



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas

Nelly Yanira Bautista Sapuyes

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2019

Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas

Nelly Yanira Bautista Sapuyes

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Física

Director:
Dr. rer. nat. Álvaro Mariño Camargo

Línea de Investigación:
Semiconductores magnéticos diluidos
Grupo de Investigación:
Grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2019

A mi esposo, mis padres y hermanos, por todo su apoyo, comprensión y amor sin medidas.

Porque la naturaleza no sólo está llena de descubrimientos infinitos si no que además, es infinitamente hermosa cuando la descubres al lado de los que más amas.

Nelly Bautista

Agradecimientos

Cuando empiezas un proyecto o te trazas una meta, desde el ámbito académico, sabes que en el camino encontrarás nuevos conocimientos aunque también tropiezos, amigos y compañeros, profesores y aquellos que creen serlo, retos y concordías. Esto hará que tu vida se torne más difícil, sin embargo, también te confortará para siempre.

Aunque el camino puede ser largo, es satisfactorio saber que Dios está a tu lado así como las personas correctas en el momento correcto. Es por esto, que quiero agradecer la realización de este trabajo a aquellas personas que de alguna manera me acompañaron y contribuyeron en ese camino que emprendí hace un tiempo.

Al grupo de investigación Superconductividad y Nuevos Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, por enseñarme que la disciplina y constancia hacen un buen profesional en su campo.

Al profesor Andrés Rosales Rivera y Nicolás Salazar de la Universidad Nacional sede Manizales, por su colaboración en la caracterización magnética de las muestras, a partir del Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM).

A mi esposo y familia por su apoyo y consejos. Por escucharme y guiarme en esos momentos tan difíciles que nunca sabes cómo terminarán.

A la Fundación Universitaria Unipanamericana por brindarme el tiempo y la ayuda para difundir mis conocimientos.

En especial, quiero agradecer al profesor Álvaro Mariño Camargo, por su orientación, paciencia y entrega. Porque su experiencia y amor al conocimiento, me enseñaron que cada detalle es importante por minúsculo que parezca. Además, por ayudarme a construir las bases de lo que se requiere para empezar a hacer investigación.

Resumen

En este trabajo se fabricaron muestras policristalinas de Óxido de Zinc (ZnO) dopadas con Cobalto (Co), $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ con $0,01 \leq x \leq 0,3$. Las muestras se prepararon usando el método de reacción de estado sólido a temperatura de $900^\circ C$ durante 12 h y enfriamiento libre. El análisis estructural, se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), para identificar las fases presentes, los parámetros de red asociados a la estructura cristalina de las muestras y el tamaño del cristal, así como las micro-tensiones presentes. La morfología, fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual mostró un aumento del tamaño de grano con la concentración de Co. Las propiedades eléctricas se determinaron a partir de mediciones del efecto Hall, presentando un comportamiento semiconductor tipo n para todas las muestras. Finalmente se realizaron medidas de magnetización, las cuales evidenciaron el comportamiento ferromagnético cerca a la temperatura ambiente de todas las muestras analizadas. Se observó que las diferencias en el comportamiento magnético de las muestras son debidas a los cambios en las propiedades eléctricas, especialmente relacionadas con la densidad de portadores de cargas.

Palabras clave: Efecto Hall, impurezas magnéticas, semiconductor, magnetización.

Abstract

In this work we produced polycrystallines samples of cobalt (Co) doped Zinc Oxide (ZnO) $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ between $0,01 \leq x \leq 0,3$ of nominal concentration. Samples were prepared with the solid state reaction method at $900^\circ C$ during 12 h and free cooling. Structural analysis were determined by x ray diffraction (XRD) in order to identify another phases in the samples, lattice parameters, crystallite size and microstrains. The morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM), indicating how increases the grain size increasing the Co concentration. Electrical properties were determined by Hall effect measurements, showing a semiconductor behavior n-type for all samples. Finally magnetical measurements were carried out, which displayed a ferromagnetic behavior at room temperature present in all prepared samples. It was observed that differences in magnetic behavior of the samples are due to the changes in electrical properties specially related to charge carriers density.

Keywords: Hall effect, magnetic impurities, semiconductor, magnetization.

Introducción

El estudio de la espíntrónica [1] ha permitido incursionar en el desarrollo de nuevos materiales semiconductores conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (Diluted Magnetic Semiconductors-DMS). Estos materiales involucran propiedades semiconductoras y magnéticas, las cuales podrían aplicarse en dispositivos electrónicos con la finalidad de almacenar información en discos duros de manera eficaz, reducir el tamaño de los equipos electrónicos, minimizar la energía consumida por los dispositivos, entre otros.

Los DMS se obtienen a partir de la unión de semiconductores con elementos metálicos de transición. En este tipo de compuestos, se sustituye una fracción de la matriz del semiconductor con un metal de transición, de esta manera las propiedades eléctricas y magnéticas del material son potenciadas favorablemente. Investigaciones realizadas en semiconductores de los grupos II-VI, por ejemplo el Óxido de Zinc (ZnO)[2], indican cómo ocurre esta sustitución, además de los efectos positivos sobre el material. La preparación de los DMS puede realizarse por varios métodos, tales como, deposición por láser pulsado (pulse laser deposition - PLD) [3], sol gel [4], hidrogenización [5], entre otras. En este trabajo, se usó el método de reacción de estado sólido, ya que utiliza precursores de alta pureza, un control de la estequiometría del compuesto, que permite obtener un material homogéneo, además, su elaboración es sencilla y de bajo costo.

Entre las técnicas usadas para identificar y estudiar los cambios en las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas de estos DMS, se encuentran, la microscopía electrónica de barrido (SEM), usada para determinar características morfológicas y químicas del material. La caracterización estructural, se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), puesto que cada muestra presenta una concentración diferente de cobalto y son calcinadas a determinada temperatura. Esta técnica permite determinar cambios en los parámetros de red, orientación de los cristales y tamaño de los cristalitas del cristal. La caracterización eléctrica y magnética se llevó a cabo por medidas de efecto Hall (Van der Pauw System) y mediante el magnetómetro de muestra vibrante (VSM), lo cual permitió establecer las características ferromagnéticas presentes en este compuesto a temperatura ambiente.

En este trabajo se presenta un estudio experimental de las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto óxido de zinc dopado con cobalto $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$. La variación de las concentraciones desde $0,01 \leq x \leq 0,3$, se realizaron con una balanza de precisión de 4 cifras decimales. Después de realizar este procedimiento se fabricaron pastillas bajo presión de $100kN/cm^2$ en una prensa manual. Se calcinaron a $900^\circ C$ durante 12 h y se analizaron mediante las técnicas de medición mencionadas anteriormente.

El trabajo se estructura de la siguiente forma: en el primer capítulo, se hace una revisión teórica de los semiconductores, sus propiedades cuando se encuentran en estado puro y dopado con materiales metálicos de transición. Se hace una revisión acerca de los diferentes métodos de preparación de estos materiales y los resultados obtenidos por diferentes autores. Igualmente, se estudian los tipos de materiales magnéticos y sus principales características.

En el segundo capítulo, se explican cada uno de los métodos experimentales utilizados sobre la muestra. Describiendo el método y parámetros usados para la fabricación de las pastillas, así como la caracterización de la mismas a partir de la microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, medidas de efecto Hall y magnetización. En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis de gráficas para cada una de las mediciones realizadas. Se exponen posibles hipótesis de comportamientos para las diferentes variables y se indican los cambios asociados a la variación de la concentración de cobalto.

Finalmente se presentan las conclusiones más importantes, resultado de este trabajo.

Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Introducción	x
Lista de símbolos	xiv
1. Revisión teórica	1
1.1. Generalidades de los Semiconductores	1
1.1.1. Teoría de Bandas	1
1.1.2. Semiconductores intrínsecos	3
1.1.3. Semiconductores extrínsecos	4
1.1.4. Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)	7
1.1.5. ZnO: Propiedades y matriz de los DMS	8
1.1.6. ZnO dopado con elementos metálicos	11
1.2. Materiales Magnéticos	14
1.2.1. Dominios y curvas de histéresis	15
1.2.2. Tipos de Materiales magnéticos	17
1.2.3. Aplicaciones y Estado Actual de los DMS	20
2. Métodos Experimentales	22
2.1. Preparación de las muestras	22
2.2. Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	23
2.2.1. Funcionamiento	23
2.3. Caracterización mediante Difracción de Rayos X	24
2.3.1. Materiales Cristalinos	24
2.3.2. Difracción	25
2.3.3. Ley de Bragg	26
2.3.4. Refinamiento Rietveld	27
2.3.5. Parámetros de Medición DRX	28
2.3.6. X'pert HighScore Plus	28
2.4. Caracterización eléctrica	30
2.4.1. Geometría de Van der Paw	30

2.4.2. Efecto Hall	31
2.5. Caracterización Magnética	33
2.5.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)	33
2.5.2. Parámetros de medición	34
3. Resultados y Análisis	36
3.1. Difracción de rayos X	36
3.1.1. Estructura cristalina y parámetros de red	37
3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	39
3.3. Caracterización Eléctrica	42
3.4. Caracterización Magnética	45
4. Conclusiones	53
A. Anexo: Medidas eléctricas con efecto Hall	55
B. Anexo: Patrón de difracción teórico.	59
C. Anexo: Refinamiento Rietveld para $(ZnO)_{0,95}Co_{0,05}$.	62
Bibliografía	69

Lista de símbolos

Algunos de los símbolos usados.

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
η	Concentración de portadores	cm^{-3}	Tabla 3-2
λ	Longitud de onda	nm	Figura 2-4)
ρ	Resistividad	$Ohm.cm$	Tabla 3-2)
θ	Ángulo de Bragg	$^{\circ}$	Figura 2-4)
σ	Conductividad	$(Ohm.cm)^{-1}$	Tabla 3-2
μ	Movilidad	cm^2/Vs	Tabla 3-2

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>SMD</i>	Semiconductores Magnéticos Diluidos.
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X.
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope.
H_c	Campo Coercitivo.
M_s	Magnetización de Saturación.
R_H	Coficiente Hall.
$M - H$	Curvas de Magnetización en función del campo magnético.
<i>FC</i>	Field Cooled.
<i>ZFC</i>	Zero Field Cooled.
%	Concentración.
<i>BC</i>	Banda de Conducción.
<i>BV</i>	Banda de Valencia.
<i>MMV</i>	Magnetómetro de Muestra Vibrante.

1. Revisión teórica

1.1. Generalidades de los Semiconductores

Los semiconductores son materiales que presentan valores de resistividad ($10^2 - 10^6 \Omega.cm$ a temperatura ambiente) que varían entre los metales ($10^{-6} - 10^1 \Omega.cm$) y los aislantes ($10^8 - 10^{18} \Omega.cm$) [6]. Existen dos clasificaciones para estos materiales: los semiconductores elementales o intrínsecos, pertenecientes al grupo IV de la tabla periódica, los más conocidos y empleados en dispositivos electrónicos son el Si y el Ge. Y los semiconductores compuestos o extrínsecos, formados de las combinaciones entre los elementos de los grupos II y VI, como ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, compuestos por el grupo IV y VI como el PbS, PbSe y aleaciones como $GaAs_{1-x}P_x$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ con propiedades maleables etc. [7]

Para aclarar la diferencia entre metales, semiconductores y aislantes, es necesario entender algunos conceptos básicos de la teoría de bandas para los sólidos.

1.1.1. Teoría de Bandas

Esta teoría permite explicar las propiedades de los sólidos a partir de su estructura y el arreglo entre átomos que los conforman. Un sólido se compone de varios átomos y la interacción entre ellos. Así, por ejemplo, si se considera un solo átomo, los niveles energéticos se conservan, debido a que no interactúan con otros átomos (Figura 1-1 a). Si ahora, se consideran dos átomos, las funciones de onda de cada uno de ellos se superponen, sin embargo, éstas continúan siendo independientes, es decir, los niveles de energía de cada átomo se dividen en dos niveles, (figura 1-1 b). Con tres átomos, los niveles de energía se dividirán en tres, (figura 1-1 c) y así sucesivamente, para cierta cantidad de átomos. Para N átomos interactuando, los diversos niveles de energía de cada uno de los átomos se dividirán, dejando espacios equidistantes entre los mismos, de tal forma que, a mayor número de átomos interactuantes, mayor número de niveles de energía y menor espacio entre cada nivel de energía (figura 1-1 d). De esta manera, el espacio entre éstos niveles será tan pequeño que se considerará una banda continua de energía en lugar de niveles separados [8].

La formación de estas bandas de energía depende de la cantidad, tipo de enlace y distancia inter-iónica de los átomos que componen el sólido. Y la comprensión de éstas, se describe mediante la teoría de bandas de materiales monocristalinos la cual permite caracterizar el

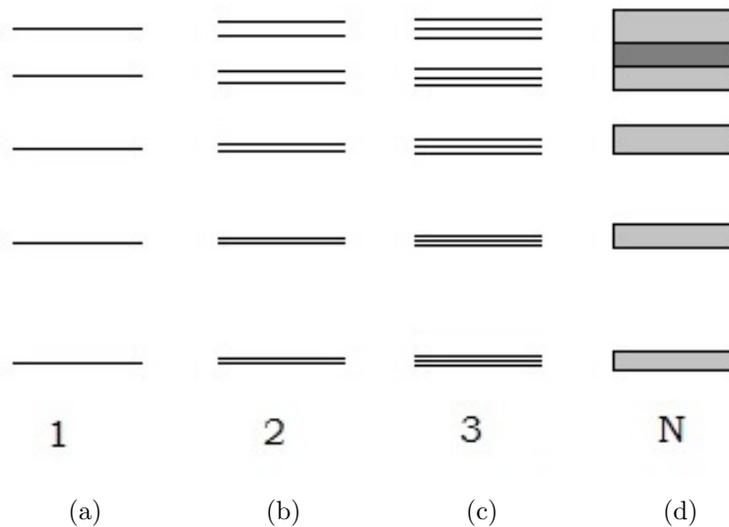


Figura 1-1.: Diagrama esquemático de los niveles de energía para a) 1 átomo, b) 2 átomos, c) 3 átomos y d) N átomos

material en conductores, aislantes y semiconductores [9].

La figura 1-2 indica las bandas de energía para los diferentes materiales: a) conductores, b) aislantes y c) semiconductores. Para los conductores, la banda de valencia (BV) se encuentra totalmente llena por los portadores de carga. Una pequeña energía de incidencia en el material, provocaría que los portadores de carga que están en la banda de valencia, puedan saltar a la banda de conducción (BC) que se encuentra parcialmente llena. En los aislantes se presenta una banda llamada prohibida o “Gap” de energía, la cual separa los portadores de carga, de la BV y la BC. Esta banda prohibida es tan grande (del orden de 10 eV) que por más energía que se le aplique al material, éste no podrá conducir portadores de carga. La diferencia entre estos dos materiales con el semiconductor es que en éste último, se presenta una banda prohibida pequeña (orden de 1eV) de manera que dependiendo de ciertos factores a los que sea sometido el material semiconductor, éste podrá ser más o menos conductor.

Para el caso del semiconductor ZnO, formado por los grupos II-VI, la banda de energía es relativamente menor (3,4 eV) [10] que en un aislante, esto para permitir el salto de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción con un pequeño incremento de energía, dejando un hueco en la banda de valencia. No obstante, la formación de estas bandas de energía también pueden ser afectadas por las impurezas que contenga la muestra y con ello sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas [11].

Algunos de los principales factores incidentes en el cambio de las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de los semiconductores se presentan a continuación:

- Composición química y estructura cristalográfica: Determinan magnitud y tipo (directo o indirecto) del “gap” de energía de los materiales.

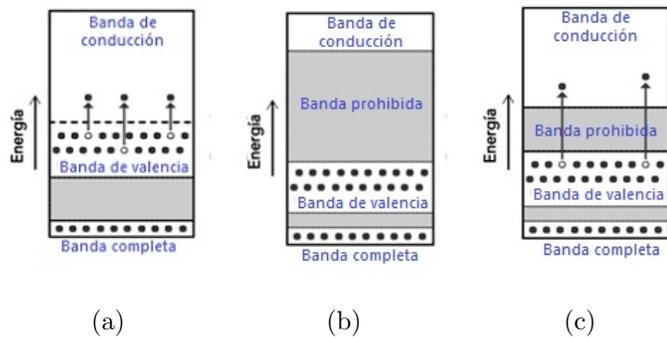


Figura 1-2.: Diagrama de bandas de energía para a) Conductor, b) Aislante, c) Semiconductor

- Defectos e impurezas: pueden afectar las propiedades ópticas y eléctricas, influir directamente en el “gap”.
- Los parámetros de red en un semiconductor generalmente dependen de los siguientes factores: La concentración de los electrones libres a través de un mínimo potencial de deformación de la banda de valencia ocupada por esos electrones, concentración de los átomos de impureza y su diferencia entre radios iónicos con respecto a la matriz que sustituyen.
- Tensiones externas (por ejemplo, aquellas inducidas por impurezas) y temperatura.

1.1.2. Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos, se caracterizan por que se encuentran en su estado natural, es decir, no se combinan con ningún otro elemento para adquirir propiedades semiconductoras. Los más conocidos de éstos son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge). Debido a que estos elementos se encuentran en el grupo IV de la tabla periódica, tienen 4 electrones en su última capa de valencia y para completarla, cada átomo se combina con cuatro átomos vecinos de la misma naturaleza, compartiendo dos electrones con cada uno de ellos y formando un enlace covalente [11]. Ver figura 1-3.

Cuando los semiconductores se someten a cambios de temperaturas drásticos, sus propiedades eléctricas se ven altamente alteradas. Así, por ejemplo, si la temperatura decrece, próxima al cero absoluto, el material se asemejará a un aislante, sin embargo, al incrementarla, los electrones de valencia adquirirán la suficiente energía para pasar de la BV a la BC, comportándose como un material conductor. Este paso de electrones entre bandas, hace que la banda de valencia presente estados desocupados, denominados huecos, a los cuales se les conoce como portadores de carga positiva, ya que también contribuyen a la conductividad. El paso continuo de electrones a la banda de conducción, genera pares electrón - hueco de

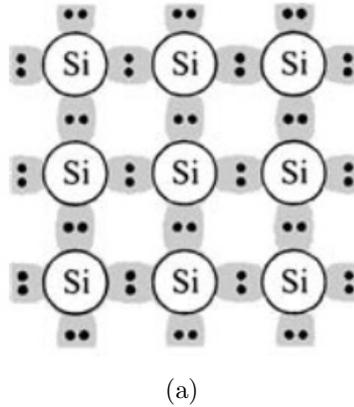


Figura 1-3.: Semiconductor intrínseco de Si , sin impurezas [12].

manera que se obtiene la misma densidad de electrones (n) en la banda de conducción y huecos (p) en la banda de valencia.

$$n = p = n_i \quad (1-1)$$

donde n_i es la concentración de portadores intrínsecos. Como se crean pares electrón - hueco, la conductividad del material se verá afectada por los dos tipos de carga, es decir:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (1-2)$$

donde σ_n y μ_n corresponde a la conductividad y movilidad debida a los portadores de carga negativos (electrones) y σ_p y μ_p a la conductividad y movilidad debida a los portadores de carga positivas (huecos).

1.1.3. Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son aquellos a los cuales se les introduce átomos diferentes a la red cristalina del material semiconductor, cambiando las propiedades eléctricas y estructurales del mismo. A esta inclusión de diferentes átomos, se le conoce como impureza o dopaje. El semiconductor obtenido dependerá del elemento usado para alterar el material, conocido como dopar la muestra, y éste podrá ser de dos tipos dependiendo del átomo agregado, tipo p (huecos) o tipo n (electrones). Para explicar estos tipo de semiconductores, se toma el silicio como ejemplo y se agregan átomos de diferentes características en su red, para analizar lo que sucede.

Semiconductores tipo p

Los materiales semiconductores tipo p, presentan portadores mayoritarios positivos (huecos), debido a la inclusión de elementos del grupo II (Boro, Aluminio y Galio). Estos elementos contienen tres electrones en su capa de valencia, aceptando un electrón por cada átomo de silicio. Sin embargo, la falta de un electrón en su última capa, hace que aparezca un hueco en la estructura, lo cual indica que el semiconductor tendrá portadores de cargas positivas (huecos) mayoritarios, incluso a temperaturas muy bajas. Esto representa un aumento en la conductividad del material ya que los electrones tendrán más lugares para moverse libremente, ver figura 1-4.

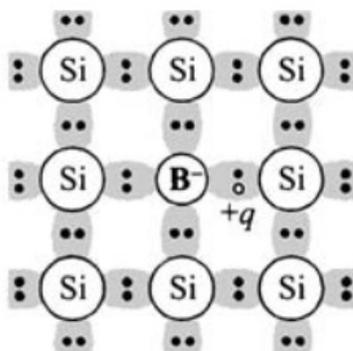


Figura 1-4.: Semiconductor extrínseco de *Si*, tipo *P* [12].

Semiconductores tipo n

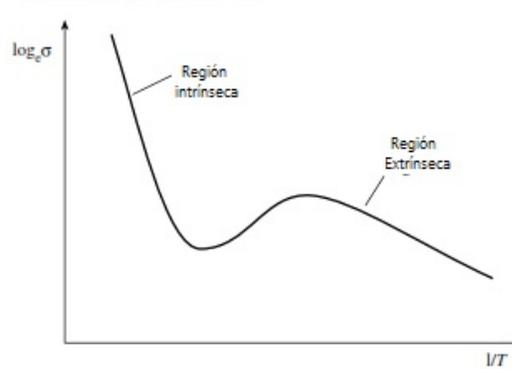
Los semiconductores extrínsecos tipo n se caracterizan porque contienen portadores mayoritarios (electrones) en su red cristalina. Este caso se presenta al dopar silicio con materiales del grupo V (Fósforo (P), Arsénico (As) y Antimonio (Sb)). Estos átomos sustituyen un átomo de Silicio en la red cristalina con el fin de donar sus electrones y completar la capa de valencia del Silicio. Sin embargo, uno de los electrones de este átomo donador, quedará débilmente ligado a la estructura, el cual podrá liberarse con poca energía (alrededor de 0,05 eV) y convertirse en un electrón de conducción. De esta forma, el semiconductor tendrá portadores de cargas negativas (electrón) mayoritarios incluso a temperaturas muy bajas, presentando aumento en la conductividad, ver figura 1-5.

Conductividad Extrínseca

La sustitución de impurezas donadoras o aceptoras en los semiconductores, genera niveles donores (electrones), ubicados por debajo de la banda de conducción o aceptores, ubicados por encima de la banda de valencia, al interior del “gap” de energía, ver figura 1-6.

proviene del nivel donador (localizado en el borde inferior de la banda de conducción), por tanto, la pendiente en este rango de temperatura viene dada por:

$$m_e = \frac{-(E_c - E_d)}{2k_B T} \quad (1-4)$$



(a)

Figura 1-7.: Logaritmo de la conductividad en función del inverso de la temperatura para un semiconductor extrínseco [13]

En la zona intermedia de estas dos pendientes, la temperatura es suficientemente alta como para ionizar todos los donadores, sin embargo, no alcanzará para ionizar un gran número de electrones de la red huésped. En esta zona media, la densidad de carga no será altamente influenciada por la temperatura y las variaciones en la movilidad y el factor $T^{3/2}$, determinarán la forma de la curva.

Debido a que la conductividad en un semiconductor está dada por la ecuación (1-2), para un material intrínseco, la conductividad en función de la temperatura, estará dada por [13]:

$$n_e = n_h = n_i = \text{constante} \times T^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (1-5)$$

Combinando las ecuaciones anteriores (1-2) y (1-3) se obtiene:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (1-6)$$

1.1.4. Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)

Los DMS han sido de gran interés debido a las propiedades presentes en estos materiales. Estudiando este tipo de semiconductores, podría controlarse la carga y el espín de estos

materiales, lo cual se convierte en un potencial para crear nuevas clases de dispositivos espintrónicos.

Los DMS son materiales cuya composición se basa principalmente en los elementos II-VI con pequeñas fracciones de iones magnéticos. Los iones de los metales de transición sustituyen a los cationes de los materiales semiconductores huésped. Los electrones localizados en la capa d de los iones magnéticos, se acoplan con los electrones que se encuentran en la banda semiconductor. Estos acoplamientos conducen a una serie de propiedades interesantes, tales como magneto-óptica y magneto-eléctrica [14].

Debido a la pequeña fracción de iones inyectada, la estructura del material no se ve afectada, ejemplo de ellos son, $Cd_{1-x}Mn_xSe$ y $Hg_{1-x}Mn_xTe$, conocidos como cristales mixtos, presentan principal interés por muchas razones, entre ellas [15]:

1. Sus propiedades magnéticas y semiconductoras tales como energía de “gap”, parámetros de red, entre otras, pueden ser controladas variando la composición.
2. Sus propiedades magnéticas como transición “spin-glass”, formación de clusters anti-ferromagnéticos, excitaciones de magnon y otros efectos magnéticos de interés.
3. La presencia de iones magnéticos en la red conduce a la interacción de intercambio “spin-spin”, la cual afecta la estructura de las bandas de energía y los parámetros de impureza en estos materiales resultando en nuevos efectos físicos.

Estas dos últimas características diferencian a los DMS de otros materiales semiconductores.

Estructura cristalina de los DMS

Semiconductores de diferentes composiciones presentan en su gran mayoría estructuras de tipo diamante (Figura 1-8 a), Zinc-Blenda (Figura 1-8 b) y wurtzita (Figura 1-8 c), cuyas fases son tetraédricas (cada átomo es rodeado a la misma distancia por cuatro átomos vecinos que se encuentran en las esquinas del tetraedro). El semiconductor compuesto más estudiado de estas familias es el ZnO debido a sus aplicaciones en dispositivos electrónicos y su bajo costo.

1.1.5. ZnO: Propiedades y matriz de los DMS

Los materiales semiconductores compuestos por elementos de los grupos II-VI, suelen presentar estructura cristalina de dos tipos, Zinc-Blenda cúbica o wurtzita hexagonal. Estas estructuras se caracterizan porque cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas del tetraedro y viceversa [16]. La coordinación tetraédrica es típica para enlaces covalentes sp^3 , además presenta carácter iónico, el cual tiende a incrementar la banda prohibida (gap).

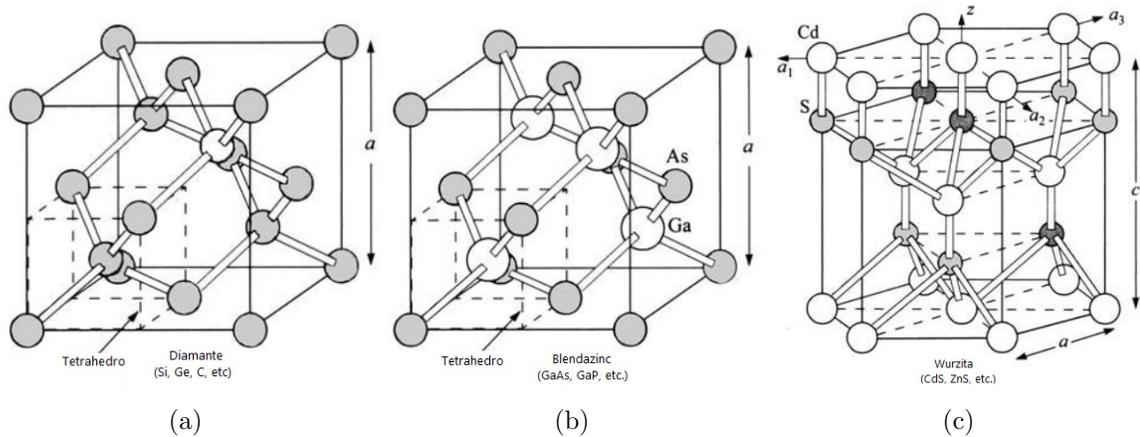


Figura 1-8.: Celdas primitivas y sus elementos representativos; a) Diamante, b) Zinc-Blenda, c) Wurtzita, (a es la constante de red) [12].

La estructura Zinc-Blenda está compuesta por dos subredes tipo fcc (face center cubic) interpenetrantes, una de ellas consiste en aniones y la otra de cationes, desplazados con respecto a cada una por $1/4$ del cuerpo diagonal de la celda unitaria cúbica fcc. La estructura wurzita está compuesta por dos subredes hcp (hexagonal close packed) interpenetrantes, cada una de la cual consiste en un tipo de átomo desplazado con respecto a sí mismo a lo largo del eje c por la cantidad $u = 3/8 = 0.375$ (en una estructura ideal tipo wurzita). Esta estructura presenta una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red, a y c cuya razón es: $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ (para un estructura ideal) y pertenece al grupo espacial $P6_3mc$. El parámetro de red a , denota la separación entre los centros de las átomos en contacto con el plano hexagonal (separación entre átomos similares de la subred en ese plano). El parámetro c , indica la separación entre planos repetidos (que se encuentran en función del radio de las esferas). El parámetro b , se conoce como la longitud de enlace que es la distancia más cercana entre catión - anión.

Entre las similitudes presentes en estas estructuras se encuentran: el factor de empaquetamiento (0.74), planos de átomos compactos y 12 átomos iguales equidistantes alrededor de uno de los átomos. Mientras que las diferencias entre fcc y hcp es la secuencia de apilamiento entre los planos de átomos de oxígeno y zinc de manera alternada a lo largo del eje c .

El ZnO es un semiconductor, cuya ionicidad reside en el límite entre los semiconductores covalentes e iónicos y cristaliza en estructura hexagonal wurzita (ver figura 1-9). Dado su carácter iónico, el compuesto puede generar repulsión entre las nubes de carga, haciendo que esta estructura hexagonal sea más estable. Como los átomos se encuentran lo suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones, forman una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y planos de átomos de zinc a lo largo del eje diagonal c .

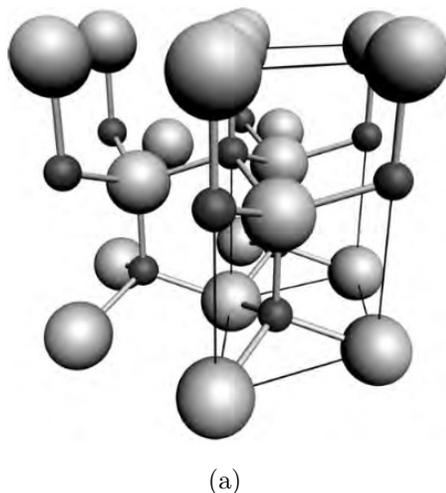


Figura 1-9.: Estructura hexagonal wurzita del ZnO. Los átomos de O son esferas grandes, los átomos de Zn son las esferas pequeñas y oscuras [17].

El ZnO tiene una banda prohibida de energía de 3.3 eV a temperatura ambiente y una gran energía de enlace del excitón libre (60 meV), lo cual, le permite presentar características como: alta transparencia, alta movilidad electrónica, alta conductividad térmica, entre otras [17]. Es poco soluble en agua y se encuentra en estado natural en la zincita, forma mineral, y su color depende de pequeñas concentraciones de impurezas.

El grupo espacial que define esta estructura es el $P63mc$ formado por dos subredes de heptágonos interpenetrados para los elementos Zn^{2+} y O^{2-} . En la figura 1.10 se observan dos moléculas de ZnO, el átomo de Zn^{2+} está rodeado tetraédricamente por átomos O^{2-} y viceversa con parámetros de red, $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.21 \text{ \AA}$ [18], así como $c/a = 1.60$. Sin embargo, los iones zinc sólo ocupan la mitad del sitio tetraédrico disponible. Luego, la estructura del ZnO está relativamente abierta con todos los sitios octaédricos y la mitad de los sitios tetraédricos desocupados. Esto explica por qué la inclusión de elementos dopantes en la red del ZnO es relativamente fácil y por qué el más común y móvil defecto puntual es el Zn en el sitio intersticial abierto.

Este semiconductor cuenta con gran número de aplicaciones en el campo de la electrónica, entre ellas la fabricación de electrodos transparentes, ventanas protectoras del calor, LEDs, transistores de películas delgadas, esto debido a su alta transmitancia óptica y su alta conductividad, entre otras [19]. Su gran ancho de banda prohibida, le permite soportar campos eléctricos, temperaturas y potencias elevadas.

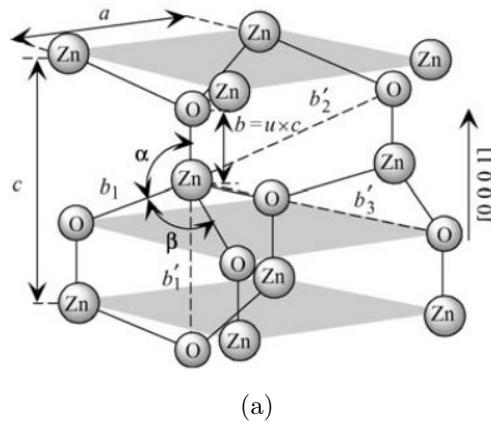


Figura 1-10.: Estructura tipo wurzita del ZnO con el parámetro u expresado como la longitud de la distancia al vecino más cercano b dividido por c (0.375 en un cristal ideal) [20]

1.1.6. ZnO dopado con elementos metálicos

El ZnO dopado con pequeñas fracciones de elementos metálicos, como el Cobalto, Hierro, Manganeso, etc., es un buen candidato para obtener DMS que presenten propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente. Al dopar ZnO con Co, este compuesto presenta propiedades físicas como un “gap” de energía grande, estructura electrónica favorable para los defectos de red, movilidad electrónica aceptable, alta pureza, entre otras. Además, este tipo de semiconductores presentan ventajas sobre las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, ya que hacen que el compuesto sea de bajo costo y de fácil procesamiento, lo cual explica su gran éxito en la producción a gran escala de dispositivos electromecánicos y semiconductores.

Algunas de las observaciones realizadas por diferentes investigadores, permiten establecer cómo cambian las propiedades de estos compuestos con la concentración de dopado, así como el tipo de compuesto usado. Tales son los casos del ZnO dopado con hierro (Fe) y cobalto (Co) [21].

ZnOFe

H. Nakayama et al. [22] prepararon multicapas de ZnOFe/ZnO con diferentes espesores de capas de ZnOFe por el método de pulverización de plasma helicon. La magnetización de las curvas de ZnOFe/ZnO, antes y después de la aleación con Fe, permitió corroborar la presencia de ferromagnetismo. El origen de este ferromagnetismo se atribuyó a la formación de defectos de red y vacancias, resultado de la sustitución de iones de Fe^{3+} por iones de Zn^{2+} en las capas de ZnOFe y debido a la formación de nuevas fases, $ZnFe_2O_4$, confirmado por difracción de rayos X.

ZnOCo

La presencia de ferromagnetismo en muestras de $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$, reportada por varios investigadores, indica cómo la sustitución de Co en la matriz del ZnO, cambia significativamente las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas, haciendo de este semiconductor (ZnO-Co) un buen candidato para aplicaciones tecnológicas.

K. Ueda et al. [23] observaron ferromagnetismo para películas delgadas de composición $ZnO_{1-x}M_xO$ ($M = Co, Mn, Cr, Ni$) con ($x = 0,05 - 0,25$) formadas sobre sustratos de zafiro mediante la técnica de PLD (pulsed laser deposition). Aunque no es claro el proceso por el cual este compuesto presenta ferromagnetismo, se atribuye al mecanismo de doble intercambio (RKKY), puesto que la temperatura de Curie T_c y la Magnetización de saturación M_s incrementan con el incremento de la concentración de portadores. El ferromagnetismo se observa en muestras con densidad de portadores del orden de $1 \times 10^{20} cm^{-3}$ y para dopados de $Zn_{1-x}Co_xO$, para los demás compuestos no se observa ferromagnetismo.

Aunque la reproducibilidad de este experimento es tan solo del 10 %, los resultados indican que los iones de Co están sustituyendo los sitios de Zn sin cambiar su estructura wurtzita. Estudios posteriores [24] corroboran la estructura, ya que a partir de las mediciones con DRX, no se observan cambios de fase para Co y Mn. Mientras que para los elementos, Fe, Ni y Cu, se presentan otras fases para concentraciones que varían entre 5 %, 2 %, y 1 % respectivamente. Las propiedades magnéticas indican dependencia de la concentración de los iones de Co, los portadores de carga y la banda de energía prohibida (gap).

La preparación de películas delgadas de compuestos $Zn_{1-x}Co_xO$ por la técnica de PLD o crecimiento epitaxial por haz molecular sobre diferentes sustratos y bajo condiciones de crecimiento, temperatura y presión, indican la formación de películas delgadas. Mediciones realizadas por XRD confirman que la estructura que prevalece es wurzita con orientación preferencial en el eje c. J. H. Kim et al. [25] usan $T_g \leq 600^\circ C$ y $P_{O_2} \leq 10^{-6}$ torr para formar películas homogéneas con fase paramagnética. Sin embargo, al cambiar, $T_g \geq 600^\circ C$ y presión $P_{O_2} \leq 10^{-5} torr$ se forman películas no homogéneas con mezcla de fases tipo wurzita (ZnO), sal roca (CoO) y hexagonal (Co). Esta separación de fases, permite la presencia de clusters de Co, lo cual lleva a la aparición de ferromagnetismo a temperatura ambiente para concentraciones $x=0.25$. Las medidas de magnetización revelan un campo coercitivo (H_c) de 850 Oe y una magnetización de saturación (M_s) de $53 emu/cm^3$. La M_s incrementa con la disminución de la presión parcial del oxígeno [26]. Esto sugiere que los precipitados ferromagnéticos del Co se correlacionan con el ferromagnetismo a temperatura ambiente en películas de ZnO dopadas con Co y crecidas mediante PLD. Las películas muestran conductividad tipo n, exhibiendo comportamiento semiconductor. Incrementando el contenido de cobalto, se observó una reducción en la concentración de los electrones y la movilidad,

resultando en un incremento en la resistividad.

Hyeon-Jun Lee et al. [27] reportaron ferromagnetismo en películas de ZnO dopadas con Co fabricadas por la técnica de sol-gel por encima de los 350 K, para concentraciones entre $0 < x < 0,25$. Para $x \geq 0,25$ se detecta una fase secundaria. La técnica de sol-gel, es usada debido a las ventajas que presenta frente a otras técnicas, puesto que las fracciones molares pueden controlarse con precisión, son fáciles de fabricar con varias composiciones y la solubilidad incrementa. El compuesto $Zn_{1-x}Co_xO$ exhibe un comportamiento ferromagnético con temperatura de Curie más alta que 350K. Las mediciones por DRX indican que el Co está ocupando los sitios de Zn sin cambiar la estructura wurzita (para $x \leq 0,25$). Por otro lado, no se evidenciaron clusters de Cobalto. Para $x \geq 0,25$, aunque no se observan fases secundarias, no se descartan pequeños cluster de Co pues en las mediciones por DRX se observan picos definidos, pero no asociados a la estructura wurzita. Las curvas de magnetización para $x = 5, 10, 20$ y 25% , entre 5 y 350 K, aplicando un campo magnético de $500 Oe$, presentan comportamiento ferromagnético en todo el rango de temperatura. La magnetización disminuye rápidamente, hasta alcanzar la temperatura de 25 K para todas las muestras con diferentes concentraciones y aumenta levemente con el incremento de la temperatura, por encima de los 25 K. Este incremento en la magnetización con la temperatura, parece estar atribuido a la concentración de los portadores tipo n. El campo coercitivo a 350 K estuvo cerca de los 80 Oe en 20% de muestra dopada. La resistencia y concentraciones de los portadores, tienden a incrementar con altas concentraciones, lo cual significa que las muestras de $Zn_{1-x}Co_xO$ tienden a ser aislantes.

El ferromagnetismo ha sido observado a temperatura ambiente usando otras fases como precursores, A. Quesada et al [28]. identificaron ferromagnetismo con las fases iniciales ZnO y Co_3O_4 , lo cual sugiere que el tipo de fase inicial está directamente relacionado con la presencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente. Aunque el método de preparación del compuesto $ZnO_{1-x}(Co_3O_4)$ fue por reacción de estado sólido con concentraciones entre $x=0.01, 0.05$ y 0.25 con el método de baja temperatura de Sharma et al. [29], la caracterización magnética de los polvos por separado ZnO y (Co_3O_4) indicaron el comportamiento diamagnético ($\chi_d = -1.62 \times 10^{-7} (emu/g \times Oe)$ a temperatura ambiente) y paramagnético ($\chi_p(300K) = 2.2 \times 10^{-5} emu/g \times Oe$) respectivamente. Sin embargo, el compuesto (Co_3O_4) presentó una pequeña señal ferromagnética con una magnetización de saturación de $M_s = 1 \times 10^{-3} emu/g_{(Co_3O_4)}$. Así, estas pequeñas manifestaciones ferromagnéticas, podrían estar relacionadas con la presencia de clusters de Co metálico en la fase (Co_3O_4) , lo cual también es reportado por T.J. Castro [30].

Otros reportes, relacionan el ferromagnetismo a temperatura ambiente, principalmente con defectos intrínsecos o fases de impurezas o precipitados ferromagnéticos y espesor de la muestra [31, 32]. Además, los distintos métodos para sintetizar nanopartículas de ZnO, como el

proceso hidrotérmico, hidrogenización, método sol-gel, y coprecipitación, intervienen en la aparición del ferromagnetismo [33].

Yin Wang et al. [34] usaron el método de hidrogenización, en muestras que antes fueron sinterizadas, usando muestras en bulk de $Zn_{1-x}(Co_xO)$ ($0.02 < x < 0.10$) con (Co_2O_3) . La presencia de ferromagnetismo, se evidenció en aquellas que fueron hidrogenadas a 10K y 300 K, encontrando un campo coercitivo de 310 Oe medida a temperatura ambiente y la magnetización de saturación alrededor de $M_s = 0.056 \mu_B / Co$. Estos resultados sugieren que el ferromagnetismo se debe a la existencia de nanopartículas de cobalto en las muestras hidrogenadas. Por otra parte, A. Sundaresan [33] et al. encontraron que el tamaño de las nanopartículas (7–30 nm) de los elementos usados, es determinante para que puedan ocurrir interacciones de intercambio entre momentos de spin localizados, resultado de las vacancias de oxígeno en la superficie de nanopartículas y sitios intersticiales del Zn [35]. No obstante, el tamaño de las nano partículas puede ser afectado por el incremento del dopado [17], para tamaños mayores a 25 nm, los radicales superficiales podrían dar a las muestras un mayor potencial como catalizador o agente reductor.

1.2. Materiales Magnéticos

Una cantidad elemental en magnetismo de estado sólido, es el momento magnético [36]. A nivel atómico esta cantidad se asocia al movimiento del electrón alrededor del núcleo y a la propiedad de espín electrónico. La analogía con la teoría electromagnética, indica que una corriente eléctrica (I), girando en un plano, producirá un momento magnético. Ahora bien, en los materiales, el electrón rodeando al núcleo producirá un momento magnético orbital, el cual se suma al momento de espín para generar el momento magnético total (dipolo magnético).

En términos matemáticos, el momento magnético para una espira de corriente, se define como:

$$\mu_m = IA \quad (1-7)$$

donde A es el área de la espira de corriente. Si la corriente es generada por un electrón con frecuencia angular ω_0 , luego el momento magnético se convierte en:

$$\mu_m = \frac{e\omega_0}{2} r^2 \quad (1-8)$$

A partir de este momento magnético y teniendo en cuenta el número de momentos dipolares magnéticos por unidad de volumen (N_m) para un material, obtenemos:

$$M_s = N_m \mu_m \quad (1-9)$$

donde M_s representa la magnetización de saturación.

Los momentos magnéticos y la distribución de electrones en las últimas capas electrónicas (3d, 4f) del elemento, pueden indicar si el material es magnético o no. Por otro lado, la conformación de ciertos compuestos, implica conocer el tipo de átomo y la valencia en la que se encuentra, lo cual permitirá determinar que materiales expresan una magnetización intrínseca y generan un campo magnético alrededor suyo [37].

De acuerdo a lo anterior, las propiedades magnéticas de la materia, se ven altamente influenciadas por estos momentos magnéticos y por el fuerte enlace de los electrones con el átomo, además de aquellos que se encuentran débilmente ligados en la superficie.

Cuando un material magnético se somete a un campo magnético externo, se produce una alteración en la orientación de estos momentos magnéticos, que se encuentran al interior del material en regiones llamadas dominios, los cuales son determinantes para caracterizar la magnetización que exhibe el material.

1.2.1. Dominios y curvas de histéresis

Weiss [11] postuló la existencia de regiones internas en los materiales, llamadas dominios. Los momentos magnéticos se alinean al interior de estas regiones, haciendo que en cada dominio, los momentos magnéticos se encuentren orientados al azar, lo cual lleva a un magnetismo nulo. La existencia de estos dominios surge de la posibilidad de disminuir la energía de un sistema, ya que si no fuera de esta forma, habría grandes campos magnéticos y en consecuencia una gran cantidad de energía fuera del material. Cuantos más dominios hayan, más pequeña será la energía magnética externa y mayor será la energía interna que logre conservar las paredes de los límites de los dominios, ver figura 1-11.

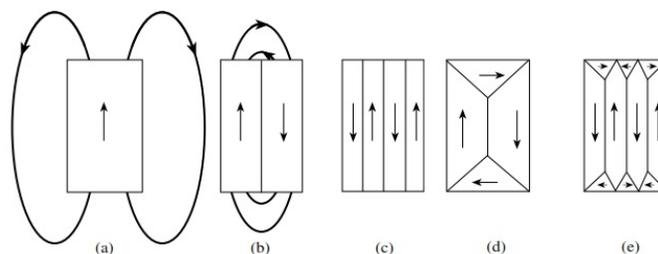


Figura 1-11.: Dominios a) para una región b) dos regiones c) cuatro regiones d) y e) mayores regiones [11]

Al ingresar un material ferromagnético a un campo magnético externo (H_0), los momentos magnéticos tienden a alinearse en la dirección de (H_0). Tal comportamiento se describe a partir de una curva llamada histéresis, ver figura 1-12.

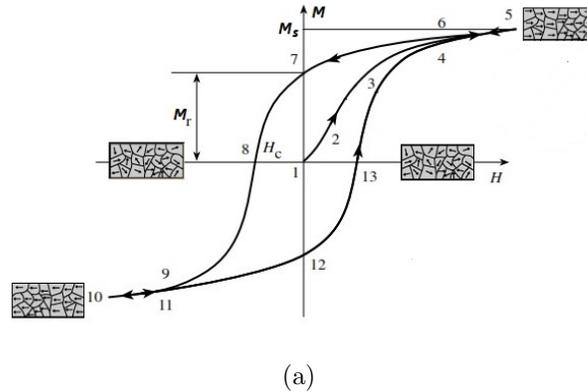


Figura 1-12.: Curva de histéresis para un material magnético [13]

Si el material está completamente desmagnetizado, los μ_m se encuentran orientados al azar al interior de sus dominios, punto 1. Conforme sometemos el material a un H_0 , la curva comienza a subir en los puntos 2, 3, 4 y 5, esto significa que los momentos magnéticos han comenzado a alinearse en la dirección del H_0 . Al llegar a 5, todos los μ_m han sido alineados en su totalidad, significando que se obtiene una magnetización de saturación (M_s), es decir, la máxima contribución magnética que el material puede proveer. Si luego, el campo magnético externo es reducido, se regresa al punto 6, el cuál es idéntico al punto 4, sin embargo, la disminución magnética ocurre a lo largo de una curva diferente a la inicial. En el punto 7, aún sin la presencia de H_0 , el material permanece magnetizado, lo cual se conoce como magnetización remanente (M_r). Para eliminar esta magnetización, se aplica un H_0 en dirección opuesta a la inicial, puntos 7 y 8. La intensidad de H_0 necesaria para que el material vuelva a su estado desmagnetizado, se conoce como campo coercitivo (H_c), representado en el punto 8, donde los μ_m vuelven a estar orientados al azar. Si continuamos aumentando el valor de campo magnético externo en la dirección opuesta, los μ_m ahora se orientarán en esta misma dirección hasta el punto 10. Si repetimos el proceso pero en la dirección inicial, encontramos que 11 es igual a 9 y luego avanzamos a lo largo de 12 y 13, finalizando en el punto 4.

La trayectoria descrita por los puntos 4, 7, 8, 9, 12, 13 y 4 se conoce como curva de histéresis, ésta indica que la magnetización de ciertos materiales son procesos irreversibles que se encuentran directamente relacionados con el movimiento de los dominios internos.

En algunos materiales sólidos, como los metales de transición, la presencia de histéresis en las mediciones, representa los momentos magnéticos que surgen de manera espontánea dentro de los dominios ordenados, lo cual se atribuye a un comportamiento ferromagnético. Si la

suma de estos momentos magnéticos es cero, se presenta el estado paramagnético, puesto que sus momentos magnéticos se encuentran desordenados por fluctuaciones térmicas, a menos que un campo magnético externo sea aplicado. La medición de estas propiedades magnéticas se subdividen en 3 categorías según el momento de su dipolo magnético.

1.2.2. Tipos de Materiales magnéticos

Con apropiadas mediciones, se pueden medir las propiedades magnéticas de los materiales de cualquier sustancia y clasificarlos como diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

Diamagnetismo

Propiedad de los materiales que consiste en repeler los campos magnéticos externos. Los átomos, no presentan momento magnético permanente, es decir, se magnetizan en sentido opuesto al campo magnético aplicado [38]. Éste es uno de los efectos más débiles que produce una susceptibilidad magnética pequeña (del orden de 10^{-6}) ver figura 1-13.

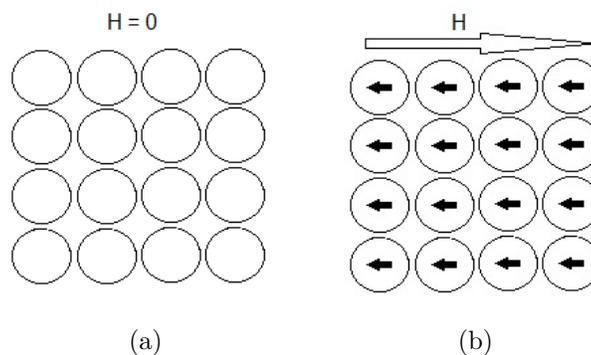


Figura 1-13.: Material diamagnético a) magnetización nula en ausencia de campo magnético, b) los momentos magnéticos se orientan en dirección opuesta al campo magnético externo.

Paramagnetismo

Materiales con momentos magnéticos permanentes. La interacción entre estos dipolos es muy débil y se orientan al azar en ausencia de campo magnético externo, dando lugar a una magnetización nula. Al aplicar un H_0 , los momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección del campo magnético externo, generando una pequeña susceptibilidad magnética positiva ($10^{-6} - 10^{-2}$ emu/g). Un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético.

Experimentalmente la magnetización de un material paramagnético es proporcional al campo magnético aplicado (H) e inversamente proporcional a la temperatura absoluta:

$$M = C\left(\frac{H}{T}\right) \quad (1-10)$$

A esto se conoce como la temperatura de Curie [9] (T_c), en la cual la agitación térmica de los electrones vence la energía de intercambio que mantiene a los momentos magnéticos alineados y el comportamiento pasa a ser paramagnético [38]. Figura 1-14.

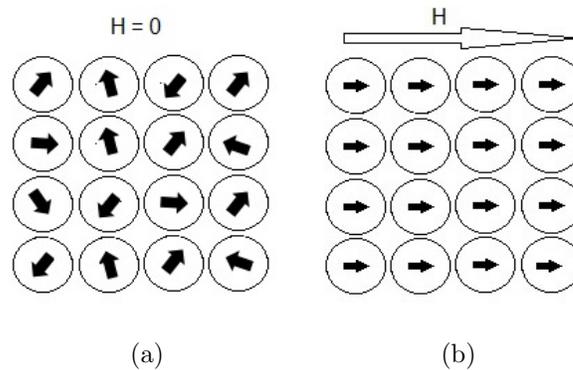


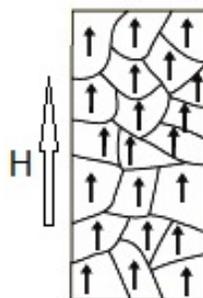
Figura 1-14.: Material paramagnético a) en ausencia de campo magnético los momentos magnéticos se encuentran orientados al azar, b) los momentos magnéticos se orientan en la misma dirección del campo magnético externo aplicado.

La T_c es la temperatura por encima de la cual desaparece la imanación espontánea [11]. Separa la fase paramagnética desordenada para $T > T_c$ de la fase ordenada ferromagnética a $T < T_c$. Entre los ejemplos de estos materiales se encuentran los no metales; las sales de transición y las tierras raras, y los metales; aluminio y sulfato de cobre.

Ferromagnetismo

La magnetización de saturación espontánea M_s de los materiales ferromagnéticos en ausencia de un campo magnético externo, es el resultado de la alineación de momentos magnéticos individuales y de los espines electrónicos localizados en la red atómica de manera ordenada, ver figura 1-15. No obstante, existen otros tipos de ordenamiento magnético al interior de los materiales, que también poseen un momento magnético espontáneo llamado momento de saturación.

La figura 1-16 a) representa el ferromagnetismo simple mencionado anteriormente. Los momentos magnéticos se alinean en la misma dirección del campo magnético aplicado. Después de cesar el campo magnético, estos momentos magnéticos permanecen alineados en la misma dirección del campo magnético que fue aplicado.

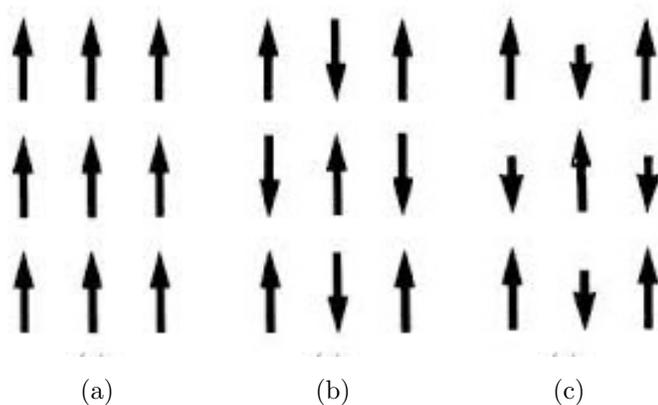


(a)

Figura 1-15.: Dominios orientados en la dirección del campo externo (H) para un material ferromagnético [36]

La figura 1-16 b) representa el antiferromagnetismo simple. Los momentos magnéticos son alineados en la misma dirección del campo magnético externo, sin embargo, al cesar el campo magnético, la mitad de los momentos magnéticos de la sustancia cambian en sentido inverso por pares. Esta ordenación de momentos magnéticos se destruye a una temperatura llamada temperatura de Néel [9], en la cual, el material se comporta como paramagnético.

La figura 1-16 c) muestra el comportamiento de los momentos magnéticos de un material ferrimagnético. Al aplicar un campo magnético externo, éste hace que los momentos magnéticos se alineen en la misma dirección pero no en el mismo sentido. Algunos momentos magnéticos opuestos se anulan entre sí, sin embargo, como se encuentran distribuidos aleatoriamente, no se anulan por completo. Por encima de la temperatura de Curie, se pierde el ferrimagnetismo y el material pasa a ser paramagnético.



(a)

(b)

(c)

Figura 1-16.: Ordenamientos magnéticos. a) Ferromagnetismo, b) Anti - ferromagnetismo y c) Ferrimagnetismo.

1.2.3. Aplicaciones y Estado Actual de los DMS

Dispositivos electrónicos tales como circuitos integrados, controladores de memoria, microprocesadores, diodos, rectificadores y transistores, usan semiconductores. Éstos materiales amplifican y mejoran de manera considerable los procesos para los cuales fueron fabricados. Sin embargo, requieren de componentes magnéticos que permitan el almacenamiento de la información.

En los últimos años, el uso de materiales magnéticos en el desarrollo de la tecnología, ha incrementado la producción de materiales con diferentes características. Aunque los mayores consumidores de dichos materiales, se concentran en lugares como América del norte, Europa y Asia, la mayoría de las personas en todo el mundo, se benefician de estos materiales. Desde las primeras grabadoras fabricadas, pasando por teléfonos con contestadora, computadores y celulares de última tecnología, los materiales magnéticos contribuyen en el desarrollo de nuevos componentes para la tecnología.

La figura 1-17 indica de manera porcentual la demanda de estos materiales magnéticos, basado en el tipo de material y su coercitividad, ésto sobre un total de alrededor de 30 mil millones de dólares por año.

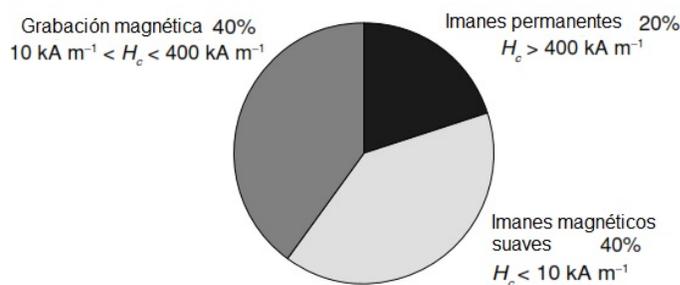


Figura 1-17.: Diagrama relacionado con el mercado de materiales magnéticos basado en el tipo de material y la coercitividad. El total representa alrededor de 30 mil millones de dólares por año [36]

Materiales Grabación Magnética

Los discos duros suelen usar películas delgadas de aleaciones de Co-Pt. Las cabezas de películas delgadas para grabación magnética suelen utilizar películas de aleaciones de Fe-Ni o Fe-Co en el escritor y pilas de película delgada que comprenden aleaciones basadas en Fe-Co y Mn en el lector. Estas películas delgadas, son magnéticas suaves con respuesta de alta frecuencia, a excepción de la aleación Mn que es un antiferromagneto. Para los medios de

grabación magnéticos flexibles, las cintas y los discos flexibles de Fe o Co-doped $\gamma - Fe_2O_3$, son las más usadas ($10 \text{ KA.m}^{-1} \leq H_c \leq 400 \text{ KA.m}^{-1}$)[13].

Materiales Magnéticos Blandos

La función principal de este tipo de materiales es mejorar el efecto magnético producido por una bobina portadora de corriente. Por tal razón, deberán presentar un valor grande de magnetización y permeabilidad. Si el material se somete a voltajes alternos, se deben reducir las pérdidas causadas por las corrientes de Foucault inducidas, lo cual se logra aumentando su resistividad. El ciclo de histéresis que representa a estos materiales, es una curva estrecha con alta magnetización de saturación y bajo campo coercitivo ($H_c \leq 10 \text{ KA.m}^{-1}$). A altas frecuencias, considerando que las pérdidas por corrientes de Foucault son proporcionales al cuadrado de la frecuencia, la propiedad más importante es la alta resistividad [13].

Los materiales magnéticos blandos son principalmente aleaciones de láminas de Fe-Si. Núcleos magnéticos en transformadores, máquinas eléctricas y cintas magnéticas. Inductores de alimentación y aplicaciones de radiofrecuencia y microondas usualmente en ferritas blandas.

Materiales Magnéticos Duros

Para producir este tipo de materiales, se requiere una gran cantidad de flujo magnético, así como un gran campo magnético y coercitivo en el material. Es decir, se requiere que la curva de histéresis sea lo suficientemente ancha para que el imán sea permanente. Una de las formas en que el campo coercitivo puede hacerse grande, es agregando impurezas al material.

Las ferritas también se utilizan para materiales magnéticos duros en la forma $MO \cdot (Fe_2O_3)_6$ ($M = Ba, Sr, Pb$). La alta coercitividad ($H_c \geq 400 \text{ KA.m}^{-1}$) [13] se debe a la anisotropía de fase hexagonal de los materiales. Presentan ciertas ventajas, como el bajo costo de producción, su facilidad de fabricación y estabilidad química. Entre sus desventajas se encuentra el bajo campo remanente y la disminución del rendimiento incluso para aumentos moderados de la temperatura.

2. Métodos Experimentales

2.1. Preparación de las muestras

Muestras de ZnOCo fueron preparadas por reacción de estado sólido, variando la concentración de Co. Se utilizaron polvos de ZnO (99,7% de pureza del laboratorio Sigma Aldrich) y de Co (98% de pureza), y se mezclaron estequiométricamente a partir de la siguiente fórmula $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para x igual a $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.2$ y 0.3

Para realizar el cálculo de los pesos de cada precursor, se usó una balanza digital con 4 cifras decimales de precisión, un ejemplo para el compuesto $(ZnO)_{0,92}(Co)_{0,08}$ se muestra en la siguiente tabla.

Compuesto	Peso molecular (PM) g/mol	S=moles*PM(g)	Compuesto a pesar (S*3g)/PT
ZnO	81.379	80.56521	2.97821453
Co	58.9332	0.58933	0.02178547
Total	PT	81.15454	3

Tabla 2-1.: Concentración de cobalto para el ZnO con $x=0.01$ y 3 g de muestra total.

La mezcla de los compuestos se realizó en un mortero de Ágata, con una masa total de 3g para cada muestra y se hicieron pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro y 1mm de espesor utilizando una prensa manual con fuerza de 100 kN/cm^2 durante 2 minutos. Posteriormente, se realiza calcinación de las muestras a 900°C durante 12 horas en aire y se dejan enfriar libremente. Durante el proceso de mezcla entre el ZnO y el Co, se evidencia un color beige. Luego de la calcinación, se nota un cambio en el color de las muestras, pasando de beige a verde. Por otro lado, el color parece presentar una dependencia con la concentración de cobalto para cada pastilla como se observa en la Figura 2-1 a y 2-1b, donde la intensidad de color es apreciada.

Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente, mediante difracción de rayos X (DRX), morfológicamente con espectroscopía Electrónica de Barrido (SEM), eléctricamente a partir de mediciones de Efecto Hall: método de Van Der Pauw y magnéticamente con el Magnetómetro de muestra vibrante.

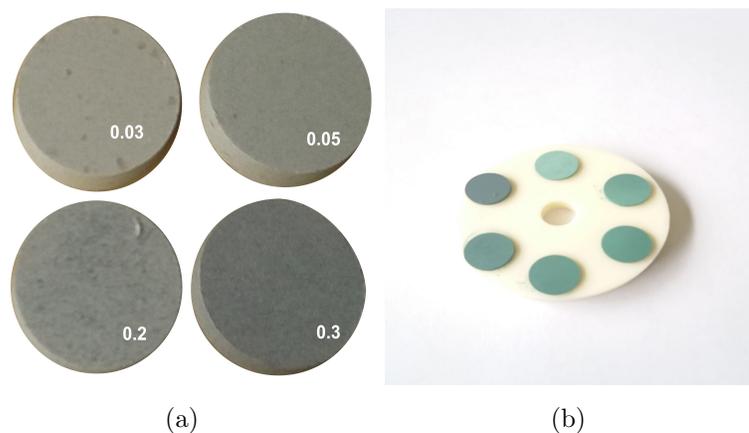


Figura 2-1.: Muestras de ZnOCo a diferentes concentraciones x. a) Antes de ser calcinadas, b) Después de ser calcinadas.

2.2. Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

Diferentes campos de las ciencias, tales como la biología, ciencia de los materiales, arqueología, química, análisis de fallas, recubrimientos, películas delgadas, entre otros, estudian la morfología, topografía y composición de muestras a partir de las imágenes de la superficie de los sólidos.

El método que permite realizar este estudio se conoce como microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy). Esta técnica usa un haz de electrones que barre toda la superficie del sólido (cuanto más pequeño sea el haz de electrones, mayor resolución en la imágenes) para identificar características propias de materiales orgánicos o inorgánicos. Entre las ventajas de usar esta técnica se reconoce la profundidad de campo, variable que permite la apariencia en 3D enfocando amplias zonas de la muestra, imágenes de alta resolución (aprox. 3nm) y la relativa facilidad de preparación de las muestras.

2.2.1. Funcionamiento

El microscopio usa un haz de electrones producido por un filamento termoiónico (emisión de electrones por calentamiento) o cañón de emisión de campo (emisión de electrones al aplicar un campo eléctrico intenso), los cuales son acelerados por un potencial eléctrico (aprox. 0.1 - 30 kV). Los electrones pasan a través de una columna que se encuentra al vacío y que a su vez contiene lentes electromagnéticas que focalizan el haz hacia la muestra (Figura 2-2).

El haz impacta sobre la superficie de la muestra generando diversas señales (electrones retrodispersados, electrones secundarios y electrones Auger, emisión de rayos X, etc), éstas son capturadas por distintos detectores que construyen imágenes de alta resolución acerca

de la superficie del material, permitiendo realizar un estudio de sus propiedades estructurales.

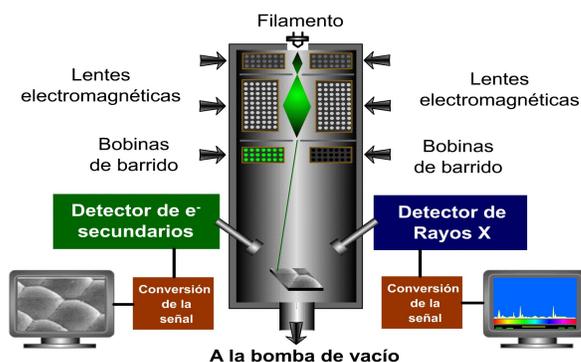


Figura 2-2.: Esquema de un microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes de funcionamiento[39]

Los parámetros de medición usados en este trabajo, se indican en la siguiente tabla:

Parámetros	Valores
Magnificación	20 kx
Voltaje de aceleración	10 kV
Profundidad de campo	10.4 μm
Escala	2 μm

Tabla 2-2.: Parámetros de medición para la espectroscopía electrónica de barrido (SEM).

2.3. Caracterización mediante Difracción de Rayos X

Técnica experimental basada en la difracción de rayos X por materiales en estado cristalino. Esta técnica permite identificar algunas características cualitativas y cuantitativas del material tales como, posición atómica, parámetros de red, fases presentes y estructura cristalina. Los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos que componen la muestra. La dispersión ocurre debido a la similitud entre el orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X (10^{-2} nm) y la distancia entre los átomos que componen el cristal.

2.3.1. Materiales Cristalinos

La estructura cristalina de un material se caracteriza por tener arreglos periódicos ordenados de átomos en el espacio. La periodicidad de estos arreglos se extiende a una distancia de

$10^3 - 10^{20}$ dimensiones atómicas. No obstante, para entender mejor la estructura periódica de un cristal, se usará el concepto de red cristalina; los paralelepípedos elementales (celdas unitarias) tienen la misma forma y contenido. La celda unitaria se define a partir de la longitud de sus lados a , b , c , y los ángulos α , β , γ que los ejes de la red forman entre sí, como se muestra en la figura 2-3.

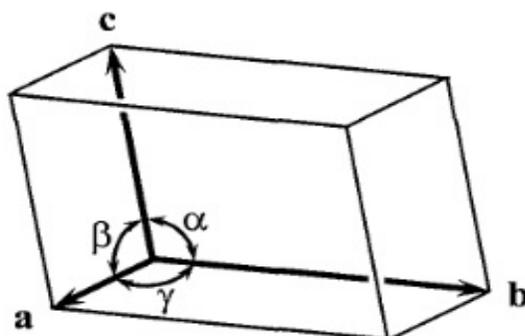


Figura 2-3.: Esquema de una celda unitaria en tres dimensiones [40]

Conociendo la distribución de átomos en una celda unitaria, puede construirse la totalidad del cristal propagando esta celda unitaria a lo largo de una, dos o tres direcciones de manera independiente. El objetivo de realizar DRX es encontrar estas distribuciones para los átomos en la celda unitaria a partir de la intensidad de la difracción.

2.3.2. Difracción

La visualización de los diferentes objetos que nos rodean, requiere un proceso como el siguiente: uso de luz visible que impacte sobre un objeto, la luz es desviada hacia un detector, el ojo humano, que a su vez recibe y procesa la información a través del cerebro, mostrando como resultado, el objeto en cuestión. Si bien, el proceso descrito anteriormente, permite la visualización de ciertos objetos a partir de la luz visible, los átomos que conforman un determinado material son tan pequeños que no pueden observarse con esta luz visible. Por consiguiente, se usan rayos X (radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta) ya que su longitud de onda es proporcional al tamaño atómico y a las distancias inter-atómicas más pequeñas que pueden encontrarse en una muestra, dando como resultado, rayos que son desviados a ciertos ángulos y que luego son colectados por un detector que procesará información sobre las diferentes direcciones de estos rayos después de haber impactado con la muestra.

2.3.3. Ley de Bragg

La descripción del fenómeno de difracción puede entenderse a partir de la ley de Bragg. Esta ley explica los ángulos observados de los haces difractados por un cristal. Para ello, se deben tener en cuenta dos hechos geométricos fundamentales:

- El haz incidente, la normal del plano reflejado y el haz dispersado, deben ser coplanares (estar en el mismo plano).
- El ángulo entre el haz dispersado y el transmitido deben estar separados a una distancia 2θ .

Como se mencionó anteriormente, la difracción sólo puede ocurrir cuando la longitud de onda del haz incidente es igual en magnitud a la distancia entre los planos atómicos paralelos que permiten la dispersión. Además, para observar los haces difractados, las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos deben interferir de manera constructiva como se observa en la figura 2-4 a).

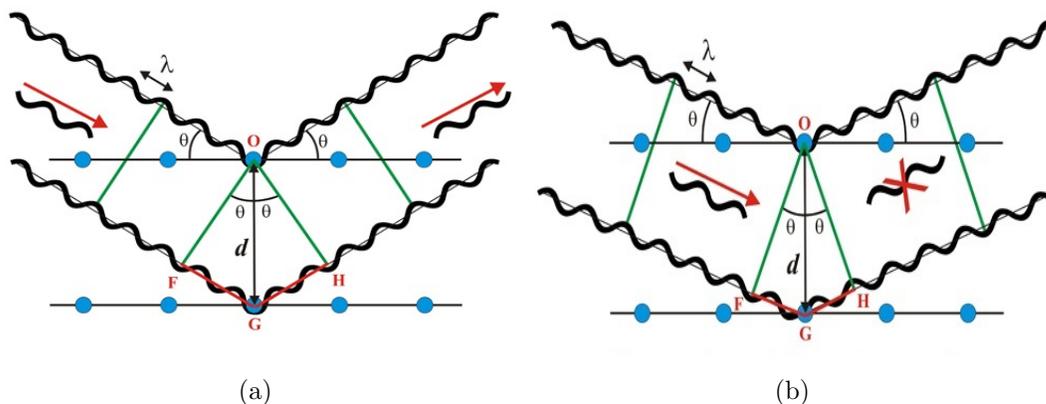


Figura 2-4.: Condición de Bragg. a) Frentes de onda en fase, b) Frentes de onda en oposición de fase

Siendo λ , la longitud de onda, d la distancia entre cada plano del cristal, θ el ángulo de Bragg (para el cual se observa un pico de difracción) y n un número entero, denominado orden de reflexión, la difracción [41] puede entenderse como una reflexión de los rayos X, originada por planos de los átomos de la red cristalina (líneas horizontales que pasan a través de los centros dispersores representados por círculos azules). Estos planos se encuentran separados a una distancia d fija y actúan como un espejo para los rayos incidentes.

En la figura 2-4 a). inciden dos rayos X con longitud de onda λ en fase, sobre los puntos O y G, los cuales son dispersados en diferentes direcciones, pero en cierta dirección θ , la reflexión de estos rayos continúan en fase. Esto sólo puede ocurrir si la distancia entre los caminos

recorridos por los frentes de onda OF y OH (líneas verdes, antes y después de la reflexión) es un número entero de veces la longitud de onda.

La explicación anterior conduce a proponer la siguiente relación:

$$FG + GH = n\lambda \quad (2-1)$$

Si, $FG = GH$ y $\sin \theta = \frac{FG}{d}$, entonces, $FG = d \sin \theta$ lo cual implica,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-2)$$

La ecuación 2-2 es la ley de Bragg y puede satisfacerse con varios espaciados d y ángulos θ con diferentes longitudes de onda de rayos X. La reflexión de primer orden ($n = 1$) es a partir de la energía fundamental, y las reflexiones de segundo o tercer orden son de energías armónicas de dos o tres veces la energía fundamental [42].

No obstante, cuando el ángulo de incidencia de los rayos X no cumple la ley de Bragg, los haces emergentes dejan de estar en fase (línea verde de la derecha), y se anulan entre sí, por lo que no se observará intensidad reflejada, figura 2-4 b).

2.3.4. Refinamiento Rietveld

Es un procedimiento conocido como método o refinamiento de Rietveld que usa análisis cualitativo y cuantitativo de los patrones de difracción de rayos X por el método de polvos. Este método realiza un ajuste o refinamiento de estructuras cristalinas a partir de un modelo teórico y mediante el método de mínimos cuadrados, con lo cual, se busca que el patrón de difracción obtenido experimentalmente presente un ajuste teórico de ciertos parámetros estructurales tales como: parámetros de red (grupo espacial, sitios atómicos, distancias interplanares), anisotropía, presencia de microtensiones, entre otros.

La aplicación de este método requiere de conocimientos previos y aproximados de la estructura cristalina de las fases presentes en el patrón de difracción. Estos parámetros son ajustados en un proceso iterativo hasta que se obtiene un valor de intensidad aproximado a los valores teóricos y experimentales.

Para refinar una muestra cristalina es necesario obtener el difractograma a partir de la interacción de los rayos X con el material para ciertos parámetros del difractómetro (sección 3.3.5.), lo cual permitirá identificar la presencia de otras fases y analizar la información de cada una de ellas y comparar el patrón de difracción teórico con el experimental. Detalles sobre el refinamiento Rietveld para una de las muestras, se especifica en el anexo B. La comparación de los patrones de difracción teóricos y experimentales se realiza mediante el método de mínimos cuadrados. Una vez se obtiene el mejor ajuste entre ellos, el proceso de refinamiento termina. Algunos de los parámetros a tener en cuenta en este refinamiento son:

- Factor de escala.
- Línea base.
- Perfil de Pico.
- Parámetro de celda.
- Factor de estructura.
- Dislocamiento.
- Orientación preferencial.

2.3.5. Parámetros de Medición DRX

La caracterización estructural del ZnOC_o mediante difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro Panalytical X'pert Pro MPD. Los parámetros de medición utilizados en cada una de las muestras, se relacionan en la tabla 2-3.

Parámetros	Valores
Posición inicial	10,0100
Posición Final	89,9997
Tamaño de paso	0,0263
Tiempo de contado (s)	70,125
Temperatura de medición ($^{\circ}C$)	ambiente

Tabla 2-3.: Algunos parámetros de medición para los difractogramas del $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$.

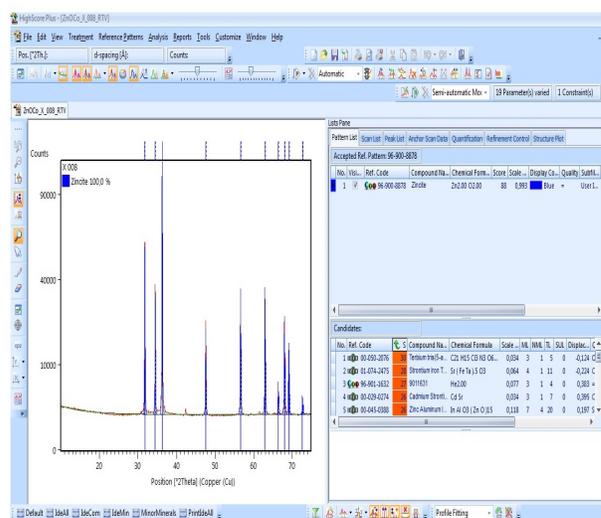
Mediante esta técnica se identifican las fases cristalográficas del compuesto sintetizado. Por otro lado, los difractogramas obtenidos permiten evidenciar los cambios que sufren los parámetros de red, presencia de micro-tensiones, tamaño del cristalito, entre otros.

2.3.6. X'pert HighScore Plus

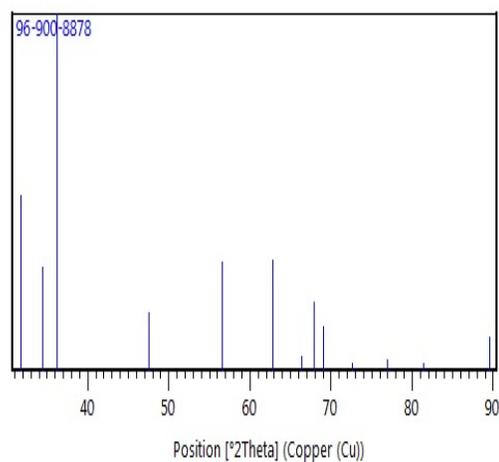
La identificación de fases se realizó mediante el programa X'pert HighScore Plus [43] con la base de datos COD2013. En la figura 2-5 a) se muestra la interfaz gráfica del programa usado para identificar estas fases. El patrón de difracción usado tiene referencia 96 – 900 – 8878, el cual se ajusta con las muestras fabricadas. La figura 2-5 b) muestra el patrón de difracción perteneciente a la carta COD2013 identificada como Zincite (Zn_2O_2).

Este software permite la identificación de fases secundarias que pueda contener las muestras fabricadas, esto es posible por medio de la cuantificación del método de Rietveld [44], el

ajuste del perfil o el tratamiento de patrones de difracción. El ajuste por mínimos cuadrados se centra en la comparación entre el perfil teórico ajustado y el perfil experimental obtenido para cada concentración de cobalto. Mediante este refinamiento, se observa cómo varían los parámetros de red a y c , el tamaño del cristalito y las micro-tensiones del cristal en función de la concentración de cobalto.



(a)



(b)

Figura 2-5.: Interfaz gráfica del programa Highscore a) Difractograma de $\text{ZnO}_{(0.92)}\text{Co}_{0.08}$ b) Patrón de difracción de la base de datos COD2013.

2.4. Caracterización eléctrica

2.4.1. Geometría de Van der Paw

Las aplicaciones de los semiconductores tales como, transistores microscópicos, compuertas lógicas, entre otros, ha conducido al estudio de las propiedades eléctricas de estos materiales, ya que estas pueden ser manipuladas y aplicadas en los diferentes dispositivos electrónicos que se usan diariamente.

La caracterización eléctrica de estos materiales, se realiza utilizando la geometría de Van der Paw, puesto que permite obtener valores de resistividad, densidad y tipo de portadores de carga, entre otras, sin importar la forma de la muestra. Sin embargo, se deben realizar las siguientes consideraciones: la muestra debe tener espesor uniforme y no presentar agujeros aislados, ser homogénea e isotrópica. Los cuatro contactos que se realicen sobre la superficie de la muestra, deben ser del mismo tipo de contacto y distribuirse de manera arbitraria en los extremos de la misma.

Usando el MMR Hall y Van Der Pauw Measurements System (ver figura 2-6), se fija la muestra a los contactos eléctricos con pintura de plata. Estos contactos inyectan una corriente (del orden de los mA) a través del contacto 1, permitiendo que salga a través del contacto 2 (i_{12}), simultáneamente se mide la diferencia de potencial entre los contactos 3 y 4 (V_{34}), esto se logra con el controlador H5000, equipo diseñado para medir las curvas de corriente y voltaje. La temperatura de la muestra puede variarse mediante el uso de un termómetro de

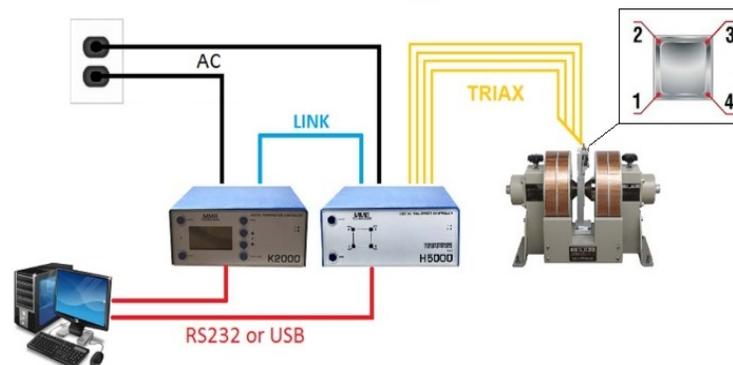


Figura 2-6.: Esquema del MMR Hall y el sistema Van Der Pauw [45].

platino (Pt 100), ubicado debajo del porta-muestra. Este termómetro se encuentra conectado al equipo K2000. Este funciona como control de temperatura y a la vez permite recolectar datos característicos de la muestra analizada.

2.4.2. Efecto Hall

El efecto Hall descubierto por Edwin T. Hall en 1879 [46] es un fenómeno que se presenta en materiales conductores y semiconductores en presencia de un campo magnético. Para realizar las mediciones de este efecto, se usa el equipo de MMR System Van Der Pauw geometry con un campo magnético de 5000 G perpendicular a la superficie del material.

La técnica experimental consiste en lo siguiente: se inyecta corriente (5A) a través de la muestra, en el sentido positivo de las x (ver figura 2-7), la cual se encuentra inmersa en un campo magnético (del orden de 5000G) perpendicular a la superficie, sentido $0y$. Los portadores de carga (electrones y/o huecos) al interior del material, que se mueven con una velocidad \vec{v} (según el tipo de carga), experimentan una fuerza magnética dada por la ecuación de Lorentz:

$$\vec{F}_m = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2-3)$$

donde q es la carga de los portadores libres del material, \vec{v} es la velocidad y \vec{B} el campo magnético externo aplicado.

La fuerza magnética hace que los portadores, según su signo, sean desviados en la dirección z , dando lugar a una distribución de los mismos hacia los extremos de la muestra (según el sentido de la corriente y el campo aplicado). La configuración de los portadores continúa

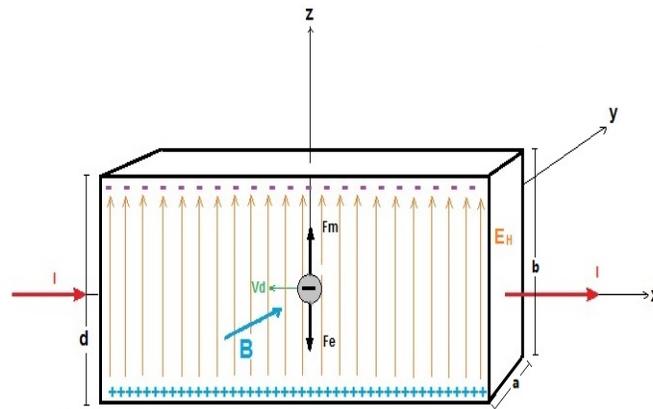


Figura 2-7.: Muestra conductora inmersa en un campo magnético

hasta que se crea un campo eléctrico E_H (campo Hall) interno, suficientemente grande que equilibra el campo magnético, de manera que la fuerza neta ejercida sobre las cargas se hace nula, generando un voltaje llamado voltaje de Hall (V_H). Teniendo en cuenta lo anterior, se

define:

$$q(vB) + qE_H = 0 \quad (2-4)$$

$$E = vB \quad (2-5)$$

Como \vec{B} es uniforme, \vec{E} también lo será y por tanto,

$$V_H = Eb \quad (2-6)$$

$$V_H = vBb \quad (2-7)$$

Ahora, si se describe la intensidad de corriente I , en función del movimiento de los portadores y su velocidad de deriva \vec{v}_x dentro de las dimensiones de la muestra como:

$$I = (-env_x)ab \quad (2-8)$$

Considerando la densidad de corriente como $J = \frac{I}{A}$, es decir, $J = nqv_x$, entonces

$$V_H = \frac{I_x B_y}{qna} \quad (2-9)$$

$$R_H = \frac{1}{qn} \quad (2-10)$$

Las ecuaciones 2-9 y 2-10 son el voltaje y el coeficiente Hall respectivamente.

A partir de estas ecuaciones, se establece la dependencia del signo del voltaje o del coeficiente de Hall con el tipo de portadores de carga mayoritarios presentes en el material. Así, las mediciones obtenidas a partir del efecto Hall, permiten determinar las propiedades eléctricas del semiconductor $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Co})_x$ ya que se obtienen simultáneamente valores de resistividad, movilidad, coeficiente Hall y densidad de portadores de carga.

Para conocer en detalle el procedimiento mediante el cual se realizan estas mediciones para una de las muestras, dirigirse al anexo A, donde encontrará información sobre el proceso descrito anteriormente junto a los parámetros usados por el equipo.

Si $q = e$	Si $q = p$
$V_H = \frac{-I_x B_y}{ena} [V]$	$V_H = \frac{I_x B_y}{epa} [V]$
$R_H = \frac{1}{en} [m^3/C]$	$R_H = \frac{-1}{qp} [m^3/C]$

Tabla 2-4.: Voltaje y coeficiente de Hall para portadores de carga positivos y negativos.

2.5. Caracterización Magnética

Los materiales usados en diversas aplicaciones tecnológicas deben cumplir con parámetros que les permitan realizar una función determinada, por esta razón, se exploran diferentes formas de caracterizar (evolución de un parámetro de medición en función de la temperatura o bajo la acción de un agente externo) magnéticamente el material. La forma de la curva de histéresis obtenida durante las mediciones, contiene información importante para la comprensión del fundamento físico y las diversas propiedades magnéticas del material. Para obtener estas curvas, las dos técnicas principales a tener en cuenta son: a) Someter la muestra a un campo magnético no uniforme y medir la fuerza magnética sobre la misma. b) Medir el flujo magnético debido al movimiento de la muestra en un arreglo de bobinas detectoras (magnetómetro de muestra vibrante).

2.5.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) [47] basa su funcionamiento en la ley de inducción de Faraday-Lenz y se describe a continuación: la muestra a estudiar es ubicada en uno de los extremos de una varilla que se encuentra en medio de dos bobinas de detección estacionarias (ver figura 2-8). Las bobinas crean un campo magnético, perpendicular a la muestra, a partir de una fuente de voltaje dc Agilent modelo 6675A. El otro extremo de la varilla se ensambla a un transductor electromecánico, que genera el movimiento vibratorio en la muestra, el cual usa un controlador PID (Proportional Integral Derivative) que permite establecer la amplitud de vibración a un valor determinado. Como la muestra oscila de manera periódica, desplazándose a lo largo del eje z, los momentos magnéticos inducen un voltaje en las bobinas. De esta manera, la caracterización magnética de la muestra se deduce de la medida de este voltaje a partir de:

$$V = -Ns \left(\frac{dB}{dt} \right) = -Ns d \frac{(B_{externo} + g(t)\mu)}{dt} \quad (2-11)$$

donde $g(t)$ es la función de posición de la muestra, N , el número de espiras, s el área transversal de la muestra y μ el momento magnético.

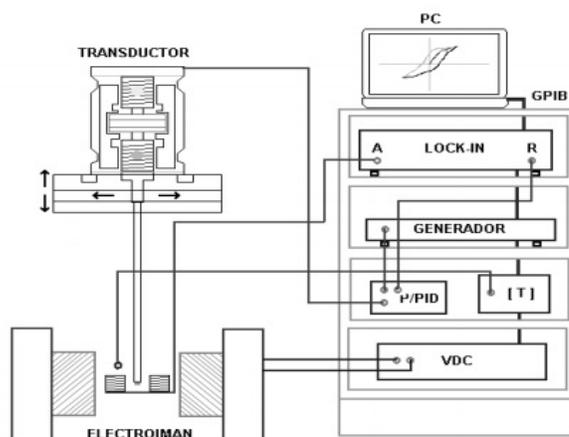


Figura 2-8.: Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)[48]

Además de las medidas de magnetización en función de campo magnético externo, se realizan otros tipos de mediciones, tales como; magnetización en función de la temperatura, medidas de enfriamiento de la muestra sin campo magnético aplicado (Zero field cooling, ZFC), donde el campo magnético externo es cero ($H=0$) y la muestra es enfriada hasta una temperatura determinada, de esta manera, los momentos magnéticos al interior del material de estudio, son orientados aleatoriamente, es decir que, la magnetización es cero, ($M=0$). En este punto, se aplica un campo magnético para generar una orientación privilegiada de los momentos magnéticos de la muestra y se comienza a realizar mediciones con incremento de temperatura.

Otra medición común en este tipo de técnica es la del enfriamiento de la muestra con un campo magnético aplicado (Field cooling, FC). Durante este proceso, el sistema se enfría a una temperatura mínima, en presencia de un campo magnético H , pequeño e idéntico al del proceso ZFC. Este campo genera una magnetización no nula ($M \neq 0$) en el sistema. Cuando se alcanza la temperatura mínima, se procede a realizar las mediciones aumentando la temperatura de la muestra.

La técnica descrita anteriormente es la más usada ya que es simple y de gran sensibilidad.

2.5.2. Parámetros de medición

En este trabajo, se midió la magnetización M , en muestras de $ZnOCo$ con un magnetómetro de muestra vibrante (Versalab-VSM) de la compañía Quantum Design, Inc. La temperatura se varió desde $50 \leq T \leq 300$ K para mediciones de magnetización en función del campo magnético (H fijo desde $-30 \leq H \leq 30$ KOe). Las mediciones de magnetización en función de la temperatura (T fija de $50 \leq T \leq 350$ K) variando el campo magnético de $500 \leq H \leq 10000$ Oe se realizaron para llevar a cabo mediciones de ZFC y FC.

Para el ZFC, la muestra fue enfriada en ausencia de campo magnético H hasta una temperatura mínima, pasando por una fase paramagnética, luego se aplica el campo magnético externo (H) y se aumenta la temperatura con el fin de medir la magnetización. En el FC, se enfría la muestra desde la fase paramagnética en presencia del campo magnético hasta la temperatura mínima deseada para luego elevar su temperatura y tomar mediciones. Ambas técnicas (ZFC y FC), indican que el material está siendo magnetizado.

3. Resultados y Análisis

3.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción obtenidos para las muestras de $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$, con variación en la concentración entre $0.01 \leq x \leq 0.3$ con un barrido entre $20 \leq 2\theta \leq 90$ y paso angular de 0.02, se indican en la figura 3-1. El asterisco para la concentración nominal $x=0.3$, corresponde a impurezas de cobalto (Co_3O_4). Como se observa, dentro de la resolución del equipo correspondería a una pequeña cantidad.

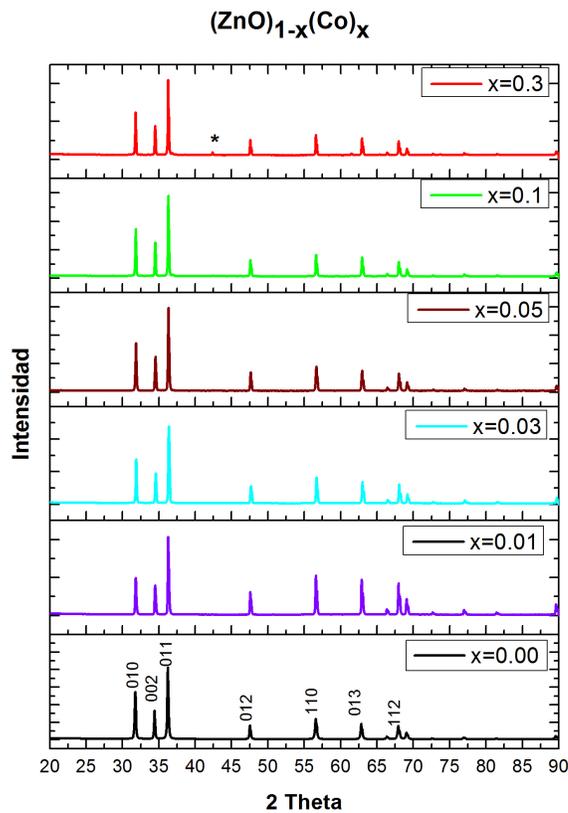


Figura 3-1.: Patrón de difracción para muestras de ZnO con diferentes concentraciones de Co. El pico * corresponde al Co_3O_4 .

A simple vista, no se observan cambios significativos en los difractogramas, sin embargo,

al ampliar uno de los picos más intensos (011) para cada difractograma, se evidencia un pequeño desplazamiento en función del contenido de cobalto, alrededor del ángulo 2θ 36.2, ver figura 3-2.

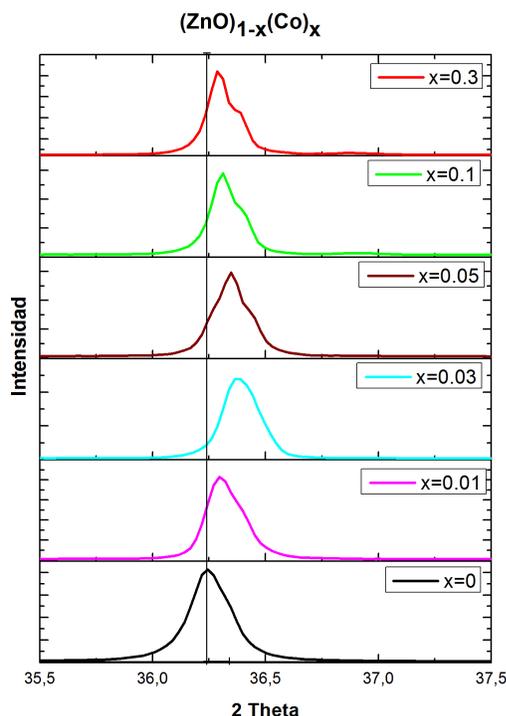


Figura 3-2.: Pico 011 en función del contenido de Co.

Analizando este desplazamiento, se encuentra que para concentraciones entre ($0.01 \leq x \leq 0.03$), el corrimiento ocurre hacia la derecha, y para concentraciones entre $0.05 \leq x \leq 0.3$, el corrimiento se presenta en dirección opuesta, acercándose hacia la posición inicial del compuesto sin dopar.

El comportamiento del pico 011, el corrimiento inicial hacia la derecha y luego hacia la izquierda, está relacionado con las tensiones producidas por la sustitución de Zinc por Co. El corrimiento hacia la izquierda observado en las muestras con mayor contenido de cobalto ($x \geq 0.1$) podría estar relacionado con un aparente límite de solubilidad del compuesto. Éste comportamiento se correlaciona con el observado en las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto (ver sección 3.3 y 3.4). Adicionalmente se observa un cambio en la magnitud de las micro-tensiones con el contenido de cobalto (ver tabla 3-1).

3.1.1. Estructura cristalina y parámetros de red

Cada difractograma fue analizado mediante el programa High Score Plus, tomando la base de datos ICOD2013 para los diferentes compuestos. ICOD2013, permite comparar los datos

experimentales con los teóricos. El análisis muestra que el compuesto se ajusta a la carta de referencia identificada con el código 96 – 900 – 878 cuya fórmula química es Zn_2O_2 con parámetros de red $a = b = 3.250 \text{ \AA}$ y $c = 5.207 \text{ \AA}$ (Anexo B).

A partir del refinamiento Rietveld (Anexo C.), las muestras son caracterizadas estructuralmente, identificando parámetros de red, tamaño del cristal y micro-tensiones presentes. La tabla 3-1, indica los valores para las muestras dopadas con diferentes concentraciones de Co. Las gráficas correspondientes a estos valores de acuerdo con la concentración de cobalto,

Dopado (x)	Tamaño Cristal (\AA)	a=b (\AA)	c (\AA)	Micro-tensiones (%)
0.01	898.7	3.253201(149)	5.206698(242)	0.015
0.03	912.8	3.250984(62)	5.203279(100)	0.011
0.1	2509.7	3.250566(61)	5.202345(96)	0.041
0.3	27913.4	3.250918(66)	5.201882(105)	0.036

Tabla 3-1.: Parámetros de red y tamaño del cristalito para diferentes concentraciones nominales de Co.

pueden visualizarse en la figura 3-3.

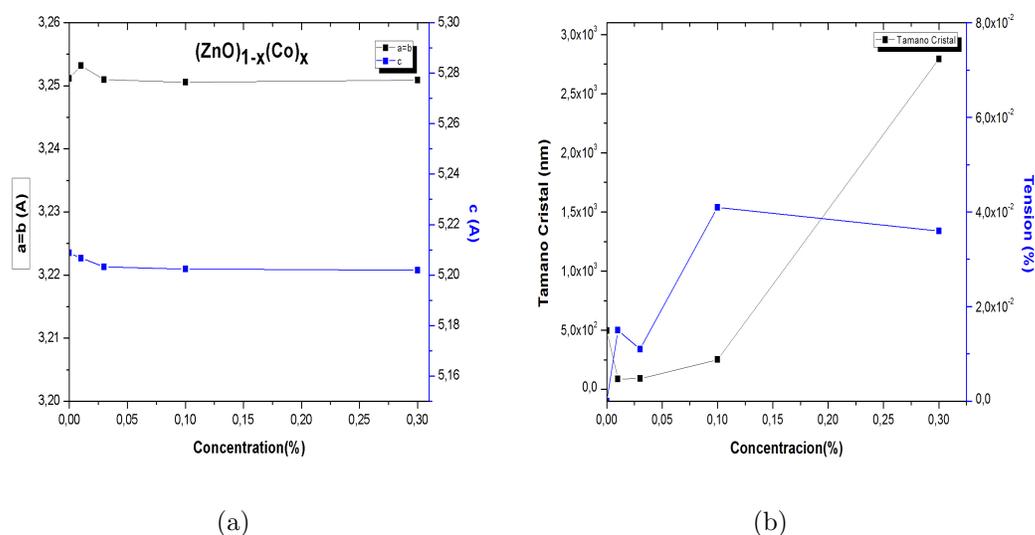


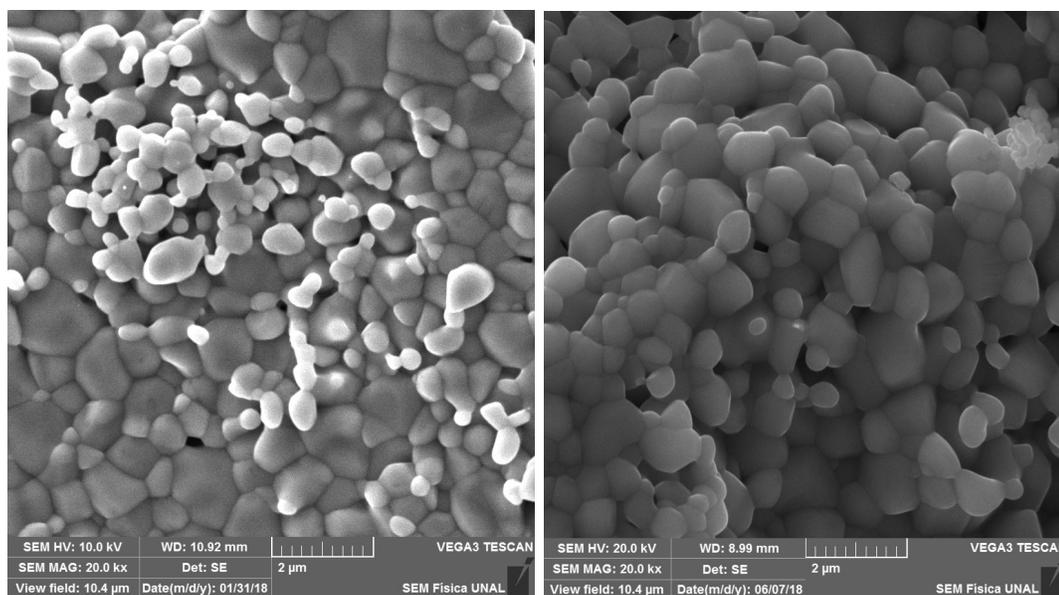
Figura 3-3.: Muestras de $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para diferentes concentraciones (x). a) parámetros de red (a, c), b) tamaño del cristal y micro - tensiones.

Los parámetros de red no varían de manera significativa con la concentración de cobalto, indicando que las sustituciones de Zn por Co no afectan la estructura hexagonal wurtzita.

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió obtener imágenes de la superficie de las muestras del compuesto ZnO dopadas con Co ($0 \leq x \leq 0.3$), calcinadas a 900°C durante 12 horas. Las micrografías se muestran en las figuras de alta resolución 3-4 a 3-7. Estas imágenes evidencian que el dopado con Co tiene un efecto significativo en la morfología de la superficie de las muestras, tales como: forma, tamaño y aglomeraciones de grano, así como su porosidad.

Las figuras 3-4 a 3-6 indican una fuerte relación en la forma del grano con el incremento de Co. El tamaño de grano y la porosidad no presentan cambios significativos para bajas concentraciones ($x \leq 0.08$). Sin embargo, para altas concentraciones ($x \geq 0.1$), la forma y tamaño del grano se ven altamente afectadas, ver figura 3-7 c).



(a) ZnO

(b) $(\text{ZnO})_{0.99}(\text{Co})_{0.01}$

Figura 3-4.: Micrografías del compuesto $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Co})_x$ para concentraciones de a) pura y b) $x=0.01$

Todas las muestras presentan homogeneidad en su preparación, esto se evidencia en el color grisáceo homogéneo de la micrografía.

La formación de aglomeraciones de granos de las partículas que componen la muestra y la morfología de la superficie que exhiben formas y tamaños diferentes en los granos (orden de μm), pueden estar relacionadas con el método empleado para la preparación del compuesto, las altas temperaturas de calcinación [49], presencia de micro-tensiones, porosidad, deformaciones en la red cristalina y la presión externa aplicada durante la preparación de

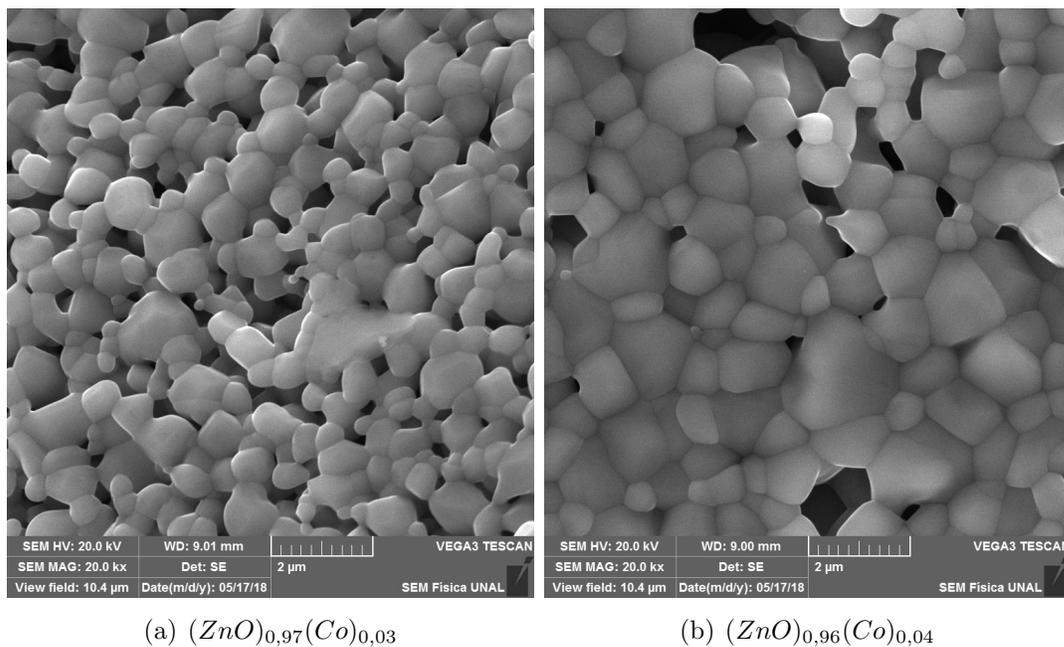


Figura 3-5.: Micrografías del compuesto $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para concentraciones de a) $x=0.03$ y b) $x=0.04$

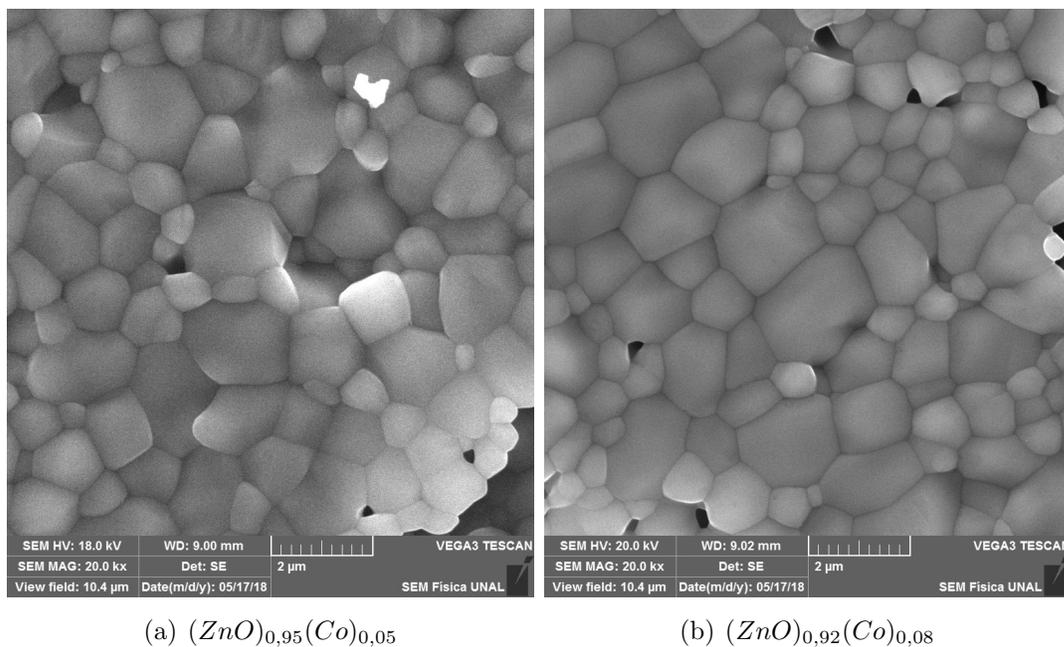


Figura 3-6.: Micrografías del compuesto $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para concentraciones de a) $x=0.05$ y b) $x=0.08$

las muestras.

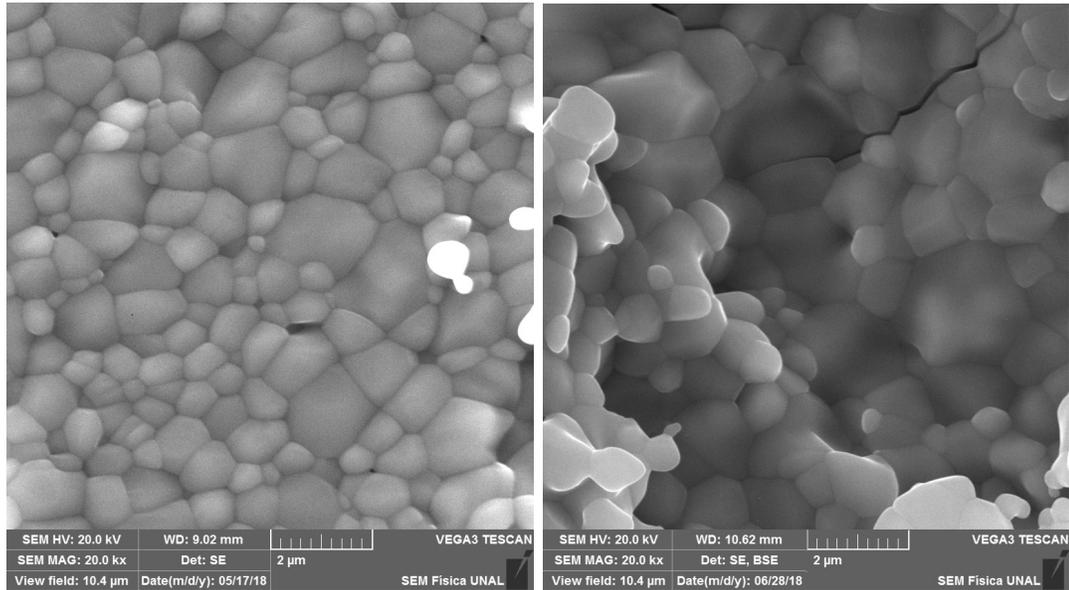
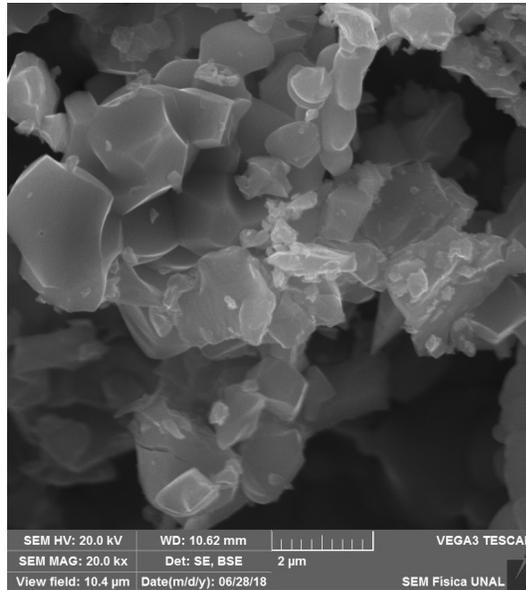
(a) $(ZnO)_{0,9}(Co)_{0,1}$ (b) $(ZnO)_{0,8}(Co)_{0,2}$ (c) $(ZnO)_{0,7}Co_{0,3}$

Figura 3-7.: Micrografías del compuesto $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para concentraciones de $0.1 \leq x \leq 0.3$

En particular, se observa en la figura 3-7 c), que el dopado, cambia de manera apreciable, la forma y tamaño del grano.

3.3. Caracterización Eléctrica

En las figuras 3-8 a la 3-11, se presentan algunas propiedades eléctricas, determinadas experimentalmente, del semiconductor $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$: resistividad, movilidad, coeficiente Hall y densidad de portadores, obtenidas mediante la geometría de Van Der Paw (sección 3.4.1). Estas mediciones corresponden a cada una de las muestras dopadas con Co ($0 \leq x \leq 0.3$) y calcinadas a $900^\circ C$ durante 12 horas.

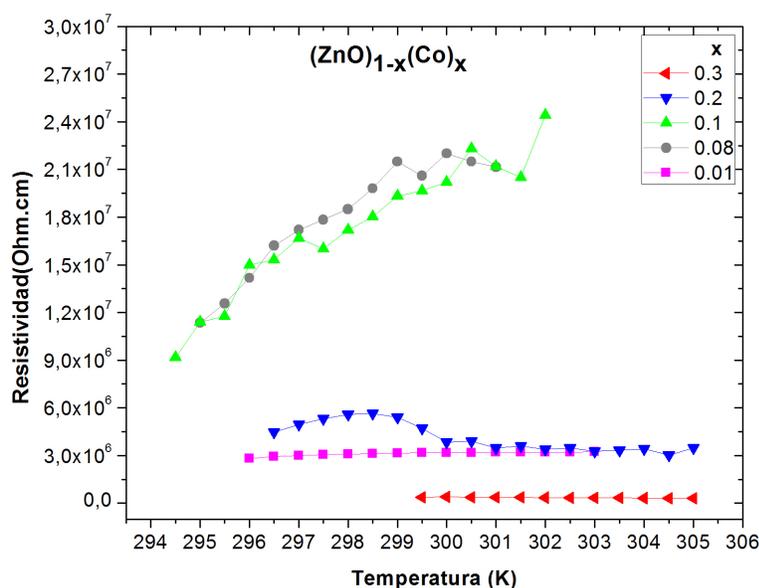


Figura 3-8.: Medidas de resistividad para el compuesto $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para concentraciones entre $0.01 \leq x \leq 0.3$.

La figura 3-8 presenta la resistividad en función de la temperatura. Para pequeñas concentraciones de cobalto ($0.01 \leq x \leq 0.08$), la resistividad aumenta en un orden de magnitud, sin embargo, para altos dopados de Co ($x \geq 0.1$), la resistividad disminuye, siendo más notoria la disminución para altas concentraciones de Co ($x \geq 0.3$).

La figura 3-9 corresponde a la movilidad en función del contenido de cobalto. Similar al caso anterior, la movilidad incrementa para bajas concentraciones ($0.01 \leq x \leq 0.08$) y disminuye apreciablemente y de manera sistemática para altas concentraciones de cobalto ($x \geq 0.1$).

Al igual que en las figuras 3-8 y 3-9, el coeficiente de Hall (figura 3-10) tiene un comportamiento similar al observado para la resistividad y la movilidad de portadores en función del contenido de cobalto. Adicionalmente, los valores positivos del coeficiente de Hall indican

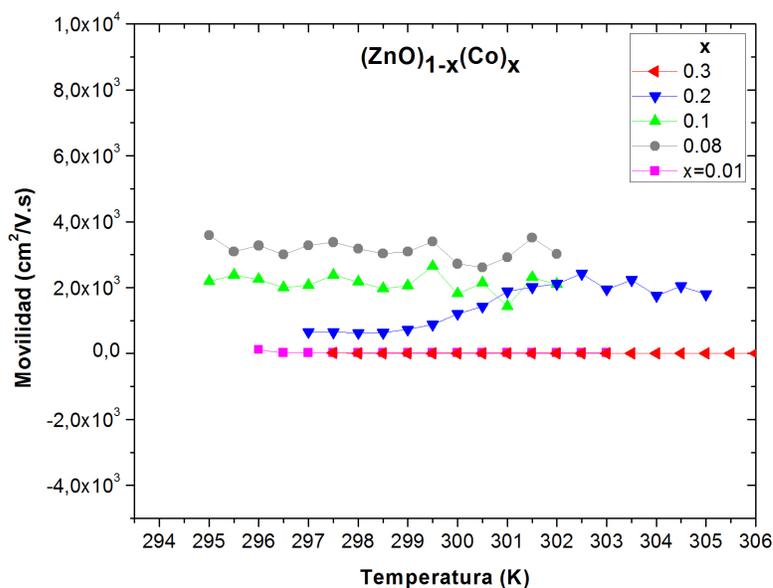


Figura 3-9.: Medidas de movilidad para el compuesto $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Co})_x$ para concentraciones entre $0.01 \leq x \leq 0.3$.

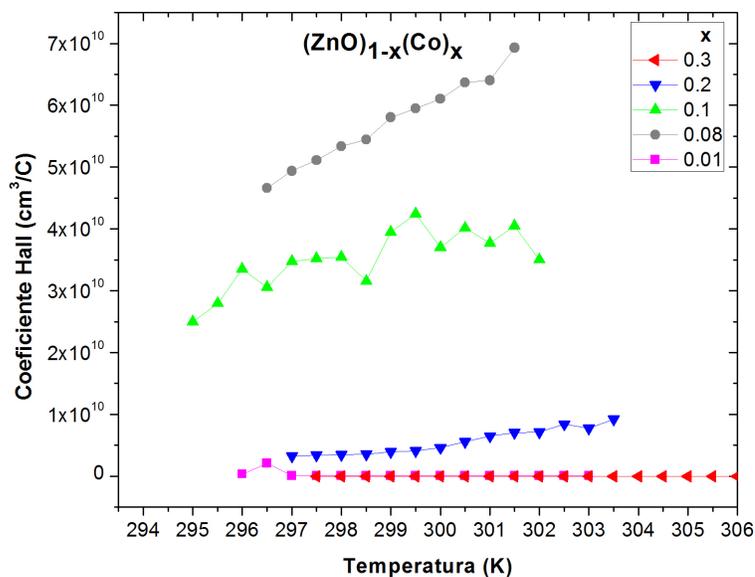


Figura 3-10.: Medidas de coeficiente de Hall para el compuesto $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Co})_x$ para concentraciones entre $0.01 \leq x \leq 0.3$.

que los portadores mayoritarios son tipo n.

En la figura 3-11 la densidad de portadores de carga disminuye con la concentración de cobalto para bajas concentraciones ($0.01 \leq x \leq 0.08$). Para concentraciones mayores ($x \geq$

0.1), la densidad incrementa considerablemente (del orden de 10^2) y de manera sistemática para altas concentraciones de Co.

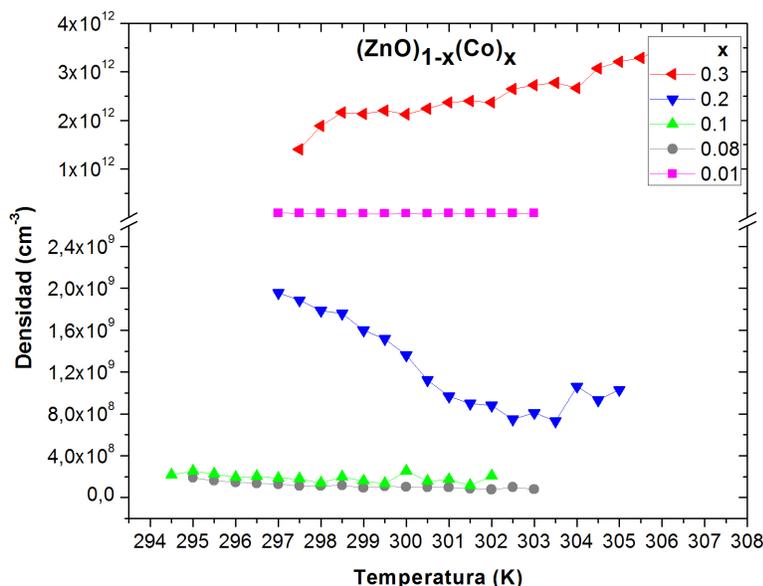


Figura 3-11.: Medidas de densidad de portadores para el compuesto $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$ para concentraciones entre $0.01 \leq x \leq 0.3$.

El incremento de la resistividad con la concentración de cobalto para $0.01 \leq x \leq 0.08$ ha sido atribuido a desórdenes estructurales y a la presencia de centros de dispersión inducidos por el proceso de dopaje. La disminución de la resistividad para altos dopados ($x \geq 0.08$) podría atribuirse al incremento en la concentración de portadores de carga tipo n, como lo sugieren otros autores [50]. Como se evidencia en los resultados experimentales, de la densidad de portadores en función del contenido de cobalto, la disminución de la resistividad para concentraciones $x > 0.08$, concuerda con el aumento observado en la concentración de portadores.

La tabla 3-2 indica los órdenes de magnitud de cada variable para las propiedades eléctricas en todas las muestras.

La resistencia en función de la temperatura, medida en un rango entre (287-322 K), para la muestra con $x = 0.3$ pone de manifiesto, el carácter levemente semiconductor de estas muestras, ver figura 3-12. Adicionalmente, se observó que para altas concentraciones de cobalto, la disminución de la movilidad se correlaciona bien con el incremento de la densidad de portadores.

Dopado (x)	ρ (Ohm.cm)	σ (Ohm.cm) ⁻¹	μ (cm ² /Vs)	η (cm ⁻³)	R_H (cm ³ /Coul)
0.01	3.12×10^6	3.21×10^{-7}	7.66×10^1	7.37×10^{10}	2.27×10^8
0.08	3.52×10^7	2.84×10^{-8}	5.47×10^3	7.38×10^7	1.07×10^{11}
0.1	1.76×10^7	5.69×10^{-8}	2.73×10^3	1.87×10^8	3.83×10^{10}
0.2	4.07×10^6	2.46×10^{-7}	2.14×10^3	1.20×10^9	6.09×10^9
0.3	3.30×10^5	3.03×10^{-6}	8.23×10^0	2.55×10^{12}	2.76×10^6

Tabla 3-2.: Órdenes de magnitud para las propiedades eléctricas medidas a $T = 300$ K.

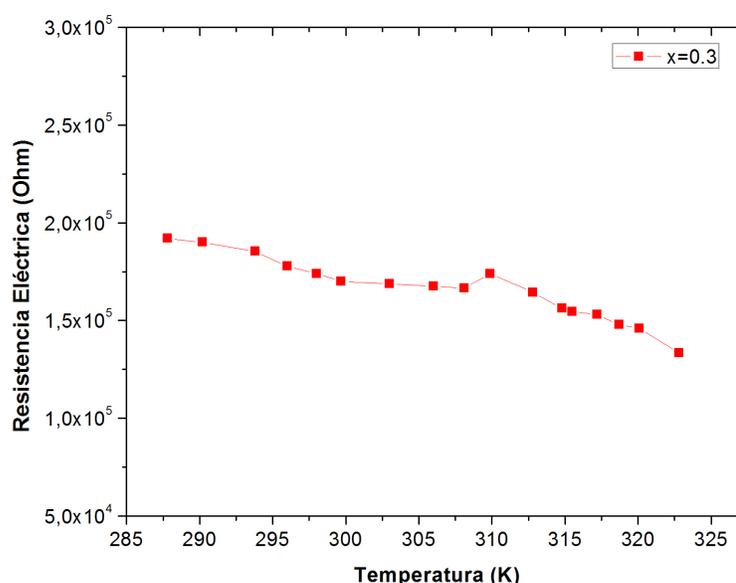


Figura 3-12.: Medidas de Resistividad en función de la temperatura para $x = 0.3$.

3.4. Caracterización Magnética

Las medidas de magnetización en función del campo magnético externo aplicado para diferentes temperaturas, se muestran en las figuras 3-13 a 3-16.

Se observa un incremento en la magnetización de saturación en relación con el aumento en la concentración de cobalto asociado con el aumento en la concentración de portadores de carga [27], para diferentes temperaturas. Por otra parte, el aumento en la concentración de cobalto, incrementa el comportamiento lineal en las curvas M-H. Estos cambios pueden explicarse a partir de la contribución magnética de la orientación de interacción de intercambio fuerte en el acople d-d con iones de Co, lo cual indica que el super intercambio cobalto-cobalto, predomina a altas concentraciones de cobalto a temperatura ambiente [35].

Todas las muestras dopadas con cobalto presentaron un ciclo de histéresis, en las curvas

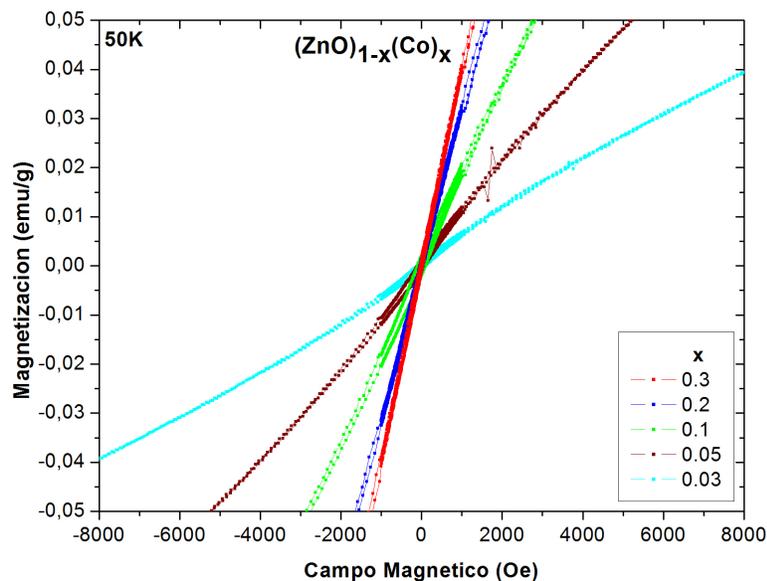


Figura 3-13.: Medidas de magnetización en función del campo magnético para $T=50$ K.

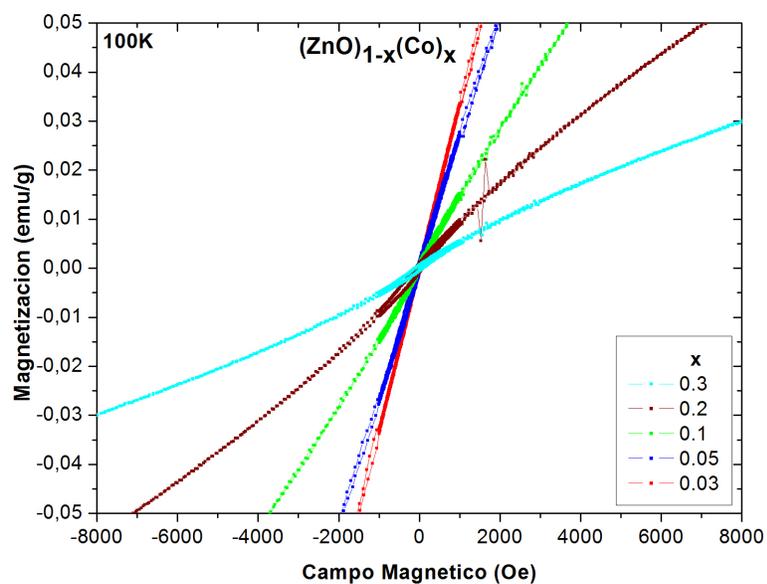


Figura 3-14.: Medidas de magnetización en función del campo magnético para $T=100$ K.

M-H. En la figura 3-17 se presenta la curva de histéresis para una muestra de $x=0.03$. El recuadro interno, permite observar el campo coercitivo H_c .

En las figuras 3-18 a) y b), para diferentes temperaturas 100 K y 300 K, se observa en general, un decrecimiento del campo coercitivo con la concentración de cobalto. Este comportamiento se correlaciona inversamente con el observado para la densidad de portadores de carga.

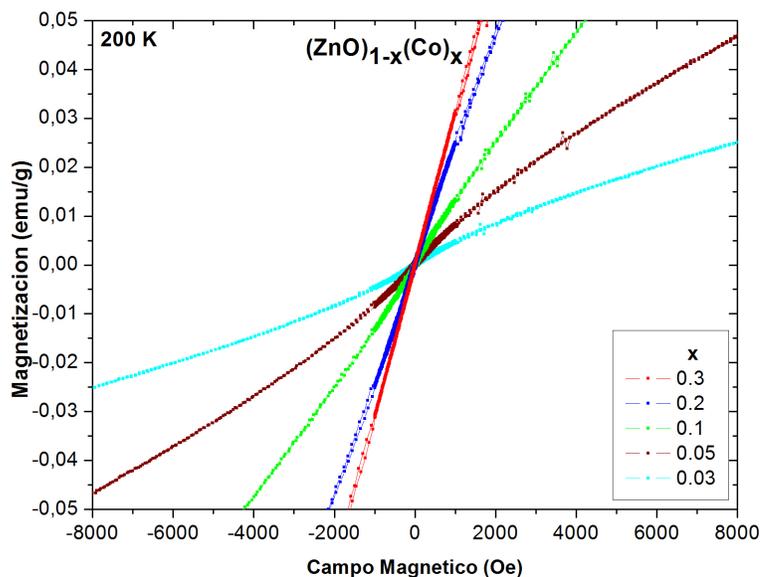


Figura 3-15.: Medidas de magnetización en función del campo magnético para $T=200$ K.

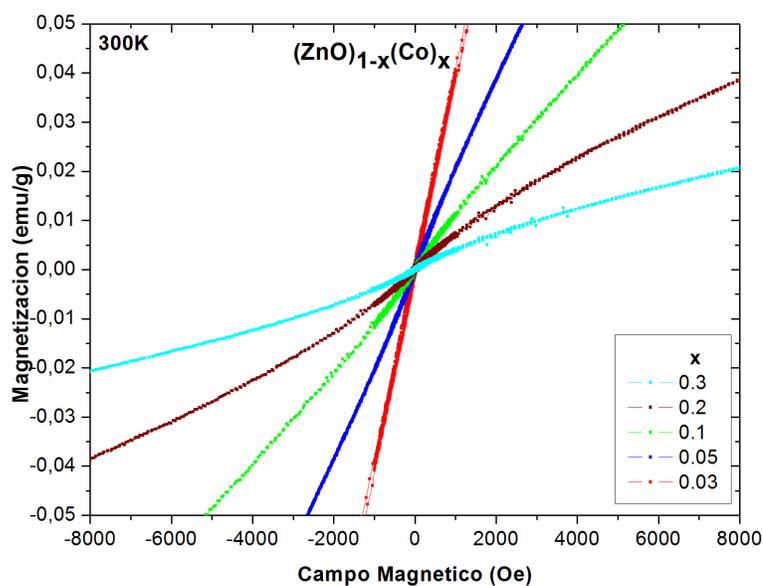


Figura 3-16.: Medidas de magnetización en función del campo magnético para $T=300$ K.

Los valores del campo coercitivo para diferentes temperaturas, con concentraciones nominales de cobalto entre $0.03 \leq x \leq 0.3$, no exceden los 10 KAm^{-1} , lo cual corresponde a un material magnético blando. Las figuras 3-19 a 3-21, presentan las medidas de magnetización en función de la temperatura para muestras con diferentes concentraciones $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 , en los regímenes “Field Cooled” (FC) y “Zero Field Cooled” (ZFC) para diferentes campos magnéti-

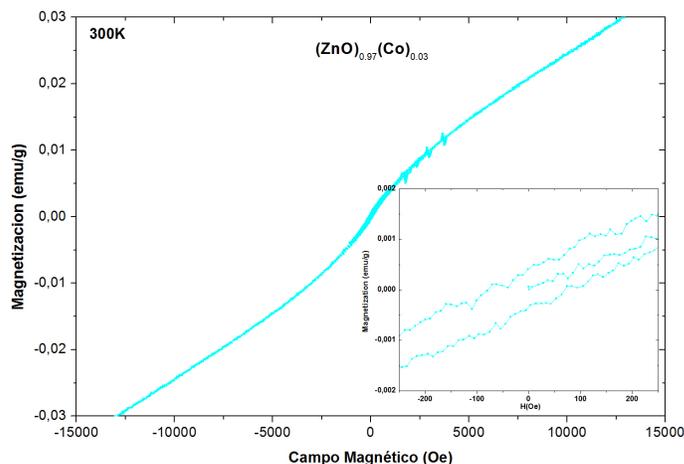


Figura 3-17.: Curva de histéresis para $x = 0.03$ a 300K . El recuadro interno muestra el campo coercitivo H_c .

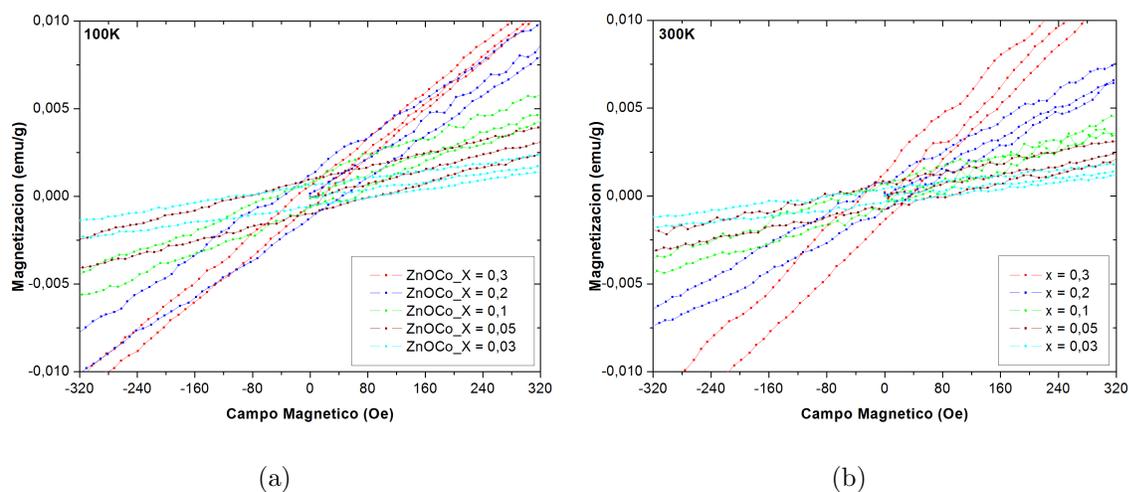


Figura 3-18.: Visualización del H_c para diferentes concentraciones de cobalto a dos temperaturas, a) 100K y b) 300K .

cos aplicados.

Para altos campos magnéticos ($H > 5\text{ KOe}$), las muestras analizadas presentan un comportamiento similar a una fase paramagnética hasta una temperatura de aproximadamente 200K . Para temperaturas mayores, se observa un comportamiento ferromagnético, el cual se extiende más allá de la temperatura ambiente. Para campos bajos ($H < 1.5\text{ KOe}$), no se observaron variaciones apreciables de la magnetización en función de la temperatura.

Otros autores, en muestras de ZnO dopadas con cobalto y hierro, han observado que el

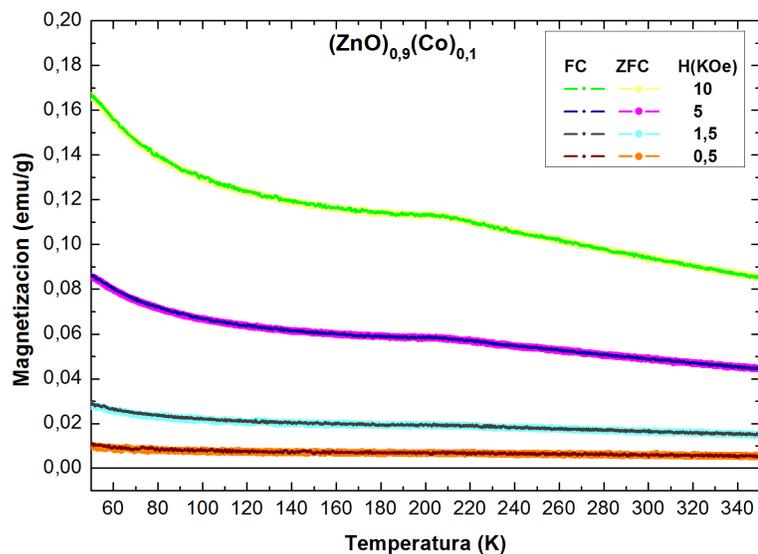


Figura 3-19.: Magnetización en función de la temperatura en los regímenes FC y ZFC para a) $x = 0.1$.

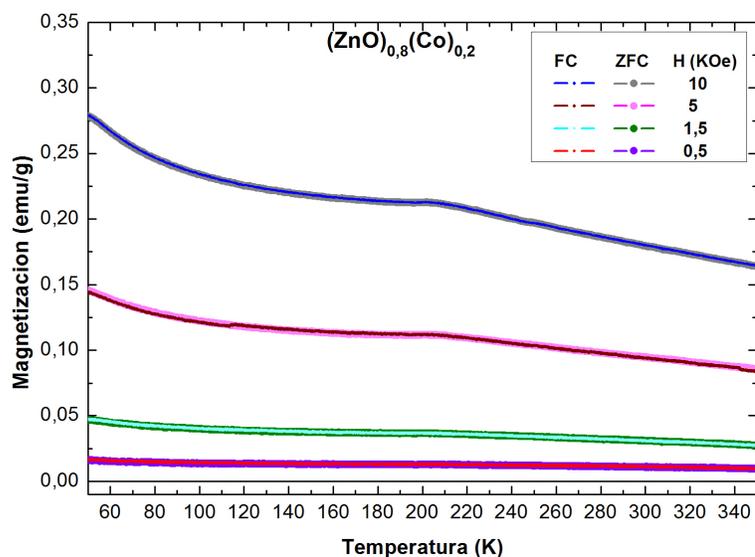


Figura 3-20.: Magnetización en función de la temperatura en los regímenes FC y ZFC para a) $x = 0.2$.

ferromagnetismo a temperatura ambiente parece estar relacionado con interacciones de intercambio Co-O-Co y Co-O-Fe [21].

Vale la pena notar también, que las medidas realizadas en los regímenes “Field Cooled” (FC) y “Zero Field Cooled” (ZFC), no mostraron diferencias significativas en todo el ran-

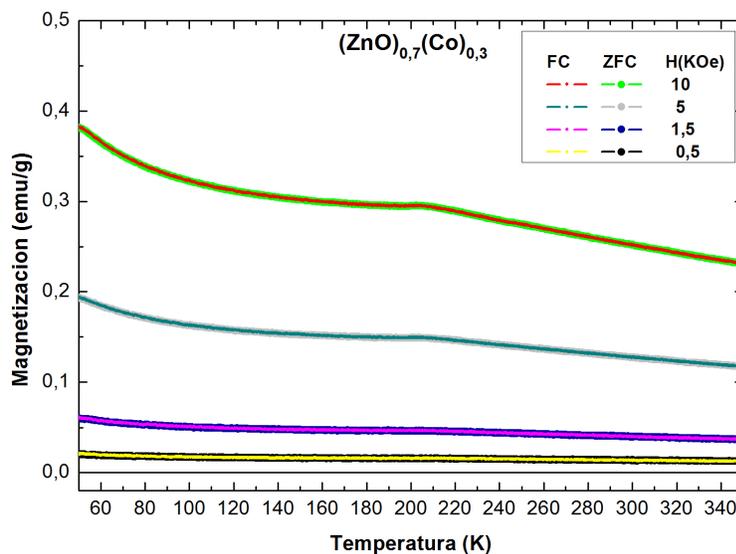


Figura 3-21.: Magnetización en función de la temperatura en los regímenes FC y ZFC para a) $x = 0.3$.

go de temperatura. Este comportamiento ha sido atribuido a la presencia de una sola fase magnética [51].

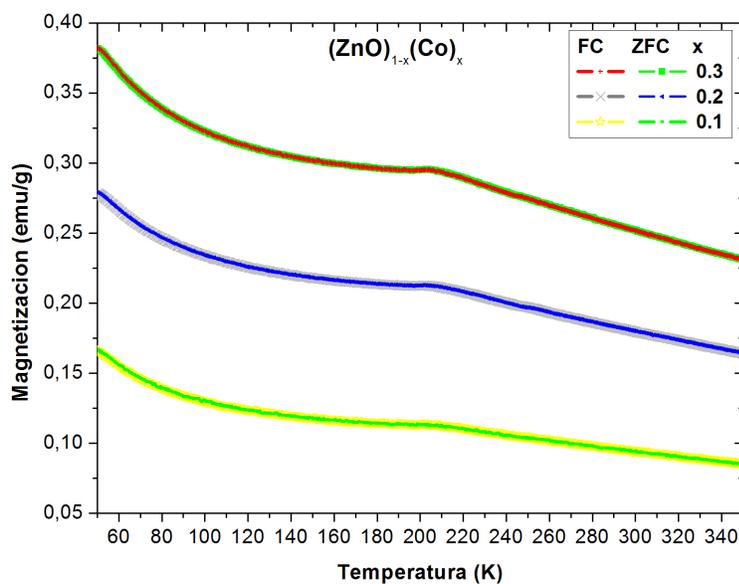


Figura 3-22.: Magnetización en función de la temperatura en los regímenes FC y ZFC para $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 .

En la figura 3-22, se observa un incremento en la magnetización en función de la temperatu-

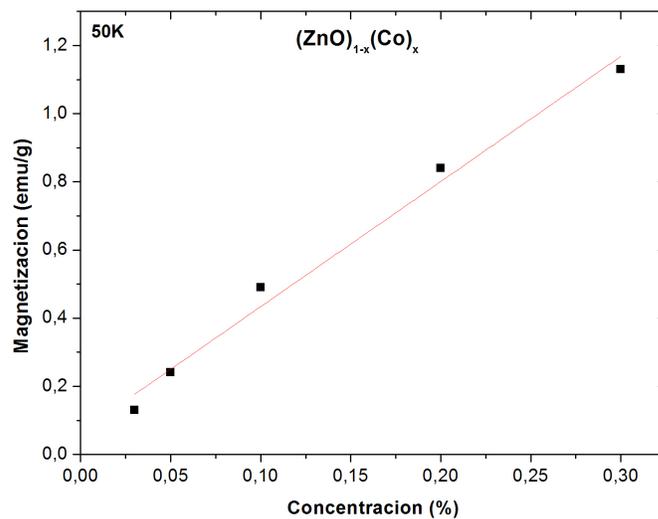
ra, para diferentes contenidos de cobalto, sin embargo, no se observan cambios apreciables en la temperatura, donde se presenta el cambio del régimen aparentemente paramagnético al ferromagnético ($T \approx 200$ K).

En la tabla 3-3, se observan los valores del campo coercitivo y de la magnetización de saturación para dos temperaturas (100 y 300 K) en función del contenido de cobalto para concentraciones $0.03 \leq x \leq 0.3$. La tendencia general indica una disminución del H_c y un aumento de la M_s en función del contenido de cobalto, es decir, con la densidad de portadores de carga.

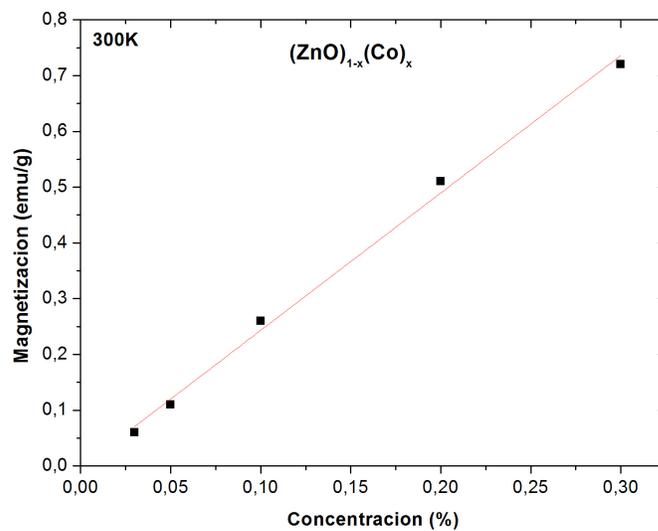
Dopado (x)	Temperatura (K)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)
0.03	100	107	0.09
	300	75	0.06
0.05	100	87	0.18
	300	80	0.12
0.1	100	46	0.37
	300	60	0.26
0.2	100	38	0.68
	300	35	0.52
0.3	100	18	0.93
	300	30	0.73

Tabla 3-3.: Medidas del campo coercitivo H_c y magnetización de saturación M_s para concentraciones entre $0.03 \leq x \leq 0.3$.

Las figuras 3-23 a) y b), indican la dependencia lineal de la magnetización de saturación con la concentración de cobalto para dos temperaturas diferentes (50 K y 300 K). Este comportamiento y el incremento observado de la magnetización de saturación se corresponden con el incremento en la densidad de portadores de carga.



(a)



(b)

Figura 3-23.: Variación de la Magnetización de saturación con la concentración de cobalto para dos temperaturas, a) 50 K y b) 300K.

4. Conclusiones

1. Muestras policristalinas de $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$, fueron preparadas por el método de reacción de estado sólido a $900^{\circ}C$ durante 12 horas con diferentes concentraciones nominales de cobalto ($0.01 \leq x \leq 0.3$).
2. Los análisis de difracción de rayos X (DRX), muestran una estructura hexagonal wurtzita, la cual no es afectada de manera significativa con la concentración de cobalto. No se observaron fases secundarias (en el límite de detección del equipo). Los tamaños de los cristalitos, determinados por la ecuación de Scherrer, muestran un incremento con la concentración de cobalto.
3. El incremento en la concentración de cobalto, aumenta el tamaño de los granos y la porosidad de las muestras como se observa con la microscopía electrónica de barrido (SEM).
4. Las medidas del coeficiente de Hall, ponen de manifiesto, que tanto el ZnO puro como el $(ZnO)_{1-x}(Co)_x$, tienen como portadores mayoritarios, portadores de carga tipo n.
5. El incremento de la resistividad y movilidad inicial para bajas concentraciones de cobalto ($x < 0.1$), ha sido atribuido a la creación de centros de dispersión y desórdenes estructurales. Por otra parte, la resistividad y la movilidad, para altas concentraciones de cobalto ($x \geq 0.1$), disminuye, mientras que la densidad de portadores incrementa. Este comportamiento puede atribuirse al aumento de la concentración de portadores, como se evidencia en las medidas de densidad de portadores.
6. Para altos campos magnéticos ($H > 5$ KOe), la magnetización en función de la temperatura presenta un comportamiento similar a una fase paramagnética hasta una temperatura de aproximadamente de 200 K. Para temperaturas mayores, se asemeja a un comportamiento ferromagnético, el cual se extiende más allá de la temperatura ambiente. Para campos bajos ($H < 1.5$ KOe), no se observan variaciones apreciables de la magnetización en función de la temperatura.
7. Las curvas M-H y M-T, indican características ferromagnéticas de todas las muestras. Por otro lado, el incremento observado en la M_s y el comportamiento lineal como función del contenido de cobalto, corresponde con el incremento observado en la densidad de portadores de carga ($x \geq 0.08$).

8. Las medidas realizadas en los regímenes Field Cooled (FC) y Zero Field Cooled (ZFC), no muestran diferencias significativas en todo el rango de temperatura, comportamiento que ha sido atribuido a la presencia de una sola fase magnética.
9. Los valores del campo coercitivo H_c , obtenidos para diferentes temperaturas con concentraciones entre $0.1 \leq x \leq 0.3$ no superan los 10 KA.m^{-1} , lo que corresponde a un material magnético blando.
10. Observamos que la diferencia en el comportamiento magnético de las muestras son debidas a los cambios en las propiedades eléctricas, especialmente relacionadas con la densidad de portadores de cargas.

A. Anexo: Medidas eléctricas con efecto Hall

El sistema de control de temperatura variable (VTHS), permite realizar mediciones automáticas de resistividad, movilidad y concentración de portadores, usando el método de Van Der Pauw.



Figura A-1.: Sistema de control de temperatura variable Hall

Compuesto por un controlador de temperatura (K2000) y uno de medición Hall (H2000), estos controladores trabajan juntos mediante el software Hall Measurements con el fin de proporcionar un control de temperatura integrado tanto del área de la muestra como del pequeño gradiente de temperatura requerido. La figura A-1 presenta el VTHS.

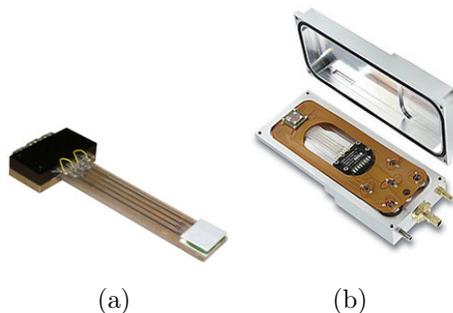


Figura A-2.: a) Microrrefrigerador, b) Compartimento de conexión con los controladores

La muestra se fija en un microrrefrigerador, ver figura A-2 a), el cual le proporciona entrada eléctrica a través de cables triaxiales que a su vez, permiten la conexión con los controladores

K2000 y H2000, ver figura A-2 b). Por otro lado, la muestra se somete a un campo magnético, generado por un par de bobinas, que es perpendicular a la superficie, lo cual permitirá realizar las diferentes mediciones eléctricas.

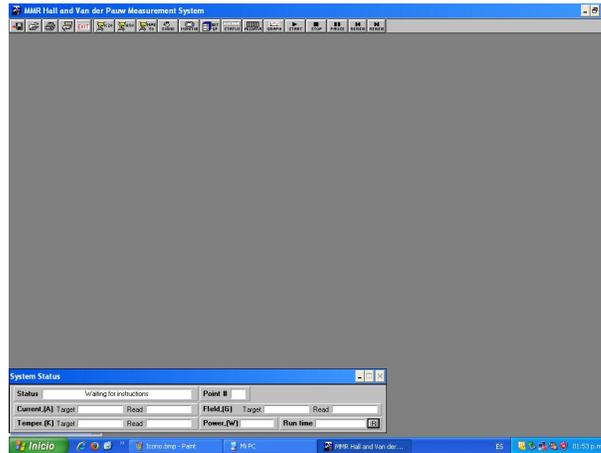
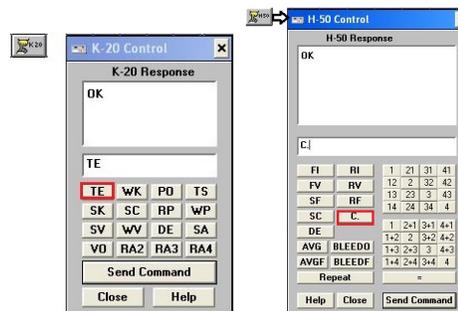


Figura A-3.: Sistema de control de temperatura variable Hall

El software Hall Measurements, cuya interfaz se muestra en la figura A-3, recolecta estas mediciones a partir de parámetros iniciales que son controlados desde la barra de herramientas de la interfaz:

1. **Controladores K2000 y H5000** La conexión de la muestra con los controladores K2000 y H5000 se corrobora mediante los botones TE y C respectivamente. Si la respuesta es OK para ambos controladores, se procede a realizar la siguiente configuración, de lo contrario, se deben revisar las conexiones de la muestra con los controladores. El K2000 además indicará la temperatura de la muestra en el momento de la medición.



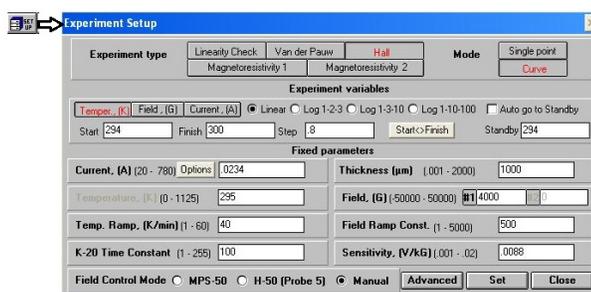
(a) Resistividad

(b) Movilidad

Figura A-4.: a) Microrrefrigerador, b) Compartimento de conexión con los controladores

2. **Parámetros del experimento** En esta nueva ventana, se elige el tipo de experimento por efecto Hall, el rango de temperatura a medir, comenzando desde la temperatura

inicial medida por el controlador K2000. El paso, lo que significa el intervalo de temperatura a medir en la muestra. Además, debe introducirse el valor del espesor de la muestra y el campo magnético que se aplicará cuando ésta se encuentre el interior de los polos del imán.



(a)

Figura A-5.: Parámetros del experimento

Dentro de estos parámetros, se encontrarán opciones avanzadas para establecer la corriente que pasará a través de la muestra y que permitirán llevar a cabo el experimento.



(a)

(b)

Figura A-6.: a) Current Setup, b) Advance Setup

- *Current Setup*: Establece un promedio del voltaje y la corriente que pasan a través de la muestra.
- *Advance Setup*: Se pueden definir parámetros como número de repeticiones de las medidas, tiempo de toma, precisión de la temperatura, y número de decimales de precisión en las mediciones.

3. System Status

En esta ventana, se indicará el comienzo del experimento con los parámetros definidos anteriormente.



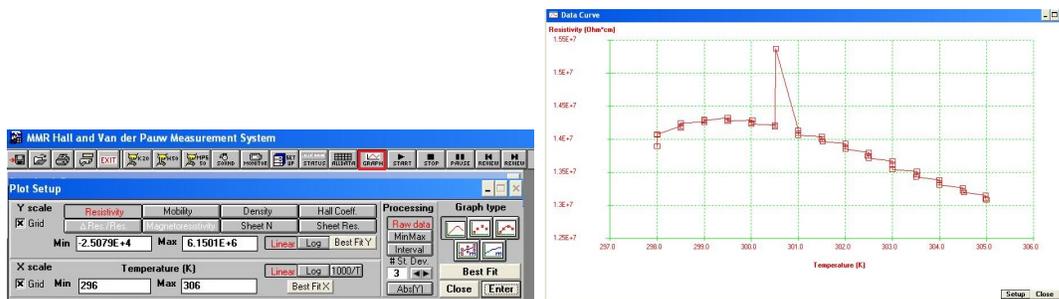
(a)

Figura A-7.: System Status

- *Status*: El sistema espera las instrucciones de los controladores.
- *Current, (A)*: El software indica la corriente que se mide en ese instante del experimento.
- *Point (#)*: Indica el número de repeticiones para un determinado valor de la temperatura.
- *Field, (G)*: Mide el campo magnético detectado sobre la muestra.
- *Run Time*: Tiempo en minutos y segundos de la duración del experimento.

4. Resultados Obtenidos

Después de realizar las mediciones con los parámetros definidos, el software permite acceder a las gráficas que muestran las propiedades eléctricas del material. Hacer clic en el ícono *GRAPH*, ver figura A-8 a y b.



(a)

(b)

Figura A-8.: System Status

Así mismo, descargar los datos en formato CSV para su posterior análisis en otros programas como excel, origin lab, entre otros.

B. Anexo: Patrón de difracción teórico.

Name and formula

Reference code: 96-900-8878

Mineral name: Zincite
 Compound name: Zincite
 Common name: Zincite

Chemical formula: $Zn_{2.00}O_{2.00}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P 63 m c
 Space group number: 186

a (Å): 3,2500
 b (Å): 3,2500
 c (Å): 5,2070
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 5,67
 Volume of cell (10⁶ pm³): 47,63

RIR: 6,25

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 05/04/2013 09:50:24 a.m.
 Modification Date: 05/04/2013 09:50:24 a.m.
 Publication title: Second edition
 Interscience Publishers, New York, New York Note: wurtzite structure
 COD database code: 9008877

References

Structure: Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structures*, **1**, 85 - 237, (1963)

Peak list

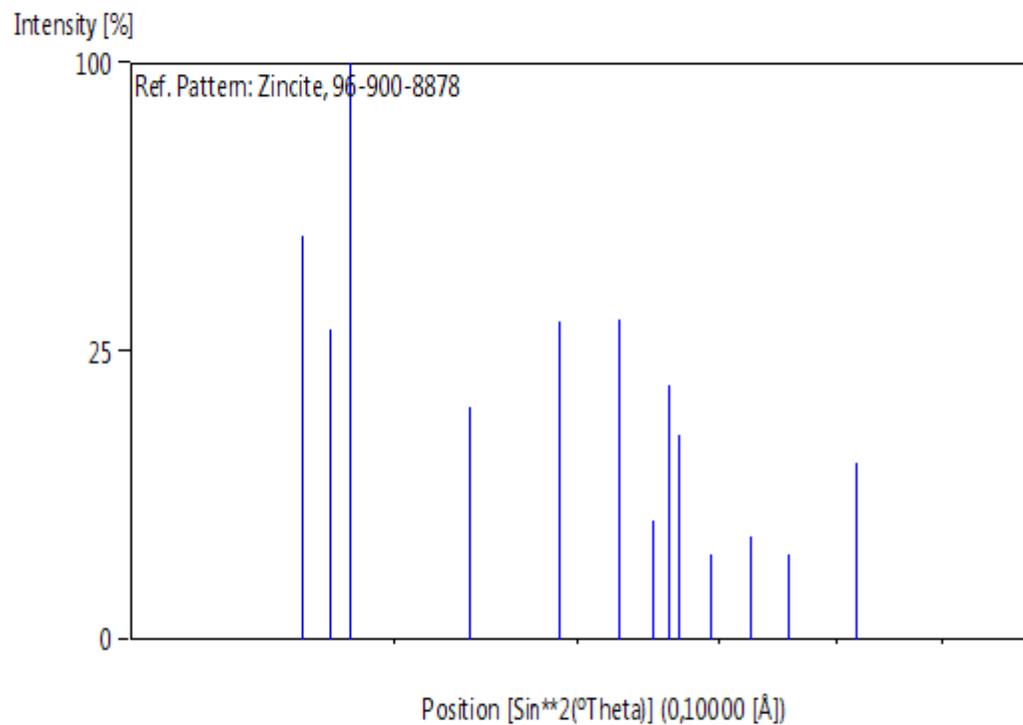
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	0	2,81458	2,036	49,0
2	0	0	2	2,60350	2,201	29,0
3	0	1	1	2,47601	2,314	100,0
4	0	1	2	1,91122	2,998	16,4
5	1	1	0	1,62500	3,526	30,5
6	0	1	3	1,47735	3,879	31,0
7	0	2	0	1,40729	4,072	4,3

8	1	1	2	1,37852	4,157	19,4
9	0	2	1	1,35855	4,218	12,5
10	0	0	4	1,30175	4,403	2,2
11	0	2	2	1,23800	4,629	3,2
12	0	1	4	1,18150	4,851	2,2
13	0	2	3	1,09312	5,243	9,3

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Zn	Zn	0,33333	0,66667	0,00000	0,5000	1,0000	2b
2	O	O	0,33333	0,66667	0,34500	0,5000	1,0000	2b

Stick Pattern

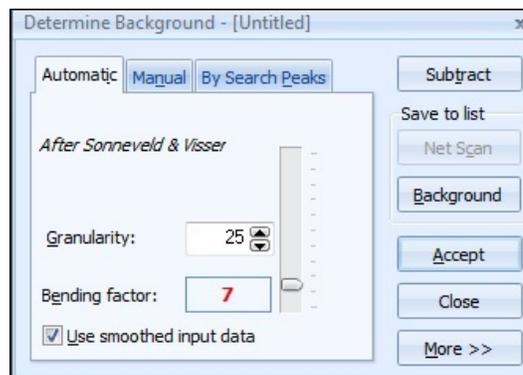


C. Anexo: Refinamiento Rietveld para $(ZnO)_{0,95}Co_{0,05}$.

El análisis estructural de cada muestra, se realizó a partir de los datos experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X. El archivo .xrdml, es analizado con ayuda del programa Panalytical X'Pert HighScore Plus.

Estos datos son cargados en el programa para analizarlos después de un tratamiento que permita el mejor ajuste con la base de datos teórica que se encuentra guardada en el programa. A continuación, se muestran los pasos para hacer refinamiento Rietveld para una de las muestras:

1. Después de abrir el difractograma con ayuda del Panalytical X'Pert HighScore Plus, determinamos el background.
 - El parámetro *Granularity* corresponde al número de intervalos usados para la determinación del background. Para esta muestra, se usó el valor: 25.
 - El *Bending factor*, ajusta la curvatura del background con valor : 7.
 - En esta ventana se debe activar la opción *Use smoothed input data*.
 - Hacer clic en aceptar.

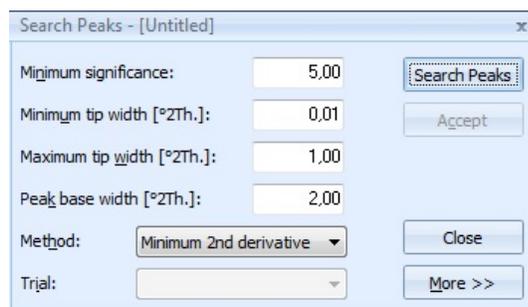


(a)

Figura C-1.: Parámetros de background.

2. Para la búsqueda de picos, se selecciona de la barra de herramientas, el menú *Treatment*>*Search Peaks*.

- *Minimum Significance*: se refiere al porcentaje relativo de la intensidad máxima de la muestra que no se considerara en la búsqueda de picos: 5.
- *Minimum y Maximum tip width* se refiere a las medidas del ancho de los picos a ser encontrados. Aumentar el valor en Maximum tip width puede hacer que el programa acepte picos más anchos y aumentar el valor de Minimum tip width puede disminuir el número de picos detectados, que pueden ser de background o picos muy pequeños de la muestra.
- Hacer clic en *Search Peaks* y luego en *Accept*.



(a)

Figura C-2.: Parámetros para la búsqueda de Picos.

De esta manera, aparecerán picos de color naranja en la parte superior de la gráfica, los cuales permitirán la identificación de la muestra respecto a la carta de referencia de la base de datos ICOD. Los picos de línea sólida se refieren a la línea $K_{\alpha 1}$ y los de línea punteada, a los picos $K_{\alpha 2}$.

3. El siguiente paso, es identificar la carta de referencia a la que más se ajustan los datos experimentales obtenidos, para ello se selecciona *Analysis*>*Search&Match*>*Execute Search&Match*, ver figura C-3. En esta ventana debemos tener en cuenta los siguientes parámetros:

- En *Restrictions*>*Edit Restriction Set* se podrán elegir el o los elementos que forman el compuesto que se desea proponer a la base de datos (en caso de conocerlo o sospechar de que se trata). Cada pestaña de *Restrictions*, permitirá controlar un subconjunto de parámetros de búsqueda. La ventana *Subfiles* restringe la búsqueda de algunos subarchivos.

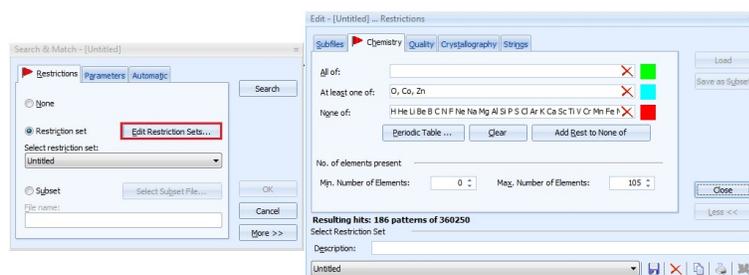
La ventana *Chemistry* permite especificar las composiciones a encontrarse en la base de datos. Una vez agregados los elementos ZnOCO, hacer clic en *Close*.

La ventana *Quality* se usa cuando se tienen archivos con extensión .pdf.

La ventana *Crystallography* se usa cuando se especifican parámetros en la estructura cristalina, aunque no suele usarse.

La ventana *Strings* permite la búsqueda de una carta de referencia por el nombre específico del material.

- En la siguiente pestaña *Parameters*, las opciones *AutoResidue*, *Match Intensity*, *Demote unmatched strong*, *Allow pattern shift* y *Multi Phase* deben estar activos para que las condiciones del experimento sean lo más precisas posible.



(a)

Figura C-3.: Ventana para la búsqueda del patrón teórico en la carta ICOD2013.

Después de establecer las restricciones pertinentes, se ejecuta *Search&Match* haciendo clic en *Ok*. Los patrones de referencia más cercanos a los parámetros establecidos, se ubicarán en el panel *Lists Pane>Pattern List*. Se debe elegir el patrón cuya coincidencia con los picos experimentales sea más cercana. Para determinar el más preciso, se arrastra el patrón elegido, desde la lista *Selected Candidate* hasta *Accepted Pattern*. Para comprobar la coincidencia entre picos, se debe ir a *Pattern* en el panel *Main Graphics* y visualizar lo siguiente (figura C-4):

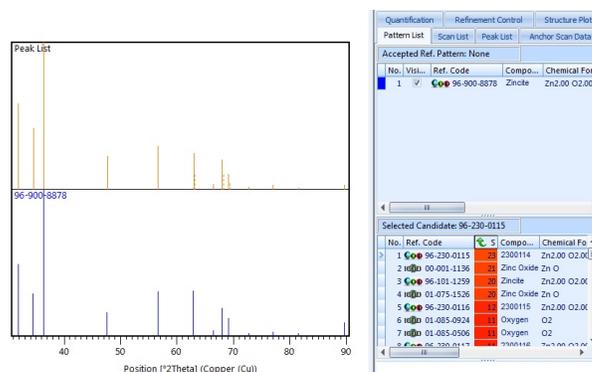


Figura C-4.: Pattern List.

En la gráfica *Peak List* y *96-900-8878*, los picos coinciden en cantidad e intensidad, por tanto, se puede estar seguro sobre su similitud.

4. A continuación, se realiza el análisis de la muestra, de acuerdo a los datos experimentales, para ello:

- En el panel *Accepted Ref. Pattern:96-900-8878*, hacer clic derecho sobre el patrón cargado, y seleccionar *Convert Pattern to Phase* del menú que se despliega. El patrón de referencia convertido, se encontrará en la pestaña *Refinement Control* del *Lists Panel*

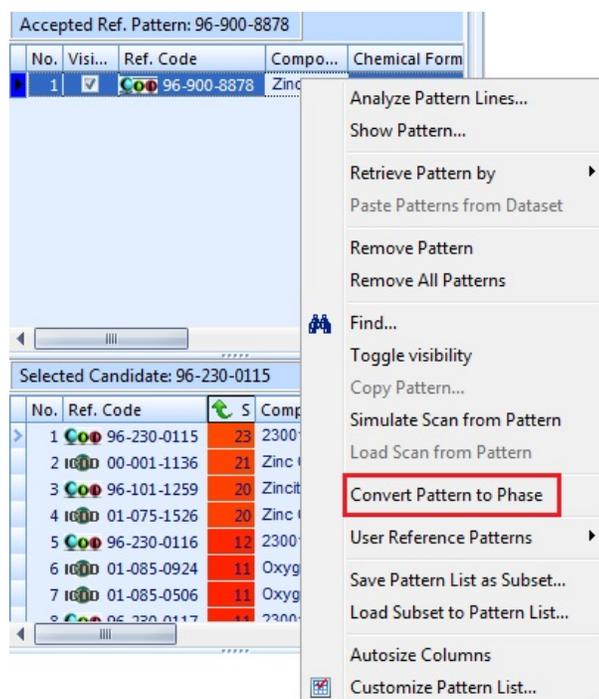


Figura C-5.: Conversión de la phase teórica.

- Al hacer clic en el patrón elegido *Zincite* y explorando el *Object Inspector* figura C-6, nos dirigimos al menú *Phase Profile>Size Strain Analysis>Size and Strain*, con el fin de realizar análisis sobre el tamaño y la tensión en la estructura a estudiar.

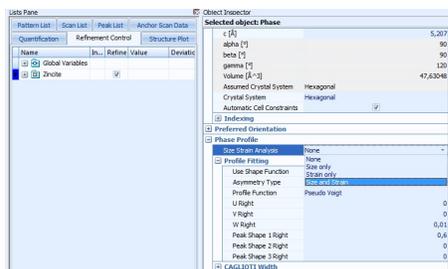


Figura C-6.: List Pane y Object Inspector.

- Procedemos a realizar el refinamiento, verificando que en *Analysis > Rietveld > Refinement Mode*, se encuentre en modo *Semi-automatic Mode*. Una vez establecido, hacemos *Start Rietveld Refinement*.

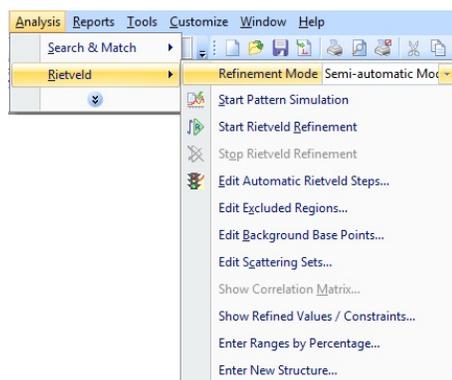


Figura C-7.: Refinamiento Rietveld.

- Una manera de asegurarnos la efectividad del refinamiento Rietveld, consiste en observar los valores del *Agreement Indices* del *Object Inspector* después de hacer clic izquierdo en *Global Variables* del *Lists Panel*. Los valores de esta ventana (figura C-8), indican qué tan bien se han ajustado los datos experimentales a los datos teóricos del patrón elegido.

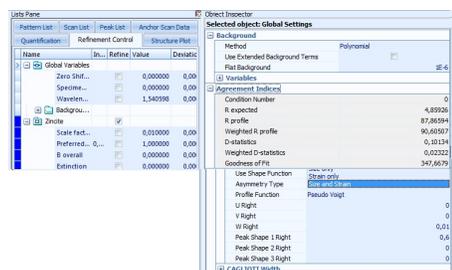


Figura C-8.: Agreement Indices.

$R_{expected}$: evalúa estadísticamente el ruido de los datos. Un valor pequeño indicará mejor calidad en el refinamiento.

$R_{profile}$: es la diferencia residual entre los valores observados y los calculados.

R_{wp} utiliza una función de ponderación para poner más énfasis en el buen ajuste entre los puntos de datos de alta intensidad (picos intensos) y menos énfasis en los puntos de datos de baja intensidad (background). Para un buen ajuste R_{wp} debe ser menor a 10.

Goodness of Fit es $\frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2}$. Un buen valor para este parámetro es menor a 4.

5. Para hacer el refinamiento de esta muestra, se realizaron los siguientes pasos:

- Agregar un átomo al compuesto, ver figura C-9 a). Para ello, hacer clic en la carta

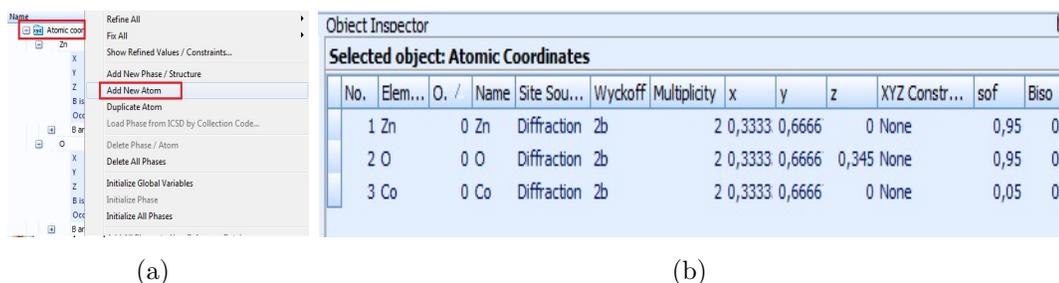


Figura C-9.: Agregar un átomo. a) Atomic Coordinates > Add New Atom, b) Object Inspector.

de referencia *Zincite*, buscar el menú *Atomic Coordinates*, hacer clic derecho y elegir la opción *Add New Atom* aparecerá la ventana de la figura C-9 b).

Verificar en el menú *Atomic Coordinates* que el átomo Co, se encuentre como parte del compuesto. En *Occupancy* cambiamos los valores por la concentración de cobalto agregado al compuesto. Para este caso, se agregó 5% de cobalto (figura C-10).

name	Unit Cell	In...	Refine	Value	Deviation	Code	Constr
Atomic coordinates							
Zn							
X				0,333333	0,000000	0,00	None
Y				0,666667	0,000000	0,00	None
Z				0,000000	0,000000	0,00	None
B isotropic				0,500000	0,000000	0,00	None
B anisotropic				0,950000	0,000000	0,00	None
O							
X				0,333333	0,000000	0,00	None
Y				0,666667	0,000000	0,00	None
Z				0,345000	0,000000	0,00	None
B isotropic				0,500000	0,000000	0,00	None
Occupancy				0,050000	0,000000	0,00	None
B anisotropic							
Co							
X				0,333333	0,000000	0,00	None
Y				0,666667	0,000000	0,00	None
Z				0,000000	0,000000	0,00	None
B isotropic				0,500000	0,000000	0,00	None
Occupancy				0,050000	0,000000	0,00	None
B anisotropic							

Figura C-10.: Concentración de cobalto insertado en el menú *Atomic Coordinates*.

Después de agregar el dopaje, en este caso el cobalto, se realiza el refinamiento Rietveld.

- Haciendo clic derecho sobre el patrón de referencia *Zincite*, elegimos *Refine All* y seleccionamos *Scale Factors*, luego, hacemos clic en *Start Rietveld Refinement*.
- Haciendo clic sobre la siguiente opción del *Refine All*, es decir, en *Cells*, y haciendo clic nuevamente en *Start Rietveld Refinement*, se reducen los valores del *Agreement Indices*.
- Se realiza este procedimiento para cada uno de los parámetros listados en *Refine All*, y se observará que los valores del *Agreement Indices*, reducirán significativamente, ajustando el modelo experimental al modelo teórico. Sin embargo, si estos valores siguen siendo altos, se debe hacer lo siguiente:

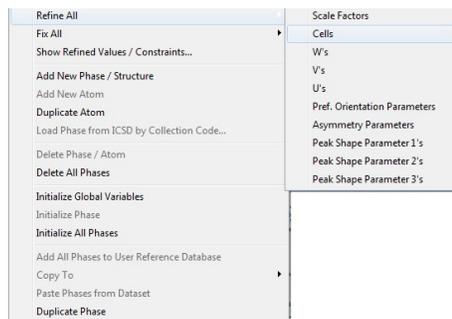


Figura C-11.: Menú Refine All.

- Hacer clic en *Global Variables* para desplegar la lista, y allí activar la casilla *Specimen*, al mismo tiempo hacer clic en el menú *Background*, y activar las casillas *Flat Background*, *Coefficient 1,2 y 3* y *1/x Background* consecutivamente. Luego de activar estas casillas, se hace clic en *Start Rietveld Refinement*, aparecerá la siguiente ventana durante el refinamiento.

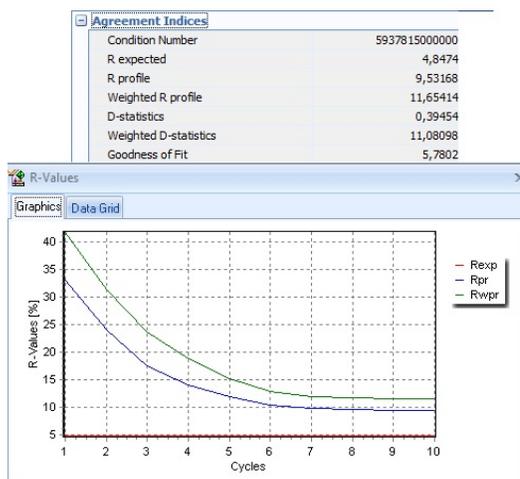


Figura C-12.: Proceso de ajuste Rietveld.

Haciendo clic nuevamente en *Agreement Indices*, veremos que los valores de este panel, han disminuido considerablemente. Aunque estos valores son buenos, podemos seguir refinando mediante combinaciones de los parámetros presentes en los menús *Global Variables* y *Zincite*.

Bibliografía

- [1] Vinod Kumar Joshi. Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2016.
- [2] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 2009.
- [3] Ü Özgür. Alivov ya i, liu c, teke a, reshchikov ma, dođan s, avrutin v, cho sj and morkoç h 2005 j. *Appl. Phys*, 98:041301.
- [4] JA Mera Córdoba, C Córdoba, J Benavides, and O Morán. Preparación de semiconductores tipo zno y zno/mn por sol gel, y análisis del efecto dopante. *Revista Colombiana de Física*, 43(3):805, 2011.
- [5] Eriko Ohshima, Hiraku Ogino, Ikuo Niikura, Katsumi Maeda, Mitsuru Sato, Masumi Ito, and Tsuguo Fukuda. Growth of the 2-in-size bulk zno single crystals by the hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth*, 260(1-2):166–170, 2004.
- [6] Ramón M Mujal Rosas. *Cálculo de líneas y redes eléctricas*, volume 75. Univ. Politèc. de Catalunya, 2010.
- [7] B. G. Yacobi. *Semiconductor Materials*. Kluwer Academic, 2003.
- [8] Raymond A. Serway and Robert J. Beichner. *Física para ciencias e ingeniería*. Mc Graw Hill. Pág. 1413., 2002.
- [9] Donald A. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices. Basic principles*. Elizabeth A. Jones, 2003.
- [10] C. Klingshirn. Zno: Material, physics and applications. *ChemPhysChem. vol. 8. Pag. 782-803*, 2007.
- [11] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté. Pag:372-413, 2003.
- [12] Kwok K. Ng S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2007.
- [13] Walsh D. Syms R. R. Solymar, L. *Electrical properties of materials*. Oxford university press., 2014.

-
- [14] V. A. Ivanov. Diluted magnetic semiconductors and spintronics. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2007.
- [15] Jacek K. Furdyna and Jacek Kossut. *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, Inc., 1988.
- [16] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 2009.
- [17] Samuel San Juan Hernandez. Preparación y caracterización de películas delgadas de zno y zno:al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas solares. Master's thesis, Instituto Politécnico Nacional, 2014.
- [18] Stephen J. Pearton Chennupati Jagadish. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier, 2006.
- [19] Juan Jiménez López Oscar Martínez Sacristán. *Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia*. PhD thesis, Universidad de Valladolid, 2015.
- [20] Manuel Fernando Acosta Humánez et al. *Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas del óxido de zinc dopadas con cobalto*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [21] Raminder Preet Pal Singh, IS Hudhara, Sudhakar Panday, and Shashi Bhushan Rana. The effect of co doping on the structural, optical, and magnetic properties of fe-doped zno nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(3):819–827, 2016.
- [22] R. Kinoshita H. Nakayama and I. Sakamoto. Structural, optical and magnetic properties of znfe/zno multilayers. *AIP Conference Proceedings*, 2013.
- [23] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped zno films. *Applied Physics Letters*, 79(7):988–990, 2001.
- [24] et al. S. J. Gilliland. Role of p-d and s-d interactions in the electronic structure and band gap of $zn_{1-x}m_xo$ ($m = cr, mn, fe, co, ni, and cu$): Photoelectron and optical spectroscopy and first-principles band structure calculations. *Physical Review*, 2012.
- [25] Hyojin Kim Dojin Kim YoungEon Ihm Jae Hyun Kim, Jae Bong Lee and Woong Kil Choo. Characteristics of cobalt-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *IEEE. Transactions on magnetics. Vol38, No5*, 2002.
- [26] L. T. Tseng et al. Intrinsic and spatially nonuniform ferromagnetism in co-doped zno films. *Physical Review B. 96. 104423*, 2017.

- [27] Hyeon-Jun Lee and Chul Hong Park Se-Young Jeong, Chae Ryong Cho. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped zno. *Applied Physics Letters. Volume 81. Number 21.*, 2002.
- [28] M. García. M. Andrés A.Quesada and A. Hernando. Ferromagnetism in bulk co-zn-o. *Journal of Applied Physics 100. 113909*, 2006.
- [29] H. Toyosaki T. Fukumura and Y. Yamada. Magnetic oxide semiconductors. *Semiconduct. Sci. Technol. 20S103-S111.*, 2005.
- [30] T. J. Castro. et al. Optical and magnetic properties of co-doped zno nanoparticles and the onset of ferromagnetic order. *Applied Physics*, 2017.
- [31] W. K.; Kim H.; Kim D.; Ihm Y. Cho, Y. M.; Choo. Effect of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered $zn_{1-x}(co_{0.5}fe)$ thin films. *Applied Physics Letters.*, 80.:3358–3360, 2002.
- [32] H.; Kawai T. Saeki, H.; Tabata. Magnetic and electric properties of vanadium doped zno films. *Solid State Commun.*, 120:439–441, 2001.
- [33] Bhargavi R. Rangarajan N. Siddesh U. Rao C. N. R. Sundaresan, A. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Physical Review B*, 74(16):161306., 2006.
- [34] Sun L. Kong L. G. Kang J. F. Zhang X. Han R. Q. Wang, Y. Room-temperature ferromagnetism in co-doped zno bulk induced by hydrogenation. *Journal of alloys and compounds*, 423(1-2):256–259, 2006.
- [35] Ganesan R. Abdulrahman Syedahamed H. H. Thaiyan M. Gandhi, V. Effect of cobalt doping on structural, optical, and magnetic properties of zno nanoparticles synthesized by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 118(18):9715–9725., 2014.
- [36] J. M. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [37] E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow. *Handbook of Magnetic Materials (Vol. 2)*. Elsevier., (1986).
- [38] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley and Sons., 2011.
- [39] SAP IP Inc. Contact technology guide, November 2018.
- [40] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science and Business Media, 2008.

-
- [41] Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC. Department of crystallography and structural biology, Marzo 2019.
- [42] Bob B He. *Two-dimensional X-ray diffraction*. Wiley Online Library, 2009.
- [43] MIT Center for Materials Science and Engineering. X ray diffraction shared experimental facility, November 2018.
- [44] Robert Alan Young. *The Rietveld method*, volume 5. International union of crystallography, 1993.
- [45] Inc. All Rights Reserved. MMR Technologies. Hall measurement system, 2013.
- [46] Fernando Sáez Vacas. Teoría y práctica del generador hall. 1967.
- [47] J. F. Jaramillo Morales. *Estudio experimental del comportamiento magnético de multicapas Cr/Gd/Cr no homogéneas*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2014.
- [48] Restrepo J. A. Sanin M. A. & Patiño O. E. Rivera, A. R. Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante. *Revista Colombiana de Física*, 2006.
- [49] RK Sendi and S Mahmud. Effects of high-oxygen thermal annealing on structural, electrical and optical properties of undoped zno discs made from 40-nm zno nanoparticles. *Indian Journal of Physics*, 87(6):523–531, 2013.
- [50] Y. Caglar. Sol gel derived nanostructure undoped and cobalt doped zno: Structural, optical and electrical studies. *Journal of alloys and Compounds*. 560, 181-188., 2013.
- [51] Sagredo V. Pernechele C. & Larionova J. Carrero, A. Propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del zno:co preparado por el método sol gel autocombustión. *Ciencia.*, 22((3)), 2015.