

# Síntese e Propriedades do Semicondutor Magnético Diluído ZnO Dopado com Íons de Níquel por Meio da Reação de Combustão

A. Morais<sup>1</sup>, R.A.Torquato<sup>2</sup>, A.C.F.M Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, João Pessoa – PB, Brasil– PIBIC – CNPq,

<sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, João Pessoa – PB, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Campina Grande – PB, Brasil.

(Recebido em 11/03/2016; revisado em 05/04/2017; aceito em 03/08/2017)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

## Resumo:

Um dos maiores desafios para o desenvolvimento da spintrônica esta na criação de materiais que possuam semicondutividade e magnetismo em temperaturas acima da ambiente, possibilitando a criação de dispositivos com velocidades de processamento maiores. Esse trabalho objetiva sintetizar por reação de combustão o semicondutor ZnO dopado com íons de níquel na concentração de 0,08 mol para aplicações como Semicondutores magnéticos Diluídos (SMD). A reação de combustão é bastante simples e promissora na obtenção de materiais monofásicos em escala nanométrica. O pó obtido foi submetido às caracterizações de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X, magnetometria de amostra vibrante (VSM) e espectroscopia Uv-Vis. O material apresenta a estrutura cristalina do ZnO e campo coercivo de 161.36 Oe, mostrando que o material apresenta as propriedades de um SMD.

**Palavras-chave:** SMD; Reação de Combustão; Spintrônica.

## Abstract:

One of the greatest challenges for the development of the spintronics this creation of materials having semiconductivity and magnetism at above room temperatures, enabling the creation of devices with greater processing speeds. This work aims to synthesize by combustion reaction semiconductor ZnO doped with nickel ions at a concentration of 0.08 mol for applications such as diluted magnetic semiconductor (DMS). The combustion reaction is quite simple and promising in obtaining single-phase materials at the nanoscale. The obtained powder was subjected to the characterizations of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence, vibrating sample magnetometry (VSM), and UV-vis spectroscopy. The crystalline material exhibits ZnO crystalline structure and coercive field of 161,36 Oe, showing that the material exhibits the properties of an SMD

**Keywords:** DMS; Combustion Reaction; Spintronic.

## 1. Introdução

Vivemos em um mundo onde todo tipo de informação pode ser transmitida para qualquer pessoa em qualquer lugar do mundo. Nos últimos 60 anos ocorreram importantes avanços na indústria eletrônica graças à invenção do componente conhecido como transistor. O transistor funciona nos circuitos eletrônicos como uma espécie de “porta” ou amplificador de sinais. Com a porta aberta, a corrente elétrica pode fluir pelo circuito, com a porta fechada a corrente é interrompida. Por meio desse sistema é possível transmitir informações por código binário, através de combinações de 0 e 1 é possível transmitir e processar informações de forma extremamente rápida e simples, ou seja, quanto mais transistores dentro de um chip, mais operações ele será capaz de fazer [1].

Os chips atuais já possuem centenas de milhares de transistores e são capazes de fazer tarefas de processamento que eram impossíveis alguns anos atrás. Uma das alternativas para melhorar ainda mais o poder de processamento seria a adoção da spintrônica. Aliando as propriedades semicondutoras e magnéticas em um mesmo dispositivo que realize as operações de armazenamento, transporte e processamento simultaneamente, ganhando eficiência energética, poder de processamento e armazenamento incomparáveis com o que temos atualmente [2,3].

Os principais obstáculos dessa nova tecnologia incluem a dificuldade de criar semicondutores magnéticos que possuam elevadas temperaturas de Curie e controle do spin eletrônico de forma satisfatória para executar a tarefa desejada [4].

Os semicondutores usados atualmente não possuem momento magnético intrínseco, então é necessária a adição de íons com características magnéticas na rede cristalina

semicondutora, criando assim, os materiais conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos ou SMD.

Já existem diversos métodos de produção, tais como, síntese sol-gel [5], deposição eletroquímica [6] e outros diversos métodos. Porém, alguns desses métodos são caros e de difícil execução ou requerem grande aparelhagem, devido a isso, novos métodos que sejam simples e baratos também são pesquisados.

Nesse contexto temos a reação de combustão. Esse tipo de síntese é bastante utilizado na produção de nanomateriais cerâmicos, além de ser versátil e de fácil execução. A reação acontece em dois processos: formação de um líquido/gel precursor e autoignição [7]. Durante a combustão ocorre grande liberação de calor, que ajuda na formação da estrutura cristalina. Há também grande liberação de gases que impedem que a temperatura suba demais e afete negativamente as características do material [7].

Entre os candidatos mais promissores a serem aplicados como SMD esta o óxido de zinco (ZnO). Diversos trabalhos reportam a presença de ferromagnetismo acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com metais de transição [5,9,10].

Com base nisso, esse trabalho tem o objetivo de sintetizar o semicondutor ZnO dopado na concentração de 0,08 mol de níquel por meio da reação de combustão e observar os efeitos da dopagem na estrutura cristalina e nas propriedades elétricas e magnéticas do material, comparando-se com o ZnO puro produzido pelo mesmo método, bem como avaliar a reação de combustão como método alternativa na produção de SMD.

## 2. Materiais e Métodos

Os reagentes usados foram nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e como combustível foi usada ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), marca VETEC, todos com 98% de pureza. O sistema formado foi  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ , com  $x = 0,08$  mol de  $\text{Ni}^{2+}$ . O ZnO puro foi obtido considerando o  $x=0$ . A estequiometria da reação foi determinada pela teoria dos explosivos e propelentes com base na valência total dos reagentes [8]. 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 uma mufla a  $500^\circ\text{C}$  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 Shimadzu XRD-6000, varredura  $2\theta$  de  $30-75^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , radiação  $K\alpha$  de cobre, voltagem 40 kV, corrente 30 mA. Para a fluorescência de raios X foi usado o espectrômetro Shimadzu XRF-1800 com varredura de  $20^\circ$  por minuto. As propriedades elétricas foram

avaliadas no espectrofotômetro Shimadzu UV-2550, com comprimentos de onda variando entre 200 e 900 nanômetros. A temperatura foi medida usando o termômetro infravermelho ITTI 1600.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o difratograma do sistema com  $x = 0,08$  mol de  $\text{Ni}^{2+}$ . Houve a formação majoritária da matriz semicondutora de ZnO e a formação de uma segunda fase de óxido de níquel (NiO).

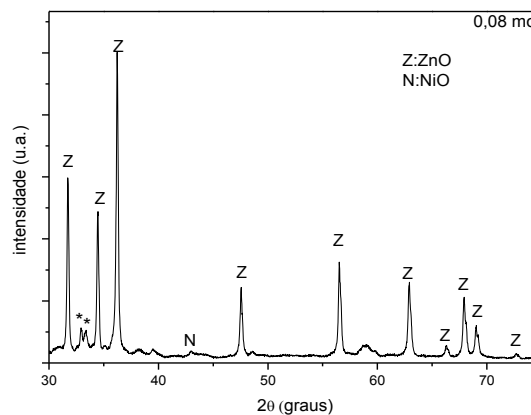


Figura 1. Difratograma do sistema  $\text{Zn}_{0,92}\text{Ni}_{0,08}\text{O}$

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

A medida magnética do sistema  $x = 0,08$  mol indica 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  $\text{Ni}^{2+}$  distribuídos pela rede cristalina. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros magnéticos obtidos pela curva de histerese na Figura 2.

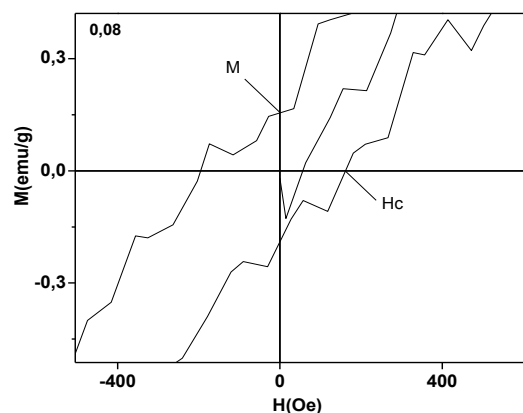


Figura 2. Parâmetros magnéticos

Tabela 1. Parâmetros magnéticos

	0,08 mol
Campo coercivo Hc	161,36 Oe
Magnetização M	0,155 emu/g

As Figuras 3 e 4 mostram os gráficos das medidas de temperatura para os dois sistemas. Durante medição houve excessiva formação de gases ao longo da reação, e principalmente durante a ignição. Isso provoca certa imprecisão nos gráficos. Foram feitas três medidas para cada sistema. A temperatura máxima para o ZnO puro ficou por volta dos 400°C, enquanto para o sistema com 0,08 mol fica entre 345-360°C. A diminuição da temperatura máxima pode ser explicada pela entalpia de formação do nitrato de níquel, que é negativa ( $H_f = -415,7$  kJ/ mol). A reação de degradação do nitrato será endotérmica e irá absorver mais calor quanto mais nitrato estiver presente no sistema, provocando a diminuição da temperatura

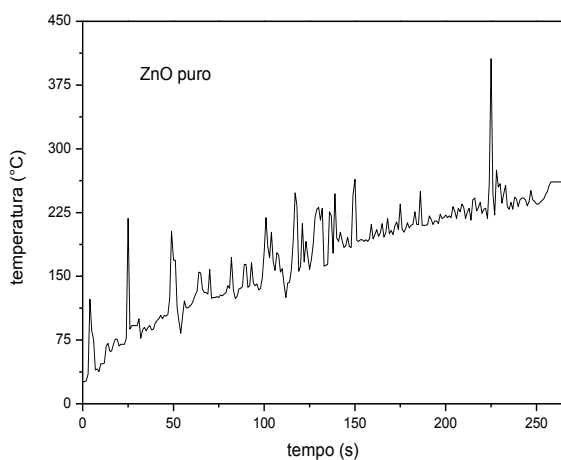


Figura 3. Medida de temperatura para ZnO puro

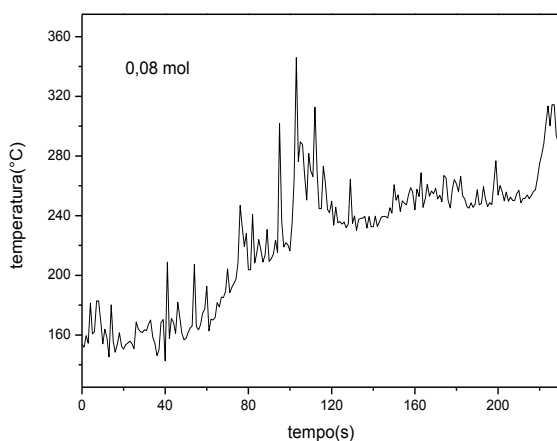


Figura 4. Medida de temperatura para 0,08 mol de níquel

As Figuras 5 e 6 mostram a plotagem de tauc (tauc plot). Esse recurso é utilizado para se obter o valor do gap de energia do material a partir do seu espectro de absorvância. O gráfico foi plotado em  $[(eV \cdot abs)^n]$  vs eV, onde  $eV$ , corresponde a energia em eletron-volt,  $abs$  corresponde ao espectro de absorvância do material e  $n$ , é um índice que indica se a transição eletrônica é direta ( $n=2$ ) ou indireta ( $n=1/2$ ). Assim é formada uma região linear no gráfico. Extrapolando essa região até o eixo x nos dará o valor do gap de energia do material [10,11]. Esse método funciona perfeitamente para o ZnO puro e nos dá um valor de 3,1 eV, que esta próximo do valor reportado na literatura que varia entre 3,2-3,4 eV [12]. Para o sistema 0,08 mol aparecem duas regiões lineares. Extrapolando ambas obtemos os valores de 2,15 e 2,60 eV. Isso mostra que a presença das impurezas pode ter alterado a estrutura eletrônica do material, produzindo diferentes valores de gap. Uma das limitações desse método é que pode não ser adequado pra materiais com estruturas eletrônicas complexas [10].

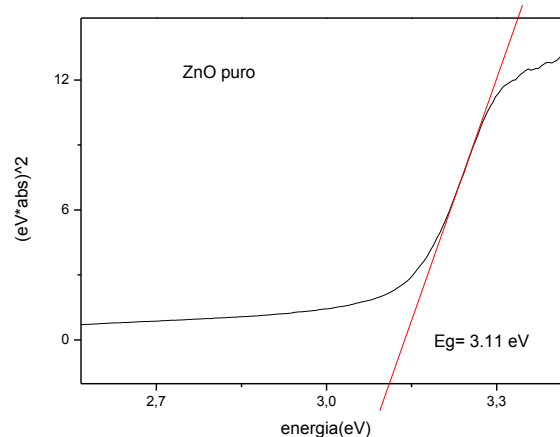


Figura 5. Bandgap para ZnO puro

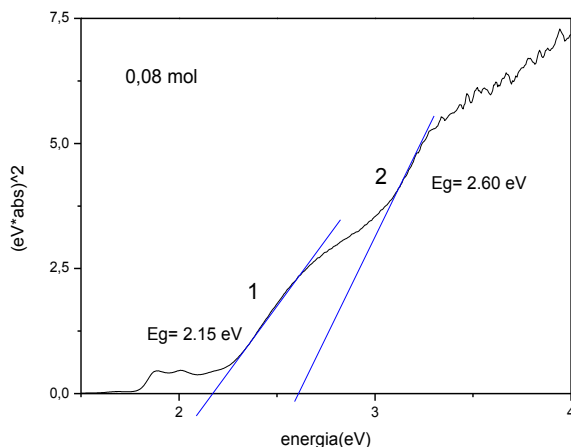


Figura 6. Bandgap para 0,08 mol de níquel

## 5. Conclusão

O material produzido apresentou as propriedades elétricas e magnéticas desejadas, sendo um candidato promissor para usos em spintrônica. A reação de combustão se mostrou como uma importante alternativa para produção de semicondutores magnéticos diluídos devido a sua eficiência e simplicidade.

## Referências

- [1] Rezende, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. 3ª edição. São Paulo: livraria da física; 2014.
- [2] Martini, S., Lucchi, J. C., Marques, A. E. B. Telles, L. K. Spintrônica- parte 1: uma introdução. Revista Integração, 53, 171-174, 2008.
- [3] Wolf, S. A., Awschalon, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., Treger, D. M. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. Science, 294 (5546), 1488-1495, 2001.
- [4] Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S. Spintronics: Fundamentals and applications. Reviews of Modern Physics, 76 (2), 323, 2004.
- [5] Elilarassi, R., Chandrasekaran, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol-gel method. Materials Chemistry and Physics, 123 (2-3), 450-455, 2010.
- [6] Jia, L., Yu, S., Jiang, Y., Wang, C. Electrochemical deposition of diluted magnetic semiconductor ZnMnSe<sub>2</sub> on reduced graphene oxide/polyimide substrate and its properties. Journal of Alloys and Compounds, 609, 233-238, 2014.
- [7] Tyagi, A. K., Combustion synthesis: a soft-chemical route for functional nano-ceramics. Barc Newsletter, 285, 39-49, outubro 2007.
- [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, 40, 71- 79, 1981.
- [9] Jiang, Y., Wang, W., Jing, C., Cao, C., Chu, J. Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. Materials Science and Engineering B, 176 (16), 1301-1306, 2011.
- [10] Meinert, M., Reiss, G. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Journal of Physics: Condensed Matter, 26 (11), 2014.
- [11] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. Physica Status solidi (b), 15 (2), 627-637, 1966.
- [12] Cauduro, A. L. F Síntese, fotoluminescência e caracterização elétrica de nanoestruturas de ZnO. Tese de mestrado. Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2012.