

# Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $Zn_{1-x}Mn_xO$

## Synthesis and Characterization of $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanoparticles

I. M. Costa; T. R. Cunha; J. G. S. Duque; C. T. Meneses

*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49500-000, Itabaiana-Se, Brasil*

*ivanimcosta@gmail.com*

---

Neste trabalho temos sintetizado nanopartículas de ZnO dopado com diferentes concentrações de manganês usando o método de co-precipitação. Resultados de difração de raios X (DRX) aliados com o método do refinamento Rietveld confirmaram a formação de nanocristais  $Zn_{1-x}Mn_xO$  com tamanhos entre 46 e 58nm. Estes resultados também confirmaram a formação de uma fase isoamorfa a matriz para concentrações abaixo de 10% de Mn. Medidas de magnetização em função do campo realizadas em temperatura ambiente para as amostras dopadas com 10% de Mn mostram um aumento na magnetização com o aumento do tamanho do cristalito.

Palavras-chave: Nanopartículas; óxido de zinco; magnetização

In this work we have synthesized Mn-doped ZnO nanoparticles for different concentrations using the co-precipitation method. X-ray diffraction results added to the Rietveld refinement show the formation of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  nanocrystals with sizes of 46 to 58 nm. These results also confirm the only phase isoamorphous to semiconductor host for concentration lower than 10% of Mn. Magnetization measurements as function of field at room temperature for doped samples with 10% of Mn show an increasing in magnetization with the increasing of crystallite size.

Key words: Nanoparticles; zinc oxide; magnetization

---

## 1. INTRODUÇÃO

O ZnO é um óxido semicondutor binário II-VI. Quando esse óxido semicondutor é dopado com íons magnéticos (exemplo o manganês) torna-se o que chamamos de semicondutor magnético diluído (SMD), pois apresentam simultaneamente propriedades semicondutoras e magnéticas. Nos últimos anos, têm sido reportados na literatura vários sistemas do semicondutor magnéticos diluídos SMD que apresentam ordenamento magnético [1,2]. Alguns autores atribuem o aparecimento do ferromagnetismo a existência de clusters magnéticos devido a não homogeneidade da dopagem do íon na matriz semicondutora [3]. Já outros autores defendem a ideia da natureza intrínseca do magnetismo, e atribuem o alto valor do momento magnético a contribuição do momento angular orbital que pode estar em um estado *unquenched* [4], ou ao aparecimento de centros-F devido a vacâncias de oxigênio [2]. Uma vez que ainda não existe um consenso sobre os mecanismos responsáveis pelo ordenamento magnético dos íons magnéticos na matriz semicondutora o entendimento desses mecanismos se torna o principal desafio teórico para a comunidade que estuda os SMD. Do ponto de vista experimental, o principal desafio está em obter esses materiais com um grau de dopagem cada vez mais homogêneo, ou seja, é preciso controlar a periodicidade da posição onde o íon magnético é colocado na rede cristalina. Dentro da classe dos óxidos semicondutores, o ZnO tem ganho atenção devido possuir uma estrutura cristalina com mobilidade de inserção de alguns dopantes, principalmente os metais de transição [8, 9]. Entretanto, esses materiais na forma nanoestruturada têm sido pouco explorados e nos últimos anos tem ganhado interesse devido à miniaturização dos dispositivos magnetoeletrônicos. Esses fatores nos motivaram a investigar uma família desses materiais. Por outro lado, os métodos para obtenção desses materiais na forma nanoestruturada com um bom controle no tamanho, distribuição e forma em sua maioria utilizam métodos de alto custo [10].

Neste trabalho nós descrevemos um método simples e de baixo custo para obter nanopartículas de ZnO dopadas com diferentes concentrações de Mn e tamanhos usando o

método de co-precipitação para sintetizar nanopartículas. Em adição o comportamento magnético, as propriedades microestruturais foram também investigadas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das nanopartículas de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  com concentrações entre  $0 < x < 0,1$  foi feita utilizando o método de co-precipitação. Este processo é representado na Figura 1. Este processo consiste na preparação de uma solução aquosa, em temperatura ambiente, a partir da dissolução do nitrato de zinco hexa-hidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) mais o cloreto de manganês tetra-hidratado ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) em água destilada. Em seguida esta solução é precipitada com a adição de uma base hidrolizante; o hidróxido de sódio (NaOH) para controlar o pH até atingir 12. Após a obtenção do precipitado, o mesmo é transferido para uma centrífuga, na qual é mantido em alta rotação (3000 rpm) para então a eliminação completa dos íons de Na (formado na reação). Em seguida, o precipitado é seco em  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 horas e submetido a uma calcinação em temperaturas diferentes durante 3 horas.

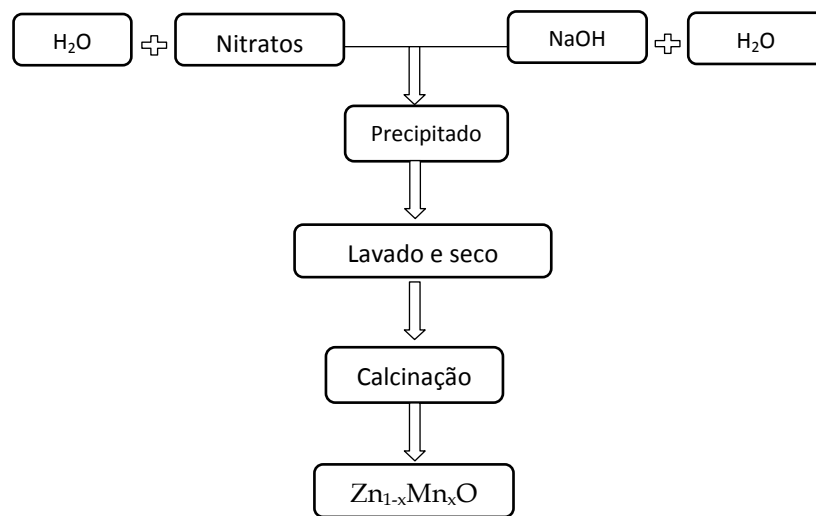


Figura 1: Fluxograma do método de co-precipitação usado para sintetizar as nanopartículas de  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

Com um difratômetro de raios X de marca Rigaku foram feitas medidas de difração de raios X, das quais utilizamos para confirmar a formação do composto desejado. Em seguida os resultados foram analisados através do refinamento Rietveld usando o programa *DBWS Tools* [7]. Desse refinamento são extraídos dados estruturais das amostras como, tamanho das nanopartículas, parâmetros de rede, volume da célula unitária. O tamanho da partícula é calculado usando a equação de Scherrer (Eq. 1) representada da seguinte forma [6]:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (1)$$

Onde  $\theta_B$  é ângulo de Bragg,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $k$  é o Coeficiente de Forma para o ponto de rede recíproca ( $k=1$  foi escolhido, considerando que o cristalito tenha uma morfologia esférica),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM) [5,6].

Para analisar as propriedades magnéticas nos sistemas do ZnO dopado com 10% de Mn foram feitas medidas de magnetização usando um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira geral, através dos padrões de DRX foi possível identificar a formação de fase única nos compostos, fase essa referente ao da própria matriz semicondutora (ZnO), mesmo para as amostras dopadas com até 10% de Mn.

Inicialmente foi realizado um estudo das amostras calcinadas a temperatura de síntese de 800°C tratadas durante 3 horas. A Figura 2 mostra o resultado de DRX experimental e do refinamento de 3 amostras obtidas na condição acima citada, que consistem por sua vez dos sistemas, puro e dopado com 2 e 5% de Mn.

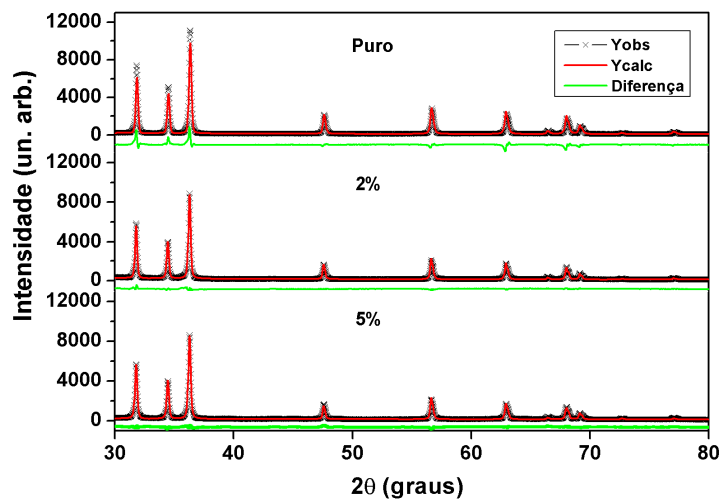


Figura 2: Padrões de DRX nas amostras de  $Zn_{(1-x)}Mn_{(x)}O$ ,  $x = (0; 0,02 \text{ e } 0,05)$  obtidas em 800°C, com seus respectivos refinamentos.

Análises dos padrões de DRX, bem como do refinamento nas amostras correspondentes à Figura 2 mostram uma redução tanto no volume das células unitárias quanto nos tamanhos das nanopartículas à medida que aumenta a concentração do dopante como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Tamanho, parâmetros de rede e volume das nano partículas, obtidos a partir do refinamento das amostras calcinadas a 800°C durante um tempo de 3 horas.

	Puro	2%	5%
<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	a=b=3,2465(1) c=5,1991(1)	a=b=3,2462 (1) c=5,1992 (1)	a=b=3,2461(1) c=5,1987(1)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	47,457(2)	47, 448 (3)	47, 442 (2)
<b>Tamanho (nm)</b>	58(1)	57(2)	51(1)

De forma similar as amostras obtidas em 800°C, preparamos amostras de óxido de zinco puro e dopado com 2, 5 e 10% de Mn calcinadas a 300°C ainda fixando o tempo de 3hs. A Figura 3 mostra resultados de DRX para essas amostras. Foi verificado uma redução na cristalinidade com o aumento da concentração do dopante. Essas modificações estão associadas aos defeitos causados devido a incorporação de íons com diferente raio iônico. Estas últimas também comprovaram a diminuição do tamanho das nanopartículas com o aumento da concentração do Mn.

A Tabela 2 mostra os resultados extraídos do refinamento referente aos dados da Figura 3. Nestes foi possível observar um aumento na largura a meia altura com o aumento da concentração do Mn, esse efeito pode estar associado a um aumento na desordem da estrutura cristalina, referente a tensão micrométrica, este último junto com tamanho do cristalito são os principais fatores para o alargamento do pico.

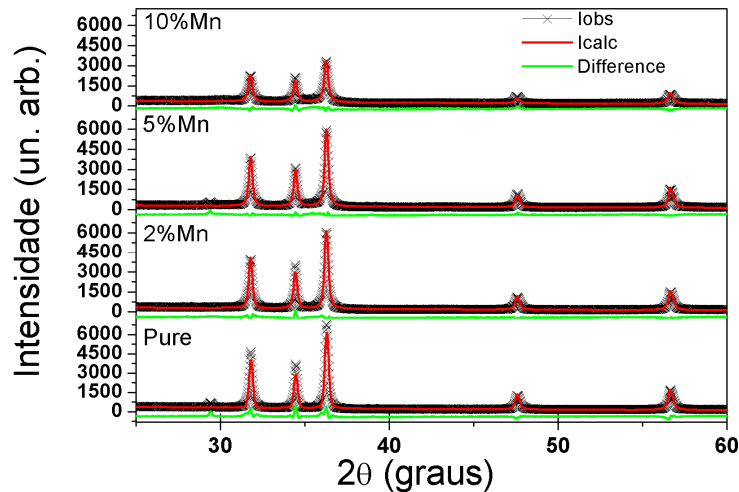


Figura 3: Padrões de DRX nas amostras de ZnO pura e dopadas com 2, 5 e 10% de Mn tratadas a 300°C durante 3hs.

Tabela 2: Parâmetros de rede, volume e tamanho médio dos cristalitos obtidos a partir do refinamento das amostras de ZnO pura e dopadas com (2, 5 e 10) % de Mn obtidas a 300°C durante 3hs.

	Puro	2%	5%	10%
<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	a=b= 3, 2465(1) c=5, 2009(2)	a=b= 3, 2460(1) c=5, 2009(2)	a=b= 3, 2464(1) c=5, 2005(2)	a=b= 3, 2467(3) c=5, 2010(5)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	47, 475(4)	47, 458(4)	47, 467(4)	47, 480(8)
<b>Tamanho (nm)</b>	52(3)	49(3)	53(5)	46(6)

Medidas de magnetização em função do campo à temperatura ambiente foram feitas para analisar as propriedades magnéticas nos sistemas do ZnO dopada com 10% de Mn tratados à 300°C e 800°C, como mostra a Figura 4. Desse resultado verificou-se o sinal ferromagnético fraco em temperatura ambiente como pode ser observado na ampliação da figura em região de baixo. Nós temos verificado também um ligeiro aumento no momento magnético para a amostra com tamanho de cristalito maior. Como o aumento da energia térmica aumenta o estado de agregação dos íons, esses resultados sugere que o surgimento do ordenamento ferromagnético pode estar associado à formação dos clusters dos íons de Mn na matriz semicondutora.

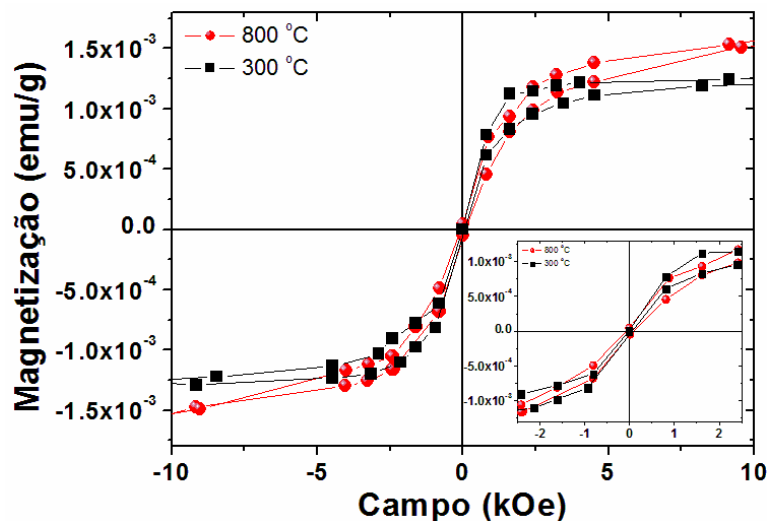


Figura 4: Medidas de magnetização em função do campo em temperatura ambiente para as amostras de ZnO dopada com 10% de Mn, calcinadas em 300°C e 800°C durante 3 horas, a ampliação mostra a região de baixo campo.

#### 4. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar nanopartículas de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  usando o método de co-precipitação cujos tamanho variou entre 46 à 58 nm. Este trabalho demonstrou que é possível sistemas de ZnO sem a presença de fase espúria, mesmo para altas concentrações de Mn. Percebeu-se também uma diminuição do tamanho das nanopartículas com o aumento da concentração de dopante. Resultados de magnetização mostraram que amostras dopadas com 10% de Mn apresentaram um comportamento ferromagnético fraco em temperatura ambiente. Foi verificado também um aumento da magnetização com aumento do tamanho das partículas, no qual temos associado a formação de clusters dos íons magnéticos.

- 
1. K. Samanta, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, W. Iwamoto, P.G. Pagliuso and C. Retori, Phys. Rev. B 73, 245213 (2006).
  2. A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak and A. Gupta, Appl. Phys. Letters 88, 142511 (2006).
  3. D. J. Priour and S. Das Sarma, Phys. Rev. Letters 97, 127201 (2006).
  4. M. Kobayashi et al, Phys. Rev. B 72, 201201 (2005).
  5. Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data, ASTM (1950).
  6. L.V. Azároff, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill Book, New York (1968).
  7. L. Bleicher, J. M. Sasaki, C. O. Paiva-Santos, J. Appl. Cryst. 33, 1189 (2000).
  8. C.T. Meneses, W.H. Flores, F. Garcia and J.M. Sasaki, J. Nanoparticle Res. 9, 501 (2007); E. A. Souza, J.G.S. Duque, L. Kubota and C.T. Meneses, J. Phys. Chem. Solids 68, 594 (2007).
  9. C.T. Meneses, W.H. Flores and J.M. Sasaki, Chem. Materials 19, 1024 (2007).
  10. B. D. Yuhas, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 45, 420, (2006).