





(Diluted) Magnetic semiconductor of SnO₂- Fe obtained by controlled precipitation

Paola Cristina Cajas-Daza^a, Rodrigo Arbey Muñoz-Meneses^a & Jorge Enrique Rodríguez-Páez^b

^a Facultad de Tecnología, Universidad de Brasília, Brasília, Brasíl. patolacajas@gmail.com, ramunoz@unb.br ^b Universidad Del Cauca– Popayán, Colombia, Jnpaez60@yahoo.com

Received: February 11th, 2016. Received in revised form: December 12th, 2016. Accepted: February 25th, 2017.

Abstract

Solid solutions were synthesized SnO_2 doped with 5% and 8 mol% Fe by the controlled precipitation method. The particles size was obtained of ~12 nm with heath treatment 450 °C. The presence of iron in the structure is evidenced by Raman spectroscopy The crystallite size we obtained with the results of XRD, and particle size by MET, it was concluded that the nanoparticles obtained were monocrystalline. The particles were characterized magnetically, for the powders doped to 8% Fe was determined ferromagnetic behavior at 5K, with a tendency superparamagnetic and paramagnetic at a temperatue of 300K.

Keywords: Oxygen Diluid Magnetic Semiconductor; SnO2; Synthesis; Microstructure; Magnetic behavior

Semiconductor magnéticamente diluido de SnO₂- Fe obtenido por precipitación controlada

Resumen

Fueron obtenidas soluciones solidas de SnO₂ dopadas con 5% y 8% mol de Fe usando el método de precipitación controlada. Después del proceso de síntesis las muestras en polvo fueron tratadas térmicamente a 350, 500 e 900°C durante una hora. Mediante DRX se observó la casiterita como única fase, y analizando los datos con refinamiento Rietveld se determinó una estimativa de tamaño de cristalito. Usando espectroscopia Raman se estudió la presencia de hierro en las muestras, observando su banda característica en 727cm⁻¹. Microscopia electrónica de transición permitió conocer el tamaño de partícula. Comparando los tamaños de cristalito y de partícula fue posible concluir que las nanopartículas obtenidas son monocristales. Los polvos fueron caracterizados magnéticamente, encontrando comportamiento ferromagnético a 5K en la muestra dopada con 8% y comportamiento paramagnético con tendencia superparamagnetica a 300K.

Palabras clave: Semiconductor magnéticamente diluido; SnO2; Síntesis; Microestructura; Comportamiento magnético.

1. Introducción

El óxido de estaño es un semiconductor tipo n con un valor de banda prohibida de 3.7 eV [1], con estructura cristalina tipo rutilo. En su fase casiterita, como se conoce al SnO_2 , es un polvo blanco, insoluble en ácidos y álcalis. Es un excelente opacador de brillo y se utiliza en los colorantes cerámicos. Se utiliza en la fabricación de electrodos [2], sensores de gases [3] y varistores [4]; tiene como grupo espacial p/42 mnm y en su celda unitaria se encuentran dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno. Es estable a elevadas

temperaturas y resiste al ataque químico producido por los ácidos y bases comunes. Presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo, con parámetros de red a = 4.737Å y c=3.186Å [5]. Por otro lado, los semiconductores magnéticamente diluidos son materiales en los cuales una fracción de los cationes que componen su estructura son reemplazados por cationes de metales de transición que poseen electrones desapareados en sus orbitales, dando origen a propiedades magnéticas, magneto-ópticas y magneto electrónicas muy interesantes. Sus aplicaciones más importantes están en la fabricación de dispositivos

How to cite: Cajas-Daza, P.C., Muñoz-Meneses, R.A. and Rodríguez-Páez, J.E., Semiconductor magnéticamente diluido de SnO2- Fe obtenido por precipitación controlada DYNA 84(201), pp. 253-258, 2017.

electrónicos en la "spintronic", como sensores de gases, memorias de almacenamiento, entre otros. Concretamente, el óxido de estaño, en su fase casiterita, ha sido dopado con varios metales de transición, vanadio [6], níquel [7], cobalto [8] y manganeso [9] para obtener semiconductores magnéticamente diluidos.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de estaño, SnO₂ dopadas con 5 y 8% en moles de Fe, utilizando el método de precipitación controlada. Su comportamiento magnético se estudió utilizando medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, curvas de magnetización y curvas de histéresis a diferentes temperaturas. Los resultados indican que el Fe se incorporó en la estructura de los óxidos conformándose soluciones sólidas y las curvas de histéresis obtenidas muestran el comportamiento ferromagnético del sistema a una temperatura de 5K.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para obtener las muestras de interés fueron utilizados los precursores, cloruro estañoso y sulfato ferroso.

2.2. Síntesis: Precipitación controlada

Este método se empleó con el fin de obtener nanopartículas con diseño morfológico adecuado, además de garantizar su reproducibilidad y poder controlar las características de las partículas a través de los procesos de nucleación y crecimiento; como solvente se utilizó una solución de agua y etanol, en proporciones volumétricas iguales. Por otro lado, la precipitación se realizó a condiciones de agitación constante (100 rpm) y a un pH adecuado, valor que se determinó monitoreando la variación de este parámetro en el sistema. Inicialmente se obtuvo la curva de valoración potenciométrica del sistema, y de allí el valor de pH de trabajo, pH 6.5. Para obtener la suspensión de hierro, el precursor se disolvió en agua destilada-desionizada y se ajustó su pH a un valor de 8 para favorecer el estado de oxidación del hierro +2, seguidamente se mezclaron las dos soluciones y se dejó envejecer la mezcla obtenida durante 24 horas. Finalmente se realizó una serie de 8 lavados con dietilamina (0,1 M), en una solución de agua y etanol cada 24 horas, con el objetivo de eliminar los cloros y los sulfatos del sistema. El polvo resultante se secó en la estufa a 100°C durante 24 horas. El polvo seco se utilizó para realizar las respectivas caracterizaciones del sólido.

2.3. Caracterización

Las propiedades magnéticas de las soluciones solidas de SnO₂-Fe, sintetizadas en este trabajo, se determinaron utilizando medidas de magnetización DC. Las medidas fueron realizadas en colaboración del grupo experimental de materia condensada (CIFMC-UNB), utilizando para ello un sistema PPMS (*physical property measurement system*), con un módulo VMS para concentraciones menores a 10%, y variando la temperatura entre 5 y 300K, aplicándose campos magnéticos hasta de 90 KOe.



Figura 1. Difractogramas de rayos X correspondientes a la casiterita, dopada con 8% en moles de hierro y sintetizada a un pH 8, sin tratamiento térmico y tratadas a 350°C y 900°C durante una hora. Fuente: Autor

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X

En la Fig. 1 se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos de SnO₂, dopados con 8% de hierro y sintetizados a pH 8, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Para la muestra sin tratamiento térmico se observa que su difractograma presenta los picos característicos de la casiterita (PDF41-1445), anchos y poco definidos indicando que la estructura no está completamente cristalizada.

Tratando el sólido a las temperaturas de 350 °C y 900°C, por 1 hora, se favoreció el ordenamiento de la estructura, condición que se evidencia porque los picos de difracción son más agudos, lo que indica una mayor cristalización en las muestras analizadas. Todos los patrones de la Fig. 1 muestran las reflexiones de Bragg consistentes con una estructura tipo rutilo de grupo espacial, P/42mmm. La ausencia de reflexiones adicionales indica que los iones Fe se incorporaron en la estructura cristalina sustituyendo a los iones Sn, conformándose así una solución sólida SnO₂-Fe. En la Fig. 2 se muestran los resultados de refinamiento Rietveld correspondientes a los difractogramas de la muestra dopada con Fe-8 mol% y sintetizada a pH 8, después de tratarla térmicamente a diferentes temperaturas.

Mediante el análisis de refinamiento Rietveld (Fig. 2) se confirmó que la casiterita es la única fase cristalina y se observó una disminución del ancho de los picos a medida que se incrementó la temperatura de tratamiento térmico; el tamaño de cristalito, calculado utilizando los resultados del refinamiento Rietveld, fue de 3nm para la muestra sin tratamiento térmico, y de 4nm y 52nm para las tratadas a 400°C y 900°C, respectivamente.

En la Tabla 1 se muestran los valores de tamaño de cristalito (<D>), la micro-deformación reticular $(<\epsilon>)$ y los parámetros de calidad determinados para algunas temperaturas de tratamiento térmico. La Fig. 3 muestra la influencia del porcentaje de dopado sobre la naturaleza de las fases cristalinas



Figura 2. Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 8 y dopada a 8% en moles de hierro obtenidos antes y después de tratarlas térmicamente a 350°C, 500°C y 900°C Fuente: Autor

Fuence. Auto

Tabla 1.

Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld realizados a los difractogramas de las muestras dopados con 8% de Fe, sintetizadas a pH 8.

Temperatura	Tamaño de	Micro-deformación	c/a
(°C)	cristalito	reticular	
	<d>(nm)</d>	<\$>(%)	
Sin tt	3(1)	0.754	0.671
350	4(1)	0.581	0.672
500	13(1)	0.411	0.671
900	52(1)	0.072	0.672

Fuente: Autor



presentes en las muestras sintetizadas a pH 8, tratadas térmicamente a 500°C. Se observó que para los dos porcentajes de dopado, 5% y 8% en moles de hierro, la casiterita es la única fase cristalina y no está muy cristalizada; no se observan diferencias apreciables en la estructura cristalina de los sólidos por los diferentes porcentajes de Fe que ellos tienen.

3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Fig. 4 se observa las deconvoluciones correspondientes a los espectros IR, en el intervalo entre 400 y 900 cm⁻¹ para las muestras tratadas térmicamente a 500°C, siendo la Fig. 4.a para la muestra dopada con 5% en moles de Fe, sintetizada a pH 8, En ella se pueden observar las bandas asociadas a grupos funcionales correspondientes a modos vibracionales del óxido de estaño tal como se indica en la Tabla 2. En la Fig. 4.b se encuentra la deconvolución de la muestra dopada con 8% de Fe, sintetizada a pH 8. Comparando las figuras 4.a e 4.b se observa que las bandas ubicadas a 625 cm⁻¹ y a 550 cm⁻¹, correspondientes a los enlaces Sn-O, presentan diferente intensidad relativa y desplazamiento.



Figura 4. Deconvolución entre 400 y 900 cm⁻¹ de los espectros IR de las muestras sintetizadas a pH 8 y tratadas térmicamente a 500°C (a) muestra dopada con 5% en moles de Fe (b) muestra dopada con 8% de Fe. Fuente: Autor



Figura 3. Difractogramas de rayos X correspondientes a la casiterita, a un pH de 8, dopadas con diferentes porcentajes de Fe (5% y 8%), y tratadas térmicamente a 500°C durante una hora. Fuente: Autor

Figura 4. Deconvolución entre 400 y 900 cm⁻¹ de los espectros IR de las muestras sintetizadas a pH 8 y tratadas térmicamente a 500°C (a) muestra dopada con 5% en moles de Fe (b) muestra dopada con 8% de Fe. Fuente:Autor

Tabla 2.							
Grupos	funcionales	asociados	a las	bandas	presentes	en los	espectro
corrector	ndiantas a n	mastras da	SnO.	acheroh	o1 50% v 80%	a nH Q	

Dopada 5% a pH 8 (cm-1)	Dopada 8% a pH 8 (cm-1)	Grupos funcionales asociados	Referencias
3441	3430	О-Н	(10)
2928	2925	OHO	(10)
2369	2370	Sn-OH	(11)
1633	1634	H2O	(12)
	1459	Sn-O-Sn	(13)
1142	1140	No asignado	
1049	1047	No asignado	
632	628	Sn-O	(11)

Fuente: Autor



Figura 5. Deconvolución espectro Raman, entre 400 y 800 cm⁻¹, de una muestra cerámica de óxido de estaño sintetizada a pH 8, utilizando como solvente una mezcla de agua -etanol, y dopada con 8% de hierro. Fuente: Autor

3.3. Espectroscopia Raman

En la Fig. 5 se muestra la deconvolución del espectro Raman obtenido para la muestra de SnO₂-Fe sintetizada a pH 8, en una mezcla de agua etanol, y dopada con 8% en moles de Fe. En ella se observan bandas a 420, 630 y 765 cm-1 que corresponden a las vibraciones características del SnO₂, [15]Eg, A1g y B2g respectivamente; adicionalmente se evidencia claramente las bandas S_1 , S_2 y S_3 ubicadas a 500, 550 y 710cm⁻¹, respectivamente. Además, se puede observar una pequeña banda en 727cm⁻¹, que se puede asociar a las vibraciones del hierro [16].

3.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El estudio de la distribución de tamaño de partícula se hizo con ayuda de imágenes obtenidas por MET y el programa imageJ de libre acceso. En la Fig. 6 podemos observar que los tamaños de partícula obtenidos con esta técnica son del mismo orden de magnitud a los valores de tamaño de cristalito obtenidos por refinamiento Rietveld dispuestos en la tabla 1, de aproximadamente 12 nm, como



Figura 6. Fotografías obtenidas con MET de la muestras sintetizadas a pH 8, y tratada térmicamente a 500°C, dopada con 8% de Fe. Fuente: Autor



Figura 7. Curvas de susceptibilidad magnética correspondientes SnO₂ dopada con 8% y 5% en moles de Fe sintetizadas a pH 8. Fuente: Autor

puede ser observado para la muestra dopada con 8% en moles de Fe. De forma similar, fue estudiado el tamaño de partícula para la muestra compuesta por 5% en moles de dopado obteniendo un tamaño de aproximadamente 10 nm. Podemos inferir de este estudio que las muestras en estudio están compuestas por partículas monocristalinas.

3.5. Susceptibilidad magnética

En la Fig. 7 se observan las curvas de susceptibilidad magnética correspondientes al SnO2 dopado con 8% y 5% en moles de Fe sintetizadas pH 8. Las muestras presentan, principalmente, un comportamiento paramagnético ya que no existe evidencia de una temperatura de transición (temperatura de Curie).

En las Figs. 8(a) v 8(b) se presentan las curvas de la magnetización en función del campo magnético para muestras de SnO₂ dopada con 8% y 5% en moles de Fe a pH 8.



Figura 8. Curvas de la magnetización en función del campo magnético correspondientes a una muestra de SnO_2 dopada con 8% y 5% en moles de Fe sintetizadas a pH 8 (a) para 5K. (b) para 300K. Fuente: Autor



Figura 8. Curvas de la magnetización en función del campo magnético correspondientes a una muestra de SnO_2 dopada con 8% y 5% en moles de Fe sintetizadas a pH 8 (a) para 5K. (b) para 300K. Fuente: Autor

Se puede observar que, para la temperatura de 5K, existen valores de campo coercitivo y de magnetización remanente, presentando la muestra dopada al 8% valores más altos; en la Tabla 3 se indican estos valores.

Para una temperatura de 300K, en la Fig. 8.b. se puede observar que los valores de magnetización remanente y campo coercitivo correspondientes a estas muestras son nulos.

De acuerdo a las Fig. 8 y los datos de la tabla 3, se puede concluir que las muestras de SnO₂ dopadas con hierro a 5% y 8% presentan un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas, siendo más evidente para la muestra dopada al 8%; a temperatura ambiente este material pasa a ser paramagnético.

T 11		2	
Tabi	a	٦	
1 uoi	u	<i>.</i>	

Valores de campo coercitivo y magnetización remanente correspondientes a muestras de óxido de estaño dopadas

Muestra	H _c (Oe)	M _R (emu/gr)
SnO ₂ dopado al 5% mol de Fe	20	0,00035
SnO2 dopado al 8% mol de Fe	210	0,043
Fuete: Autor		



Figura 9. Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente al SnO_2 dopado con 5% en moles de Fe sintetizada a pH 10. Fuente: Autor

De acuerdo a las Fig. 8 y los datos de la Tabla 3, se puede concluir que las muestras de SnO_2 dopadas con hierro a 5% y 8% presentan un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas, siendo más evidente para la muestra dopada al 8%; a temperatura ambiente este material pasa a ser paramagnético.

3.6. Curvas de ZFC y FC

En la Fig. 9 se observan las curvas de magnetización en función de la temperatura, en presencia de un campo magnético externo de 100 Oe (FC) y en ausencia de este (ZFC).

Se puede observar que para la muestra dopada al 5% en moles de hierro, las curvas de ZFC y FC no se separan indicando que esta muestra no tiene una temperatura de bloqueo. Mientras que, para la muestra dopada al 8% en moles de hierro, las curvas ZFC y FC presentan una separación y la FC tiene un máximo a ~210 K, temperatura de bloqueo. Considerando la Fig. 9 se puede concluir que la 8% muestra dopada al presenta tendencia al superparamagnetismo, ya que la existencia de una temperatura de bloqueo es propio de este tipo de materiales.

4. Conclusiones

DRX indicó que las muestras dopadas a 5% y 8% en moles de hierro, y sintetizadas a pH 8 solo presentaron los picos de difracción correspondientes al SnO_2 indicando que el Fe debió de sustituir al Sn^{+4} generando soluciones sólidas de SnO_2 -Fe.

Utilizando espectroscopia Raman se pudo identificar claramente la existencia de la fase casiterita (SnO₂) en las muestras, reiterando los resultados de DRX. También se pudo determinar la presencia del hierro adicionado, al sistema de estaño (SnO₂), debido a la presencia una banda ubicada a 720 cm⁻¹ asociada a las vibraciones del hierro.

Del análisis con MET, las muestras dopadas con hierro, en porcentajes del 5% y 8%, y tratadas térmicamente a 500°C, se pudo concluir que dado el tamaño de partícula, entre 10 y 12 nm, y el tamaño de cristalito obtenido por refinamiento Rietveld, de 13nm, las partículas son monocristalinas dada la semejanza entre estos.

Las curvas de susceptibilidad, en función de la temperatura, mostraron que los sistemas de SnO_2 , dopados con 5% y 8% en moles de Fe y sintetizados a pH 8, presentaban comportamiento paramagnético.

De la caracterización magnética se pudo observar que las muestras presentaban un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas y a temperatura ambiente de material paramagnético, más evidente para la muestra dopada con 8% en moles de Fe.

Bibliografía

- Herrera, F., Estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de nanopartículas del SnO₂, dopadas con Ni, Co y Cr, MSc Thesis, Instituto de Física, Universidade de Brasilia - Brasil, 2010.
- [2] Aquino, G. y, Torres F., Oxidación anódica directa del tolueno sobre los electrodos de SnO₂ dopado, Thesis, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, Perú, 2005.
- [3] Montenegro, A., Ponce, M., Castro, S. y Rodriguez-Paez, J.E. SnO₂-Bi₂O₃ and SnO₂-Sb₂O₃, gas sensor, obtained by soft chemical method, Journal of the European Ceramic Society, (27) pp 4143-4146, 2007. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.106
- [4] Mosquera, A., Rodriguez-Paez, J.E., Varela, J.A. and Bueno, P.R., Syntesis of SnO₂ by chemical routes and its use in varistors production. Journal of the European Ceramic Society, (27), pp 3893-3896, 2007. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.056
- [5] Ararat-Ibarguen, C.E., Montenegro, A., Rodríguez-Páez, J.E. y Urresta-Aragón, J., Efecto de la naturaleza del precursor sobre las caracteristicas de las nanoparticulas de SnO₂ sintetizadas, Quím. Nova 30(7), pp. 1578-1583, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000700015
- [6] Hong, N.H. and Sakai J., Ferromagnetic V-doped SnO₂ thin films, France by School of Materials Science, JAIST, 923-1292, Physica B: Condensade Matter, (358), pp 265-268, 2005. DOI: 10.1016/j.physb.2005.01.456
- [7] Sunita, M. and Ravi, S., Magnetic properties of Sn_{1-x} Ni_xO₂ based diluted magnetic semiconductors. Solid State Communications, 150(33-34), pp. 1570-1574, 2010.
- [8] <u>Bouaine</u>, A., <u>Brihi</u>, N., Schmerber, G., Ulhaq-Bouillet, C., Colis, S., and Dinia, A., Structural, optical, and magnetic properties of Codoped SnO₂ powders synthesized by the coprecipitation technique. Phys. Chem. C, (111), pp 2924-2928, 2007. DOI: 10.1021/jp066897p
- [9] Tian, Z.M., Yuan, S.L., He, J.H., Li, P., Zhang, S.Q., Wan, C.H., Wang, Y.Q. and Yi, S.Y. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. Journal of Alloys and Compounds, 466(20), pp. 26-30, 2008. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.054
- [10] Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B, John Wiley & Sons, fifth edition, Inc. New York, 1997.
- [11] Amalric-Popescu, D. and Bozon-Verdulaz, F., Catálysis. Today 70, pp. 139-154, 2001.
- [12] Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M.A. and GuglielmiM., Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass. Journal of

Non-Crystalline Solids 48(1), pp. 117-128, 1982. DOI: 10.1016/0022-3093(82)90250-2.

- [13] Thornton, E.W. and Harrison, P.G., Tin oxide surfaces. Part 1.— Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (71), pp 461-472, 1975. DOI: 10.1039/F19757100461
- [14] Orel, B., Lavrencic-Stangar, U., Crnajak-Orel, Z., Bukovec, P. and Kosec, J.M., Structural and FTIR spectroscopic studies of gelxerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂: Sb powders and dipcoated films prepared via inorganic sol-gel route. Non Crystal Solids, 167, pp. 272-288, 1994. DOI: 10.1016/00223093(94)90250-X
- [15] Wang, X., Zhang, F.X., Loa, I., Syassen, K., Hanfland, M. and Mathis, Y.-L., Structural properties, infrared reflectivity, and Raman modes of SnO at high pressure. Phys. Stat. Sol. b(241), pp. 3168-3178, 2004. DOI: 10.1002/pssb.200405231
- [16] Rumyantseva, M.N., Kovalenko, V.V., Gaskov, A.M., Pagnier, T., Machon, D., Arbiol, J. and Morante, J.R., Nanocomposites SnO₂/Fe₂O₃: Wet chemical synthesis and nanostructure characterization. Sensors and Actuators B: Chemical, 109, pp. 64-74, 2005.

P. Cajas-Daza, posee el título de Ing. Física por la Universidad del Cauca, Colombia, con estudios de MSc. y Dr. en la Universidad de Brasília, Brasil. Sus intereses de investigación incluyen las celdas combustibles, sensores de gas y los materiales cerámicos en general. ORCID: 0000-0001-5008-7886.

R. Muñoz-Meneses, posee el título de Ing. Físico por la Universidad del Cauca, Colombia, con estudios de MSc y Dr. en la Universidad de Brasília, Brasil. Actualmente, es profesor adjunto en la Universidad de Brasília. Sus intereses de investigación incluyen las celdas combustibles, sensores de oxígeno y los materiales compuestos. ORCID: 0000-0003-4634-8910.



Mayor información:

E-mail: acgeomin_med@unal.edu.co Teléfono: (57-4) 425 53 68