entre outros métodos. Porém alguns são caros ou requerem uma grande aparelhagem, por isso são estudados outros meios de produção que sejam eficientes e com custos acessíveis.

Os trabalhos de Torquato et al mostraram que o óxido de zinco (ZnO) dopado com metais de transição por reação de combustão apresentaram ferromagnetismo, além de temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente [7,8].

Com base nisso, esse trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar o semicondutor ZnO dopado com íons de níquel (Ni^{2+}) nas concentrações 0,15 e 0,25 mols por meio da reação de combustão e discutir as diferenças nas propriedades causadas pelo aumento da concentração de dopante, a possibilidade de uso do material obtido para spintrônica e da reação para uma futura produção de SMDs.

2. Materiais e Métodos

Os reagentes usados foram nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e como combustível foi usada ureia ($CO(NH_2)_2$), marca VETEC, todos com 98% de pureza. O sistema formado foi $Zn_{1-x}Ni_xO$, com $x=0,15$ e $0,25$ mol de Ni^{2+} . A estequiometria da reação foi determinada pela teoria dos explosivos e propelentes com base na valência total dos reagentes [9]. A mistura foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e aquecida diretamente em uma resistência elétrica até atingir a autoignição. O produto da reação foi seco em um forno mufla a $500^\circ C$ durante 5 minutos e então o pó foi desaglomerado em uma peneira de malha 325 mesh e submetido às caracterizações.

As medidas magnéticas foram feitas por magnetometria de amostra vibrante (VSM). Foi utilizado o magnetômetro de amostra vibrante OXFORD. Os ciclos de histerese foram medidos à temperatura de 300K com 7k Oe sendo o campo magnético máximo aplicado externamente e a taxa de varredura magnética foi 5 Oe/s para todas as medições. A estrutura cristalina foi estudada usando o difratômetro Siemens D5000, varredura 2θ de $5-75^\circ$. A morfologia do sistema foi analisada com o microscópio eletrônico de varredura LEO 1430. Para a fluorescência de raios X foi usado o espectrômetro shimadzu XRF-1800 com varredura de 20° por minuto

3. Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 representam os difratogramas dos sistemas com $x=0,15$ e $0,25$ mol de Ni^{2+} . Houve a formação majoritária da matriz semicondutora de ZnO e a formação de uma segunda fase de óxido de níquel (NiO), além de picos não identificados entre 5 e 25° . A origem desses picos é incerta, mas acredita-se que sejam resíduos da decomposição da ureia e dos nitratos [7,8].

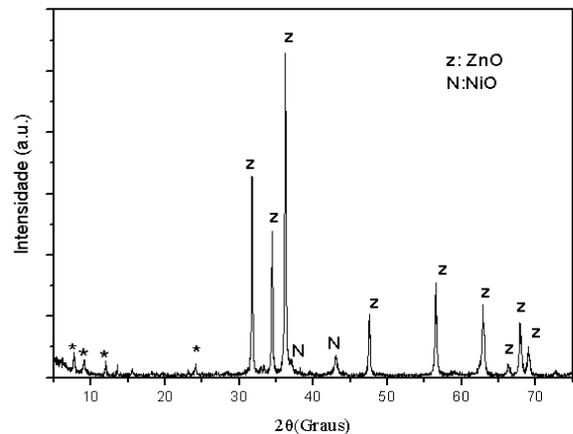


Figura 1. DRX do sistema $Zn_{0,85}Ni_{0,15}O$

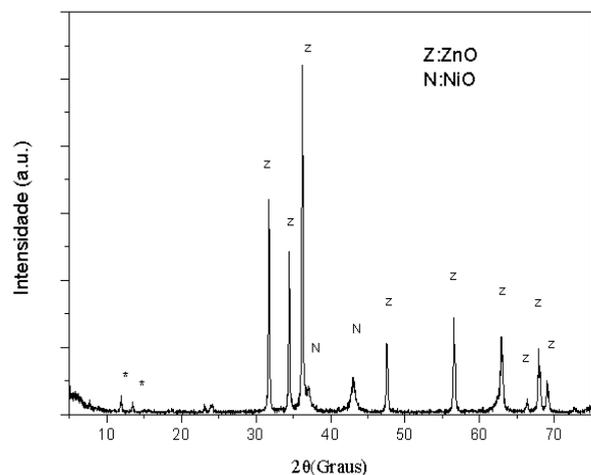


Figura 2. DRX do sistema $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$

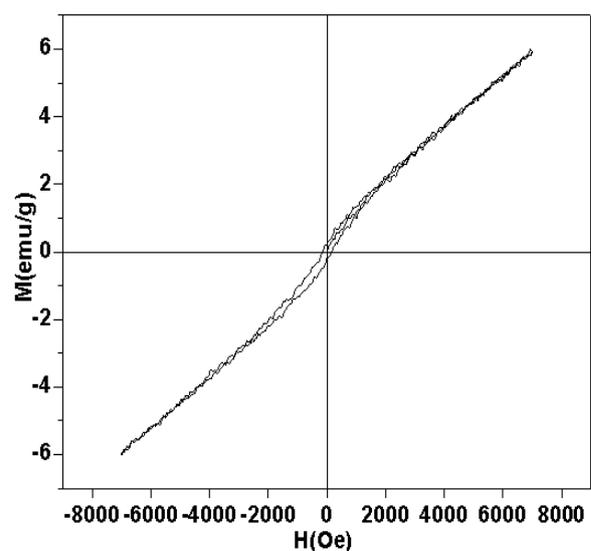


Figura 3. Curva de histerese do sistema $Zn_{0,85}Ni_{0,15}O$

A formação da fase secundária é justificada pela baixa solubilidade dos íons Ni^{2+} na rede cristalina pelo fato de terem preferência aos sítios octaédricos, enquanto os íons Zn^{2+} tem preferência aos sítios tetraédricos. Isso dificulta a substituição na rede [10].

As medidas magnéticas (Figuras 3-6) indicam ferromagnetismo. O DRX mostra a formação das fases de ZnO e NiO. O óxido de níquel é um material de característica antiferromagnética, então o ferromagnetismo medido é proveniente pelos íons Ni^{2+} distribuídos pela rede cristalina. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros magnéticos obtidos pelas curvas de histerese.

Tabela 1. valores dos parâmetros magnéticos

	0,15 mol	0,25 mol
Campo coercivo (H_c)	174.69 Oe	102.31 Oe
Magnetização (M)	0.184 emu/g	0.016 emu/g

É visível a diminuição nos valores. Isso é causado pela competição entre o ferromagnetismo produzido pelos íons e o antiferromagnetismo do NiO [8,11]. A fluorescência de raios X mostra uma porcentagem de 85.3539% de ZnO e 13.2307% de NiO na composição do sistema $Zn_{0,85}Ni_{0,15}O$. Já para o sistema $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, as porcentagens ficaram 75.7160 e 23.0810% para ZnO e NiO, respectivamente. O aumento na quantidade de óxido de níquel aumenta o caráter antiferromagnético e dificulta o aparecimento do ferromagnetismo no material como um todo. Em ambos os sistemas o restante da composição são óxidos como impurezas (Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CaO). Essas impurezas não são responsáveis pelos picos não identificados no DRX.

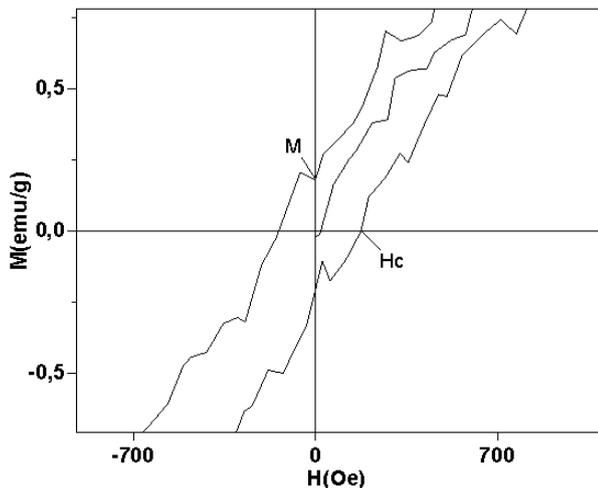


Figura 4. Magnetização remanescente (M) e campo coercivo (H_c) do sistema $Zn_{0,85}Ni_{0,15}O$

As micrografias (Figuras 7 e 8) do sistema de $x=0,15$ mol mostram um material densificado constituído de partículas na forma de placas hexagonais (estrutura hexagonal do ZnO) e agulhas formando agregados, enquanto o sistema de

$x=0,25$ mol é constituído somente de partículas hexagonais ainda mais bem densificadas.

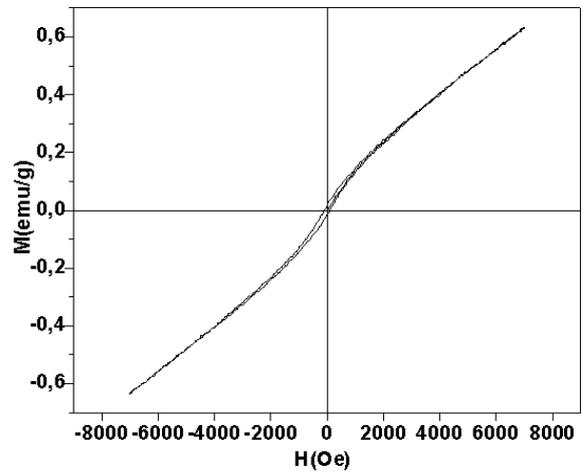


Figura 5. Curva de histerese do sistema $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$

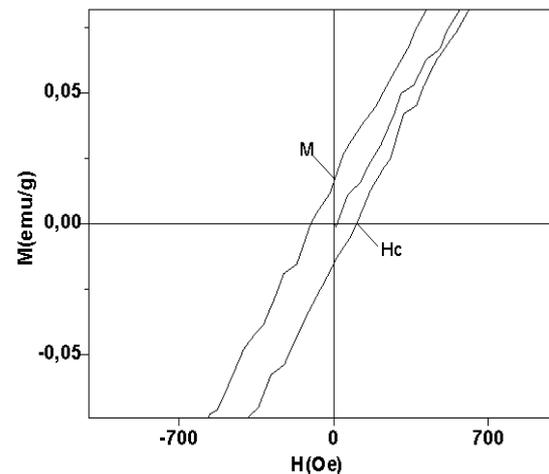


Figura 6. Magnetização remanescente (M) e campo coercivo (H_c) do sistema $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$

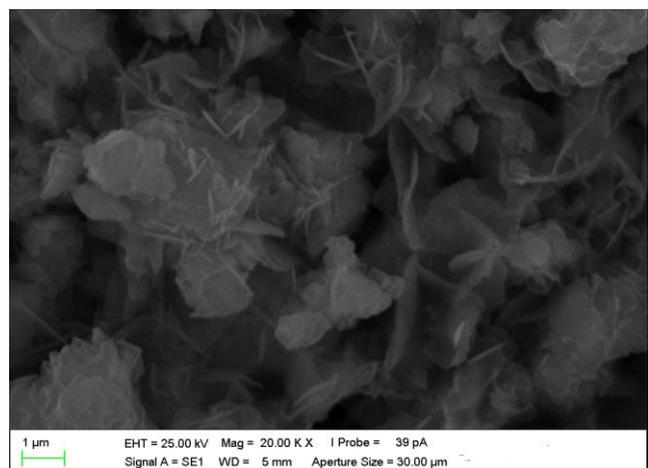


Figura 7. micrografia do sistema $Zn_{0,85}Ni_{0,15}O$

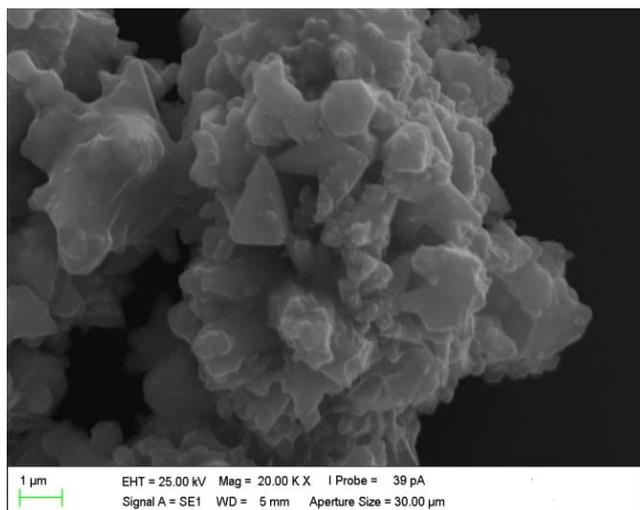


Figura 8. micrografia do sistema $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$

4. Conclusões

A reação de combustão se mostrou eficiente na produção dos SMDs. Os materiais apresentam ferromagnetismo e temperatura de Curie acima da ambiente. Ainda são necessárias mais pesquisas para identificar os picos no DRX e eliminar ou diminuir a formação da fase de óxido de níquel nos sistemas, mas já podemos afirmar que a reação de combustão é uma importante e promissora técnica de síntese de SMDs para a spintrônica.

Referências

- [1] Rezende, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. 3ª edição. São Paulo: livreria da física; 2014.
- [2] Awschalom, D. D., Flatté, M. E. Challenges for semiconductors spintronics. *Nature Physics*, 3 (3), 153-159, 2007.
- [3] Martini, S., Lucchi, J. C., Marques, A. E. B. Telles, L. K. Spintrônica- parte 1: uma introdução. *Revista*

Integração, 53, 171-174, 2008.

- [4] Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76 (2), 323, 2004.
- [5] Sanz, R., Jensen, J., González-Díaz, G., Martínez, O., Vázquez, M., Hernández Vélez, M. Continuous and localized Mn implantation of ZnO. *Nanoscale research letters*, 4 (8), 878-887, 2009.
- [6] Fukumura, T., Zhengwu, J., Ohtomo, A., Koinuma, H., Kawasaki, M. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. *Applied physics letters*, 75 (21), 3366, 1999.
- [7] Torquato, R. A., Shirsarth, S. E., Costa, A. C. F. M., Kiminami, R. H. Dopagem do ZnO com Co^{2+} para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) utilizando a síntese de reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 8 (3), 118-122, 2013.
- [8] Torquato, T. 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. Universidade federal de Campina grande, Campina Grande, 2011.
- [9] Jain, S. R., Abiga, K. C., Verneker, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and Flame*, 40, 71-79, 1981.
- [10] Robert, C. O. *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: John Wiley & Sons; 1942.
- [11] Doğan, N., Bingölbali, A., Arda, A. Preparation, structure and magnetic characterization of Ni doped ZnO nano-particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373, 226-230, 2015.