

IMPACTO DAS ROTAS DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO SEMICONDUTOR FeCr_2S_4 : ANÁLISE POR RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

MARCIA ELIZABETH DE MATTOS PINHEIRO¹; DANIELE GONÇALVES MESQUITA²; YENI SÁNCHEZ³; PEDRO JOSÉ SILVA MUJICA⁴; MARIO LUCIO MOREIRA⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – marciaemp@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mesquitagdani@gmail.com

³Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) – yenijosefinasanchez@gmail.com

⁴Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) – pejosi@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – pedro.mujica@ufpel.edu.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo acerca das transições magnéticas e estruturais do semicondutor FeCr_2S_4 obtido por três distintas rotas de síntese: Transporte Químico de Vapor (CVT), Método Hidrotérmico e o Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas.

Para investigar a influência dos diferentes métodos de síntese para o FeCr_2S_4 , as caracterizações estruturais foram obtidas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). As transições magnéticas e as temperaturas de transição de fases, foram obtidas por Ressonância Ferromagnética.

O tetrassulfureto de dicromio e ferro (FeCr_2S_4), por suas propriedades elétricas e magnéticas específicas, é um material promissor na eletrônica de semicondutores, com potencial aplicação na produção de dispositivos eletrônicos, sensores magnéticos e dispositivos de memória para armazenamento de dados.

Pela presença dos metais de transição Fe e Cr, possui propriedades magnéticas típicas como: (I) interações magnéticas de troca; (II) ferrimagnetismo (que ocorrem em espinélio, onde os íons de metais de transição se alinham em direções opostas, resultando em momento magnético líquido); (III) Temperatura de Curie (KITTEL, 1978).

Devido a ser um material do tipo calcogeneto, o FeCr_2S_4 , apresenta propriedades magnéticas que incluem: transição de fase estrutural; transição metal-isolante; fenômeno de spin-glass; multiferroicidade; fortes efeitos de acoplamento spin-fônon; entre outras. Estes fenômenos se devem a intrincada interação de carga e interações orbitais, fortemente acopladas à rede cristalina (LÉON et al 2024).

Quanto a estrutura, o FeCr_2S_4 se apresenta como espinélio normal, de acordo com a fórmula geral AB_2O_4 . Segundo KITTEL (1978), num espinélio normal existem 8 sítios A compostos por cátions divalentes que ocupam posições tetraédricas, e 16 sítios B compostos por cátions trivalentes que ocupam posições octaédricas. Pela presença dos ânions de calcogênios, se formam uma estrutura cúbica única onde as estruturas tetraédricas e octaédricas ficam localizadas em seu interior.

Segundo AMINOV et al (2020), o espinélio normal do FeCr_2S_4 apresenta momentos magnéticos para os íons Fe^{2+} e Cr^{3+} à 4,2 K, de 4,2 μB e 2,9 μB , respectivamente. Suas propriedades ferrimagnéticas ocorrem para temperaturas

críticas entre $177\text{ K} < T_c < 185\text{ K}$. Em estudos realizados por SHIRAME et al (1964), o comportamento da temperatura da suscetibilidade paramagnética inversa deste composto também aponta para uma ordenação ferrimagnética.

Vários métodos de síntese têm sido empregados para a produção de espinélios de calcogenetos, entre os quais estão: reação no estado sólido (AMINOV et al 2020); cristalização direcional da massa fundida (FADEENKO et al 2017); Transporte Químico de Vapor (CVT) (Sánchez-Léon et al 2024); síntese hidrotermal (Sánchez-Léon et al 2023); sinterização ativada por campo (FAST) (ZESTREA et al 2007).

ZESTREA et al (2007), produziram o FeCr_2S_4 por Sinterização Ativada por Campo, observando uma desordem estrutural residual nas amostras produzidas, que influenciou pronunciadamente na transição ferrimagnética - paramagnética e na ordenação orbital em baixas temperaturas.

Para Sánchez-Léon et al (2024), apesar das propriedades promissoras do FeCr_2S_4 , os maiores desafios na síntese são o controle preciso das mudanças e desordem composicionais, bem como, que a presença de impurezas e defeitos também resultam em variações nas propriedades estruturais e magnéticas.

Assim, o método de síntese dos espinélios de FeCr_2S_4 tende a influenciar significativamente nas propriedades magnéticas, como magnetização de saturação e coercividade. Logo, métodos de síntese mais rápidos e elementares resultam em maiores variações de propriedades estruturais. Por outro lado, o emprego de métodos químicos, como o sol - gel, propiciam um maior controle das condições de reação, levando a materiais com estrutura e propriedades mais previsíveis.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo investigar a influência de diferentes rotas de síntese para o semicondutor FeCr_2S_4 a fim de avaliar os efeitos sobre a estrutura e as transições magnéticas.

2. METODOLOGIA

Para a síntese das amostras foram empregados os métodos: Transporte Químico de Vapor (CVT), Método Hidrotermal e o Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas.

O Método Transporte Químico de Vapor (CVT) foi realizado em dois estágios. No primeiro estágio os precursores foram previamente levados a uma ampola de quartzo, selada à 10^{-7} torr e calcinados em forno tubular horizontal por 7 dias à 950°C . No segundo estágio, o material obtido foi homogeneizado e seguido da adição de CrCl_3 e evacuado 10^{-7} torr. Posteriormente foi levado para o forno tubular horizontal de duas zonas (CVT).

Para o Método Hidrotermal, os precursores $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), e Tiouréia $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (5 mmol), foram dissolvidos em Dimetilsulfóxido (DMSO) sob agitação magnética. Posteriormente, a solução foi levada a uma autoclave de aço inoxidável, revestida de Teflon, que após selada, foi mantida à 180°C por 12 h. Os pós obtidos foram lavados com água destilada e secos sob vácuo à 50°C .

No Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas, 0,1 mol de ferroceno, 0,2 mol de CrN_2O_7 e 0,4 mol de tiouréia foram dissolvidos em 39 mL de DMSO, sob agitação magnética. Após, foram adicionados à célula de reação e selados, sendo aquecido à 140°C por 1 min. No sistema hidrotérmico por micro-ondas, operando à 2,45 GHz e 800 W, foi mantido por 40 min. Os pós foram lavados com água destilada até o pH 7 e secos à 80°C . As três amostras foram submetidas a distintos tratamentos térmicos: amostra 1: 0°C ; amostra 2: 400°C ; amostra 3: 900°C .

As caracterizações estruturais das amostras produzidas foram realizadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). As avaliações das transições e das propriedades magnéticas foram obtidas por Ressonância Ferromagnética. As curvas de magnetização ($M(H)$) e as curvas de magnetização dependentes da temperatura ($M(T)$) foram verificadas sob condições de campo zero e de resfriamento de campo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas por Transporte Químico de Vapor (CVT) levou a formação de monocristais, e para os métodos Hidrotermal e Hidrotermal assistido por Micro-ondas foram obtidas nanopartículas em pó.

As curvas de magnetização ($M(H)$) e as curvas de magnetização dependentes da temperatura ($M(T)$) sob condições de campo zero e de resfriamento de campo, foram obtidas para as amostras sintetizadas pelo método CVT. Para as outras amostras não foi possível obter estas curvas.

Foi observado um comportamento paramagnético a 180 K, com transição para um comportamento de vidro de spin de longo alcance abaixo desta temperatura. Em temperaturas mais baixas, a amostra sintetizada por CVT apresentou magnetização negativa.

A Ressonância Ferromagnética (FMR) apresentou comportamentos diferentes para cada método de síntese. Os espectros revelaram sinais assimétricos indicativos de fortes anisotropias magnéticas a 93 K para as amostras cultivadas pelos métodos CVT e DFE, enquanto um espectro simétrico foi obtido para aquelas sintetizadas pelo método hidrotérmico.

Por outro lado, as amostras sintetizadas pelo método assistido por micro-ondas mostraram, para a amostra não calcinada, três sinais claros - um mais largo (Fe^{2+}), um muito estreito (possivelmente devido a resíduos de compostos de carbono) e um muito pequeno, talvez atribuído a outras fases de ferro não incorporadas.

Os espectros para a amostra calcinada a 400°C assemelham-se muito à amostra não calcinada, e a amostra calcinada a 900°C apresentou um único espectro assimétrico.

Acima da temperatura de Néel ($T = 220$ K), em todos os casos, exceto para as amostras não calcinadas e calcinadas a 400 K, foi observado um único sinal simétrico. À temperatura ambiente, os sinais permaneceram para as amostras preparadas pelo método hidrotérmico (incluindo assistido por micro-ondas), exibindo um comportamento paramagnético até temperaturas muito elevadas.

Em contraste, os sinais tenderam a desaparecer para as amostras preparadas por métodos físicos (CVT e fusão direta de elementos), o que se alinha com um declínio abrupto da magnetização e com a presença de ordem de longo alcance.

4. CONCLUSÕES

As descobertas obtidas neste trabalho contribuem para uma compreensão mais profunda das propriedades do material estudado. Esta investigação abrangente, utilizando diferentes técnicas de síntese, avança o nosso conhecimento das características magnéticas do sistema e fornece informações valiosas para futuras pesquisas em materiais semicondutores relacionados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STRINIĆ, A.; RESCHKE, S.; VASIN, K.V.; SCHMIDT, M.; LOIDL, A.; TSURKAN, V.; EREMIN, M.V.; DEISENHOFER, J. Magnetoelectric Properties and Low-Energy Excitations of Multiferroic FeCr_2S_4 . **Physical Review B**, Washington, D.C., v. 102, n.13, p. 1–10, 2020.
2. MYOUNG, B.R.; LIM, J.T.; KIM, C.S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 . **Journal of Magnetism Magnetic Materials**, Amsterdã, v. 438, p. 121–125, 2017.
3. SON, B.; BAE, S.H.; KIM, S.J.; KIM, C.S. Spin-Ordering Leading Magnetic Transition in Sulphur System ACr_2S_4 (A = Fe and Zn). **IEEE Transactions on Magnetics**, Nova York, v. 45, n. 6, p. 2634–2636, 2009.
4. PRODAN, L.; YASIN, S.; JESCHE, A.; DEISENHOFER, J.; VON NIDDA, H.-A.K.; MAYR, F.; ZHERLITSYN, S.; WOSNITZA, J.; LOIDL, A.; TSURKAN, V. Unusual field-induced spin reorientation in FeCr_2S_4 : Field tuning of the Jahn-Teller state. **Physical Review B**, Washington, D.C., v. 104, n. 2, p.1-6, 2021.
5. GU, C.C.; CHEN, X.L.; YANG, Z. R. Electronic, Transport and Magnetic Properties of Cr-based Chalcogenide Spinel. In: SEEHRA, M. **Magnetic Spinel- Synthesis, Properties and Applications**, Londres: InTech, 2017. Cap. 5, p. 99-120.
6. SAGREDO, V.; DÁVILA, Y.; GOYA, G.F. Magnetic and electrical properties of In doped FeCr_2S_4 compound. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdã, v. 320, n. 14, p. 450-452, 2008.
7. HANSEN, A.-L.; KREMER, R.K.; HEPPEKE, E.M.; LERCH, M.; BENSCH, W. Mechanochemical Synthesis and Magnetic Characterization of Nanosized Cubic Spinel FeCr_2S_4 Particles. **ACS Omega**, Washington, D.C., v. 6, n. 20, p. 13375–13383, 2021.
8. AMINOV, T.G.; SHABUNINA, G.G.; BUSHEVA, E.V. Dynamic Susceptibility of Thiochromite FeCr_2S_4 . **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Moscou, v. 65, n. 2, p. 193-198, 2020.
9. EVANS, D.M.; GRENDAL, O.G.; PRODAN, L.; WINKLER, M.; WINTERHALTER-STOCKER, N.; GEGENWART, P.; GHARA, S.; DEISENHOFER, J.; KÉZSMÁRKI, I.; TSURKAN, V. Resolving structural changes and symmetry lowering in spinel FeCr_2S_4 . **Physical Review B**, Washington, D.C., v. 105, n. 17, p. 1–7, 2022.
10. NIFTIEV, N.N.; TAGIEV, O.B.; MURADOV, M.B.; MAMEDOV, F.M. AC electrical properties of FeIn_2S_4 . **Technical Physics**, Moscou, v. 57, n. 4, p. 572–574, 2012.
11. SHIRAME, G.; COX, D.E.; PICKART, S.J. Magnetic structures in FeCr_2S_4 and FeCr_2O_4 , **Journal of Applied Physics**, Washington, D.C, v. 35, n. 3, p. 954-955, 1964.
12. LÉON, Y.S.; ATTOLINI, G.; BOLZONI, F.; VARGAS, R.; SILVA, P. Exploring magnetic transitions in the $\text{FeIn}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{S}_4$ semiconductor system through Electron spin resonance. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdã, v. 604, 2024.