

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL SISTEMA EN
BLOQUE $Zn_{1-x}V_xO$.**

JESÚS ERNESTO RAMOS IBARRA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN 2011**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL SISTEMA EN
BLOQUE $Zn_{1-x}V_xO$.**

JESÚS ERNESTO RAMOS IBARRA

Trabajo de investigación para optar por el título de Ingeniero Físico

Director: **GILBERTO BOLAÑOS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN 2011**

Nota de aceptación

Director

Firma del jurado

Firma del jurado

Popayán, 28de Enero de 2011

Dedicatoria

*A mi madre que incondicionalmente
me ha brindado su apoyo y sin ataduras
me ha permitido expresar libremente
mi forma de ser.*

AGRADECIMIENTOS

Al cumplir este objetivo tan importante en mi vida, sería egoísta no agradecer a las personas que han permitido lograrlo. La vida nos permite conocer gente para no enfrenarnos solos al mundo que nos rodea.

A mi madre le debo todo. Después de la muerte de mi padre, quien me inculco buenos valores, ella no solamente siguió cumpliendo con sus labores como madre, sino que también debió asumir nuevas responsabilidades. Ella permitió que la vida, después de la muerte de mi padre, no afectara mi correcto desarrollo y el de mis hermanos. Además, nunca se opuso a los sueños e ideales, es más siempre me permitió expresarme libremente sin ataduras. Sin su comprensión y apoyo nada de lo que soy en la actualidad habría sido posible.

A mis hermanos quienes siempre me ofrecieron momentos de alegría, a Ana María por soportarme en mis momentos de estrés, a Víctor por trasnochar conmigo, a Rolando quien me apoyo económicamente para pagar los primeros semestres y por supuesto a mi abuela, a mi tía y a toda mi familia, quienes siempre me recibieron con los brazos abiertos.

A mis profesores, los cuales me guiaron durante este proceso de aprendizaje. Al profesor Echeverry quien libremente nos ofreció toda su sabiduría. Al profesor Jorge quien a pesar de no ser el director de mí trabajo de grado estuvo muy pendiente de todo lo relacionado. A todos ellos les debo algo, todos ellos han aportado a mi formación.

A mis grandes amigos, Alejandro, Lina, Eiser, David y Julio a través de los cuales he aprendido no solamente temas relacionados con nuestra carrera, sino cosas para toda la vida, cosas más trascendentales.

Y finalmente quiero agradecer a mi novia, Marly que me ha brindado todo su amor sin condiciones. Que ella esté a mi lado en realidad me hace pensar en los milagros y las bendiciones. A ella le agradezco por hacerme crecer como persona, por hacerme sentir

cosas indescriptibles, por hacerme creer que la felicidad si existe y sobre todo por permitirme conocer el verdadero amor, A su lado quiero descubrir el mundo, a su lado quiero permanecer...

RESUMEN

Actualmente los semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés) han generado gran interés en la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos como memorias no volátiles, sensores magnéticos y aislantes ópticos, sin embargo, la posibilidad de controlar el magnetismo por campos eléctricos y magnéticos aún está en creciente investigación. De acuerdo a primeros estudios, el estado ferromagnético del semiconductor ZnO es estabilizado cuando se dopa este sistema con metales de transición, como el Vanadio en porcentajes de 5-25%; desafortunadamente, muy pocos trabajos han sido reportados.

Muestras en bloque de $Zn_{1-x}V_xO$, fueron fabricadas en atmósfera de aire por el método de Reacción de Estado Sólido cuya estructura cristalina se estudió por difracción de Rayos-X (DRX) encontrando una fase mayoritaria tipo Wurtzita correspondiente al ZnO y fases secundarias asociadas a diferentes Vanadatos de Zinc. Debido al corrimiento de los picos de difracción respecto a los del ZnO puro cuando es dopado, se evidencia una variación de los parámetros de red cuando el porcentaje de Vanadio es incrementado, además el aumento de la temperatura de calcinación tiene efectos estructurales importantes, ya que durante el cambio de temperatura de 650 a 800°C las fases identificadas se ven modificadas abruptamente, repercutiendo en las propiedades físicas del material obtenido.

Se midieron las propiedades magnéticas del material hallando las curvas de magnetización versus campo magnético ($M - H$) observando un comportamiento típico de los materiales ferromagnéticos cuando el material fue dopado al 12.5% de Vanadio. Cuando se caracterizó el material mediante la medida de magnetización en función de la temperatura ($M(T)$) no se evidencian transiciones de fase del estado ferromagnético al paramagnético dentro del intervalo de 5 a 320K, lo que sugiere que la temperatura de Curie es superior a 320K disminuyendo con la temperatura de calcinación.

Se obtuvo el espectro de absorción UV-Visible y UV-Visible de Reflectancia Difusa mostrando la banda de absorción típica del ZnO . Se observa una disminución en las propiedades de absorción en el visible, sin embargo se refleja hasta el 85% de este tipo de frecuencias, además usando el modelo de Kubelka-Munk del espectro de Reflectancia Difusa, se halló el gap de energía el cual resultó ser muy cercano al valor estándar del ZnO , 3.30 eV, indicando que aunque propiedades magnéticas fueron generadas cuando el material es dopado, las propiedades eléctricas aunque disminuyen un poco cuando la temperatura de calcinación aumenta de 650 a 800°C, aún se mantiene en el rango de un semiconductor típico.

Finalmente, con la ayuda de estudios previos, se sintetizó ZnO por el Método de Precipitación Controlada (MPC); las etapas involucradas en este proceso (re-dispersión y calcinación) fueron analizadas con Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El análisis de difracción de Rayos-X (DRX) de los polvos sintetizados, muestra todos los picos característicos del ZnO sin ninguna fase secundaria. Luego, usando el método de Reacción de Estado Sólido se fabricaron muestras con el ZnO sintetizado con diferentes porcentajes de dopaje y se caracterizaron magnéticamente las muestras obtenidas con un 7.5% de dopaje mostrando que el comportamiento en las curvas de magnetización versus campo magnético es muy parecido a las muestras fabricadas con ZnO comercial. El estudio de sus propiedades ópticas indica que el tamaño de partícula obtenido por este método es muy pequeño, ya que efectos de scattering que aparecieron en las muestras fabricadas con ZnO comercial, no aparecen en el ZnO sintetizado. Además, el gap de energía se mantiene dentro del rango de un semiconductor, sin mostrar grandes variaciones respecto al ZnO comercial.

CONTENIDO

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL	21
1.1 Planteamiento del problema	22
1.2 Justificación	23
1.3 Objetivos	25
1.3.1 Objetivos generales	25
1.3.2 Objetivos específicos	25
1.4 Propiedades físicas del Óxido de Zinc (<i>ZnO</i>)	26
1.5 Dopaje con metales de transición	27
1.6 Comentarios generales acerca de los semiconductores magnéticos diluidos ..	28
(DMS) y “Espintrónica”	
1.7 Referencias	32
CAPITULO 2: FABRICACIÓN POR EL MÉTODO DE REACCIÓN DE	34
ESTADO SÓLIDO DE MUESTRAS EN BLOQUE DE $Zn_{1-x}V_xO$	
2.1 Reacción de Estado Sólido	35
2.2 Descripción del proceso básico de sinterización	36
2.2.1 Preparación de las muestras	37
2.2.2 Compactación	39
2.2.3 Sinterización	41
2.3 Conclusiones	43
2.4 Referencias	44
CAPITULO 3: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	45
3.1 Difracción de Rayos X	46
3.1.1 Análisis de la estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X ...	47
3.2 Conclusiones	57

3.3 Referencias	58
CAPITULO 4: CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	60
4.1 Clasificación de materiales magnéticos	61
4.2 Ley de Curie	66
4.3 Histéresis Magnética	67
4.4 Equipos de caracterización magnética	69
4.4.1 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	69
4.4.2 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)	70
4.5 Caracterizaciones	72
4.5.1 Magnetización versus campo magnético	72
4.5.2 Magnetización en función de la temperatura	81
4.6 Conclusiones	84
4.7 Referencias	85
CAPITULO 5: CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	87
5.1 Absorción óptica	88
5.1.1 Espectroscopia UV-Vis	88
5.1.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	89
5.2 Caracterización óptica	92
5.2 Conclusiones	97
5.3 Referencias	98
CAPITULO ESPECIAL: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL $Zn_{1-x}V_xO$	99

OBTENIDO MEDIANTE EL USO DE ZnO SINTETIZADO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

6.1 Precipitación de sólidos a partir de soluciones	100
6.2 Conceptos básicos	101
6.3 Formación de partículas de ZnO por el Método de Precipitación Controlada	104
6.3.1 Seguimiento de los efectos de re-dispersión y calcinación mediante	106
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	
6.3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) ..	106
6.3.1.2 Efectos de la re-dispersión y calcinación	107
6.4 Obtención de $Zn_{1-x}V_xO$ mediante el uso de ZnO sintetizado por el Método de Precipitación Controlada.	115
6.5 Caracterizaciones	115
6.5.1 Estructural	115
6.5.2 Magnética	117
6.5.3 Óptica	119
6.6 Conclusiones	124
6.7 Referencias	126

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Ángulo de Bragg	θ
Campo coercitivo	H_c
Cambio en la energía libre de Gibbs	ΔG
Coefficiente de absorción	K
Coefficiente de absorción lineal	α
Coefficiente de dispersión	S
Constante de Curie	C
Difracción de Rayos-X	DRX
Electrón-volts	eV
Energía del fotón	$h\nu$
Epitaxia por haces moleculares	MBE
Espectroscopia de reflectancia difusa	DRS
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	$FTIR$
Kilovoltios	Kv
Longitud de onda	λ
Magnetización de saturación	M_s
Magnetómetro de muestra vibrante	VSM
Método de Precipitación Controlada	MPC
Miliamperios	mA
Momento angular orbital	l
Momentos magnéticos	emu
Oersted	Oe
Potencial químico	μ
Remisión o función de Kubelka-Munk	$F(R_\infty)$

Reflectancia	<i>R</i>
Revoluciones por minuto	<i>rpm</i>
Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida	<i>RKKY</i>
Semiconductores Magnéticos Diluidos	<i>DMS</i>
Sistema de medición de propiedades físicas	<i>PPMS</i>
Susceptibilidad magnética	χ
Temperatura de Curie	<i>T_S</i>
Temperatura de Néel	<i>T_N</i>
Tesla	<i>T</i>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Propiedades físicas del <i>ZnO</i>	27
Tabla 3.1	Condiciones usadas para la obtención de los difractogramas	47
Tabla 3.2	Planos más representativos del <i>ZnO</i>	50
Tabla 4.1	Especificaciones para realizar magnetometría y parámetros del “VSM” en el “PPMS”	71
Tabla 4.2	Magnetizaciones de saturación y campos coercitivos de las muestras calcinadas a 650°C y dopadas al 12.5%	77
Tabla 4.3	Magnetizaciones de saturación y campos coercitivos de las muestras calcinadas a 800°C y dopadas al 12.5%	79
Tabla 5.1	Gap's de energía obtenidos de los espectros UV-Visible de Reflectancia Difusa	95
Tabla 6.1	Valores de gap de energía obtenidos del espectro de absorción de muestras fabricadas con <i>ZnO</i> sintetizado	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO . Círculos grises, Zinc, círculos amarillos, Oxígenos.	26
Figura 2.1	(a) Muestra de ZnO (b) Muestra de V_2O_5	38
Figura 2.2	Rampa de pre-calcinación para todas las muestras fabricadas	38
Figura 2.3	Izquierda arriba: troquel, Izquierda abajo pastillas, y derecha prensa hidráulica.	40
Figura 2.4	Rampa seguida durante el proceso de calcinación.	42
Figura 3.1	Ley de Bragg	46
Figura 3.2	Difractómetro	47
Figura 3.3	Muestras calcinadas a 500°C dopadas al 7.5 y 12.5%	48
Figura 3.4	Muestras calcinadas a 550°C dopadas al 7.5 y 12.5%	49
Figura 3.5	Picos más representativos del ZnO : se muestra el desplazamiento de los picos por efectos del dopaje.	50
Figura 3.6	Fases identificadas en las muestras calcinadas a 500°C . El asterisco y los círculos indican la presencia de V_2O_5 y de $Zn_2V_2O_7$ respectivamente.	52
Figura 3.7	Coincidencia de planos de algunas fases secundarias identificadas.	53
Figura 3.8	Muestras calcinadas a 650°C dopadas al 2.5, 7.5 y 12.5%	53
Figura 3.9	Muestras calcinadas a 800°C dopadas al 2.5, 7.5 y 12.5%	54
Figura 3.10	Fases presentes en las muestras calcinadas a 800°C	55
Figura 3.11	Picos más representativos de la fase $Zn_4V_2O_9$	56

Figura 4.1	Curvas de magnetización versus campo magnético mostrando el comportamiento de los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.	62
Figura 4.2	Ciclo de histéresis magnética	68
Figura 4.3	Algunos componentes del “PPMS”. De izquierda a derecha, consola de control, torre electrónica del “Control Area Network (CAN)” y el “Dewar” con ensamblaje de sonda criogénica	72
Figura 4.4	De izquierda a derecha, Soporte de la capsula y soporte de calibración de posición	73
Figura 4.5	Curva de magnetización versus campo magnético a 50 y 300K que muestra el estado diamagnético puro del <i>ZnO</i>	74
Figura 4.6	Magnetización versus campo magnético de las muestras calcinadas a 650°C dopadas al 2.5%	75
Figura 4.7	Magnetización versus campo magnético de las muestras calcinadas a 650°C (arriba) y 800°C (abajo) dopadas al 7.5%	76
Figura 4.8	Magnetización versus campo magnético (a) a 5K y (b) a 77 y 300K de las muestras calcinadas a 650°C dopadas al 12.5%	78
Figura 4.9	Magnetización versus campo magnético (a) a 5K y (b) a 77 y 300K de las muestras calcinadas a 800°C dopadas al 12.5%	80
Figura 4.10	Curvas de magnetización en función de la temperatura. (a) Muestra calcinada a 650°C. (b) muestra calcinada a 800°C (curva con ZFC de 0.2T)	82
Figura 5.1	Espectro UV-Visible de Reflectancia Difusa de partículas de <i>ZnO</i> nanométrico, nanométrico recubierto y <i>ZnO</i> comercial	90
Figura 5.2	Izquierda, Espectrofotómetro UV-Visible y derecha, Espectrofotómetro UV-Visible de Reflectancia Difusa	92
Figura 5.3	Espectro UV-Visible de Reflectancia Difusa de las muestras dopadas al 12.5% y calcinadas a 650 y 800°C	94
Figura 5.4	Ajuste lineal de los espectros de Reflectancia Difusa	95

Figura 6.1	De izquierda a derecha, “Dosimat Metrohm 775”, “pH-metro Metrohm 744” y “Rotavapor Buchi R-124”	104
Figura 6.2	Rampa seguida durante el proceso de calcinación de los polvos de <i>ZnO</i>	105
Figura 6.3	Espectros Infrarrojos durante el proceso de lavado	108
Figura 6.4	Deconvoluciones de los espectros infrarrojos en la etapa de lavado	109
Figura 6.5	Contraste entre el espectro Infrarrojo obtenido después del 4to Lavado y la etapa del secado	111
Figura 6.6	Deconvolución del espectro Infrarrojo de la etapa de secado	112
Figura 6.7	Espectros infrarrojos después de la calcinación de las muestras	113
Figura 6.8	Deconvolución del espectro Infrarrojo de la etapa de calcinación	113
Figura 6.9	Difractograma del <i>ZnO</i> sintetizado	114
Figura 6.10	Rampa del proceso de calcinación	115
Figura 6.11	Difractogramas de las muestras calcinadas a 500°C con <i>ZnO</i> sintetizado	116
Figura 6.12	Difractogramas de las muestras calcinadas a 650°C con <i>ZnO</i> sintetizado	116
Figura 6.13	Curvas de magnetización versus campo magnético para las muestras fabricadas con <i>ZnO</i> sintetizado y calcinadas a 500°C	117
Figura 6.14	Curvas de magnetización versus campo magnético para las muestras fabricadas con <i>ZnO</i> sintetizado y calcinadas a 650°C	118
Figura 6.15.	Espectro UV-Visible de (a) <i>ZnO</i> sintetizado y de las muestras calcinadas a 500°C a los porcentajes de (b) 2.5%, (c) 7.5%, y (d) 12.5%	119
Figura 6.16	Espectro UV-Visible de (a) <i>ZnO</i> sintetizado y de las muestras calcinadas a 650°C a los porcentajes de (b) 2.5%, (c) 7.5%, y (d) 12.5%	120

Figura 6.17	Primera derivada del espectro de absorción de (a) <i>ZnO</i> sintetizado y dopado al (b) 2.5%, (b) 7.5%, y (c) 12.5%.de las muestras calcinadas a 500°C	122
Figura 6.18	Primera derivada del espectro de absorción de (a) <i>ZnO</i> sintetizado y dopado al (b) 2.5%, (b) 7.5%, y (c) 12.5%.de las muestras calcinadas a 650°C	123
Figura I.1	Ocurrencia de la interacción de super-intercambio en un óxido magnético. Las flechas representan los espines de los electrones estando envueltos en la interacción entre el metal y el átomo de oxígeno.	130

LISTA DE ANEXOS

Anexo I	I.1. Interacciones de intercambio en semiconductores magnéticos diluidos	129
	I.1.1. Interacción de super-intercambio	129
	I.1.2. Interacción de intercambio RKKY	131
	I.1.3. Interacción de doble intercambio	131
	I.2. Referencias	132
Anexo II	Espectro Infrarrojo de Acetato de Zinc ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$)	133
Anexo III	Deconvolución del espectro Infrarrojo del ZnO comercial	134
Anexo IV	Divulgación de resultados	135
Anexo V	Trabajos futuros	136

CAPÍTULO 1

Introducción General

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde los años 70, la miniaturización obedeciendo la ley de Moore* [1] ha generado un aumento exponencial en la cantidad de información procesada, almacenada y transmitida por unidad de área en microprocesadores, memorias y fibras de vidrio, respectivamente.

Disminuir en tamaño los dispositivos electrónicos, implica continuar con la miniaturización de los transistores y plantear nuevos enfoques tecnológicos para encontrar la forma de procesar información a nivel nanométrico [2]. Cuando se presenta la transición de tamaño del nivel micro al nanométrico, la física involucrada cambia y es necesario replantear tales dispositivos. La descripción teórica aún es tema de estudio y no es posible predecir totalmente su funcionamiento. Además, cuando se disminuye el tamaño de los materiales, la potencia necesaria aumenta porque las pérdidas de energía en forma de calor se acrecientan dadas las altas corrientes que circulan en áreas tan pequeñas [3].

Actualmente las perspectivas se centran en encontrar nuevos materiales con propiedades eléctricas y magnéticas que permitan generar nuevos dispositivos que sigan la ley de Moore. Aunque los materiales con los que se trabaja en la actualidad se pueden polarizar, necesitan de campos magnéticos muy grandes y temperaturas demasiado bajas para su correcto funcionamiento, lo que involucra tener sistemas de refrigeración en cada dispositivo fabricado ocasionando inversiones aún más altas para mantener una temperatura adecuada de los materiales volviéndose poco atractivas para su comercialización.

*La Ley de Moore expresa que aproximadamente cada 24 meses se duplica el número de transistores en un circuito integrado. Se trata de una ley empírica, formulada por el co-fundador de Intel, Gordon E. Moore el 19 de abril de 1965, cuyo cumplimiento se ha podido constatar hasta hoy.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Desde que Feynman formuló el interrogante acerca de la manipulación de átomos a conveniencia [4], ha habido un natural interés en ver que podría pasar en ese tipo de estructuras. Gracias a la Computación Cuántica como modelo teórico, en las últimas décadas se ha dado respuesta a cada una de las preguntas que se plantearon acerca del posible funcionamiento de tales estructuras. El espín del electrón se constituyó en el modelo físico que permitiría la construcción de un dispositivo electrónico basado en las leyes del Cómputo Cuántico [5].

Desafortunadamente los materiales deben cumplir ciertas características específicas, conformando un nuevo campo de investigación en dispositivos nanométricos. Algunas de las técnicas usadas como la de Reacción de Estado Sólido [6], Precipitación Controlada [7], Sol Gel y Pechinni son el punto de partida para la investigación de materiales dopados que puedan brindar las características requeridas como los semiconductores magnéticos diluidos [8] que se han convertido en el centro de atención en la última década.

Dentro de los semiconductores magnéticos diluidos, los óxidos semiconductores magnéticos [9], óxidos semiconductores dopados con metales de transición presentan ventajas frente a los demás materiales estudiados, dado que los campos magnéticos que se necesitan para polarizarlos son muy pequeños y sus temperaturas de Curie son elevadas, lo que garantizaría estabilidad en sus propiedades magnéticas para la fabricación de dispositivos “Espintrónicos” [10] a temperatura ambiente.

Elementos de transición como el Vanadio, que posee propiedades magnéticas, siempre ha mostrado características importantes en el momento de ser utilizado como dopante en los semiconductores [11,12].

El desarrollo de dispositivos “Optoelectrónicos” emisores en todo el rango de longitudes de onda depende fuertemente de la evolución de los semiconductores de gap ancho [13,14]. Los nitruros, en especial el nitruro de galio (*GaN*), han sido considerados como los

materiales más prometedores de cara a la fabricación de dispositivos ópticos en la zona de longitudes de onda corta [15]. Sin embargo, la falta de disponibilidad de sustratos de *GaN* obliga a crecer capas delgadas de dicho material heteroepitaxialmente sobre otros sustratos. Este hecho limita la obtención de capas de *GaN* de buena calidad cristalina y con una superficie libre de fracturas.

Entonces, el hecho de que el Oxido de Zinc posea la misma estructura cristalina (con una diferencia del 2.0 % y del 0.5 % para los parámetros *a* y *c*, respectivamente) que el *GaN*, lo convierte en un excelente sustrato para su crecimiento heteroepitaxial. Por otro lado, el hecho de poseer un gap directo de 3.30 eV [16] a temperatura ambiente, le permite ser transparente a la luz visible por lo que no sería necesario apantallar ese tipo de frecuencias cuando sea utilizado en un dispositivo electrónico [17], convirtiéndolo en uno de los principales candidatos para actuar como elemento activo en el desarrollo de este tipo de dispositivos “Optoelectrónicos” [14]. Su alta energía de enlace excitónico, puede permitir la emisión estimulada a temperaturas mayores a los valores ambientales ($\sim 550\text{ K}$). Además, su módulo de cizalladura hace que sea un material mucho más estable que los demás compuestos de la familia II-VI, incluso más que otros semiconductores con tecnología totalmente establecida como el *GaAs*. Todas estas propiedades han hecho que el estudio del *ZnO* halla crecido exponencialmente en los últimos años, en especial después de la obtención de emisión estimulada a temperatura ambiente en capas de *ZnO* crecidas mediante epitaxia por haces moleculares (*MBE*) [16, 18,19].

Sus adecuadas propiedades físicas le convierten en un posible candidato tanto para su utilización como sustrato para el crecimiento heteroepitaxial de *GaN*, ó cuando es dopado con elementos de transición como el vanadio, para su utilización directa en dispositivos “Optoelectrónicos” y “Espintrónicos”.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

Fabricar muestras en bloque del sistema $Zn_{1-x}V_xO$, utilizando el método de Reacción de Estado Sólido y caracterizar magnéticamente para analizar su respuesta frente al dopaje y la temperatura de calcinación.

1.3.2. Objetivos específicos

- Fabricar pastillas del sistema $Zn_{1-x}V_xO$, variando el porcentaje de vanadio de las muestras de $x=0.025$ a $x=0.14$.
- Calcinar el material en bloque del sistema $Zn_{1-x}V_xO$, a través del Método de Reacción de Estado Sólido
- Analizar la estructura cristalina de las muestras en bloque del sistema $Zn_{1-x}V_xO$, mediante Difracción de Rayos X (DRX)
- Medir las propiedades magnéticas de las muestras en bloque del sistema $Zn_{1-x}V_xO$, (variación de la Magnetización en función del campo magnético ($M - H$) y la Temperatura ($M(T)$))
- Optimizar los parámetros de calcinación de las muestras en bloque para que cada vez su fabricación sea mucho más controlada y por lo tanto de mayor calidad.

1.4. PROPIEDADES FÍSICAS DEL ÓXIDO DE ZINC (ZnO)

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [20]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo Wurtzita [16], (*Figura 1.1 [21]*). En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica se puede apreciar con claridad en la siguiente figura:

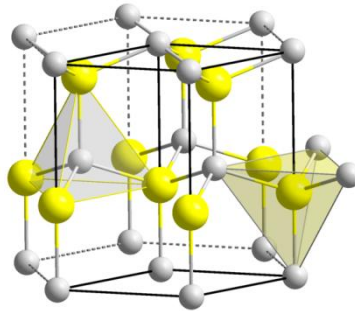


Figura 1.1. Estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO. Círculos grises, Zinc, círculos amarillos, Oxígenos.

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial $P6_3mc(C_{6v}^4)$ y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de Zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [22].

En la *Tabla 1.1* se presentan algunas de las propiedades físicas más relevantes del ZnO [16]:

Propiedad	Símbolo (Unidades)	Valor
Parámetros de red	$a, c(\text{Å})$	3.253, 5.213
Temperatura de fusión	$T_f (K)$	>2250
Densidad	$\rho(\text{Kg} * m^{-3})$	5675
Entalpía de formación	$\Delta H(\text{Jmol}^{-1})$	$6.5 * 10^5$
Entropía de formación	$\Delta S(\text{Jmol}^{-1} K^{-1})$	100
Calor específico	$C_p(\text{Jmol}^{-1} K^{-1})$	41
Coeficiente de expansión térmica	$\alpha_a (K^{-1})$	$6.5 * 10^{-6}$
	$\alpha_c (K^{-1})$	$3.0 * 10^{-6}$
Conductividad térmica	$\lambda(\text{Wm}^{-1} K^{-1})$	0.6
Modulo de cizalladura	$H(\text{GPa})$	44
Gap (2K)	$E_g (eV)$	3.42
Gap (300K)	$E_g (eV)$	3.30
Energía de enlace excitónico	$E_g (meV)$	60
Masa efectiva de los electrones	m_n^*	$0.28m_0$
Masa efectiva de los huecos	m_p^*	$0.59m_0$

Tabla 1.1. Propiedades físicas del ZnO

Algunas de estas propiedades le convierten en un excelente candidato para actuar como material activo en dispositivos “Optoelectrónicos” y “Espintrónicos”.

1.5. DOPAJE CON METALES DE TRANSICIÓN

Las impurezas, como metales de transición, son interesantes desde dos puntos de vista; el primero trata con el dopaje como aceptor en el contexto de propiedades electrónicas. El otro trata con propiedades magnéticas cuando la concentración del elemento de transición es relativamente alta pero aún dentro del límite de disolución de tal forma que no cambie la naturaleza estructural de la matriz del ZnO . En la parte magnética, extendiendo la interacción magnética mediada por portadores, *Dietl et al* [23] predijo ferromagnetismo a altas temperaturas en $Mn_xZn_{1-x}O$ y $Mn_xGa_{1-x}N$ con $x = 0.05$ y aplicaciones potenciales de estos materiales en la electrónica de transporte de espín (“Espintrónica” [10]). Esto inició una intensa actividad de dopar ZnO y GaN con Mn y también otros metales de transición con el impulso proporcionado por la tentación de desarrollar la electrónica usando la carga y el espín combinados.

Cuando el material huésped es dopado con Mn (u otro metal de transición), el campo cristalino modifica las energías de emisión asociado con las transiciones internas dentro del átomo de Mn . Es más, transiciones envolviendo niveles inducidos por el Mn en el material huésped* aparecen, los aspectos específicos dependen de las interacciones del átomo de Mn con el material huésped. Se espera que los niveles $Mn^{2+}(d^5)$ hibridicen con bandas $s - p$ del huésped y se amplíen las bandas d , aún estrechas. Una idea puede ser así adquirida discutiendo la naturaleza de las intra-transiciones en átomos libres de Mn y en seguida Mn^{2+} aislado ocupando el sitio de un catión en el material huésped.

Los metales de transición tienen electrones de valencia correspondientes a los orbitales $4s$, y tienen parcialmente llenos los orbitales $3d$, así el nombre de metales de transición $3d$ (i.e., Mn con la estructura de orbitales de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$). Considere un ion libre o aislado, todos los orbitales electrónicos están llenos excepto uno que es el

*Aunque según la Real Academia de la Lengua Española, el significado de huésped como “el que aloja” es anticuado y está en desuso, como termino científico, huésped todavía conserva ese sentido.

orbital $3d$ en metales de transición y el orbital $4f$ en tierras raras. Supongamos que los niveles del electrón en el orbital parcialmente vacío son caracterizados por un momento angular orbital l , que asume el valor de 2 para estados $3d$ (aquí, $n = 3$ y $l = n - 1 = 2$). En el orbital particular, hay $2l + 1$ estados $[-l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l]$ (se asigna una letra para cada uno de los l_z), cada uno de los cuales puede tener dos electrones, uno con spin “up” (hacia arriba) y otro con “down” (hacia abajo), los cuales resultarían en 10 estados para los orbitales $3d$. Si los electrones no interactuaran con cada uno de los otros, el estado base iónico sería degenerado. Sin embargo, esta degeneración, aunque no completamente, es eliminada por la interacción de Coulomb electrón-electrón y la interacción orbital del espín del electrón.

Las bandas d de los metales de transición hibridizan con las bandas de valencia del huésped para formar el enlace tetrahedral. Esta hibridación da lugar a la interacción de intercambio (*ver Anexo I*) entre los spines $3d$ localizados y los portadores en la banda de valencia del huésped. En el más simple de los modelos, la banda s de la banda de conducción no se mezcla con las bandas d de los metales de transición, pero es aún influenciada por el ion magnético.

1.6. COMENTARIOS GENERALES ACERCA DE LOS SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUIDOS Y “ESPINTRÓNICA”

Semiconductores dopados con metales de transición, pasando por los del tipo II-VI tales como $(\text{Zn.Mn})\text{S}$, $(\text{Zn.Mn})\text{Se}$, y $(\text{Cd.Mn})\text{Te}$ [24], y luego por los del tipo III-V basados en arseniuro tales como $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [25] y $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [26] seguidos por GaN y ZnO , han sido considerados para Magneto-electrónica*. Si los momentos magnéticos de metales de transición pueden ser alineados, esto podría abrir el camino a nuevos dispositivos dependiendo del grado con el cual el alineamiento es controlado.

*En este trabajo se usará indiferentemente el término “Espintrónica” y Magneto-electrónica.

Los sistemas del tipo II-VI poseen de temperaturas críticas bajas ($<30\text{K}$) arriba de las cuales el ordenamiento magnético no es mantenido. Esa temperatura en sistemas basados en *GaAs* es cercana a 170K y aumenta, si son usados métodos de modulación de dopaje para aumentar la concentración de huecos.

Si el ferromagnetismo fuera obtenido en *ZnO* y otros materiales como nitratos por encima de la temperatura ambiente, eso podría formar las bases para la fabricación de dispositivos basados en la mezcla funcional de espín y carga. Los dispositivos que utilizan el espín de una u otra forma caen dentro del naciente campo de la “Espintrónica”.

La “Espintrónica” [10] utiliza el espín del electrón de modo similar a la utilización que se hace de la carga eléctrica en los dispositivos electrónicos. Desde la perspectiva de fabricación de memorias magnéticas, la importancia de la “Espintrónica” está asociada a la posibilidad de variar la imanación con corrientes eléctricas y la de producir polarización de espín de la corriente como consecuencia de la imanación. La memoria magnética coexiste en los ordenadores con la memoria rápida de semiconductores. La memoria almacenada en el disco duro es magnética y, por tanto, se mantiene con el dispositivo desconectado del suministro de energía eléctrica. Su escritura y lectura constituyen procesos lentos y de bajo costo. Durante el tiempo de trabajo con el ordenador se utiliza la memoria de semiconductores que trabajan como transistores MOFSET que tienen capacidad de presentar dos estados, conductor y aislante, que se asocian a los dos dígitos binarios 0 y 1. Cuando presionamos la tecla “guardar” la memoria almacenada en el sistema semiconductor se traspassa al disco duro. La memoria semiconductor es rápida pero volátil ya que se borra al detenerse el suministro de energía, como todos hemos apreciado y sufrido al cortarse inesperadamente la energía eléctrica. La transferencia de información entre ambos sistemas y todo el engorro asociado a los requerimientos de coexistencia de dos tecnologías tan distintas podría desaparecer si contáramos con semiconductores magnéticos. Los átomos de cierto volumen de la red semiconductor se encontrarían imanados según una dirección fija y los electrones de conducción de esa región se

polarizarían en espín por interacción con el momento magnético de los átomos. Cuando se generara la corriente eléctrica la medida de su polarización de espín nos informaría del estado de imanación de esos átomos. La lectura y la escritura podrían hacerse mediante los electrones de conducción y el papel de los bits actuales lo harían los grupos de átomos de la red. Estos principios generales potenciaron un creciente interés por la búsqueda de semiconductores magnéticos. En 1998 *Ohno* propuso la inclusión de una pequeña fracción de átomos magnéticos en una matriz semiconductor [26]. Este tipo de materiales se conocen como semiconductores magnéticos diluidos. Los átomos magnéticos deben estar separados para no modificar la estructura semiconductor de las bandas, pero este requisito conduce inevitablemente a una reducción de la interacción de intercambio (*ver Anexo I*) entre estos átomos y consecuentemente a la disminución de la temperatura de Curie suponiendo que se alcanzara el orden ferromagnético. *Ohno*, a pesar de estas dificultades, sugirió que algunos compuestos podrían presentar temperaturas de Curie superiores a la temperatura ambiente y según sus cálculos el óxido de zinc (ZnO) dopado con manganeso debería presentar una temperatura de Curie superior a los 400°C.

Para una incorporación satisfactoria del espín en la tecnología de semiconductores existente, diferentes técnicas tales como inyección eficiente, transporte, control y manipulación, y detección de polarización de espín como también corrientes polarizadas de espín deben resolverse. Transistores más rápidos y de menor consumo de potencia han sido reportados como posibles porque el cambio de espín requiere de 10-50 veces menos potencia y es 10 veces más rápido que el transporte de un electrón a través del canal en un FET tradicional. Los desafíos, sin embargo, son formidables en que, además de la inyección coherente de espín, las dimensiones del dispositivo deben ser comparables, si no inferior, a las longitudes de coherencia de espín.

1.7. REFERENCIAS

- [01] Moore, Gordon E. “*Cramming more components onto integrated circuits*”. Electronics, Volume 38, Number 8, April 19, 1965.
- [02] Das, S. Gates, A. J. Abdu, H. A. Rose, G. S. Picconatto, C. A. & Ellenbogen, J. C. “*Designs for ultra-tiny, special-purpose nanoelectronic circuits*”. *IEEE Trans. on Circuits and Systems I* **54** (2007).
- [03] William Francis Magie. “*Principles of physics: Designed for use as a textbook of general physics*”. New York: The Century Co. (1911)..
- [04] Feynman R P, “*There's plenty of room at the bottom*”, Engineering and Science magazine, vol. XXIII, no. 5, February 1960.
- [05] Nielsen, M. y Chuang, I. “*Quantum computation and quantum information*” Cambridge University Press (September, 2000)
- [06] C. F. Giménez, V. A. Borrás, “*Tecnología de materiales*”, Universidad Politécnica de Valencia, 2003.
- [07] J. E. Rodríguez-Páez, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, “*Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles*”. J. of Eur. Ceram. Soc. 21. p. 925-933, (2001).
- [08] Kazushi Kagami, Masao Takahashi, Chitoshi Yasuda, Kenn Kubo, “*Theory of diluted magnetic semiconductors: A minimal model*”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Volume 7, Issue 1, January 2006, Pages 31-41.
- [09] J.M.D. Coey, “*Dilute magnetic oxides*”, *Solid State and Materials Science* 10 (2006) 83-92.
- [10] Igor Zutic, Jaroslav Fabian, S. Das Sarma, “*Spintronics: Fundamentals and applications*”, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 76, April 2004
- [11] E. Schlenker, A. Bakin, B. Postels, A.C. Mofor, M. Kreye, C. Ronning, S. Sievers, M. Albrecht, U. Siegner, R. Kling, A. Waag, “*Magnetic characterization of ZnO doped with vanadium*”, *Superlattices and Microstructures*, Volume 42, Issues 1-6, July-December 2007, Pages 236-241
- [12] G.Y. Gao, K.L. Yao, Z.L. Liu, “*First-principles study on magnetism and*

electronic structure of V-doped rutile TiO₂”, Physics Letters A, Volume 359, Issue 5, 4 December 2006, Pages 523-527

- [13] Neumark, G. F., Kuskovsky, I. L., Jiang, H. (eds.), “*Wide bandgap light emitting materials and devices*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [14] Capper, P., Mauk, M. (eds.), “*Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials*”, John Wiley, 2007.
- [15] Damen et al, Phys. Rev. 142, 570 (1966).
- [16] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, “*Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [17] H. Tabata, H, Matsui, H. Saeki, S. Masuda, “*Construction of ZnO devices: electric and magnetic properties*”, 12th GAAS Symposium – Amsterdam, 2004.
- [18] Yoon S W, Cho S B, We S C, Yoon S, Suh B J, Song H K, Shin Y J 2003, J. Appl. Phys. **93**, 7879
- [19] Kolesnik S, Dabrowski B and Mais J 2004, J. Appl. Phys. **95**, 2582
- [20] Fukumura T, Jin Z, Ohtomo A, Koinuma H and Kawasaki M 1999 Appl. Phys. Lett. **75**, 3366-
- [21] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide
- [22] Fukumura T, Jin Z, Kawasaki M, Shono T, Hasegawa T, Koshihara S and Koinuma H 2001, Appl. Phys. Lett. **78**, 958
- [23] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J. and Ferrand, D. “*Zener model description of ferromagnetism in zinc blende magnetic semiconductors*”. Science, 287, 1019, (2000).
- [24] Furdyna, J.K. “*Diluted magnetic semiconductors*”. Journal of Applied Physics, 64, R29, (1988).
- [25] Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., von Molnar, S. and Chang, L.L. Physical Review Letters, 68, 2664, (1992).
- [26] Ohno, H. “*Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science*”, 281, 951, (1998).

CAPÍTULO 2

Fabricación por el Método de Reacción de Estado sólido de muestras en bloque de $Zn_{1-x}V_xO$

En este capítulo se describen detalladamente las etapas del proceso básico de calcinación que permite obtener piezas con las propiedades mecánicas suficientes para su manipulación. Muestras de $Zn_{1-x}V_xO$ fueron fabricadas por este método en atmósfera de aire a diferentes porcentajes de dopaje y temperaturas de calcinación, para ver la evolución de algunas de sus propiedades frente a estas condiciones.

2.1. REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO

El crecimiento de materiales por Reacción de Estado Sólido [1] permite obtener productos metálicos o cerámicos con formas y propiedades prefijadas a partir del polvo (reactivos) o triturado elemental, con composiciones químicas deseadas, el cual se desarrolla con un adecuado tratamiento térmico a una presión y atmósfera determinada, para garantizar la aparición de las fases esperadas con propiedades físicas específicas (estructurales, magnéticas, eléctricas, mecánicas, etc). Al proceso de Reacción de Estado Sólido, se le conoce como proceso de síntesis cerámico, debido a las características de los materiales en polvo tipo cerámico, tanto de los precursores como productos.

El proceso de Reacción de Estado Sólido consta de dos etapas básicas, la nucleación de la nueva fase y su posterior crecimiento [1,4]. La nucleación es el proceso más complejo, ya que los reactivos y los productos suelen tener características estructurales diferentes por lo cual esta etapa comprende reorganizar estructuralmente la red cristalina de los reactivos. En la *Figura 1.1* se muestra la estructura del ZnO * con una estructura hexagonal tipo Wurtzita (estable a temperatura ambiente), donde los aniones de menor tamaño (O) están rodeados por cuatro cationes (Zn) en las esquinas del tetraedro [2], y viceversa, y el V_2O_5 posee una estructura cristalina ortorrómbica [3], los cuales son los precursores de $Zn_{1-x}V_xO$, el cual en condiciones ideales posee una estructura cristalina tipo Wurtzita igual a la del ZnO , pero con los parámetros de red modificados de acuerdo al porcentaje de dopado.

Energéticamente, el costo de la reestructuración es muy elevado por lo cual es necesario utilizar altas temperaturas durante largos periodos de tiempo [4].

Todo este proceso tiene como factor determinante la tensión superficial de las unidades moleculares de cada uno de los reactivos, presentando como inconveniente que la

*Las estructuras cristalinas del ZnO son Wurtzita, Blenda de Zinc y Sal de Roca. A temperatura ambiente la fase estable termodinámicamente es la Wurtzita. La estructura Blenda de Zinc del ZnO puede ser estabilizada únicamente creciendo sobre sustratos cúbicos, y la estructura Sal de Roca ($NaCl$) puede ser obtenida a presiones relativamente altas.

temperatura de la superficie de las moléculas y a su vez la tensión de las superficies no tenga uniformidad sobre todas las unidades moleculares, llevando a que el producto final presente diferentes fases o inclusive que no se logren formar los compuestos deseados [4]. Este método, se utiliza normalmente para fabricar compuestos inorgánicos tales como óxidos formando una estructura cristalina energéticamente estable; cuando algunas clases de átomos se mezclan en ciertas relaciones estequiométricas definidas, se calientan a cierta temperatura, y se equilibran.

Las fases involucradas en el proceso son:

- Elaboración de la materia prima; polvos de partida.
- Mezcla de componentes en función del producto.
- Conformado de la materia prima para adoptar la forma de la pieza pero con la resistencia mecánica mínima que permite su manipulación cuidadosa.
- Sinterizado de la pieza conformada obteniendo la resistencia prevista en el diseño.
- Acabado de la pieza hasta ultimar la especificación demandada, tanto dimensional como tratamientos térmicos o superficiales.

2.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO BÁSICO DE SINTERIZACIÓN*

Consta de las siguientes fases:

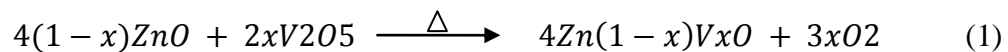
- Preparación de las muestras
- Compactación.
- Sinterización.

*Para evitar ambigüedades, todas las temperaturas serán llamadas temperaturas de calcinación. Las temperaturas de 500 y 550°C no se consideran temperaturas de sinterización, ya que son muy bajas para entregarle la energía necesaria de restructuración al sistema. Las temperaturas de 650°C y 800°C sí son temperaturas de sinterización.

2.2.1 Preparación de las muestras

Para la fabricación de las muestras de $Zn_{1-x}V_xO$ los óxidos precursores fueron ZnO (marca ACROS organics) y V_2O_5 . Elegimos V_2O_5 para dopar, ya que este compuesto es mucho más estable que los otros óxidos de la familia del Vanadio (VO_2 , V_2O_3) [5,6], cuando estos óxidos no estables reaccionan químicamente por variaciones de temperatura; además no posee propiedades magnéticas, lo que puede entorpecer los resultados finales. La pureza de estos materiales juega un papel trascendental en el momento de obtener muestras de alta calidad, por eso las purezas asociadas a estos materiales fueron de 99.999% para el ZnO y de 99.6% para el V_2O_5 . Es importante saber que las impurezas del V_2O_5 corresponden a otros óxidos de Vanadio como resultado de su proceso de fabricación.

La relación estequiometría usada para obtener la cantidad en gramos de cada uno de los precursores es la siguiente:



Usando esta relación estequiometría se hallaron las cantidades para fabricar pastillas de 1g a diferentes porcentajes de dopado. En este caso los porcentajes de dopado fueron de 2.5, 5.0, 7.5, 1.0, 12.5 y 14% correspondientes a $x=0.025$, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.14 en la Ecuación (1), respectivamente.

Después de obtener las cantidades específicas tanto de ZnO como de V_2O_5 para formar pastillas de 1g a diferentes porcentajes de dopado, fueron mezcladas y maceradas en un mortero de Ágata, *Figura 2.1*, durante 30 minutos. Esta parte es crucial para garantizar que el dopante sea distribuido homogéneamente en el ZnO [7]. Dependiendo de la cantidad de dopante, el color de la mezcla cambiara de tono levemente, *Figura 2.3*.

En seguida del primer proceso de macerado se desarrolla una pre-calcinación de las muestras a 400°C durante 8 horas en un horno “Thermolyne”, para preparar las muestras



Figura 2.1. (a) Muestra de ZnO (b) Muestra de V_2O_5

para la calcinación. La rampa seguida se muestra en la Figura 2.2.

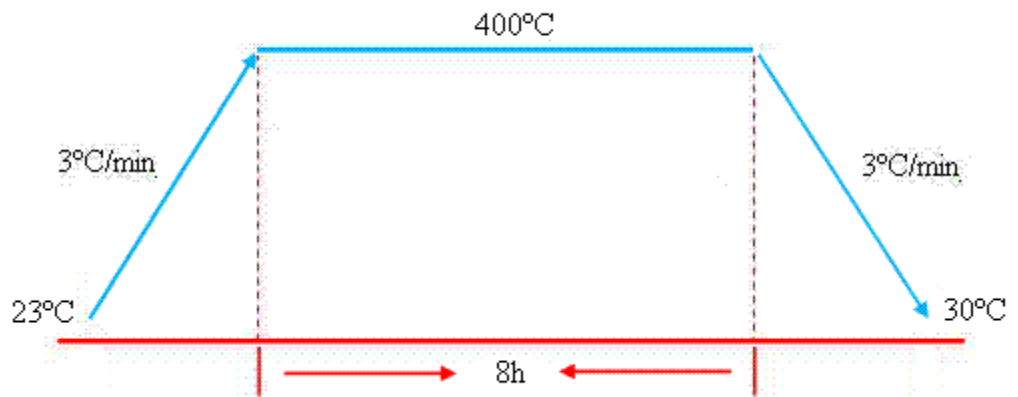


Figura 2.2. Rampa de pre-calcinación para todas las muestras fabricadas

Esta rampa muestra la velocidad de aumento de temperatura (3°C/min) desde temperatura ambiente (23°C), el tiempo que permanece a la temperatura de 400°C (8h) y la velocidad con la que finalmente baja su temperatura (3°C/min).

Al terminar este proceso de pre-calcinación, las muestras son nuevamente maceradas durante otros 30 minutos, ya que de acuerdo con la ley de Herring [7] los polvos cerámicos que contienen partículas finas permiten mejorar la sinterización de los compactos y requieren tiempos menores para que reaccionen. Este mismo proceso se desarrolló para todas las muestras, independiente de la temperatura de calcinación y del porcentaje de dopado. Finalmente, los polvos son mezclados con un aglomerante; alcohol polyvinyl al 2% del peso de la muestra, para garantizar compactación y facilitar su manipulación antes del proceso de calcinación.

2.2.2. La Compactación [1]

En la compactación se obtiene la forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas, por medio de una fuerte compresión del polvo que rellena un molde que es el negativo volumínico de la pieza a obtener. En la compactación se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión.

En la fase de llenado, el molde se llena con el polvo que se ha mezclado previamente.

En la fase de compresión, la presión se ejerce con prensas mecánicas o hidráulicas. La presión se transmite a la masa de polvos de tres maneras diferentes:

- (a) Presión aplicada por un solo lado, simple efecto. La presión de compactación sólo se aplica a la masa de polvos por el punzón superior.
- (b) Presión aplicada simultáneamente por los dos extremos, doble efecto. La matriz está equipada con dos punzones móviles, uno inferior y otro superior.
- (c) Matriz flotante. En este caso la matriz está unida a la base por un muelle. La presión se aplica por el punzón superior, de manera que la fuerza de fricción de la masa de polvo con las paredes de la matriz obliga al desplazamiento de ésta hacia abajo.

Una vez se ha alcanzado la forma indicada por el molde, y la altura prefijada, por la prensa, se extrae lo que constituye la pieza en verde. El proceso requiere que la pieza en verde tenga la suficiente resistencia mecánica que permita su manipulación cuidadosa.

El proceso de compactación se hizo mediante una prensa hidráulica (marca “Carver”), *Figura 2.3*, a 151 MPa de presión. El troquel (*ver Figura 2.3*), con diámetro interno de 13 mm, que está conectado a una bomba de vacío, se llena con la mezcla pre-calcinada de ZnO y V_2O_5 . Se monta en la prensa hidráulica (*ver Figura 2.3*) y se comprime a 151 MPa durante diez minutos. La muestra es finalmente retirada en forma de pastilla (*ver Figura 2.3*)

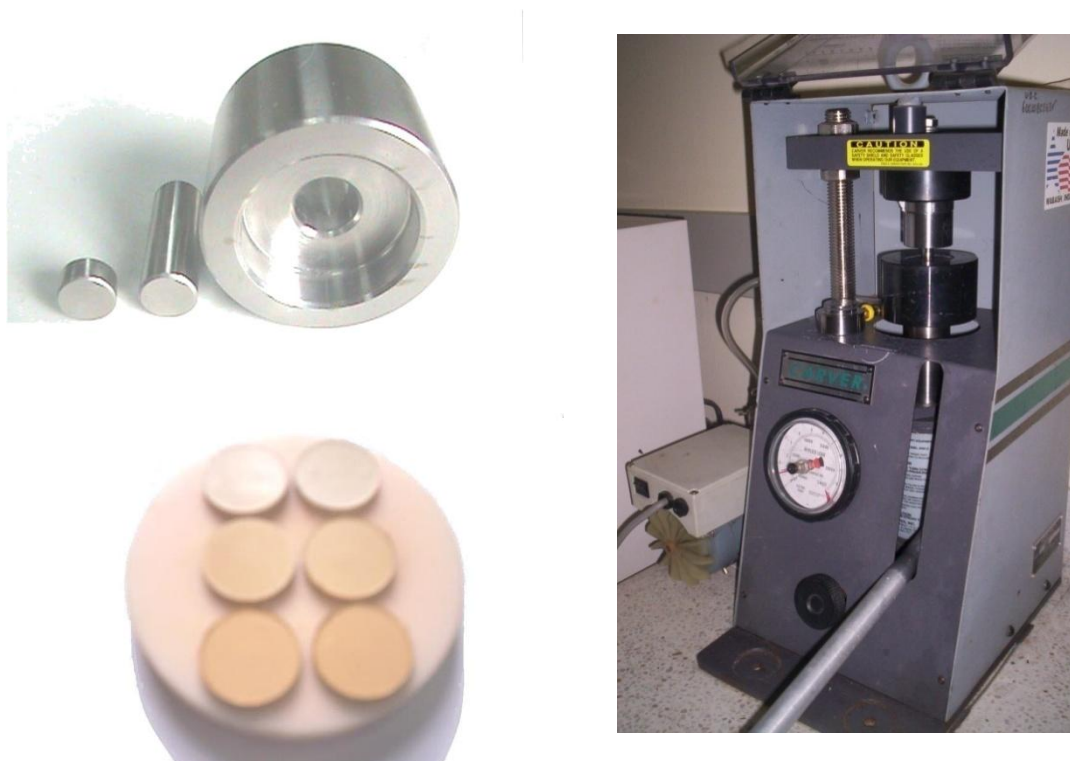


Figura 2.3. Izquierda arriba: troquel, Izquierda abajo pastillas, y derecha prensa hidráulica.

2.2.3. La Sinterización [1]

La fase de sinterización consiste en el tratamiento isotérmico de la pieza en verde durante el tiempo de operación, t_s , y la temperatura, T_s , habitualmente inferior a la de fusión de sus partículas, e inferior a las de cambio alotrópico si lo tuviera.

Por medio de la sinterización, la pieza en verde se transforma en una pieza con la resistencia mecánica necesaria para ser aplicada con fines industriales, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones cohesivas inter-superficiales.

Algunas veces el horno permite la incorporación de atmósfera controlada, que aporte neutralidad química, como es el caso del vacío o de gases nobles (helio, argón, nitrógeno): o bien introduzcan elementos que permitan ciertas transformaciones por reacciones químicas.

Después del proceso de compactación, la resistencia mecánica de la muestra es baja y aún no tenemos dopaje del ZnO . Para eso, pasamos al proceso de sinterización donde podemos obtener una muestra con una resistencia suficiente para ser manipulada y donde seguramente obtendremos sustitución de átomos de Zinc por los de Vanadio. El proceso de calcinación se desarrolló en un horno marca “GERO, Hochtemperaturöfen GmbH D-7531, Neuhausen” [8], manejado mediante un controlador marca “EUROTHERM”.

La rampa seguida para cada uno de los porcentajes de dopado a las temperaturas de calcinación de $T_s = 500, 550, 650, 800^\circ\text{C}$ se muestra en la *Figura 2.4*. En las rampas de 650 y 800°C se fabricaron muestras a todos los porcentajes de dopado 2.5, 5, 7.5, 10, 12,5 y 14% y en las rampas de 500 y 550°C únicamente se fabricaron muestras a los porcentajes de 2.5, 7.5 y 12.5%.

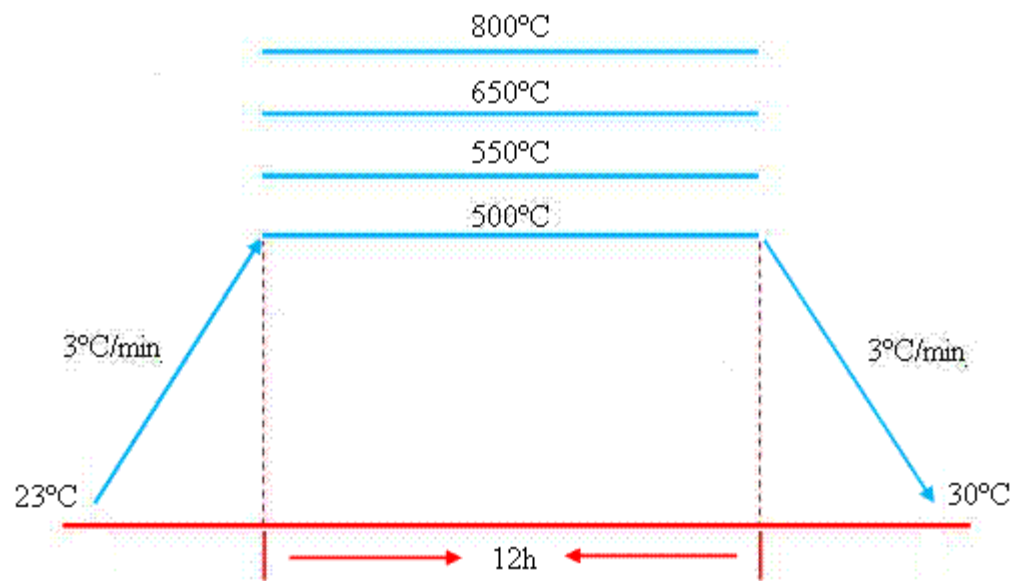


Figura 2.4. Rampa seguida durante el proceso de calcinación.

Finalmente después de todo el proceso de calcinación, se obtienen las muestras de $Zn_{1-x}V_xO$ con la resistencia mecánica suficiente para ser manipuladas y caracterizadas.

2.3. CONCLUSIONES

- Se fabricaron muestras de $Zn_{1-x}V_xO$ por el método de Reacción de Estado Sólido. A través de la adecuada relación estequiometría, se hallaron las proporciones de ZnO y de V_2O_5 , para fabricar pastillas de 1g. Los polvos resultantes de la mezcla fueron compactados en una prensa hidráulica a 151 MPa de presión, y finalmente se sintetizaron mostrando al final de este proceso la resistencia mecánica necesaria para ser manipuladas y caracterizadas.

2.4. REFERENCIAS

- [01] C. F. Giménez, V. A. Borrás, “*Tecnología de Materiales*”, Universidad Politécnica de Valencia, 2003.
- [02] Ü. Özgür,a_ Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke,b_ M. A. Reshchikov, S. Doğan,c_ V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoçd, “*A comprehensive review of ZnO materials and devices*”, Department of Electrical Engineering and Physics Department, Virginia Commonwealth University.
- [03] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko,* F. Wagner, and M. Petersen, “*Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study*”, Phys. Review B, Vol. 59, No. 16, (1999)
- [04] S. Donlin, M. Driscoll, B. Gould, J. Pecoraro, “*Nucleation and growth*”, 2000.
- [05] Robert B. Darling, Shiho Iwanaga, “*Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides*”, Sadhana, Vol. 34, Part 4, August 2009.
- [06] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “*Vanadium oxide surface studies*”, Progress in Surface Science 73 (2003) 117–165.
- [07] C. Herring, “*Effect of change of scale on sintering phenomena*”, J. Apply. Phys. 21, 301-303, (1950).
- [08] <http://www.gero-gmbh.com/index.php?id=117>

CAPITULO 3

Caracterización estructural

La correcta identificación estructural facilita la interpretación del comportamiento de los materiales estudiados.

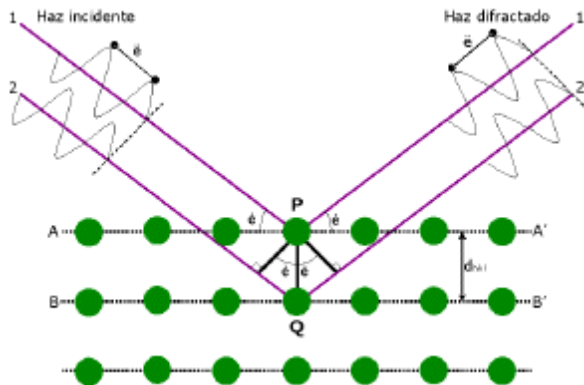
En este capítulo se hace el estudio estructural de las muestras fabricadas. Se observa la evolución de las fases cuando el porcentaje de dopado es modificado y especialmente cuando se varía la temperatura de calcinación, mostrando que la fase hexagonal tipo Wurtzita propia del ZnO se conserva en medio de algunas fases secundarias identificadas como vanadatos de Zinc. Se presenta un cambio estructural significativo cuando la temperatura es superior a $650^{\circ}C$.

3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

El hecho de poseer una longitud de onda del orden de los Å, rango habitual para las distancias interatómicas en los sólidos, convierte a los Rayos-X en una excelente sonda para estudiar la estructura cristalina de infinidad de materiales. En la interacción entre un haz de Rayos-X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción, tiene lugar un fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg (*ver Figura 3.1[1]*) [2,3]

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

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de Bragg, n un número entero y λ es la longitud de onda.



Cuando un haz monocromático de Rayos-X, de longitud de onda λ incide sobre un material cristalino con un ángulo θ ocurre la difracción solamente cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, es decir, cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ , de modo que:

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

Figura 3.1. Ley de Bragg

Es conveniente señalar que esta expresión fue formulada por Bragg imponiendo la condición de reflexión especular en su deducción. Sin embargo, más tarde Von Laue desarrolló un formalismo alternativo [2] con el que se obtiene una expresión tridimensional que en su forma escalar coincide con la ecuación de Bragg y en cuya deducción no es necesario introducir la premisa *ad hoc* de reflexión especular.

Por tanto, a partir de la medida de los ángulos de difracción se puede obtener información sobre los planos formados por los diferentes átomos que constituyen el material en cuestión.

3.1.1 Análisis de la estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X

Los espectros de difracción de Rayos-X, fueron obtenidos con un difractómetro “PANalytical modelo X’PERT PRO MPD” (ver Figura 3.2) usando radiación del tipo $CuK\alpha_1$ con filtro de Níquel. El barrido se hizo en el intervalo de $10-80^\circ$ con geometría Bragg-Brentano, $\theta - 2\theta$ [4,5], donde cada paso de 0.013° tenía una duración de 110 segundos. En la *Tabla 3.1*, se listan todas las condiciones de medición de las muestras.

Condiciones de Medición de las Muestras

Voltaje	45(kV)
Corriente	40(mA)
Rendijas Soller	0.04 rad (Incidencia y Difracción)
Rendijas Fijas	1/4 y 1/8 (Incidencia) y 1/4 (Difracción)
Muestreo	0.013° 2theta
Rango de Medición	$10-80^\circ$ 2theta
Radiación	$CuK\alpha_1$
Filtro	Ni
Detector	de estado sólido referencia PIXcel con 255 canales activos
Tipo de barrido	Continuo
Tiempo por paso	110 segundos
Difractómetro	PANalytical modelo X’PERT PRO MPD



Figura 3.2. Difractómetro

Tabla 3.1. Condiciones usadas para la obtención de los difractogramas.

Para este proceso se maceró la muestra en un mortero de ágata y el espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un porta-muestra de “zero background”.

Los espectros de difracción fueron obtenidos para algunos porcentajes de dopado (2.5, 7.5, y 12.5%) de las muestras tratadas térmicamente a 650 y 800°C, y para las muestras tratadas a 500 y 550°C solamente se halló el espectro a los porcentajes de 7.5 y 12.5%.

Los resultados de las muestras calcinadas a 500°C y 550°C se muestran a continuación en las *Figuras 3.3 y 3.4* respectivamente.

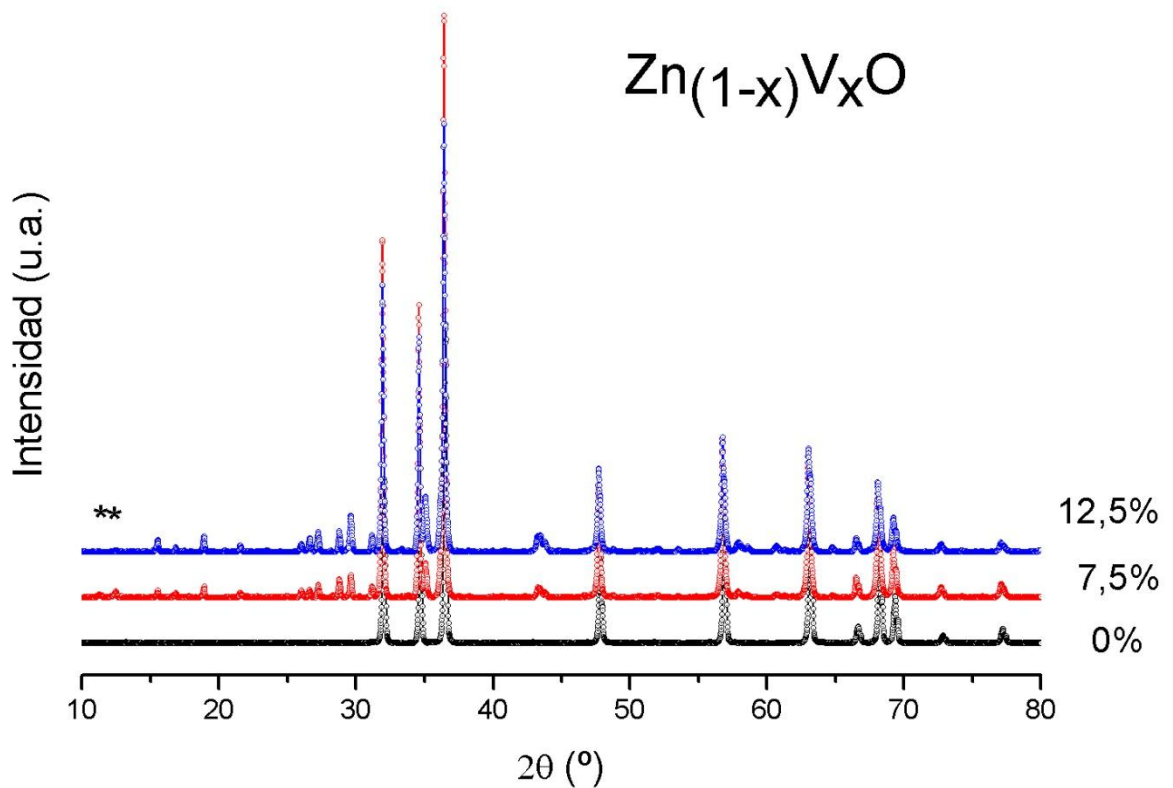


Figura 3.3. Muestras calcinadas a 500°C dopadas al 7.5 y 12.5%

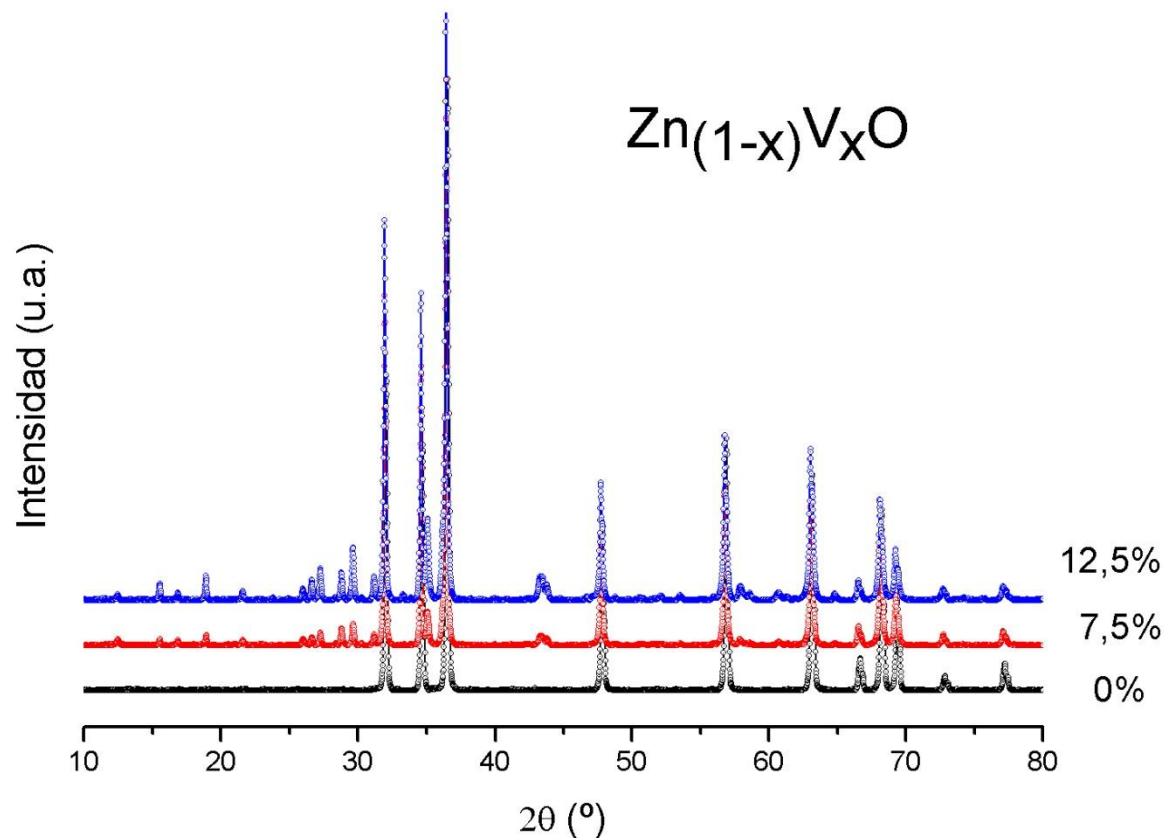


Figura 3.4. Muestras calcinadas a 550°C dopadas al 7.5 y 12.5%

A estas dos temperaturas de tratamiento térmico, el paso de un porcentaje de 7.5 a 12.5% afecta levemente la estructura de la muestra. El patrón general se conserva, estos son los picos asociados a la estructura hexagonal tipo Wurtzita del ZnO (esta estructura pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 con dos unidades fórmula por celda [6]), como se evidencia en las Figuras 3.3 y 3.4 (0%) y cuyos planos se muestran en la Tabla 3.2. Sin embargo, otras fases aparecen la cuales se incrementan con el aumento del porcentaje de dopado. Además, se nota como los picos de difracción de las muestras dopadas son desplazados ligeramente debido a la inclusión del vanadio en la estructura base del ZnO (ver Figura 3.5). Los picos marcados con asterisco desaparecen al aumentar el dopaje de 7.5 a 12.5% en las muestras

h k l	2-Theta	d(A)
1 0 0	31,771	2,814
0 0 2	34,419	2,603
1 0 1	36,255	2,475
1 0 2	47,539	1,911
1 1 0	56,600	1,624
1 0 3	62,856	1,477
2 0 0	66,382	1,407
1 1 2	67,951	1,378
2 0 1	69,092	1,358
0 0 4	72,561	1,301
2 0 2	76,965	1,237

Tabla 3.2. Planos más representativos del ZnO

calcinadas a 500°C, lo que indica disminución de V_2O_5 . A continuación se muestra un primer plano de los picos más representativos del ZnO:

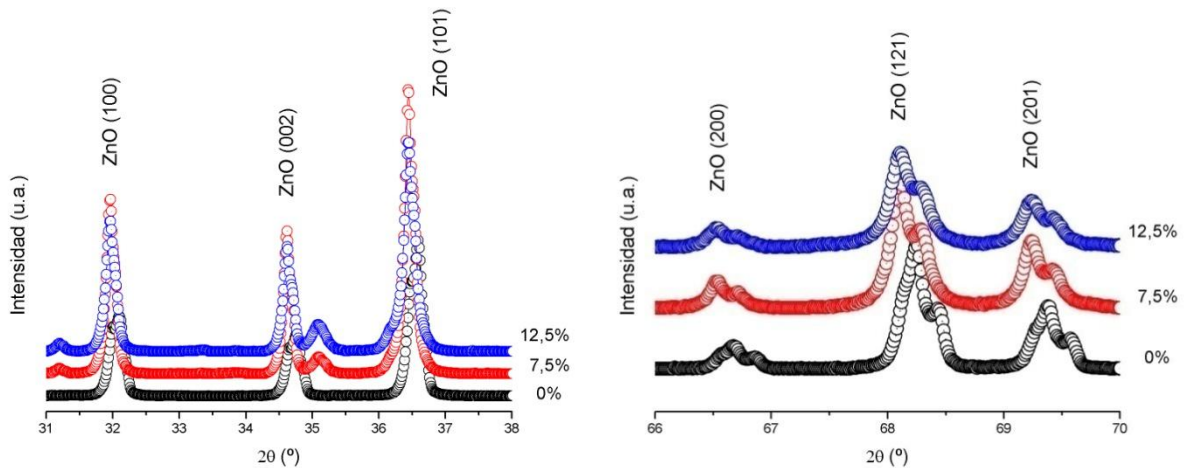


Figura 3.5. Picos más representativos del ZnO: Se muestra el desplazamiento de los picos por efectos del dopaje.

En semiconductores magnéticos diluidos es deseable que los átomos dopantes sustituyan los iones en la red huésped [7]. En el sistema ZnO , dopantes con estado de oxidación 2+ frecuentemente sustituyen los iones Zn^{2+} en la red, debido a la igualdad de cargas. En el caso del vanadio como dopante, el radio iónico del ion V^{2+} (0.93 Å) es bastante más grande que el ion Zn^{2+} (0.60 Å). Si el ion V^{2+} substituye los iones Zn^{2+} en la red, entonces cambios en los parámetros de red son esperados debido al desajuste de los radios iónicos, lo cual ha sido reportado ampliamente [8] y se puede ver mediante el desplazamiento que sufren los picos a determinado porcentaje de dopado (*ver Figura 3.5*).

Tener presente que en los difractogramas hasta ahora mostrados, aún se tienen los picos asociados a la radiación K- alpha2 originada por la fuente usada para producir los Rayos-X. En la *Figura 3.5* se evidencian algunos picos de este tipo de radiación, los cuales no han sido etiquetados con los planos correspondientes.

Las fases identificadas en estos difractogramas son: la fase mayoritaria correspondiente al ZnO (ICDD, 65-3411), y algunas fases secundarias que coinciden con algunos trabajos ya reportados [9, 10, 11, 12]. Estas fases en su orden de mayor aparición serian, $Zn_3(VO_4)_2$ (ICDD, 34-378), $Zn_2V_2O_7$ (ICDD, 29-1396), V_2O_5 (ICDD, 53-538) y ZnV_2O_6 (ICDD, 74-1262), que es solamente perceptible a mayor resolución de las gráficas.

Estas fases fueron halladas con ayuda del programa “Crystallographica - Search Match” y de la base de datos PDF-2 de “The International Centre for Diffraction Data (ICDD)” [13,14].

En la siguiente gráfica (*Figura 3.6*) se presenta la correspondencia de picos entre el difractograma obtenido y las dos fases más representativas presentes.

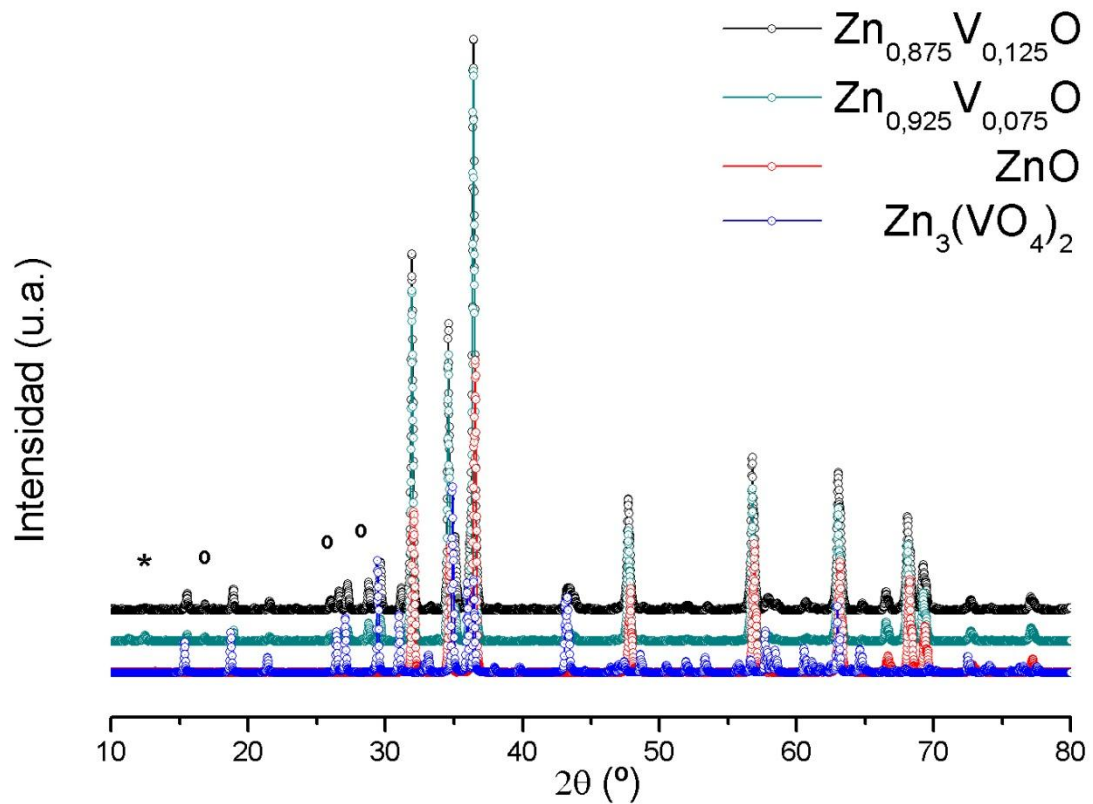


Figura 3.6. Fases identificadas en las muestras calcinadas a 500°C. El asterisco y los círculos indican la presencia de V_2O_5 y de $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ respectivamente.

En esta gráfica se puede ver como uno de los picos del V_2O_5 (marcado con asterisco) que aparecen en la muestra dopada a 7.5% desaparece en la muestra dopada a 12.5% a una temperatura de calcinación de 500°C. Sin embargo, para la muestra calcinada a 550°C (ver Figura 3.4) el pico permanece en ambos porcentajes de dopado, pero la fase $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ aumenta en cantidad. La fase espinela, ZnV_2O_6 es casi imperceptible a ambas temperaturas de calcinación, y aún menos en la muestra calcinada a 550°C.

A continuación se muestra un primer plano del último difractograma con la coincidencia de algunos picos de las fases ya mencionadas.

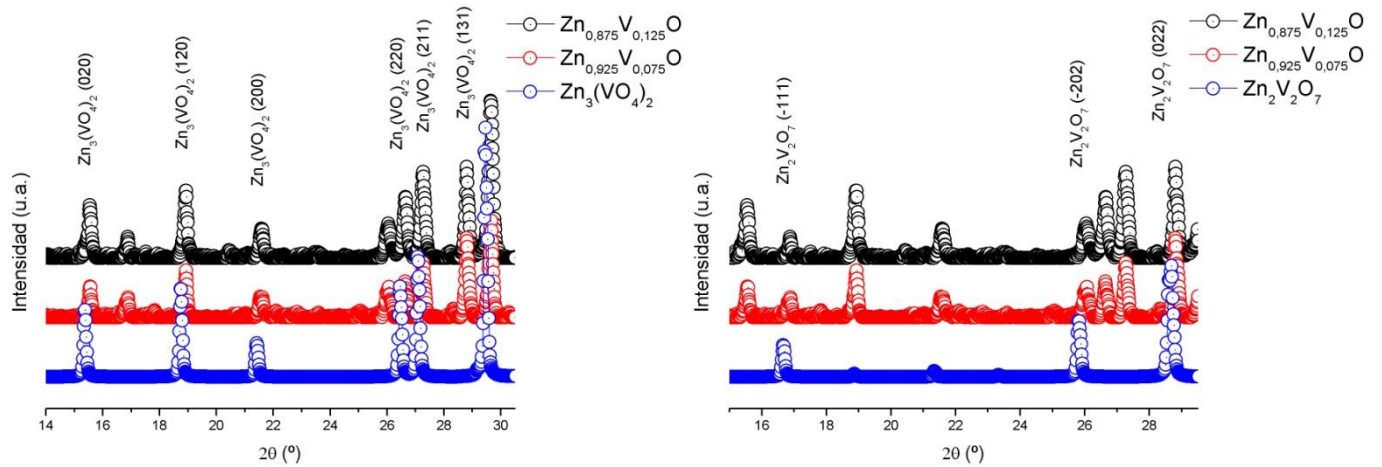


Figura 3.7. Coincidencia de planos de algunas fases secundarias identificadas.

De igual forma, se hallaron los difractogramas, para las muestras calcinadas a 650°C y 800°C los cuales se muestran a continuación:

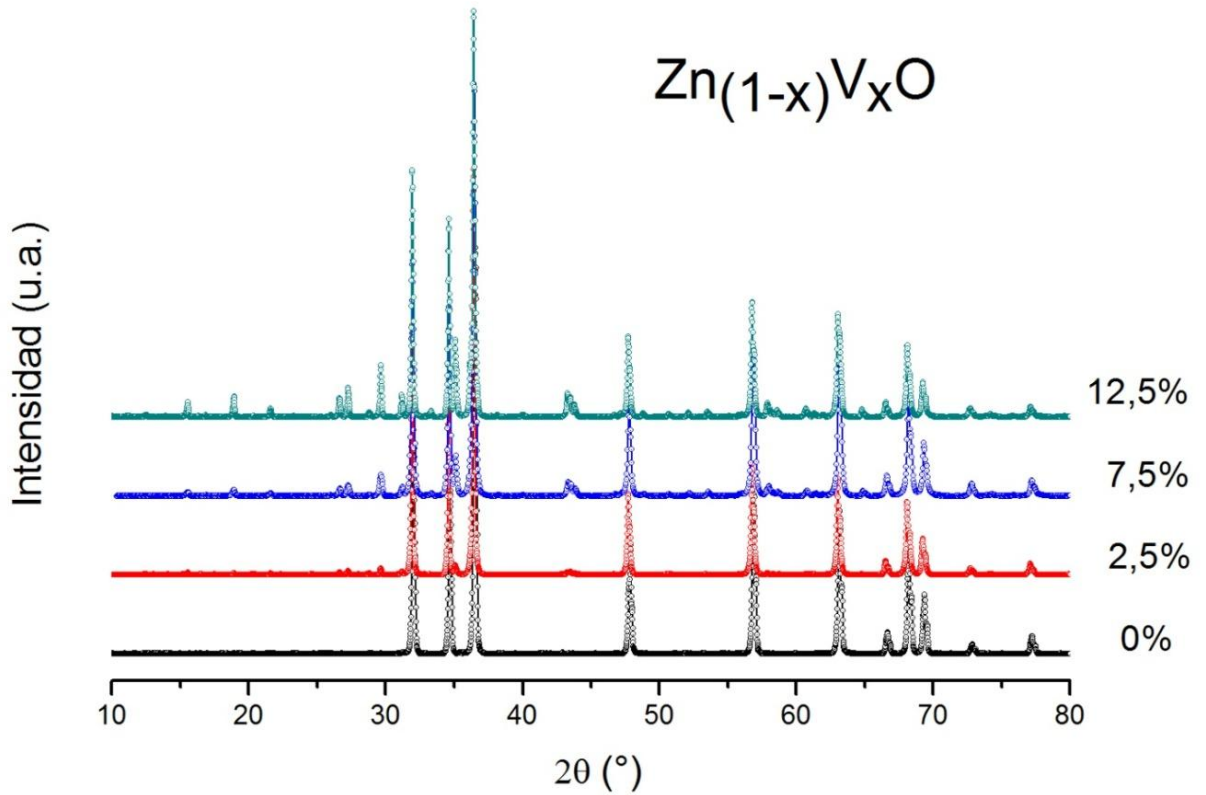


Figura 3.8. Muestras calcinadas a 650°C dopadas al 2.5, 7.5 y 12.5%

Para esta muestra, las mismas fases identificadas para las dos primeras temperaturas de calcinación permanecen. Sin embargo, la cantidad de cada una se ve modificada. Se identifica, por supuesto, la fase correspondiente al ZnO , además la fase $Zn_3(VO_4)_2$ también perdura. Los picos correspondientes a la fase $Zn_2V_2O_7$ van apareciendo lentamente, mientras el porcentaje de dopado aumenta. A dopajes de 12.5%, se notan los tres picos identificados para esta fase a temperaturas de calcinación inferiores. Una nueva fase empieza a parecer, $Zn_4V_2O_9$ (ICDD, 77-1757), la cual parece ser favorecida por el aumento de la temperatura de calcinación.

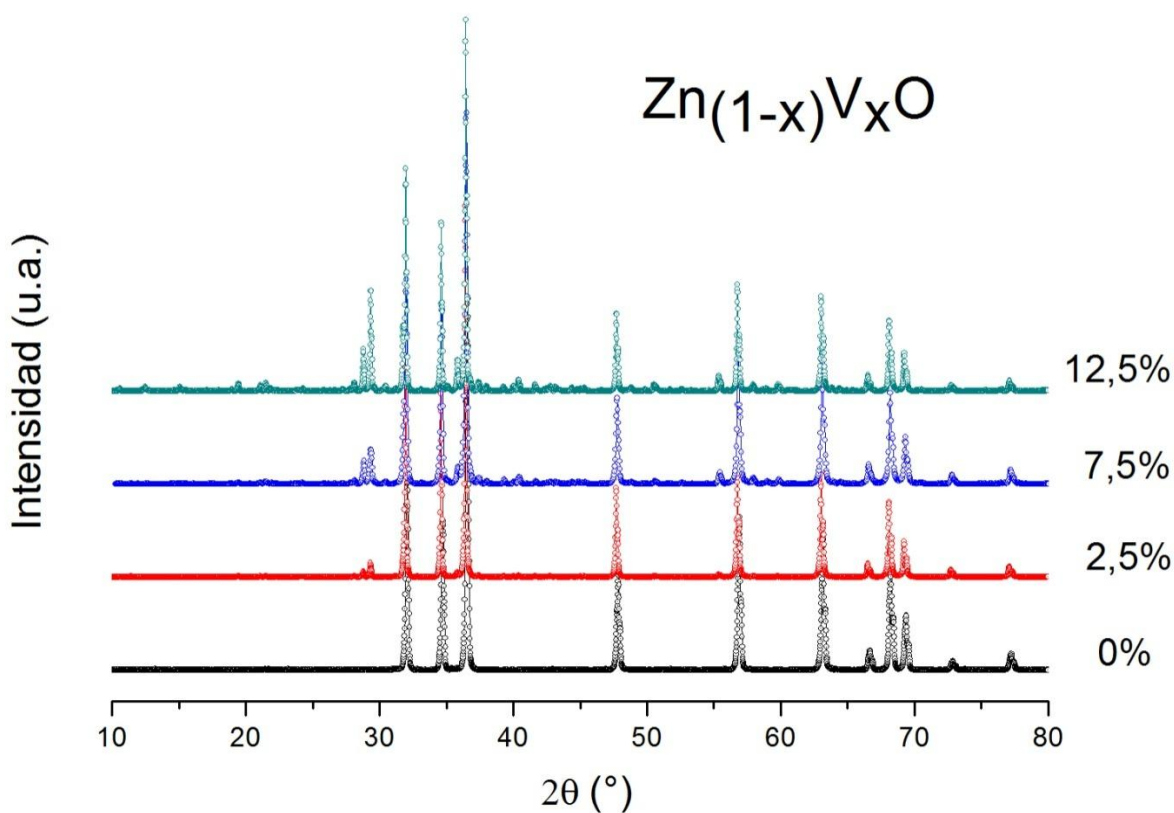


Figura 3.9. Muestras calcinadas a $800^\circ C$ dopadas al 2.5, 7.5 y 12.5%

El aumento de la temperatura de calcinación a 800°C, parece favorecer la aparición de una nueva fase identificada como, $Zn_4V_2O_9$ (ver Figura 3.10). Esta fase es totalmente perceptible e identificable a esta temperatura, sin embargo las fases que habíamos hallado a temperaturas de calcinación inferiores tienden a desaparecer (ver Figura 3.10). La presencia de $Zn_3(VO_4)_2$ y de $Zn_2V_2O_7$ es mínima, sus picos más representativos solo son perceptibles a porcentajes altos de dopaje.

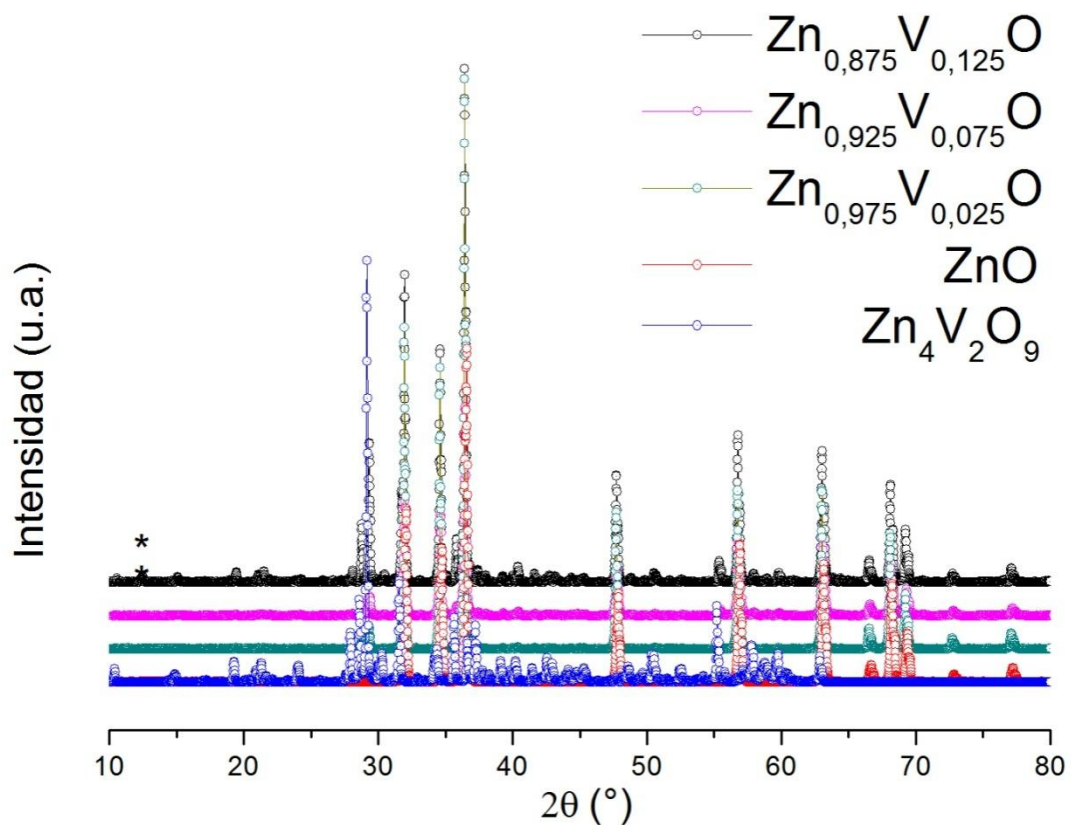


Figura 3.10. Fases presentes en las muestras calcinadas a 800°C-

A estas temperaturas de calcinación (650 y 800°C), la cantidad de V_2O_5 disminuye apreciablemente, solamente al porcentaje de 12.5% vuelve a aparecer el pico correspondiente a esta fase identificado también a las temperaturas de calcinación de 500 y 550°C.

La siguiente gráfica permite observar algunos picos de la fase $Zn_4V_2O_9$ y su coincidencia con las muestras fabricadas a 800°C y dopadas a 12.5%.

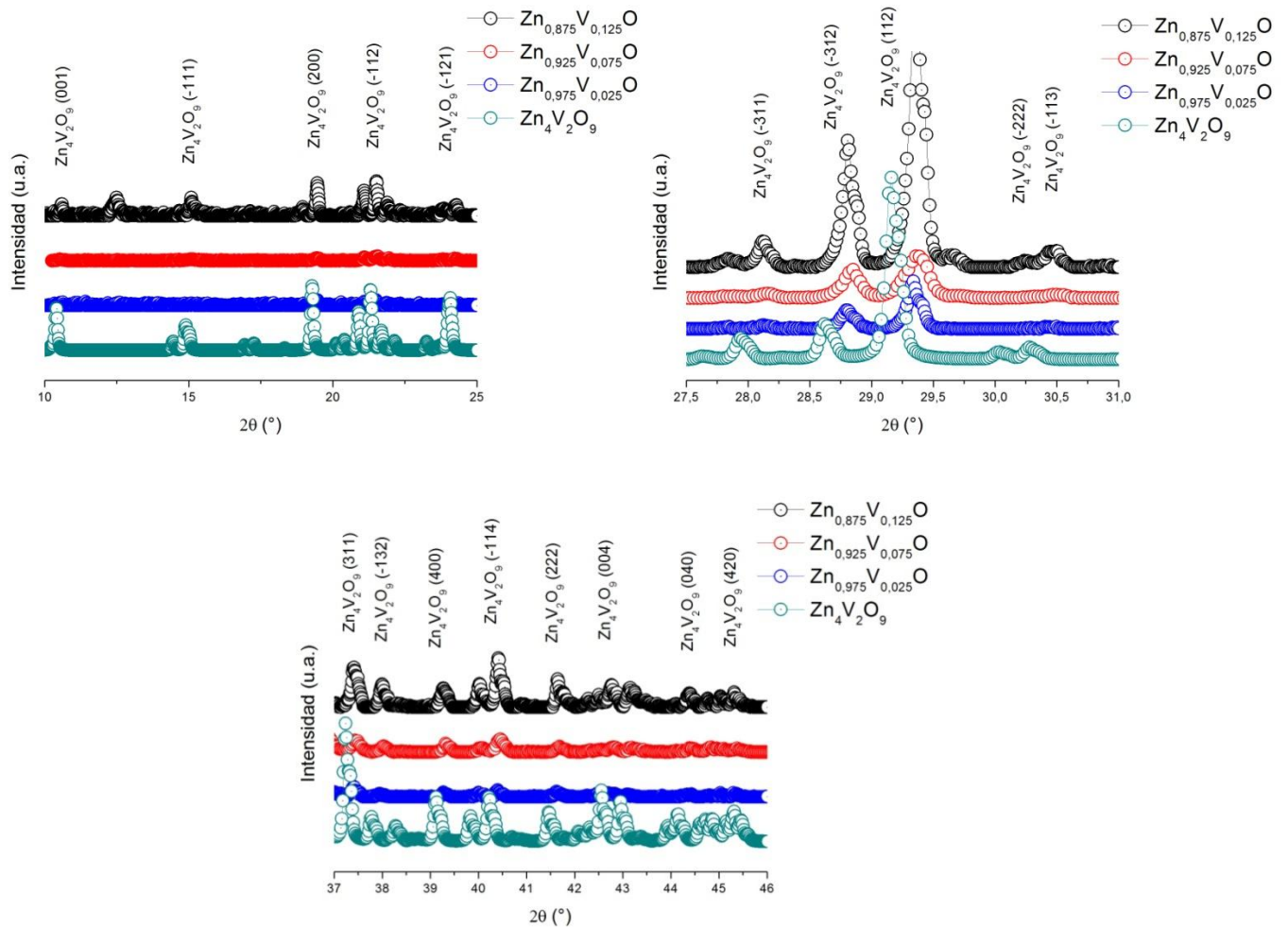


Figura 3.11. Picos más representativos de la fase $Zn_4V_2O_9$.

Al parecer, existe la presencia de otra fase a casi todas las temperaturas de calcinación, pero aún no se ha identificado completamente. Se cree, que es la fase ZnV_2O_6 , según se ha reportado en algunos trabajos [9,10], pero debido a la falta de picos representativos aún se está en discusión si es esta fase o es un vanadato de Zinc diferente.

3.2. CONCLUSIONES

- Los difractogramas obtenidos para todas las muestras fabricadas, independientemente de la temperatura de calcinación y del porcentaje de dopado, muestran una fase mayoritaria asociada a la estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita propia del ZnO (ICDD, 65-3411). Sin embargo, los picos correspondientes a esta fase sufren un ligero desplazamiento debido a efectos del dopaje. Dopantes con estado de oxidación 2+ principalmente sustituyen los iones Zn^{2+} en el sistema ZnO , el cual es el caso del ion V^{2+} , pero debido al desajuste de los radios iónicos cambios en los parámetros de red son evidenciados.
- Se identificaron las fases secundarias más representativas que aparecen durante el proceso de fabricación del sistema $Zn_{1-x}V_xO$. Estas fases corresponden especialmente a vanadatos de zinc que en su orden de mayor aparición son, $Zn_3(VO_4)_2$ (ICDD, 34-378), $Zn_4V_2O_9$ (ICDD, 77-1757), $Zn_2V_2O_7$ (ICDD, 29-1396), ZnV_2O_6 (ICDD, 74-1262) y V_2O_5 (ICDD, 53-538)
- El cambio en la temperatura de calcinación de 650°C a 800°C tiene efectos estructurales importantes en las muestras obtenidas, ya que la calcinación a temperaturas superiores a 650° parece favorecer la aparición de la fase, $Zn_4V_2O_9$ no presente a temperaturas inferiores, a ningún porcentaje de dopado.

3.3. REFERENCIAS

- [01] <http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>
- [02] B.D. Cullity, S.R. Stock, “*Elements of X-ray diffraction*”, Prentice Hall, Nueva Jersey (2001).
- [03] M. Rodríguez-Gallego, “*La difracción de los rayos X*”, Alambra Universidad. Madrid (1982).
- [04] David, K. Shankland, L.B. McCusker and Ch. Baerlocher, “*Structure determination from powder diffraction data IUCr Monographs on crystallography*”, Oxford Science publications, 2002.
- [05] B. E. Warren, “*X-ray diffraction*”, Addison-Wesley, Mineola NY, (1969/1990).
- [06] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, “*Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [07] Kazushi Kagami, Masao Takahashi, Chitoshi Yasuda, Kenn Kubo, “*Theory of diluted magnetic semiconductors: A minimal model*”, Science and Technology of Advanced Materials”, Volume 7, Issue 1, January 2006, Pages 31-41.
- [08] E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard, D. Ballutaud, P. Galtier, O. Gorochoy, D. Ferrand, J. Appl. Phys. 97 (10) (2005) D327.
- [09] Jung-Joo Kim, Tae-Bong Hur, Jin Sung Kwak, Dae Young Kwon, Yoon-Hwae Hwang_ and Hyung-Kook Kim, “*Solubility of V₂O₅ in Polycrystalline ZnO with Different Sintering Conditions*”, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 47, pp. S333_S335, September 2005.
- [10] Jyh-Kuang Tsai, Tai-Bor Wu, “*Microstructure and nonohmic properties of binary ZnO-V₂O₅ ceramics sintered at 900°C*”, Materials Letters 26, 199-203, (1996).
- [11] R. Gopal, C. Calvo, Canad. J. Chem. 49 (1971) 3056.
- [12] Xiandong Wang, Zhenquan Liu, Andrea Ambrosini, Antoine Maignan, Charlotte L. Stern, Kenneth R. Poeppelmeier, Vinayak P. Dravid, “*Crystal growth, structure, and properties of manganese orthovanadate Mn₃(VO₄)₂*”, Solid State Sciences 2, 99–

107, (2000).

[13] <http://www.icdd.com/>

[14] <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>

CAPÍTULO 4

Caracterización Magnética

Encontrar respuesta magnética a temperatura ambiente, en un semiconductor diamagnético como el ZnO , cuando es dopado con un metal de transición y en algunos casos con tierras raras, le abre ciertas posibilidades dentro del campo de los semiconductores magnéticos diluidos para aplicaciones en “Espintrónica”. En este capítulo se muestra como muestras fabricadas a diferentes porcentajes de dopado son sometidas a estudios de magnetización frente a campo magnético y temperatura, encontrando en las dopadas al 12.5% un comportamiento típico de materiales ferromagnéticos a temperatura ambiente. Sin embargo, a 7.5% se presenta una respuesta combinada diamagnética y ferromagnética. Asimismo, el aumento de la temperatura de calcinación parece afectar negativamente el comportamiento magnético de las muestras obtenidas.

4.1. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS [1, 2, 3]

La clasificación de materiales magnéticos es basada en su respuesta ante campos magnéticos. Aunque podría parecer sorprendente, toda la materia es magnética en varios grados. El factor principal de delineamiento es que en algunos materiales no hay interacciones colectivas de largo alcance entre momentos magnéticos atómicos, mientras que en otros materiales hay una interacción muy fuerte. El comportamiento magnético de materiales puede ser clasificado en los siguientes cinco grupos: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético y ferrimagnético. Alternativamente en términos de los fenómenos estos son diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo [1-5].

Aunque el *diamagnetismo* es usualmente muy débil, es una propiedad fundamental de toda la materia. Todos los materiales no magnéticos son diamagnéticos incluyendo todos los semiconductores no magnéticos tales como *Si, Ge, GaAs, GaN, ZnO, etc*, excepto cuando estos materiales son dopados con algunos metales de transición tales como *Mn, V, Co, Ni, Fe* o tierras raras como *Gd* que los vuelva magnéticos [6-11]. El diamagnetismo surge de la tendencia de la carga eléctrica a apantallar parcialmente el interior del cuerpo de un campo magnético aplicado [1,2]. Las sustancias diamagnéticas están compuestas de átomos que no tienen momentos magnéticos netos (todos los orbitales están llenos y no hay electrones desapareados). En la ausencia de un campo magnético el movimiento del electrón es esféricamente simétrico, el momento angular es cero, la corriente circulante alrededor del núcleo es cero, y el momento magnético es cero. Sin embargo, cuando es expuesto a un campo magnético, se genera una fuerza de Lorentz, y la ley de Lenz dicta que cuando el flujo magnético cambia en un circuito, una corriente es inducida a oponerse a ese cambio. Las fuerzas centrífuga y centrípeta son re-balanceadas por la fuerza magnética causando que la frecuencia orbital de un electrón con momento magnético orbital paralelo al campo baje lentamente y el que es anti-paralelo al campo se acelere. Por consiguiente, una magnetización negativa es producida contra el campo

magnético aplicado y la susceptibilidad es negativa, $\chi < 0$, y pequeña. La magnetización (M) cambia linealmente con el campo magnético (H) aplicado con una pendiente negativa como se muestra en la *Figura 4.1*. La susceptibilidad negativa puede ser interpretada como si el material expeliera el campo aplicado. El rango de susceptibilidad magnética va de -5.0×10^{-9} en el Silicio a -1.6×10^{-4} para el Bismuto. Otra característica bien conocida de los materiales diamagnéticos es que la susceptibilidad es independiente de la temperatura.

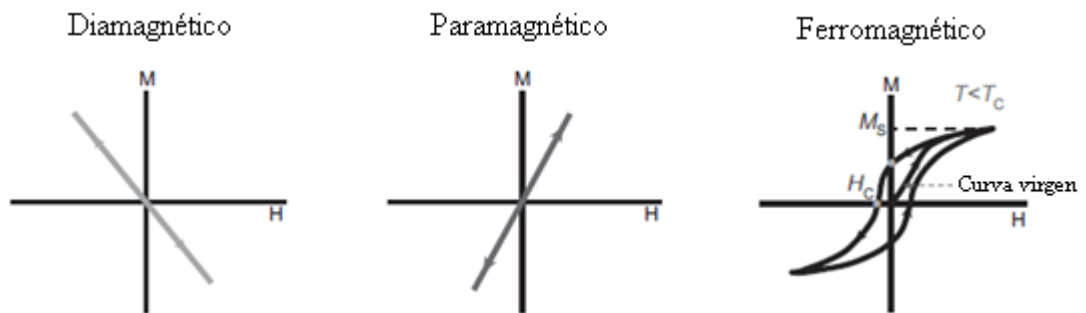


Figura 4.1. Curvas de magnetización versus campo magnético mostrando el comportamiento de los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

En los materiales que exhiben *paramagnetismo*, algunos de los átomos o iones tienen un momento magnético neto debido a los electrones desapareados en orbitales parcialmente llenos, tal como en metales de transición y algunas tierras raras. El paramagnetismo electrónico surge de, por ejemplo, átomos, moléculas, y defectos de red, que tienen un número impar de electrones (desapareado) causando un espín total diferente de cero. Átomos libres y iones con orbitales internos parcialmente llenos, tales como elementos de transición, iones iso-electrónicos con elementos de transición, tierras raras y elementos actínidos tienen electrones desapareados en aquellos orbitales, lo cual lleva a un espín no desvaneciente. Ejemplos incluyen V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , y Ni^{2+} entre los elementos de transición y Gd^{3+} entre las tierras raras. La curva de magnetización M versus el campo

magnético H en estos materiales sigue una relación lineal con una pendiente positiva y susceptibilidad positiva, $\chi > 0$, como se muestra en la *Figura 4.1*, a diferencia de los materiales diamagnéticos. La magnetización eventualmente se satura, cuando todos los iones magnéticos tengan sus momentos magnéticos alineados por el campo magnético.

Hay varias teorías sobre el paramagnetismo, las cuales son válidas para algunos materiales específicos. El modelo de Langevin, aplicable a materiales con electrones localizados no interactuantes, establece que cada átomo tiene un momento magnético que es orientado aleatoriamente como resultado de agitaciones térmicas. La aplicación de un campo magnético crea un ligero alineamiento de estos momentos y así una baja magnetización en la misma dirección que el campo aplicado. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, retener la alineación se vuelve más difícil debido a las agitaciones térmicas y así la susceptibilidad decrece. Este comportamiento es conocido como la ley de Curie ($\chi = C/T$, donde C es una constante del material llamada constante de Curie) como será discutido más adelante. La susceptibilidad es independiente de la temperatura, aunque la estructura electrónica de bandas puede ser afectada, lo cual tendrá entonces un efecto sobre la magnitud de la susceptibilidad.

Cuando todos los momentos magnéticos atómicos en una red interactúan para alinearse paralelos, el material exhibe *ferromagnetismo* con un momento magnético diferente de cero (la susceptibilidad es positiva, $\chi > 0$, y muy grande), incluso sin aplicar campo, llamado momento magnético espontáneo. Como se verá más adelante, si la alineación es causada por la interacción de intercambio con portadores, como en el caso de GaAs:Mn, el control sobre la concentración de huecos llevaría a controlar el grado en el cual el material es ferromagnético. Inicialmente, este efecto fue descrito clásicamente asumiendo la presencia de un campo molecular dentro del material ferromagnético, postulado hecho inicialmente por Weiss en 1907 [12]. Este campo es suficiente para magnetizar el material a saturación. En mecánica cuántica, sin embargo, el modelo de Heisenberg del ferromagnetismo es usado [13], describiendo el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos en términos de una

interacción de intercambio (*ver anexo 1*) entre momentos vecinos. Weiss postuló la presencia de dominios magnéticos dentro del cual los momentos magnéticos atómicos son alineados. El movimiento de estos dominios determina como el material responde a un campo magnético aplicado y como resultado, la susceptibilidad es una función del campo magnético aplicado. Por consiguiente, los materiales ferromagnéticos son usualmente comparados en términos de la magnetización de saturación más que de la susceptibilidad. La magnetización de saturación ocurre cuando todos los dominios magnéticos son alineados. Debajo de la temperatura de Curie, la curva de magnetización versus H para un ferromagneto muestra histéresis (*ver sección 4.3*).

Entre todos los elementos, únicamente el Fe , Co , y Ni son ferromagnéticos a y por encima de la temperatura ambiente. Cuando los materiales ferromagnéticos son calentados, la agitación térmica de los átomos rompe el grado de alineamiento de los momentos magnéticos atómicos y así la magnetización de saturación decrece. Cuando la temperatura es aún mayor, la agitación térmica se vuelve tan grande que el material se vuelve paramagnético. La temperatura de esta transición es la temperatura de Curie, T_C . La temperatura de Curie para los elementos anteriormente mencionados, ferromagnéticos naturalmente son $T_C(Fe) = 770\text{ °C}$, $T_C(Co) = 1131\text{ °C}$, y $T_C(Ni) = 358\text{ °C}$. Por encima de T_C , en el estado paramagnético, la susceptibilidad varía de acuerdo a la ley de Curie-Weiss. Además, por encima de la temperatura de Curie otro material ferromagnético se comportaría como un material paramagnético con dependencia lineal de la magnetización con el campo H . Para completar, si porciones del material son ferromagnéticas y el resto paramagnéticas, el material es llamado superparamagnético [14].

En los materiales que exhiben *antiferromagnetismo*, los espines vecinos están alineados en forma regular como en los materiales ferromagnéticos pero apuntando en direcciones opuestas. En el caso más simple, se puede asumir que el material está compuesto de dos subredes, donde los espines asociados con la subred A y la subred B están completamente anti-alineados así que tienen magnetización neta igual a cero, a pesar del ordenamiento

magnético. Todos estos efectos de anti-alineamiento únicamente toman lugar a temperaturas bajo la temperatura de Néel, T_N [12]. Por encima de la temperatura de Néel, el material es típicamente paramagnético. El único elemento que exhibe antiferromagnetismo a temperatura ambiente es el Cromo con una temperatura de Néel de 37°C. El Cr tiene una red cúbica centrada en el cuerpo con los espines atómicos centrados en el cuerpo dirigidos opuestamente a aquellos ubicados en las esquinas del cubo, los cuales son iguales en número. La clave del antiferromagnetismo es el comportamiento de susceptibilidad sobre la temperatura de Néel, donde la susceptibilidad obedece la ley de Curie-Weiss para paramagnetos pero con un intercepto negativo indicando energía de interacción de intercambio negativa. Materiales antiferromagnéticos, tales como Cr y Mn, poseen susceptibilidad pequeña pero positiva, $\chi > 0$.

Como mencionamos anteriormente, un material es ferromagnético únicamente si todos sus iones magnéticos están alineados y dan una contribución positiva a la magnetización neta. Si algunos de los iones magnéticos restan de la magnetización neta (si ellos están parcialmente anti-alineados), entonces el comportamiento magnético es llamado *ferrimagnetismo*. Materiales ferrimagnéticos tales como las ferritas que utilizan el elemento de transición Fe como en Fe_2O_3 exhiben magnetismo similar a los materiales ferromagnéticos debajo de la temperatura de Curie, T_C . Arriba de esta temperatura ellos se vuelven paramagnéticos como en el caso de los materiales ferromagnéticos. El ferrimagnetismo es únicamente observado en compuestos con estructuras cristalinas complejas. En estos materiales, las interacciones de intercambio conducen a un alineamiento paralelo de átomos en algunos de los sitios del cristal, subred A, y la alineación anti-paralela de los demás, los de la subred B. El material se divide en dominios magnéticos, como en los materiales antiferromagnéticos. La principal diferencia entre materiales ferrimagnéticos y antiferromagnéticos es que el momento magnético asociado con los átomos de la subred A es más grande que, en lugar de ser igual a la de los átomos de la subred B así que ellos no se anulan con los otros. El comportamiento magnético en materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos es también muy similar. Sin embargo, los

materiales ferrimagnéticos generalmente tienen magnetizaciones de saturación más bajas. Para materiales ferrimagnéticos, no todos los momentos se alinean paralelamente, incluso a cero Kelvin y de aquí la magnetización espontánea dependerá de la alineación relativa de los momentos, así como de la temperatura. Como ejemplo, en una Ferrita de bario ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), la celda unitaria contiene 64 iones de los cuales los iones de oxígeno y de bario no tienen momento magnético. 16 iones de Fe^{3+} tienen momentos alineados paralelamente y 8 iones Fe^{3+} alineados anti-paralelamente resultando en una magnetización neta paralela al campo aplicado. La amplitud de la magnetización neta, sin embargo, es relativamente baja ya que sólo un octavo de los iones contribuye a la magnetización del material. Debido a que los materiales ferrimagnéticos son típicamente no conductores y como resultado no sufren de corrientes circulares de Foucault y pérdidas asociadas, ellos son útiles en aplicaciones de radiofrecuencia [15].

Para reiterar, el signo y la magnitud de la susceptibilidad sirve para clasificar los materiales: diamagnéticos con susceptibilidad magnética pequeña y negativa, paramagnéticos con susceptibilidad magnética pequeña y positiva, antiferromagnéticos con susceptibilidad magnética positiva pero pequeña, y ferromagnéticos o ferrimagnéticos con susceptibilidad magnética positiva y muy grande.

4.2. LEY DE CURIE

La ley de Curie indica como la magnetización y la susceptibilidad disminuyen con el incremento de la temperatura de acuerdo a la relación, $\chi = C/T$, (donde C es una constante del material llamada constante de Curie).

Los materiales que obedecen esta ley son aquellos en los cuales los momentos magnéticos están localizados en los sitios atómicos o iónicos y en los cuales no hay interacción entre los momentos magnéticos vecinos. La ley de Curie puede ser reconocida como un caso especial de la ley más general de Curie-Weiss [$\chi = C/(T - \theta)$], la cual incorpora una

constante de temperatura (θ) y deriva de la teoría de Weiss propuesta para materiales ferromagnéticos que incorpora la interacción entre momentos magnéticos

El caso de $\theta = 0$ corresponde a la situación cuando la ley de Curie-Weiss es igual a la ley de Curie. Un θ diferente de cero indica que hay una interacción entre momentos magnéticos vecinos y el material es únicamente paramagnético arriba de cierta temperatura de transición. Si θ es positivo, el material es ferromagnético debajo de la temperatura de transición y el valor de θ corresponde a la temperatura de transición (temperatura de Curie, T_c). Si θ es negativo, el material es antiferromagnético debajo de la temperatura de transición (temperatura de Néel, T_N). Sin embargo, el valor de θ no se relaciona con T_N . Debemos notar que esta ecuación es únicamente válida cuando el material está en un estado paramagnético. Similarmente, esto no es válido para muchos metales, si los electrones que contribuyen al momento magnético no están localizados. Habiendo dicho que la ley no se aplica a algunos metales, tales como las tierras raras, donde los electrones $4f$ que crean el momento magnético están estrechamente ligados.

4.3. HISTÉRESIS MAGNÉTICA [16,17]

La palabra histéresis significa remanencia. Después de someter a una sustancia ferromagnética a la acción de un campo magnético, cuando éste desaparece, la sustancia manifiesta todavía un cierto nivel de inducción magnética, que recibe el nombre de magnetismo remanente.

En la *Figura 4.2*, se muestra el aspecto de la curva de magnetización de una sustancia ferromagnética cuando es sometida a intensidades de campo magnético alternos. En el punto (o) la sustancia no ha sido magnetizada nunca y, en consecuencia, la inducción magnética es nula.

En el tramo ($o - a$) se va aumentando la intensidad de campo H , con lo que se consiguen valores crecientes de inducción hasta llegar a la saturación.

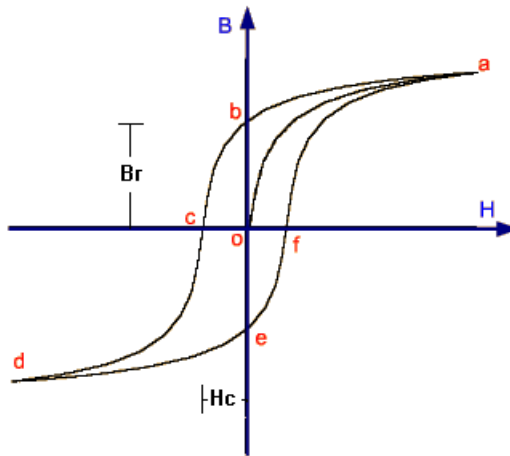


Figura 4.2. Ciclo de histéresis magnética

En el tramo ($a - b$) se va reduciendo la intensidad de campo en la bobina. La inducción también se reduce, pero no en la misma proporción que antes. En el punto (b) se ha anulado la intensidad de campo, sin embargo, la substancia manifiesta todavía un cierto magnetismo remanente (Br).

En el tramo ($b - c$) se invierte el sentido del campo magnético (esto se consigue invirtiendo el sentido de la corriente eléctrica que alimenta la bobina del ensayo). En el punto (c) la inducción es cero; se ha conseguido eliminar por completo el magnetismo remanente. Para ello, ha habido que aplicar una intensidad de campo (Hc), conocida con el nombre de campo coercitivo.

En el tramo ($c - d$) se sigue aplicando una intensidad de campo negativo, con lo que se consiguen niveles de inducción negativos hasta alcanzar la saturación.

En los tramos ($d - e$), ($e - f$) y ($f - a$) se completa el ciclo de histéresis. La curva no pasa otra vez por el punto (o) debido a la histéresis.

4.4. EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

4.4.1. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Un magnetómetro de muestra vibrante ó “VSM” es un instrumento que mide las propiedades magnéticas. Este equipo fue inventado en 1955 por Simon Foner en el Lincoln Laboratory del MIT. El artículo de su trabajo fue publicado poco después en 1959 [18]. Este equipo opera con la Ley de inducción de Faraday [2,3,4], la cual dice que un campo magnético variable produce un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y nos puede dar la información sobre el campo magnético variable.

Un “VSM” opera colocando primero la muestra que se estudiará en un campo magnético constante. Si la muestra es magnética, este campo magnético constante magnetizará la muestra mediante la alineación de los dominios magnéticos, o los espines magnéticos individuales, con el campo. Entre más fuerte sea el campo, más fuerte será la magnetización. El momento dipolar magnético de la muestra creará un campo magnético alrededor de la muestra, a veces llamado el campo de dispersión magnética. A medida que la muestra se mueve hacia arriba y hacia abajo, este campo de dispersión magnética cambia en función del tiempo y puede ser detectado por un conjunto de bobinas de captación.

El campo magnético alterno, producirá un campo eléctrico en las bobinas de acuerdo con la ley de inducción de Faraday. Esta corriente será proporcional a la magnetización de la muestra. Cuanto mayor es la magnetización, mayor es la corriente inducida.

La corriente de inducción es amplificada por un amplificador de transimpedancia y un amplificador “lock-in”. Los diversos componentes están conectados a una interfaz de la computadora. Usando el control y monitoreo software, el sistema puede decir lo mucho que la muestra se magnetiza y cómo su magnetización depende de la intensidad del campo magnético constante. Una medida típica de una muestra es tomada de la siguiente manera:

- Se establece un campo magnético constante
- La muestra comienza a vibrar
- La señal recibida de la sonda se traduce en un valor para el momento magnético de la muestra.
- La magnitud del campo magnético constante cambia a un nuevo valor. No se toman datos durante esta transición.
- La amplitud del campo magnético constante alcanza un nuevo valor.
- La señal de la sonda otra vez se traduce en un valor para la magnetización de la muestra.
- El campo magnético constante varía en un rango dado, y una gráfica de la magnetización (M) versus el campo magnético (H) es generada.

4.4.2. Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS)

El “PPMS”, Sistema de Medición de Propiedades Físicas, es un sistema de última tecnología fabricado por Quantum Design [19] para la caracterización de una amplia variedad de muestras a diferentes temperaturas y en presencia de campo magnético aplicado. El “PPMS” se puede configurar de tal forma que puede realizar medidas de: capacidad calorífica, magnetometría y aplicaciones de transporte térmico y eléctrico entre otras. Además, una de las ventajas del equipo radica en que si el usuario lo demanda se pueden realizar distintos tipos de medidas simultáneamente. Las especificaciones del equipo para realizar magnetometría y los parámetros del “VSM” se muestran en la *Tabla 4.1*.

En esencia el “PPMS” consiste en una consola de control en forma de cabina que contiene la parte eléctrica, un “Dewar” refrigerado con He líquido, y el ensamblaje de la Sonda Criogénica (*ver Figura 4.3*).

MAGNETIZACIÓN DC/AC (VSM, ACMS)

Rango de temperatura	1.9 – 350 K
Rango de frecuencia AC	10 Hz a 10 KHz
Rango de Amplitud del Campo AC	2 mOe a 15Oe

Sensibilidad

Medidas de magnetización DC	2.5×10^{-5} emu a 5 emu (2.5×10^{-8} Am ² a 5×10^{-3} Am ²)
Medidas de susceptibilidad AC	2×10^{-8} emu (2×10^{-11} Am ²) @ 10 KHz.

PARÁMETROS DEL VSM

Frecuencia de oscilación (calibrado)	40 Hz
Amplitud de la oscilación (típico)	2 mm máximo - Rango de 0,1 mm - 5 mm
Velocidad de datos (Típico)	1 seg - Rango de 0,5 a 750 seg

Tabla 4.1. Especificaciones para realizar magnetometría y parámetros del “VSM” en el “PPMS”.

Este equipo cuenta además con un sistema denominado “Evercool”, el cual permite mantener el nivel de He líquido en condiciones estables, suministrando al sistema He gaseoso en forma continua. El “PPMS” es gobernado por una plataforma para Windows llamada “MultiVu” el cual controla todas las funciones esenciales para cada una de las medidas que realiza el equipo. Este software facilita la creación de secuencias de medidas que hacen que el “PPMS” sea totalmente autónomo, y permite controlar cada uno de los parámetros de medición. Además, el software permite ser configurado para que la medida sea supervisada vía internet, en tiempo real.

La opción “VSM” del “PPMS” consiste principalmente de un motor de transporte lineal para hacer vibrar la muestra, un conjunto de bobinas para la detección, la electrónica para



Figura 4.3. Algunos componentes del “PPMS”. De izquierda a derecha, consola de control, torre electrónica del “Control Area Network (CAN)” y el “Dewar” con ensamblaje de sonda criogénica.

conducir el motor de transporte lineal y la detección de la respuesta de las bobinas de captación, y una copia del “MultiVu” software para la automatización y control.

4.5. CARACTERIZACIONES

4.5.1. Magnetización versus campo magnético.

Medidas de magnetización en función del campo fueron realizadas para las muestras fabricadas. Las medidas para un porcentaje de dopado de 12.5 y 2.5% fueron realizadas en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) en la Universidad del Valle y las de 7.5% en un “VSM” “Versalab” [20] en el Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, ambos equipos fabricados por Quantum Design, y todas las medidas en un intervalo de campo magnético de -1T a 1T (-10000Oe a 10000Oe).

Dado que el análisis por difracción de Rayos-X mostró que en las muestras calcinadas a las temperaturas de 500, 550 y 650°C las diferencias estructurales no son significativas, ya que las fases $Zn_3(VO_4)_2$, $Zn_2V_2O_7$, V_2O_5 y ZnV_2O_6 están presentes en mayor o menor cantidad en cada una de las muestras, se decidió realizar la caracterización magnética a las muestras de 650°C a los porcentajes de 2.5, 7.5, y 12.5% para ver cuál de estos porcentajes ofrecía la mejor respuesta magnética y posteriormente compararlas con la respuesta de las muestras calcinadas a 800°C.

En primer lugar, la muestra debe ser encapsulada habiendo medido antes el peso del material. La cápsula por supuesto, debe ser de un material que no presente propiedades magnéticas, normalmente que sea diamagnética, para luego restársela a la respuesta total. Además, de ser ubicada en todo el centro del soporte de cobre (*ver Figura 4.4*), para que el centro de oscilación coincida con el centro vertical de la bobina de recepción

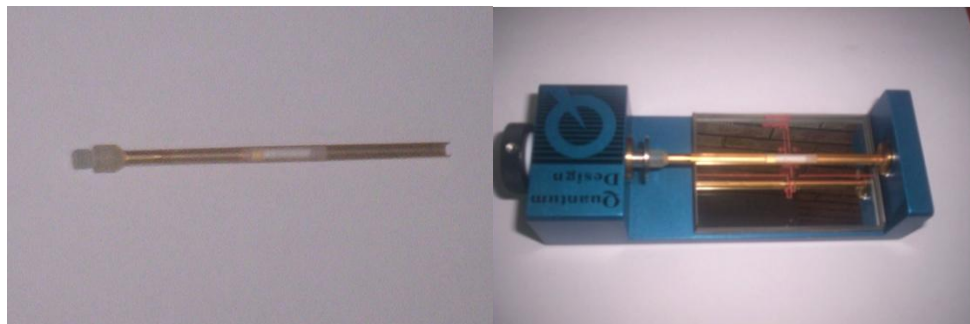


Figura 4.4. De izquierda a derecha, Soporte de la capsula y soporte de calibración de posición.

La muestra es colocada al final de una barra que es movida sinusoidalmente. La posición exacta y la amplitud de la oscilación se controlan desde el módulo del motor del “VSM” utilizando un codificador óptico lineal. La medida básica se lleva a cabo oscilando la muestra cerca de una bobina de detección que detecta de forma síncrona el voltaje inducido. Mediante el uso de una bobina de recepción, una amplitud de oscilación relativamente grande (1-3 mm de pico) y una frecuencia de 40 Hz, el sistema es capaz de

medir cambios en la magnetización de menos de 10^{-6} emu a razón de 1 Hz.

El voltaje inducido en la bobina de detección se amplifica y es detectado por el “lock-in” en el módulo de detección del “VSM”. El módulo de detección del “VSM” usa la señal del codificador de posición como una referencia para la detección síncrona, además detecta las señales de fase del codificador y del voltaje amplificado de la bobina de recolección. Estas señales se promedian y son enviadas a través del bus “CAN” a la aplicación “VSM” que se ejecuta en el PC.

Antes de mostrar los resultados, es necesario tener presente que el *ZnO*, sin dopajes, tiene un comportamiento diamagnético cuya curva de histéresis presenta una relación lineal entre la magnetización y el campo magnético aplicado con pendiente negativa (ver figura 4.5 [21]).

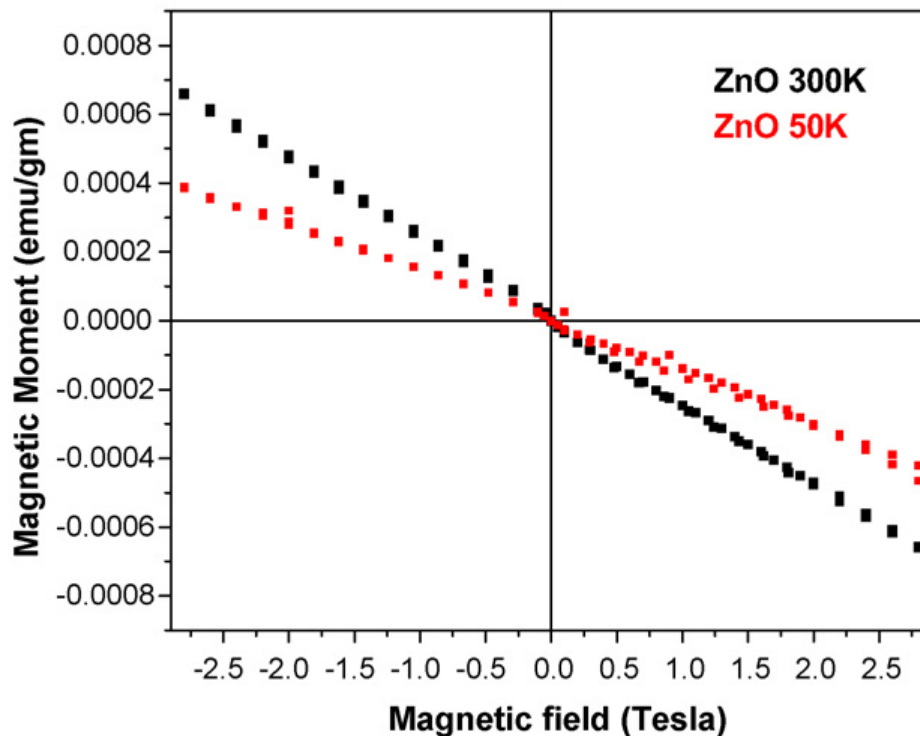


Figura 4.5. Curva de magnetización versus campo magnético a 50 y 300K que muestra el estado diamagnético puro del ZnO.

Las medidas de magnetización versus campo magnético de las muestras calcinadas a 650°C con porcentaje de dopado de 2.5% se muestran a continuación en la *Figura 4.6*:

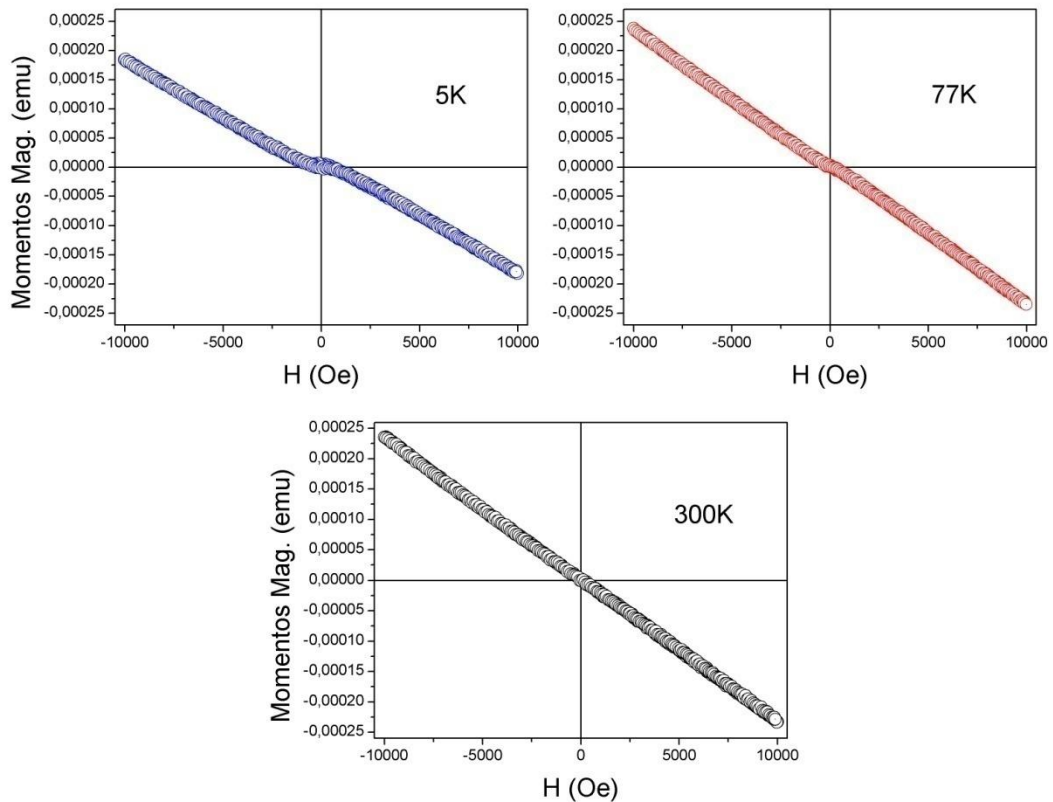


Figura 4.6. Magnetización versus campo magnético de las muestras calcinadas a 650°C dopadas al 2.5%.

Esta gráfica muestra un comportamiento diamagnético puro a temperatura ambiente, 300K, pero con una pequeña respuesta magnética a las temperaturas de 5K y 77K, lo cual no es significativo para aplicaciones importantes. Asimismo, ya que la fase $Zn_3(VO_4)_2$ está presente a este porcentaje podemos decir que no exhibe comportamiento magnético como ha sido reportado anteriormente [22], lo que será útil en próximos análisis.

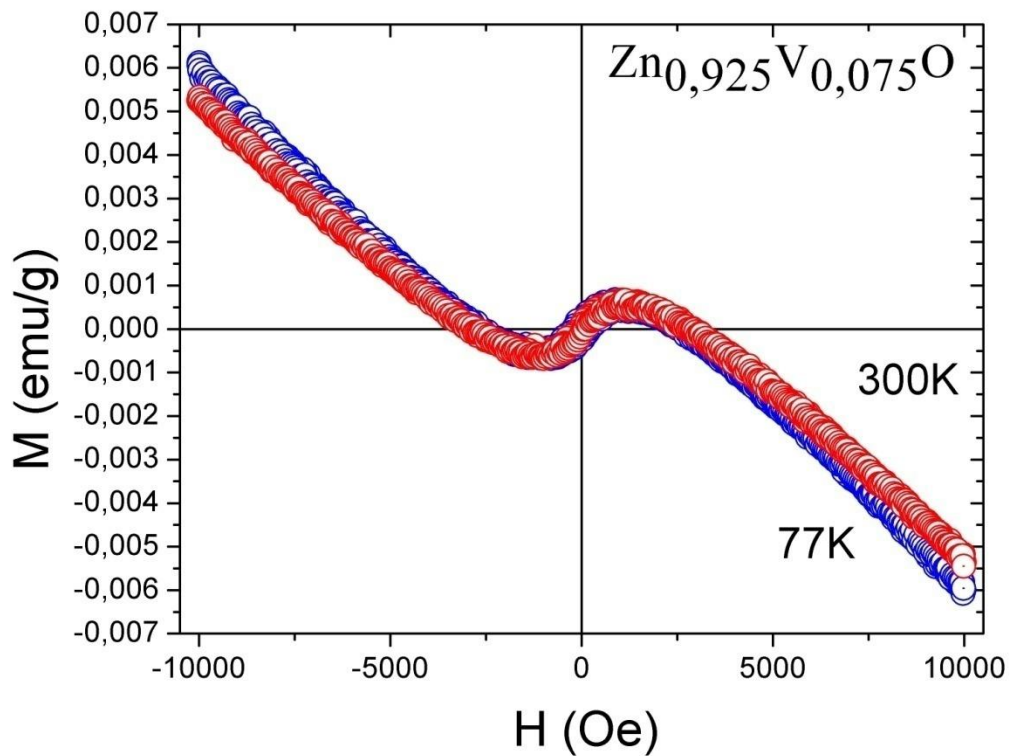
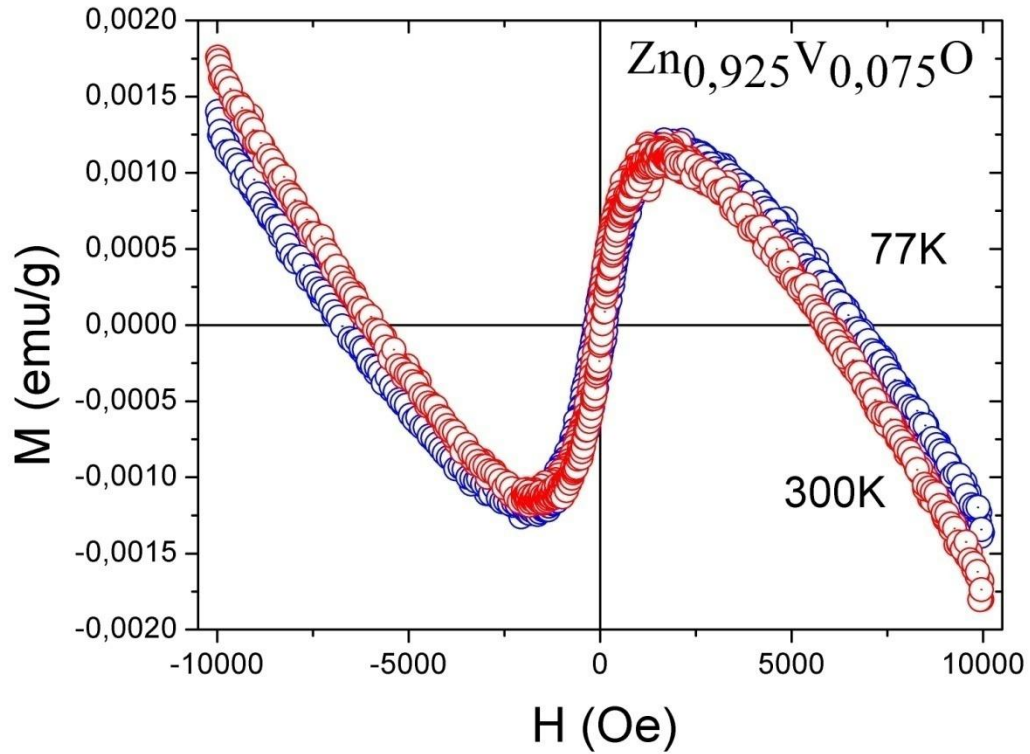


Figura 4.7. Magnetización versus campo magnético de las muestras calcinadas a 650°C (arriba) y 800°C (abajo) dopadas al 7.5%.

Medidas en función del campo magnético obtenidas solamente a 77 y 300K a porcentaje de dopado de 7.5% para las muestras calcinadas a 650°C y 800°C son mostradas en la *Figura 4.7*.

Ambas curvas muestran características de ordenamiento de los momentos magnéticos (saturación e histéresis). Una clara tendencia de decrecimiento lineal de la magnetización con el campo es observada en ambas gráficas para campos encima 1500 Oe, compatible con la superposición de una señal diamagnética con una ferromagnética en las muestras. Tener presente que la respuesta diamagnética de la capsula ya ha sido restada por lo que la causa del comportamiento diamagnético en nuestras muestras aún no se conoce. Además, la consistencia de la posición central de la histéresis con el campo cero predice la ausencia de anti-ferromagnetismo. Las curvas $M - H$ entonces muestran comportamiento magnético débil para ambas muestras.

Finalmente, en la *Figura 4.8* se presenta la gráfica para las muestras calcinadas a 650°C dopadas al 12.5%.

Estas muestras presentan claramente un comportamiento ferromagnético, a diferencia de las muestras dopadas al 7.5% donde se superponen dos respuestas magnéticas. Se muestra la coercitividad y remanencia propia de los materiales ferromagnéticos. Los parámetros de magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_c) se muestran en la *Tabla 4.2*.

T (K)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
5	0.032	4737
77	0.030	1300
300	0.019	41

Tabla 4.2. Magnetizaciones de saturación y campos coercitivos de las muestras calcinadas a 650°C y dopadas al 12.5%

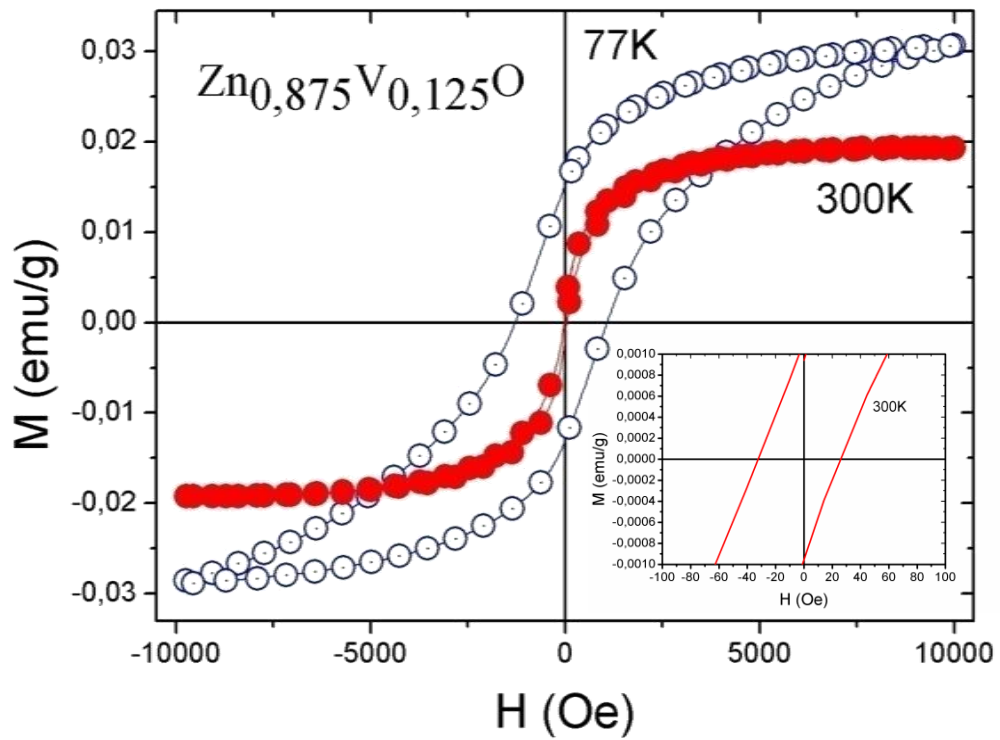
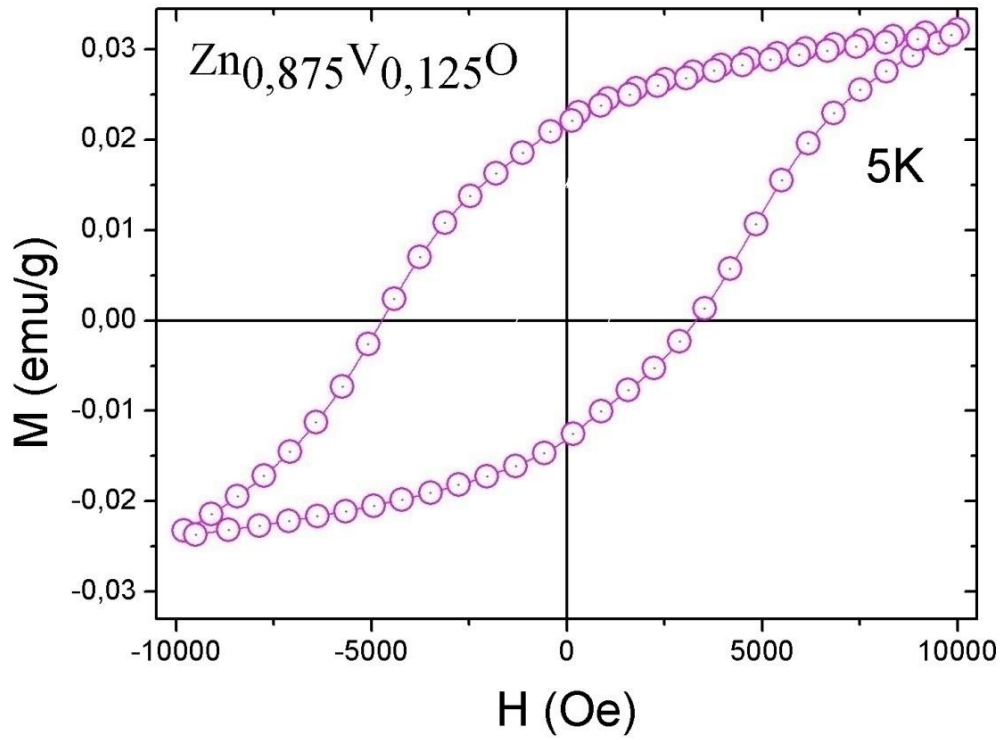


Figura 4.8. Magnetización versus campo magnético (a) a 5K y (b) a 77 y 300K de las muestras calcinadas a 650°C dopadas al 12.5%.

Como era de esperarse, las variaciones de temperatura influyen sobre la respuesta magnética del material, reflejándose en los cambios de la magnetización de saturación y en el campo coercitivo especialmente.

En la *Figura 4.9* se presenta la respuesta magnética de las muestras calcinadas a 800°C. Se nota una diferencia significativa en cuanto a la respuesta magnética en comparación con las muestras calcinadas a 650°C. La *Tabla 4.3* permite comparar con los datos obtenidos para las muestras calcinadas a 650°C (*ver Tabla 4.2*)

T (K)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)
5	0.013	305
77	0.012	192
300	0.009	41

Tabla 4.3. Magnetizaciones de saturación y campos coercitivos de las muestras calcinadas a 800°C y dopadas al 12.5%

Es de notar que la *Ms* en estas muestras prácticamente no sufre variación alguna cuando la temperatura a la cual se realiza la medida disminuye, en comparación a las calcinadas a menor temperatura que evidentemente muestran un mejoramiento en la magnetización de saturación y también en el campo coercitivo cuando son enfriadas. Debido a la coercitividad y remanencia el ferromagnetismo es claramente mostrado. A 300K, la histéresis (coercitividad y remanencia) se vuelve muy pequeña lo cual puede ser debido a las fases adicionales que aparecen durante el proceso térmico lo que será analizado más adelante.

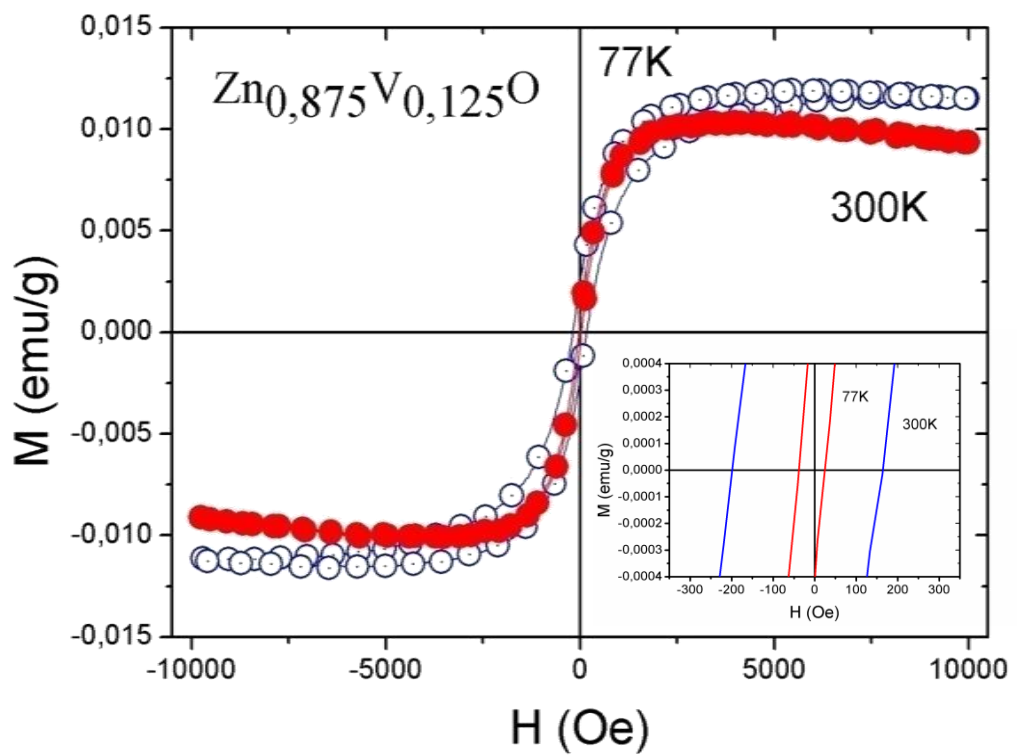
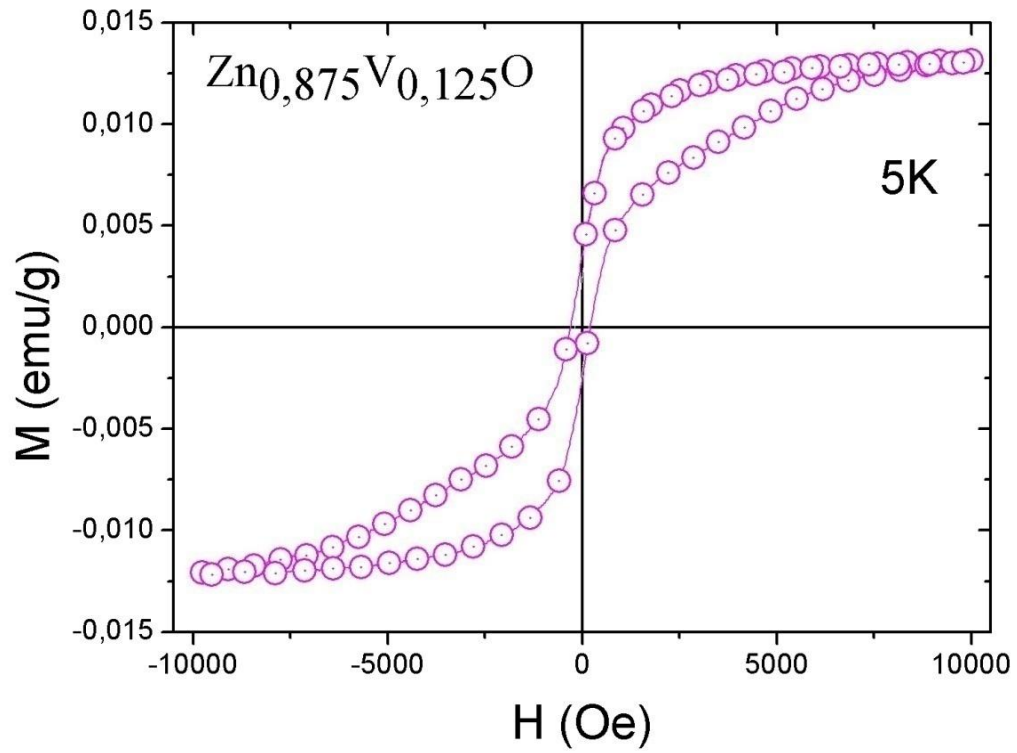


Figura 4.9. Magnetización versus campo magnético (a) a 5K y (b) a 77 y 300K de las muestras calcinadas a 800°C dopadas al 12.5%.

4.5.2. Magnetización en función de la temperatura

Como estamos trabajando con un material que presenta un ordenamiento ferromagnético, efectos térmicos influenciando la respuesta magnética del material deben ser observados. Para mirar ese efecto medidas de magnetización en función de la temperatura fueron realizadas. Esas medidas son mostradas en la *Figura 4.10*. La curva “Zero Field Cooling (ZFC)” para la muestra calcinadas a 800°C fue obtenida enfriando la muestra desde 320K a 5K sin aplicación de campo magnético, luego se aplicó un campo de $H = 0.2T$ para obtener una curva subiendo la temperatura.

Como se observa en las gráficas, estas medidas fueron desarrolladas en un intervalo de temperaturas de 5 a 320K, sin mostrar transiciones de fase del estado ferromagnético al paramagnético, por lo que se estima que la temperatura de Curie es cercana a 350K para la muestra calcinada a 650°C y un poco menor para la calcinada a 800°C. Las diferencias de magnetización son apreciables entre las dos muestras ya que a temperatura ambiente la diferencia es de 0.006emu/g

Después de ver la respuesta magnética de las muestras calcinadas tanto a 650°C como a 800°C podemos observar como las temperaturas de calcinación influyen sobre la respuesta magnética del material. Como vimos en el *Capítulo 2*, las fases presentes en las muestras calcinadas a 650°C son diferentes a las de 800°C, lo que nos indica que estas han afectado su comportamiento magnético. La disminución de las propiedades magnéticas de la muestra calcinada a 800°C indica, ya que la fase secundaria más sobresaliente es la de $Zn_4V_2O_9$, que esta fase es la responsable de la disminución de la magnetización a esta temperatura. Sin embargo, no lo podemos afirmar hasta que se haga un estudio magnético profundo de esta fase el cual aún no se encuentra reportado en la literatura.

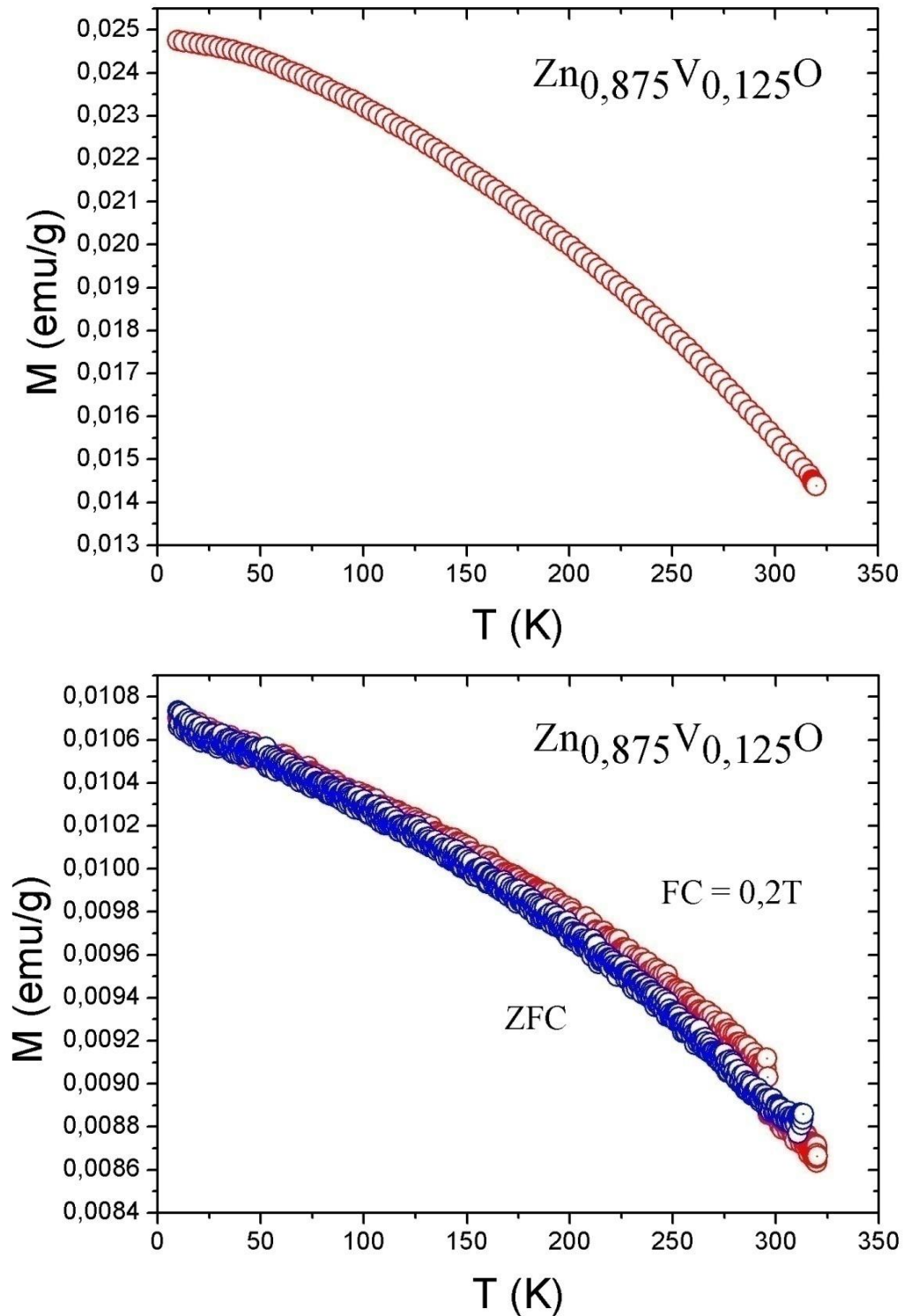


Figura 4.10. Curvas de magnetización en función de la temperatura. (a) Muestra calcinada a 650°C . (b) muestra calcinada a 800°C (curva con ZFC de $0,2\text{T}$)

Con respecto a las fases presentes en las muestras calcinadas a 650°C, estas podrían ser las responsables del magnetismo en nuestras muestras. Sin embargo, ya que $Zn_3(VO_4)_2$ es no magnética [22], V_2O_5 es diamagnética [23] y $Zn_2V_2O_7$ [24], estas no pueden ser las responsables de esta respuesta. La formación de las fases secundarias indica la presencia de iones V^{5+} , mientras que el ligero desplazamiento observado en los difractogramas por efectos del dopaje indica la presencia de iones V^{2+} reemplazando al Zn^{2+} . Presumiblemente se cree, y usando el hecho de la presencia de valencia mezcladas o diferentes estados de oxidación dentro del material, que el origen del ferromagnetismo en las muestras es debido a la interacción de doble intercambio. Sin embargo, no se descarta un ferromagnetismo producido por portadores o interacción RKKY.

Este resultado está de acuerdo con un artículo teórico publicado recientemente, donde usando la teoría funcional de densidad se muestra como el ZnO dopado con Vanadio responde magnéticamente [25].

4.6. CONCLUSIONES

- Las muestras de ZnO dopadas al 7.5% de Vanadio muestran un comportamiento compatible con la superposición de una señal diamagnética con una ferromagnética. Asimismo, la consistencia de la posición central de la histéresis con el campo cero predice la ausencia de anti-ferromagnetismo.
- Los resultados revelan que las muestras dopadas al 12.5% muestran la coercitividad y remanencia propia de los materiales ferromagnéticos. Además, en las curvas de magnetización en función de la temperatura no se muestran transiciones de fase del estado ferromagnético al paramagnético, por lo que se estima que la temperatura de Curie es cercana a los 350K para ambas muestras.
- Las medidas de magnetización versus campo magnético muestran un mejoramiento de la magnetización de saturación y del campo coercitivo cuando la temperatura de medición es disminuida para las muestras calcinadas a 650°C. Sin embargo, para las calcinadas a 800°C estos parámetros no son ampliamente modificados.
- Se cree que la fase $Zn_4V_2O_9$ presente únicamente en las muestras calcinadas a 800°C es la responsable de la disminución de sus propiedades magnéticas. Además, ya que las fases $Zn_3(VO_4)_2$, V_2O_5 son no magnéticas y diamagnéticas respectivamente, y ZnV_2O_6 , $Zn_2V_2O_7$ están presentes en muy poca cantidad, estas no pueden ser las responsables del magnetismo presente en las muestras calcinadas a 650°C. Por lo que se cree que el comportamiento ferromagnético es debido a la interacción de doble intercambio por la presencia de valencias mezcladas dentro del material.
- La presencia de propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente (300K) inevitablemente convierte a este material como un buen candidato para ser utilizado en dispositivos electrónicos.

4.7. REFERENCIAS

- [01] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, “*Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [02] B. D. Cullity, C. D. Graham, “*Introduction to Magnetic Materials*”, John Wiley & Sons, 2009.
- [03] Stephen Blundell, “*Magnetism in condensed Matter*”, Department of Physics, University of Oxford, 2001.
- [04] Mathias Getzlaff, “*Fundamentals of Magnetism*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [05] Daniel C. Mattis, “*The Theory of Magnetism Made Simple*”, Department of Physics, University of Utah 2006.,
- [06] N. H. Hong, W. Prellier, J. Sakai, and A. Hassini, *Appl. Phys. Lett.* 84(15), 2850-2852, (2004).
- [07] Z. Wang, W. Wang, J. Tang, L. D. Tung, L. Spinu, and W. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 83(3), 518-520, (2003).
- [08] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 84(8), 1332-1334, (2004)
- [09] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* 291(5505), 854 – 856, (2001).
- [10] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer, and U. Diebond, *Appl. Phys. Lett.* 79(21), 3467-3469, (2001).
- [11] W. Chen, L.F. Zhao, Y.Q. Wang, J.H. Miao, S. Liu, Z.C. Xia, S.L. Yuan, *Solid State Communications* 134, 827–830, (2005)
- [12] Charles Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*”. (1996)
- [13] Heisenberg, W. “*Zur Theorie des Ferromagnetismus*” **49** (9). pp.619–636, (1928).

- [14] M. Knobel, L.M. Socolovsky, J.M. Vargas, “*Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales*”, Revista Mexicana de Física, E 50 (1) 8–28, 2004.
- [15] Seong-Soo Cho, Sang-Beom Kim, Joon-Young Soh, Sang-Ok Han, “*Effect of Tension Coating on Iron Loss at Frequencies Below 1 kHz in Thin-Gauged 3% Si-Fe Sheets*”, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 45, No. 10, p. 4165-4168, October 2009.
- [16] <http://www.slideshare.net/mantenim/presentacion-histeresis#text-version>
- [17] Giorgio Bertotti, “*Hysteresis in Magnetism*”, Academic Press, 1998.
- [18] Foner, S. “*Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*”. *Rev. Sci. Instrum* **30** (7): 548–557.
- [19] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [20] <http://www.qdusa.com/products/versalab.html>
- [21] R.K. Singhal, M.S. Dhawan, S.K. Gaur, S.N. Dolia, Sudhish Kumar, T. Shripathi, U.P. Deshpande, Y.T. Xing, Elisa Saitovitch, K.B. Garg, “*Room temperature ferromagnetism in Mn-doped dilute ZnO semiconductor: An electronic structure study using X-ray photoemission*”, *Journal of Alloys and Compounds* 477, (21 November 2008) 379-385.
- [22] N. Rogado, M. K. Haas, G. Lawes, D. A. Huse, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, “*b-Cu₃V₂O₈: Magnetic ordering in a spin-1/2 kagomé-staircase lattice*”, *J. Phys. Cond. Mat.*, **15**, 907 (2003).
- [23] S. Surney, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “*Vanadium oxide surface studies*”, *Progress in Surface Science* 73, 117–165, (2003).
- [24] $Zn_2V_2O_7$
- [25] Qian Wang, Qiang Sun, Puru Jena and Yoshiyuki Kawazoe, *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 11, 2469 - 2473 (2008)

CAPÍTULO 5

Caracterización Óptica

Un semiconductor magnético diluido tiene como principal característica, la combinación de propiedades eléctricas y magnéticas. La naturaleza del ZnO , como material semiconductor, no garantiza que sus propiedades eléctricas permanezcan cuando es dopado en el intento de generar propiedades magnéticas y ya que en algunos óxidos semiconductores, las altas resistencias hacen que las caracterizaciones eléctricas sean difíciles, una técnica como la de UV-Visible es una buena alternativa. En este capítulo se demuestra como el gap de energía de un material puede ser determinado de su espectro de absorción UV-Visible y UV-Visible de Reflectancia Difusa mostrando que aunque propiedades magnéticas fueron obtenidas por efectos del dopaje, el gap de energía no se vio modificado considerablemente.

5.1. ABSORCIÓN ÓPTICA

En la interacción entre un haz de fotones y un material semiconductor puede tener lugar una absorción total o parcial de la energía del haz por parte del material. En dicho fenómeno un fotón transfiere su energía a un electrón, provocando su excitación desde un determinado nivel de energía a uno de energía superior. La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles localizados y bandas o la formación de excitones. De esta manera, el conocimiento del espectro de absorción proporciona una gran cantidad de información sobre las propiedades del semiconductor. La energía a la que ocurre la absorción indica la separación existente entre los dos niveles implicados en la transición [1].

5.1.1. Espectroscopía UV-Visible [2]

La espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicó al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras. Si bien la Espectroscopia Infrarroja y la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) son las técnicas más idóneas para el análisis cualitativo y estructural, la espectroscopia ultravioleta-visible supera al resto de métodos ópticos de análisis en lo referente al análisis cuantitativo y es también una técnica auxiliar útil para la elucidación de estructuras.

La región ultravioleta se divide, por comodidad, en ultravioleta lejano (de 10 a 200 nm) y ultravioleta próximo (de 200 a 400 nm). La región del ultravioleta lejano suele llamarse también ultravioleta de vacío, puesto que el oxígeno absorbe justo por debajo de 200 nm y es preciso eliminarlo del espectrofotómetro (hasta 150 nm, donde la absorción empieza a ser intensa, basta con pasar una corriente de nitrógeno). La división entre las regiones ultravioleta próxima y visible se debe principalmente a razones fisiológicas, puesto que el

ojo humano es capaz de percibir las radiaciones de longitud de onda por encima de 400 nm.

Las radiaciones ultravioleta y visible tienen en común el que la absorción en ambas regiones provoca la excitación de electrones a niveles superiores. Para excitar a los electrones fuertemente unidos se requiere, en general, fotones energéticos (de longitud de onda corta), mientras que los electrones unidos débilmente (deslocalizados) pueden excitarse con radiación de longitud de onda más larga.

Los investigadores en materiales a menudo no trabajan con líquidos, sino con materiales sólidos. Algunos materiales sólidos pueden ser analizados a través de la espectroscopia UV-Visible, disolviendo el sólido en un disolvente, pero este proceso es laborioso y puede introducir muchas fuentes de error en la medición. También es una técnica destructiva por lo que la muestra no puede ser recuperada para otras medidas. Estos factores hacen generalmente que los métodos de disolución para la espectroscopia UV-Visible sean indeseables para la mayoría de los materiales sólidos.

Afortunadamente, hay otra opción. Hay accesorios disponibles que permiten al analista tomar ventaja de la reflexión del haz incidente en lugar de usar la configuración estándar de absorción descrito anteriormente. La espectroscopia UV-Visible de Reflectancia es ideal para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales, tales como películas, filtros y pigmentos.

5.1.2. Espectroscopia UV-Visible de Reflectancia Difusa

La espectroscopia de absorción UV-Visible es con frecuencia utilizada para caracterizar películas delgadas semiconductoras [3]. Debido a la baja dispersión en películas sólidas, es fácil extraer el valor E_g de sus espectros de absorción conociendo el espesor. Sin embargo, en las muestras coloidales, el efecto de dispersión es mejorado dado que más área superficial es expuesta al haz de luz. En el modo de incidencia normal, luz dispersada es

contada como luz absorbida y la técnica (absorción óptica) no distingue entre los dos fenómenos. Por otra parte, es común obtener muestras en polvo en lugar de películas delgadas o coloides, y con frecuencia la espectroscopia de absorción UV-Visible es llevada a cabo dispersando la muestra en un medio líquido como el agua, etanol o metanol. Si el tamaño de partícula de las muestras no es lo suficientemente pequeño, este se precipita y el espectro de absorción es aún más difícil de interpretar. Con el fin de evitar estas complicaciones, es conveniente usar Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS), que permite obtener E_g de este tipo de materiales [4]. En la *Figura 5.1* se muestra el espectro de Reflectancia Difusa de partículas de ZnO nanométricas solas y recubiertas con aluminato de zinc y ZnO comercial [5].

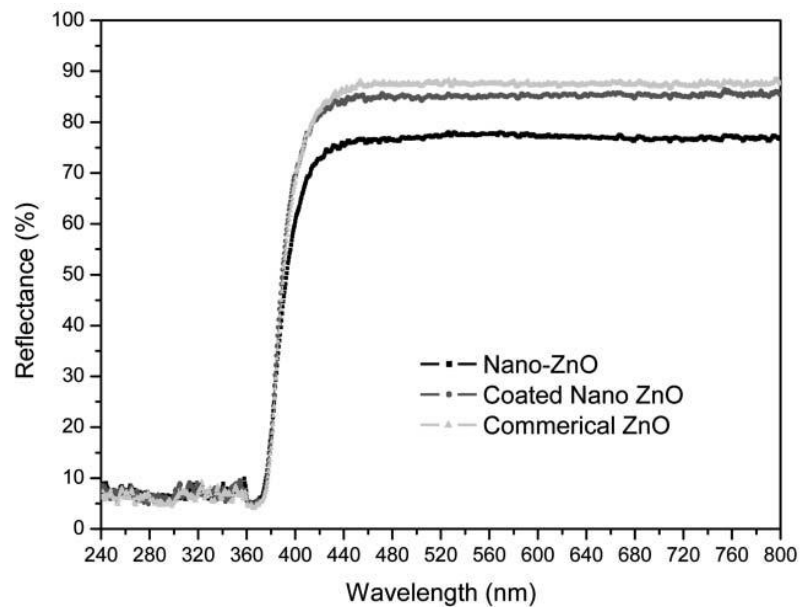


Figura 5.1. Espectro UV-Visible de Reflectancia Difusa de partículas de ZnO nanométrico, nanométrico recubierto y ZnO comercial.

La teoría que hace posible el uso de espectros de Reflectancia Difusa fue propuesta por Kubelka y Munk [6]. Originalmente se propuso un modelo para describir el comportamiento de la luz viajando en el interior de una muestra que disperse la luz, la cual

es basada en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (3)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (4)$$

donde i y j son las intensidades de la luz viajando dentro de la muestra hacia su superficie iluminada y no iluminada, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz, S y K son los llamados coeficientes Kubelka – Munk de dispersión y absorción, respectivamente. Estas dos últimas cantidades carecen de significado físico por sí mismas, incluso se pensó que parecían representar porciones de la luz dispersada y absorbida,

respectivamente, por unidad de longitud vertical [7]. Este modelo se mantiene cuando el tamaño de las partículas es comparable a, o menor que, la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción (es decir, se produce la dispersión).

En el caso límite de una muestra de espesor infinito, el espesor y el retenedor de la muestra no tienen ninguna influencia sobre el valor de reflectancia (R). En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk a cualquier longitud de onda se convierte en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (5)$$

$F(R_\infty)$ es la llamada remisión o la función de Kubelka-Munk, donde

$$R_\infty = R_{muestra} / R_{estandar} \quad (6)$$

En la estructura de bandas parabólicas, el gap de energía E_g , y el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda directa son relacionados a través de la bien conocida ecuación

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C_1 es una constante de proporcionalidad. Cuando el material dispersa en forma perfectamente difusa (o cuando es iluminado a 60° de incidencia), el coeficiente de absorción K se vuelve igual a 2α ($K = 2\alpha$). En este caso, teniendo en cuenta el coeficiente de dispersión S como constante respecto a la longitud de onda, y usando la función de remisión en la ecuación (3) obtenemos la expresión:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (8)$$

Por consiguiente, obteniendo $F(R_\infty)$ de la ecuación (2) y graficando $[F(R_\infty)h\nu]^2$ versus $h\nu$, el gap de energía E_g de una muestra en polvo puede ser extraído fácilmente.

5.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Todas las muestras fueron caracterizadas hallando el espectro UV-Visible a temperatura ambiente, donde se observa la absorción en el intervalo de 200 a 1000nm. Para estas medidas las muestras en polvo fueron dispersadas en agua desionizada a una concentración de (5mg/4ml). El equipo usado para tal propósito fue el “Espectrofotómetro GENESYS 6 (v1.200 2M6G357001)” (ver Figura 5.2).



Figura 5.2. Izquierda, Espectrofotómetro UV-Visible y derecha, Espectrofotómetro UV-Visible de Reflectancia Difusa

Además, algunos equipos cuentan con el accesorio de esfera integradora para hallar el espectro UV-Visible de Reflectancia Difusa de muestras en polvo como “El espectrofotómetro UV-Vis Thermo Evolution 600” (El accesorio de Reflectancia Difusa es referencia DRA-EV-600), el cual se observa en la *Figura 5.2*.

Usando espectroscopia UV-Visible se intentó obtener el espectro de absorbancia para la muestra sin dopar de *ZnO* y también para las dopadas, donde no se pudo observar el pico característico del *ZnO* alrededor de 370nm debido al scattering en muestras coloidales asociado normalmente al tamaño de partícula de la muestra disuelta, comportamiento que es algo diferente comparado con las muestras sintetizadas de *ZnO* (*ver último capítulo*). Sin embargo, para evitar dificultades en la obtención de *E_g* del espectro de absorción UV-Visible en muestras dispersadas, medidas de Reflectancia Difusa de polvos secos fueron realizadas para las muestras que presentaron mejor comportamiento magnético y se muestran en la *Figura 5.7*.

Es interesante notar en estas gráficas, que el *ZnO* dopado aún cuenta con la característica de ser transparente a la luz visible, ya que refleja poco más del 85% de la radiación de este tipo. Sin embargo, se evidencia una disminución en esta propiedad cuando la temperatura de calcinación es mayor a 650°C. Por consiguiente, usando esta característica es esperado que en la eventual construcción de un transistor con *ZnO* no se degrade con la exposición a la luz visible, por lo que no habría necesidad de apantallar la capa del canal activo. Sin embargo, para otras aplicaciones con elementos orgánicos, la inherente propiedad fotocatalítica del *ZnO* ha sido un mayor obstáculo para la utilización de polvos de *ZnO*. El *ZnO* genera radicales libres activos bajo iluminación por luz ultravioleta, actuando como fotocatalizador. En el *ZnO*, la luz ultravioleta excita los electrones de la banda de valencia a la de conducción formando pares electrón-hueco. Estos pueden reaccionar con oxígeno o hidróxidos en la superficie de la partícula, resultando en la producción de radicales libres tales como los radicales hidroxilo (*OH) y superóxido (O²⁻).

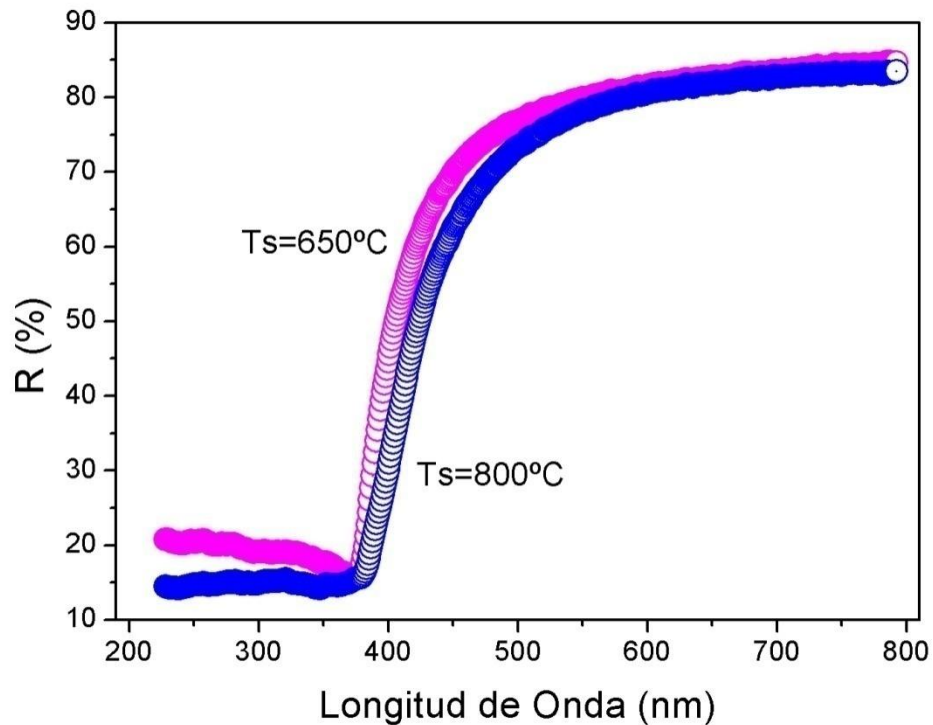


Figura 5.3. Espectro UV-Visible de Reflectancia Difusa de las muestras dopadas al 12.5% y calcinadas a 650 y 800°C.

Estos radicales libres, a su vez, pueden degradar polímeros orgánicos y/o cambiar el color de los sustratos que el ZnO está supuestamente protegiendo [8,9].

Un método para eliminar la actividad fotocatalítica es dopar ZnO con impurezas. En general se considera que los dopantes crean defectos en la red cristalina que actúan como sitios de captura de los excitones, promoviendo la recombinación de pares electrón-hueco, resultando en la reducción de la actividad fotocatalítica [10]. Por ejemplo, el dopaje de ZnO con iones de manganeso crea profundas trampas dentro de la banda prohibida, que puede actuar como sitios de recombinación electrón-hueco [11]. Desafortunadamente, aún no se han reportado trabajos relacionados con la actividad foto-catalítica del ZnO dopado con Vanadio.

Los espectros de Reflectancia Difusa después del tratamiento Kubelka-Munk son mostrados en la *Figura 5.4*. La intersección entre el ajuste lineal y el eje de la energía del fotón da el valor de E_g . Así, por este método la asignación del gap de energía puede hacerse con certeza.

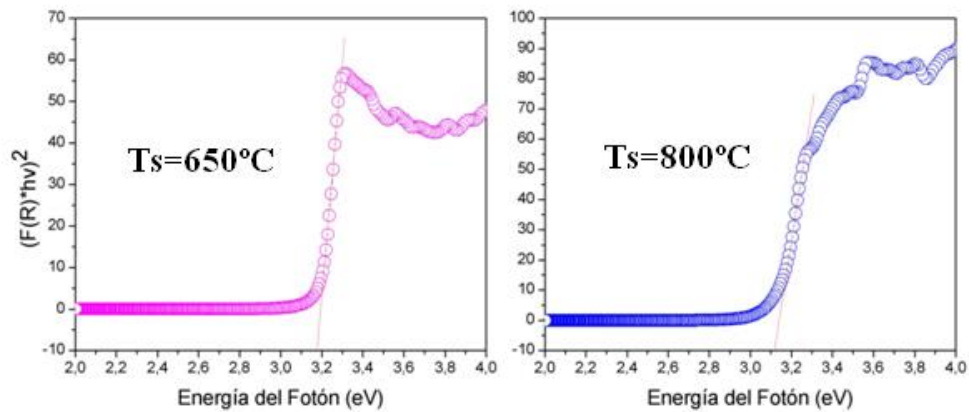


Figura 5.4. Ajuste lineal de los espectros de Reflectancia Difusa presentados en la Figura 5.3

Los valores de gap de energía obtenidos por este método se presentan a continuación en la *Tabla 5.1*.

Temperatura calcinación (°C)	E_g
650	$\cong 3.19$
800	$\cong 3.14$

Tabla 5.1. Gap's de energía obtenidos de los espectros UV-Visible de Reflectancia Difusa

Los valores del gap de energía obtenidos por este método difieren levemente del verdadero valor del ZnO, el cual es alrededor de 3.30 eV a temperatura ambiente, sin embargo se

manifiesta que la propiedad semiconductor de ZnO se mantiene a pesar de haber agregado propiedades magnéticas al material.

5.3. CONCLUSIONES

- Los espectros de UV-Visible de Reflectancia Difusa revelan que aunque se dope el *ZnO* con Vanadio, se mantiene su propiedad de ser transparente a la luz visible, reflejando casi el 85% de la radiación de este tipo, por lo que se espera que en la eventual construcción de un transistor con este material, no sea necesario apantallar este tipo de frecuencias ya que no se degradaría fácilmente.
- El gap de energía obtenido para la muestra calcinada a 650°C de $\cong 3.19$, aunque es un valor menor al reportado para el *ZnO* de 3.30eV a temperatura ambiente, aún está dentro del intervalo típico de un semiconductor, lo que implica que no solamente se mantuvo una de las propiedades eléctricas más importantes del *ZnO* sino que se pudo agregar una propiedad magnética.
- El aumento de la temperatura de calcinación a 800°C no solamente afecta las propiedades magnéticas del material, como se mostró en el *Capítulo 4*, sino que también afecta la capacidad de reflejar la luz visible y de mantener sus propiedades eléctricas, reflejado en la forma de la banda en el espectro de reflectancia con respecto a la muestra calcinada a 650°C y en la disminución del gap de energía a $\cong 3.14$ eV respectivamente.

5.4. REFERENCIAS

- [01] Thomas, Michael E, “*Optical Propagation in Linear Media: Atmospheric Gases and Particles, Solid-State Components, and Water*”. Oxford University Press, USA, January 2006.
- [02] Eugene D. Olsen, “*Métodos ópticos de análisis*”, editorial Reverté s.a, 1986.
- [03] U. Pal, D. Samanta, S. Ghorai, and A.K. Chaudhuri, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6368.
- [04] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 630.
- [05] Yuan Fangli, Hu Peng, Yin Chunlei, Huang Shulan and Li Jinlin, “*Preparation and properties of zinc oxide nanoparticles coated with zinc aluminate*”, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 634–637, 2003.
- [06] P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.
- [07] L. Yang and B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am. A* **21** (2004) 1933.
- [08] D. Beydoun¹, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, “*Role of nanoparticles in photocatalysis*”, *J. Nanopart. Res.* Vol. [1], (1999), 439–458.
- [09] J. Wang, T. Tsuzuki, L. Sun, and X. Wang, “*Reducing the Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Quantum Dots by Surface Modification*”, *J. Am. Ceram. Soc.* (2009), in print.
- [10] A.C. Dodd, A. J. McKinley, T. Tsuzuki and M. Saunders, “*Tailoring the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Zinc Oxide by Transition Metal Oxide Doping*”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. [114], (2009), 382-386.
- [11] J. Han, P. Mantas, A. Senos, “*Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO*”, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. [22], (2002), 49-59.

CAPITULO ESPECIAL

Estudio de las propiedades de $Zn_{1-x}V_xO$ obtenido mediante el uso de ZnO sintetizado por el método de Precipitación Controlada.

Estudios previos acerca de la utilización del Método de Precipitación Controlada para la obtención de partículas de ZnO han demostrado ser útiles en el momento de fabricar polvos de alta pureza. Las condiciones específicas ya han sido estudiadas y se usarán tales especificaciones para sintetizar polvos de ZnO por este método y posteriormente serán dopados con Vanadio por el método de Reacción de Estado Sólido descrito en el *Capítulo 2*, de tal forma que permita comparar las propiedades ópticas y magnéticas obtenidas al utilizar ZnO de distinta naturaleza.

6.1. PRECIPITACIÓN DE SÓLIDOS A PARTIR DE SOLUCIONES [1]

En el proceso de precipitación se produce la formación de una o más fases de composición diferente, a partir de un sistema original constituido por una sola fase homogénea. El proceso de precipitación se puede considerar como una cristalización rápida consecuencia de la elevada sobresaturación a la que se produce [2].

Muchas de las reacciones que permiten obtener partículas sólidas en una fase líquida son reacciones de precipitación del tipo $A(I) + B(I) \rightarrow AB(s) \downarrow$. Las componentes A y B están inicialmente en disolución.

La técnica de precipitación de partículas con baja solubilidad por mezcla de disoluciones acuosas que contiene iones de interés es la reacción más común en fase líquida. Las reacciones de precipitación en disoluciones acuosas se pueden clasificar en iónicas, intercambio de aniones y cationes, e hidrolíticas. Los productos base, precursores, normalmente utilizados en el proceso de precipitación son hidróxidos, carbonatos, cloruros, sulfatos, oxalatos, etc. del metal de interés. El precipitado puede ser a su vez un hidróxido, un carbonato, un sulfato, un oxalato o compuestos metálicos. Los diferentes precipitados se descomponen mediante tratamientos térmicos produciendo polvos cerámicos con tamaño de partícula pequeños.

Frente a las reacciones de fase sólida y fase vapor, las partículas obtenidas por procesos de precipitación presentan las siguientes ventajas:

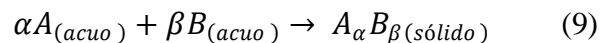
- Elevada homogeneidad
- Superficies muy activas
- Se pueden controlar las características morfológicas y estructurales
- Bajo costo a nivel industrial

Muchos de los procesos de precipitación biológicos, medioambientales e industriales contienen sistemas complejos en los que uno o más iones reaccionan para dar precipitados

con diferentes características físicas y/o químicas. Si la reacción es entre ácido(s) fuerte(s) y bases(s) fuerte(s), esta es prácticamente independiente del pH. Pero debido a que muchos de los sistemas en los cuales las sales que reaccionan están constituidos por ácidos débiles con bases fuertes y viceversa, la distribución de especies iónicas en la disolución dependerá fuertemente del pH de la disolución.

6.2. CONCEPTOS BÁSICOS

Los conceptos básicos se derivan del tratamiento termodinámico del proceso de condensación de un líquido a partir de una fase vapor y son aplicados al proceso de precipitación de sólidos en un líquido, aún siendo este un proceso dinámico y por lo tanto mucho más complejo. En general la obtención de partículas sólidas como precipitado de una disolución se puede considerar como un proceso de dos etapas: formación de los núcleos del cristal y su crecimiento posterior, y se pueden representar esquemáticamente para un cristal electrolítico, $A_\alpha B_\beta$, de la siguiente manera [3]:



donde se omiten las cargas de los iones. Para sales parcialmente solubles la constante de equilibrio de la reacción (*ver ecuación (9)*) es simplemente la recíproca del denominado producto de solubilidad, K_{so} , definido por:

$$K_{so} = a_{Ae}^\alpha b_{Be}^\beta \quad (10)$$

Siendo a_{Ae} y b_{Be} las actividades molares en equilibrio de los iones A y B respectivamente.

La teoría clásica de nucleación exige superar una barrera de energía para la formación de un núcleo estable de una nueva fase, la cual se expresa físicamente como una sobresaturación crítica. La sobresaturación, S, se define como la diferencia de potencial

químico entre la disolución sobresaturada y la disolución saturada estable [4].

$$S = \exp\{(\mu(a) - \mu(a_s))/RT\} \quad (11)$$

Siendo μ el potencial químico (la variación de energía libre que experimenta un sistema al adicionarle una mol de una especie que no tiene carga eléctrica [5]) y a y a_s actividades del soluto en la disolución sobresaturada y en equilibrio respectivamente.

Para formar un mol de $A_\alpha B_\beta(\text{sólido})$ se requerirá un cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG_m , igual a:

$$\Delta G_m = RT \ln(I_p/K_{so}) \quad (12)$$

Donde I_p representa el producto de actividad iónica, $I_p = a_{Ae}^\alpha a_{Be}^\beta$, y ΔG_m se puede considerar como la fuerza conductora para la formación del cristal. Comparando los valores de I_p y el de K_{so} , se pueden presentar tres posibles estados de saturación de una disolución con respecto a un sólido [6],

$$I_p > K_{so} \text{ Sobresaturación}$$

$$I_p = K_{so} \text{ Equilibrio, saturado}$$

$$I_p < K_{so} \text{ Por debajo de la saturación}$$

Si se toma la razón de saturación, S_n , como:

$$S_n = (I_p/K_{so})^{1/v} \quad (13)$$

Con v representando el número total de iones en la fórmula química unitaria $v = \alpha + \beta$.

La fuerza conductora del proceso se podría expresar así [3]:

$$\Delta G_c = \Delta G_m/v = -RT \ln S_n \quad (14)$$

Cuando $S_n > 1$, ΔG_c es negativa, la disolución está sobresaturada y se forma el precipitado. Pero si $S_n < 1$, ocurre la reacción inversa, redisolución, en la disolución que se encuentra por debajo de la saturación.

Existen diferentes formas para sobresaturar una disolución:

- Variar la temperatura de la disolución
- Fraccionar el sistema, a través de la evaporación o cristalización del solvente (sobre-enfriamiento)
- Por reacción química al añadir otras disoluciones.
- Adicionar un disolvente de baja capacidad de solvatación.

Los procesos de precipitación pueden iniciarse por formación de embriones que alcanzan el carácter de núcleo o por nucleación sobre impurezas, estos núcleos crecen hasta formar cristalitas que pueden ser observados. Esta etapa de crecimiento puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos lo que ocasiona la conformación de grupos de cristales con diferente tamaño. Al considerar la formación de un sólido en un líquido, es posible obtener una formación estable o un sedimento. Aparentemente, esta sería la última etapa del proceso pero si se observa este sistema por un tiempo suficientemente largo, es posible que los pequeños cristalitas se disuelvan y los grandes crezcan.

Las propiedades del precipitado final estarán determinadas por la velocidad de las distintas etapas individuales, que dependen de las condiciones experimentales, concentración inicial de los reactivos, pH, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura, etc. Debido al número de variables involucradas, una aproximación sistemática al resultado esperado es una tarea complicada.

6.3. FORMACIÓN DE PARTÍCULAS DE ZnO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

La obtención de polvos de ZnO mediante el Método de Precipitación Controlada, se hace a través del uso de una sal como precursor de ZnO , en este caso utilizamos acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$ -Aldrich), disuelto en agua destilada a una concentración 0.3M. Hidróxido de amonio NH_4OH (Mallinckrodt 28.0-30.0%), fue usado como agente precipitante el cual fue agregado regularmente por medio de un “Dosimat Metrohm 775” (ver Figura 6.1) [7], mientras la solución se mantenía en continua agitación con el fin de garantizar homogeneidad e isotropía en su interior para alcanzar la estructura ideal del líquido (EIL)*[1].



Figura 6.1. De izquierda a derecha, “Dosimat Metrohm 775”, “pH-metro Metrohm 744” y “Rotavapor Buchi R-124”

* Durante el proceso de precipitación se persigue la transición de una estructura ideal del líquido (EIL) a una estructura ideal del sólido (EIS), la cual ocurre rara vez de manera espontánea. La denominación EIL corresponde al momento en el cual, en el sistema existen pequeñas partículas de sólido, usualmente con dimensiones nanométricas, que pueden presentar patrones reticulares regulares de largo rango (cristales) o de orden local (amorfos)

Se agrega Hidróxido de amonio hasta que se obtenga el pH adecuado medido a través de un “pH-metro Metrohm 744” (ver Figura 6.1) [7]. Estudios previos desarrollados hasta la fecha usando como solvente agua destilada han demostrado que el valor adecuado de pH para la fabricación de ZnO es de 8.80 [8,9]. Por lo que será obtenido bajo esas condiciones. La suspensión se dejó en reposo durante 15 días a temperatura ambiente, luego se extrajo la solución acuosa quedando únicamente la parte sólida húmeda, la cual se re-dispersó una vez por día en agua destilada, durante cuatro días, utilizando un equipo de alta cizalla “ultra-turrax IKA T-50” [10]. Finalmente, las muestras obtenidas fueron secadas en un “Rotavapor Buchi R-124” (ver Figura 6.1) [11], a $100^{\circ}C$ de temperatura (en baño de aceite).

Posteriormente las muestras obtenidas son sometidas a tratamiento térmico a 300 y $350^{\circ}C$ durante 5 horas en un horno marca “Thermolyne”. Las rampas describiendo este proceso se muestran en la Figura 6.2.

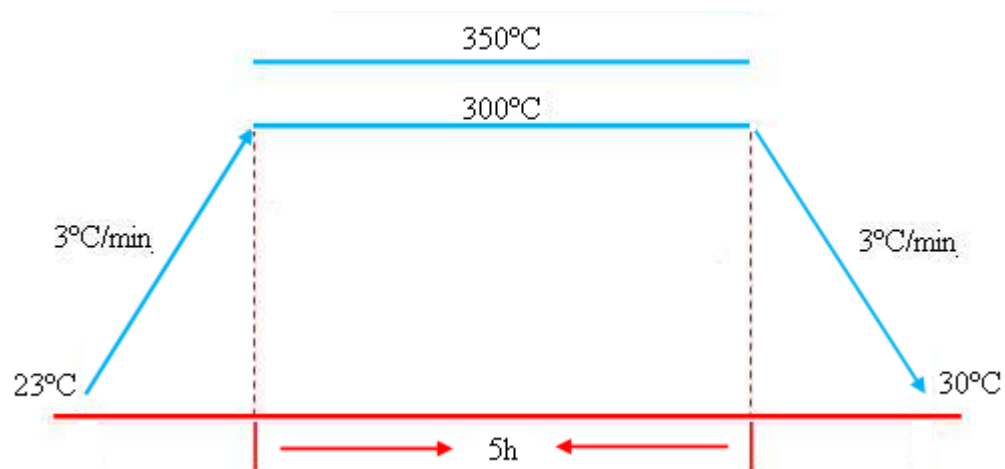


Figura 6.2. Rampa seguida durante el proceso de calcinación de los polvos de ZnO .

6.3.1. Seguimiento de los efectos de re-dispersión y calcinación mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

6.3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) [12]

La Espectroscopia de Infrarrojo es una de las mejores herramientas de identificación química para resolver la estructura molecular. A pesar de que se hayan estudiado compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes o aniones poliatómicos dan espectros de infrarrojo útiles.

La región infrarroja del espectro se extiende entre la del visible y la de microondas y abarca aproximadamente desde 750nm (0.75 μ m) hasta unos 1000 μ m y se divide en tres regiones para poner de manifiesto las diferentes clases de información molecular que se pueden obtener y para enfatizar las diferencias básicas entre los instrumentos adecuados a cada región. En el *infrarrojo próximo* la mayoría de las bandas de absorción son debidas a armónicos de las vibraciones de tensión del hidrógeno, particularmente útiles para el análisis cuantitativo de varios grupos funcionales. Los instrumentos utilizados en el infrarrojo próximo son similares a los usados en la región del visible.

En la región del infrarrojo fundamental se obtiene una gran cantidad de información cualitativa y cuantitativa acerca de los grupos funcionales y de la estructura molecular. A la región fundamental del infrarrojo es a la que normalmente se hace referencia cuando no se califica el término infrarrojo. Los materiales ópticos y los otros componentes utilizados en esta región difieren de los usados en las regiones del visible y del infrarrojo próximo. La mayoría de los instrumentos de infrarrojo cubren el intervalo de 2.5 a 15 μ m (ó 4000 a 667 cm^{-1}).

La región del *infrarrojo lejano* ofrece información, principalmente, acerca de las transiciones rotacionales, modos vibracionales de las redes cristalinas y vibraciones de esqueleto de moléculas grandes.

En contraste con las regiones del visible y del ultravioleta próximo, prácticamente todas las

sustancias absorben en la región del infrarrojo, siendo las únicas excepciones las moléculas monoatómicas y las homopolares tales como Ne, He, O_2, N_2, H_2 . Además, dos compuestos con distinta estructura presentan espectros distintos, excepto los isómeros ópticos y ciertos polímeros de alto peso molecular que difieren ligeramente en el peso molecular, los cuales pueden no ser diferenciables con los instrumentos habituales. Por todo esto la espectroscopia infrarroja es insuperable como herramienta de uso general para la identificación molecular.

6.3.1.2. Efectos de la re-dispersión y calcinación

La evolución de los compuestos constituyentes durante el proceso de síntesis del ZnO , se siguió mediante el estudio de los espectros Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR). Los cambios más significativos, por supuesto se presentan por la re-dispersión y posterior calcinación de las muestras, lo cual será analizado a continuación.

En la *Figura 6.3.* se presenta la evolución del Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) (de muestras en KBr) de la etapa de re-dispersión, los cuales fueron tomados en un Espectrómetro Infrarrojo marca “Nicolet 200” en el intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros infrarrojos muestran principalmente bandas de absorción a 3249 cm^{-1} , debido a la acción del H_2O adicionada al sistema durante el lavado, indicando la existencia de grupos OH^- enlazados de manera intra-molecular [1,13]. Las bandas ubicadas a $2045, 2106$ y 2159 cm^{-1} se pueden asociar a modos vibracionales de estiramiento del CO [14]. En general el grupo CO terminal absorbe a frecuencias entre 2000 y 2100 cm^{-1} mientras que un CO puente lo hace entre 1800 y 1900 cm^{-1} . La banda alrededor de 1751 cm^{-1} también pertenece al grupo CO y la ubicada a 1570 cm^{-1} apunta hacia la absorción de CO sobre la superficie de ZnO [1].

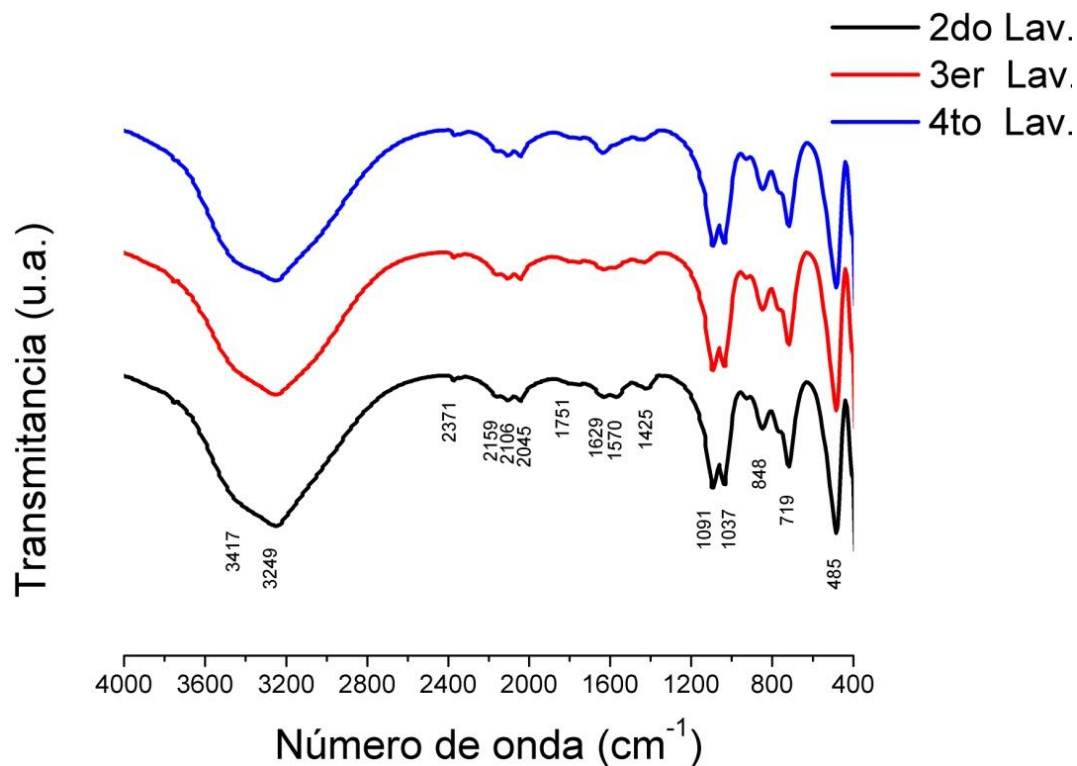


Figura 6.3. Espectros Infrarrojos durante el proceso de lavado

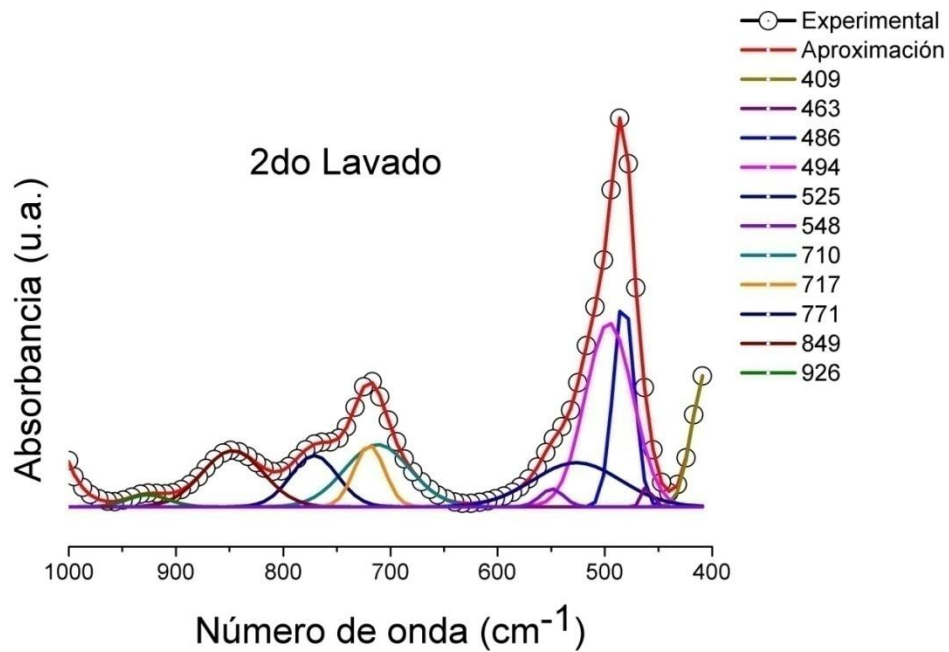
La presencia de CO en el sistema de Zinc lavado con agua es muy interesante dada la naturaleza de su enlace; el inusual número de coordinación (1) y el estado de oxidación (+2) del carbón, que origina la formación de complejos metal-carbonilo. Este ligando forma compuestos muy estables con metales de transición y carbonilos binarios neutros con elementos que se encuentran en el bloque d de la tabla periódica. Fuera de esta área, el carbonilo es muy inestable y requiere de ligandos adicionales para estabilizarse [1].

Adicionalmente las bandas ubicadas a 1091, 1037, y 848 cm^{-1} son características del $Zn(OH)_2$ y la banda ubicada a 1425 pertenece al modo vibracional de deformación asimétrica del $-CH_3$.

La banda a 1629 cm^{-1} se puede asociar al modo vibracional de tensión del COO – libre e ionizado, la banda alrededor de 719 cm^{-1} corresponde a la vibración en el plano del grupo $Zn - CO$ y finalmente la banda de absorción a 485 cm^{-1} pertenece al modo vibracional de

tensión del grupo $Zn - C$ [14], no obstante, también es característica del modo vibracional $Zn - O$.

Para ver detalladamente la aparición y desaparición de bandas durante cada una de las etapas del proceso, deconvoluciones en el rango de 1000 a 400 cm^{-1} fueron desarrolladas, este rango de número de onda es especialmente importante, debido a que es ahí donde se presentan las bandas características del ZnO . Para hacer las deconvoluciones se usó un programa especializado para tratamiento de infrarrojos denominado "Fityk". A continuación (*Figura 6.4*) se muestran las deconvoluciones para cada uno de los lavados en el intervalo de interés.



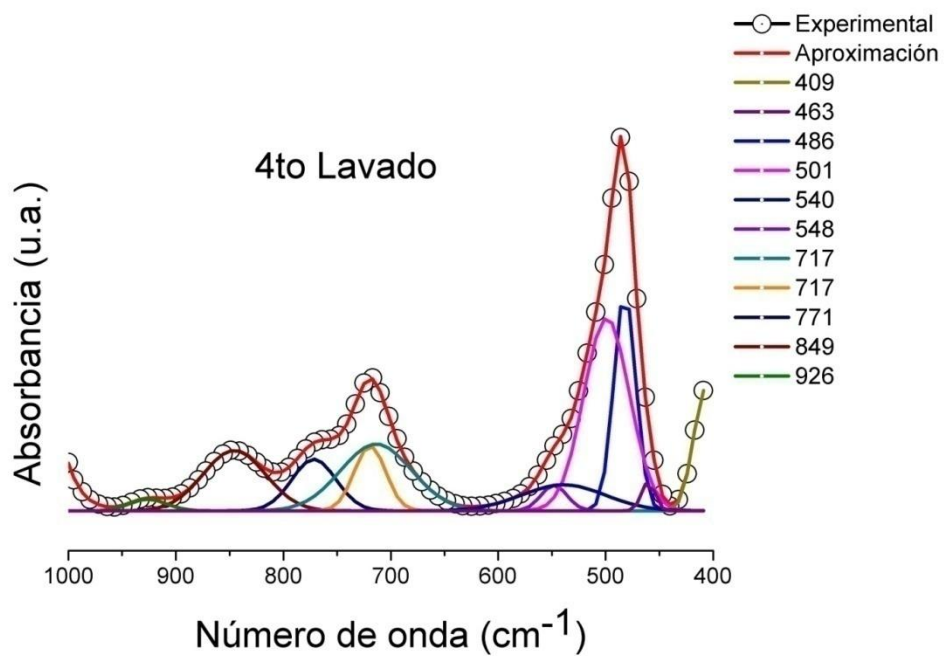
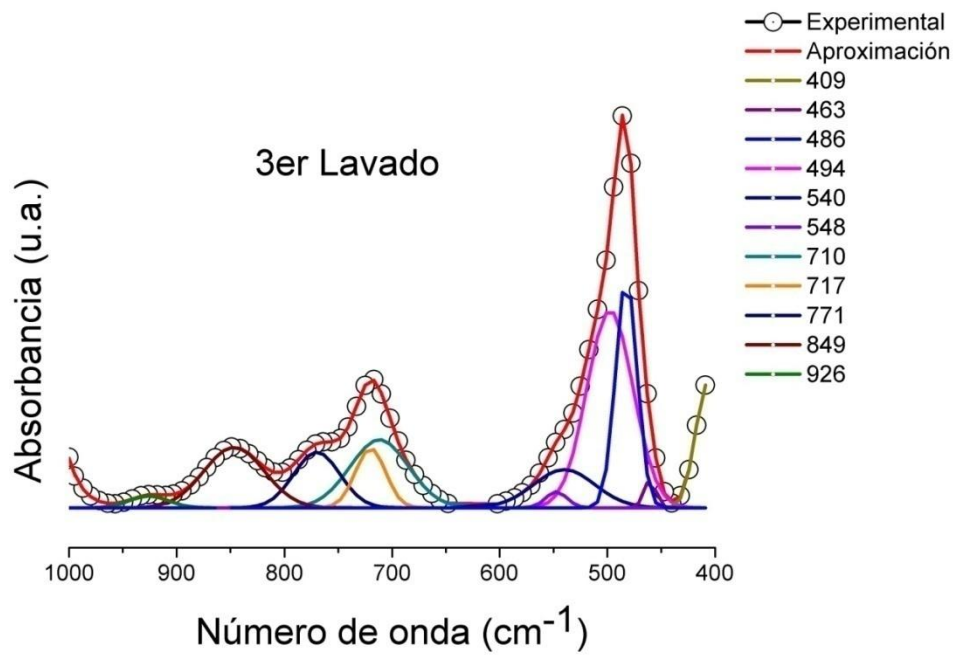


Figura 6.4. Deconvoluciones de los espectros infrarrojos en la etapa de lavado.

Durante cada uno de los lavados no se muestran cambios significativos, a diferencia de otros trabajos ya reportados [8,9,13], donde se evidencia una eliminación gradual de algunos compuestos. Es a partir del secado de los polvos, donde empieza a haber una modificación relevante de las bandas de absorción. Sin embargo, los resultados finales después de la calcinación son los que tienen mayor importancia en este trabajo, ya que serán esos polvos tratados térmicamente los que se usarán posteriormente en la etapa de dopaje.

Las bandas a 501 (494 en el 2do y 3er lavado) 486, y 409 cm^{-1} están asociadas al enlace $Zn - O$ (ver anexo 2), lo que indica de antemano la presencia de ZnO y la de 463 está asociada al enlace $Zn - (OH)$. La banda alrededor de 717 cm^{-1} corresponde a la vibración en el plano del grupo $Zn - CO$ [14] como ya se había mencionado anteriormente.

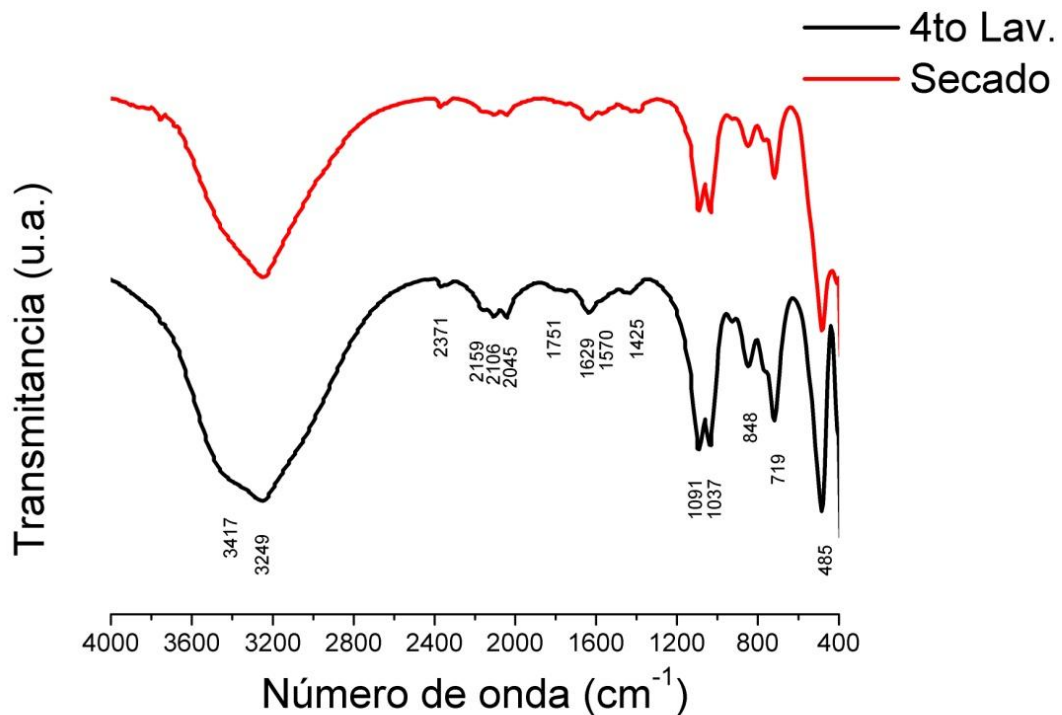


Figura 6.5. Contraste entre el espectro Infrarrojo obtenido después del 4to Lavado y la etapa del secado.

Luego del secado de la muestra, después de haber sido lavada por cuarta vez, en general las mismas bandas permanecen solo que se nota una ligera disminución en el tamaño de las bandas (ver Figura 6.5). Para corroborar esta pequeña modificación, en la Figura 6.6 se muestra la deconvolución.

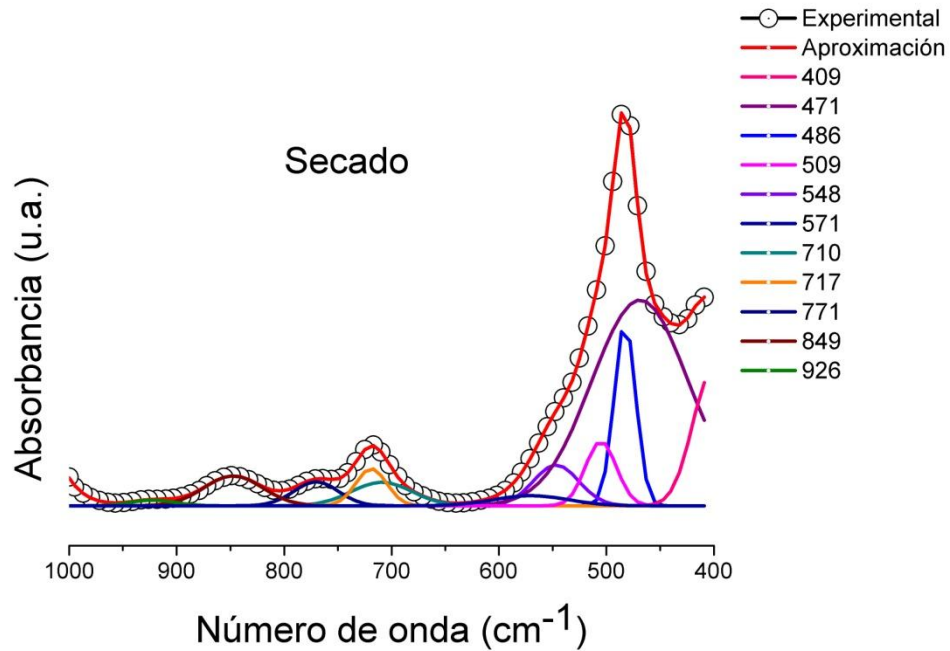


Figura 6.6 Deconvolucion del espectro Infrarrojo de la etapa de secado.

Después del secado, prácticamente todas las bandas se mantienen, excepto unas que se ven modificadas levemente. Es de especial importancia la banda de 501 cm^{-1} en el 4to lavado, ya que ahora se ha modificado al valor de 509 cm^{-1} que es más próximo a una de las bandas características del ZnO (517 cm^{-1}) (ver anexo 2). Además, se observa la aparición de una nueva banda en 571 cm^{-1} que no se encontraba en el 4to lavado.

En la etapa de calcinación, los infrarrojos muestran a simple vista una modificación sustancial de los compuestos presentes en el sistema sintetizado (ver Figura 6.7). El espectro infrarrojo de la muestra calcinada a 350°C es el más parecido al ZnO de alta pureza (ver Figura 6.7) que se ha podido obtener en este trabajo.

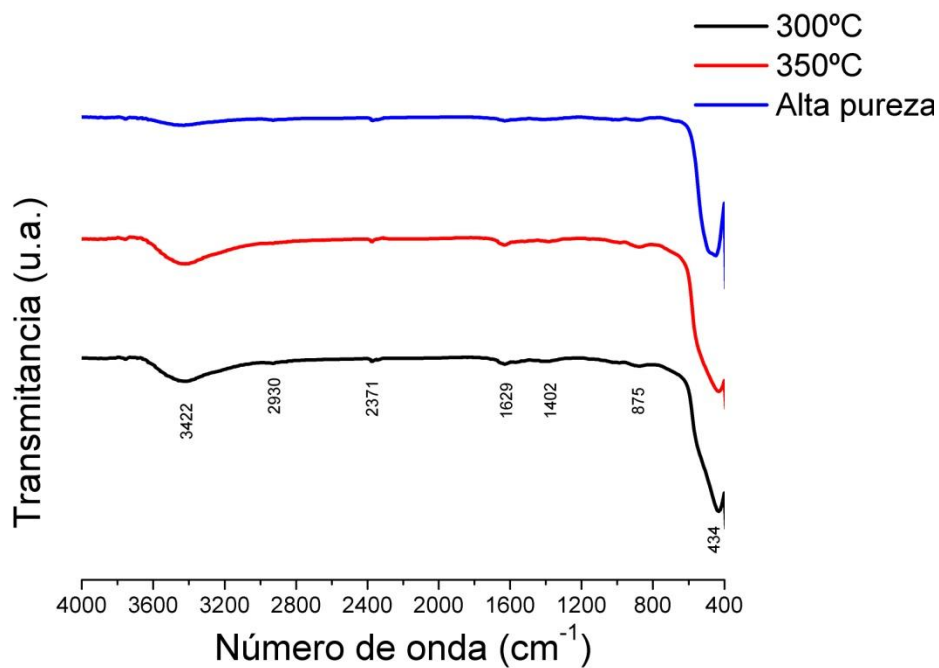


Figura 6.7. Espectros infrarrojos después de la calcinación de las muestras.

La deconvolución de la muestra calcinada a 350°C se muestra a continuación en la Figura 6.8.

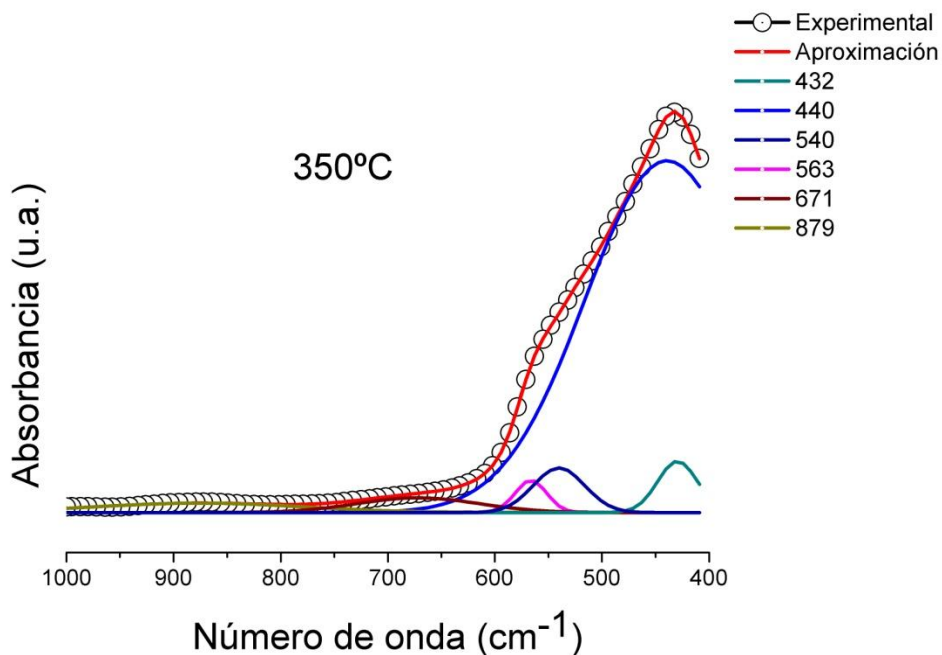


Figura 6.8. Deconvolucion del espectro Infrarrojo de la etapa de calcinación

Aunque aún hay algunas bandas que no pertenecen al ZnO , la banda a 432 cm^{-1} y la más representativa ubicada en 440 cm^{-1} se hacen presentes de forma sobresaliente.

Para confirmar la presencia de ZnO en los polvos sintetizados, el difractograma correspondiente fue obtenido, el cual se muestra en la *Figura 6.9*.

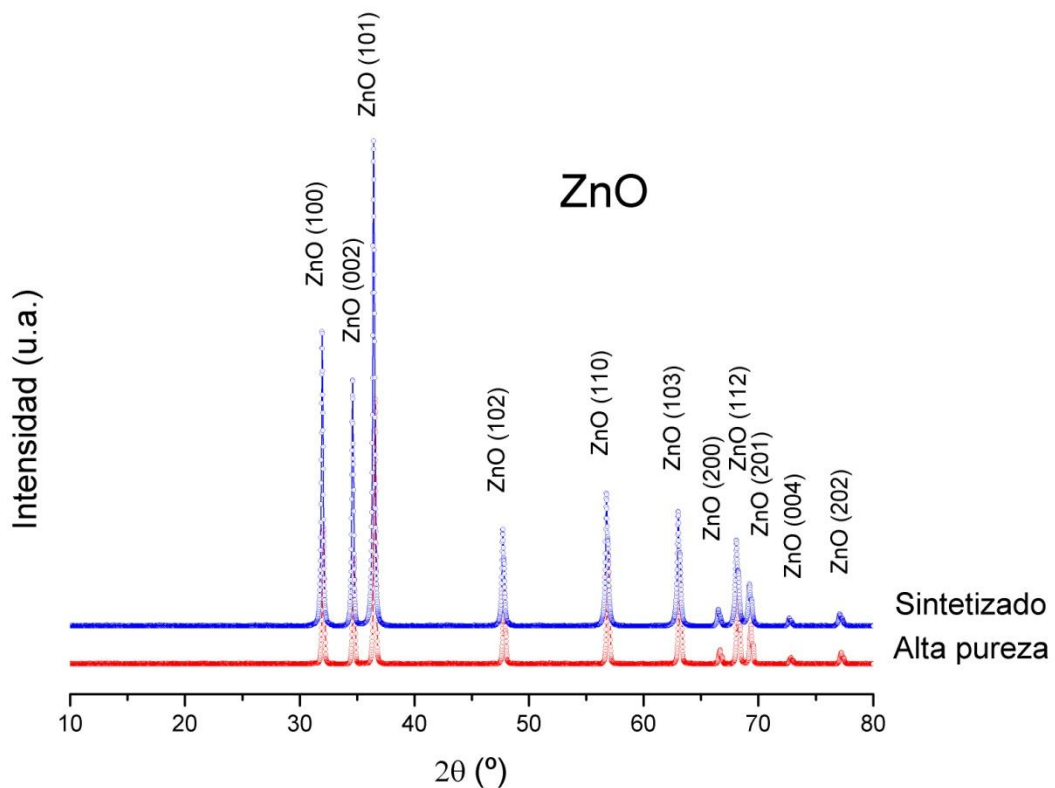


Figura 6.9. Difractograma del ZnO sintetizado.

Se muestran todos los picos característicos del ZnO , sin ninguna fase cristalina adicional. Lo que sugiere muy buena pureza de los polvos obtenidos por lo que pueden ser usados para hacer el mismo tratamiento de dopaje que se hizo en el *Capítulo 2*.

6.4. OBTENCIÓN DE $Zn_{1-x}V_xO$ MEDIANTE EL USO DE ZnO SINTETIZADO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

Muestras de $Zn_{1-x}V_xO$, con ZnO sintetizado por el Método de Precipitación Controlada, fueron fabricadas a través del Método de Reacción de Estado Sólido. El proceso seguido fue exactamente igual al desarrollado en el *Capítulo 2*, para la obtención de $Zn_{1-x}V_xO$ con ZnO de alta pureza. Se fabricaron muestras a los porcentajes de 2.5, 7.5 y 12.5% de dopaje. Pero en este caso, se calcinaron a las temperaturas de 500 y 650°C, que son temperaturas intermedias a las que habíamos tomado con ZnO de alta pureza. La rampa seguida durante el proceso de calcinación se muestra en la *Figura 6.10*.

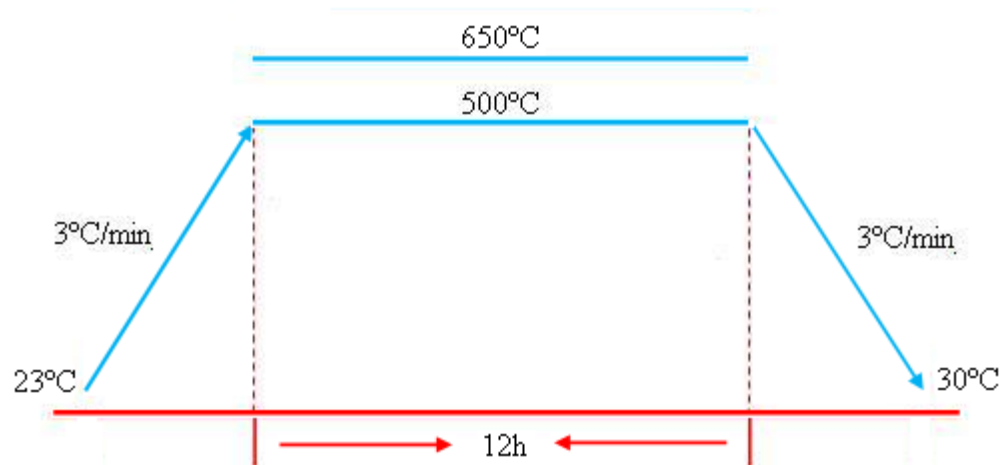


Figura 6.10. Rampa del proceso de calcinación.

6.5. CARACTERIZACIONES

6.5.1. Estructural

Mediante difracción de Rayos-X (DRX) se hizo la caracterización estructural de las muestras obtenidas. Los difractogramas resultantes, de las muestras de ZnO sintetizado

dopadas al 2.5 y 12.5% se muestran en la *Figura 6.11* y *6.12*

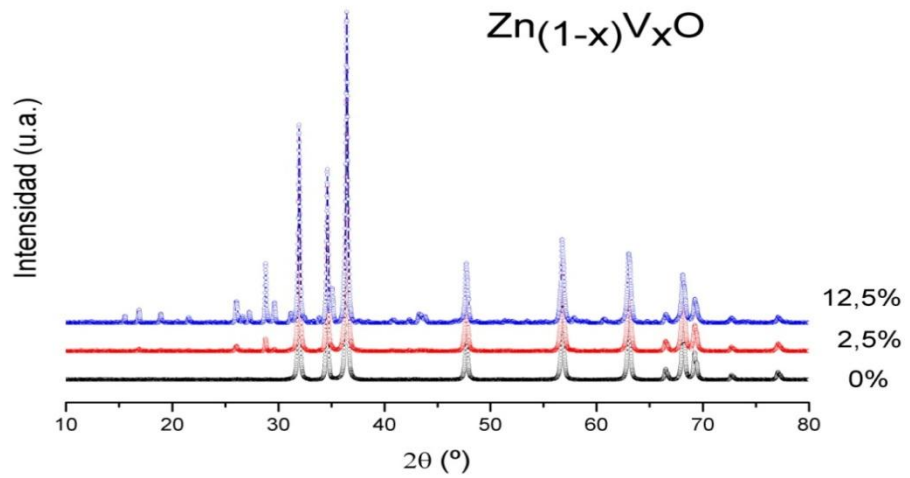


Figura 6.11. Difractogramas de las muestras calcinadas a 500°C con ZnO sintetizado.

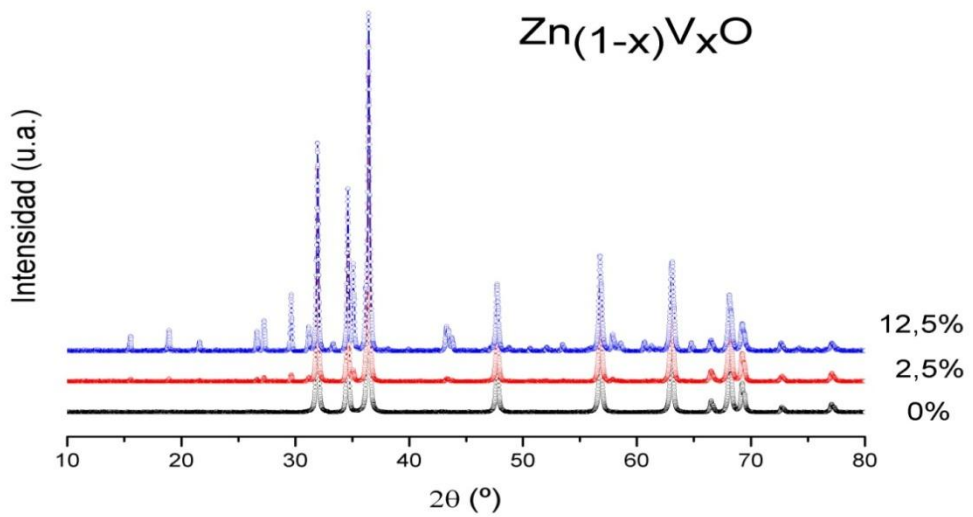


Figura 6.12. Difractogramas de las muestras calcinadas a 650°C con ZnO sintetizado.

Se puede evidenciar en los difractogramas que las mismas fases obtenidas con ZnO comercial se obtienen con el ZnO sintetizado. Sin embargo, la fase $Zn_2V_2O_7$ aparece en mayor concentración que la vista en el *Capítulo 2* para las muestras calcinadas a 500, 550 y 650°C. Durante la transición de 500 a 650°C se ve una disminución sustancial en la presencia de esta fase.

6.5.2. Magnética

Medidas de magnetización versus campo magnético a las temperaturas de 77 y 300K fueron realizadas para las muestras dopadas al 7.5% (ver figura 6.13 y 6.14).

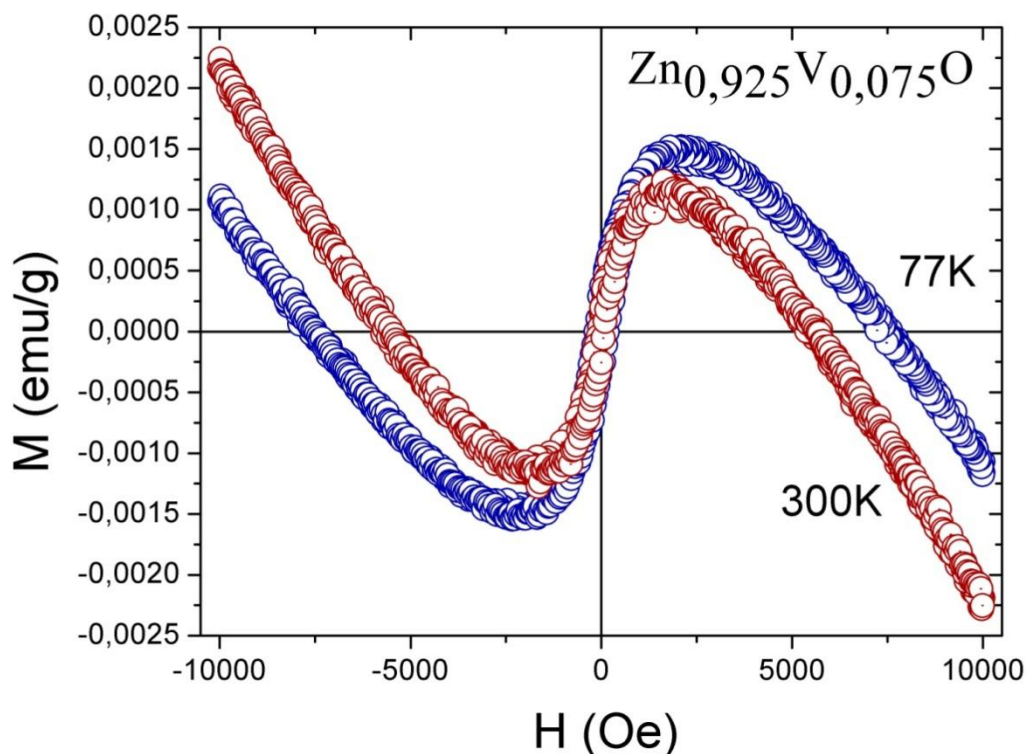


Figura 6.13. Curvas de magnetización versus campo magnético para las muestras fabricadas con ZnO sintetizado y calcinadas a 500°C.

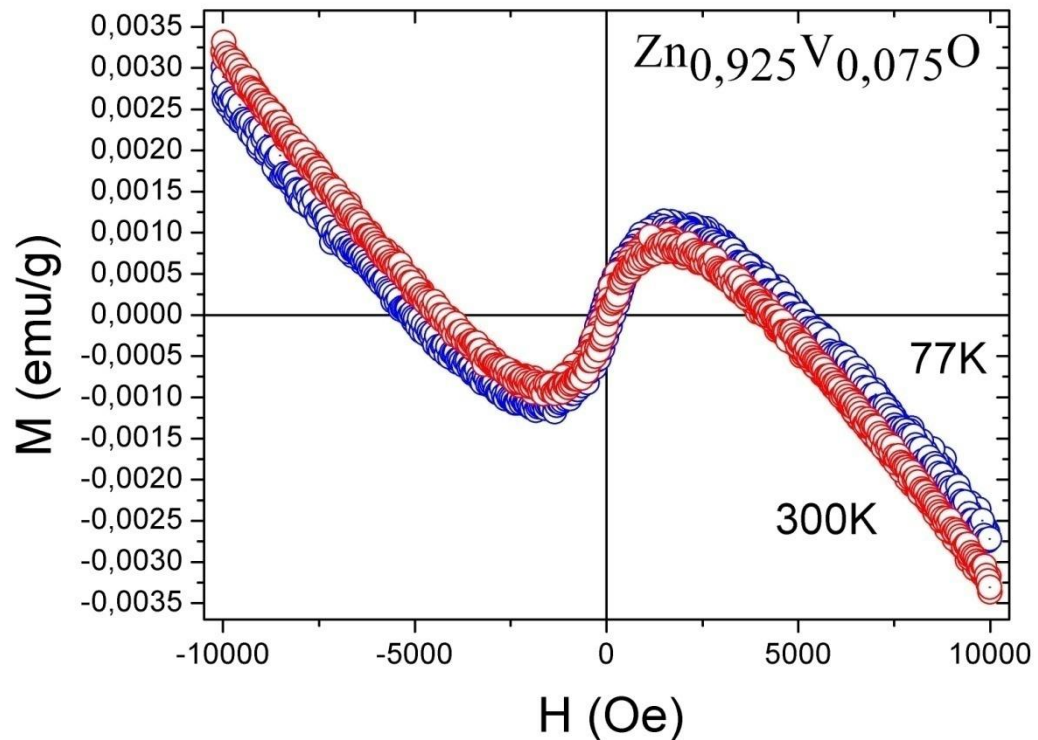


Figura 6.14. Curvas de magnetización versus campo magnético para las muestras fabricadas con ZnO sintetizado y calcinadas a 650°C.

La muestra correspondiente a la temperatura de calcinación de 650°C, muestra mejor magnetización; alrededor de 0.0035 emu/g comparada con 0.0025 emu/g de la muestra calcinada a menor temperatura, este comportamiento es parecido al visto en el Capítulo 4, donde el comportamiento ferromagnético era afectado por la temperatura de calcinación. De igual forma que en las muestras fabricadas con ZnO comercial, se presenta una superposición de una señal diamagnética con una ferromagnética cuando se dopa al 7.5% lo que sugiere que el ZnO sintetizado presenta características similares al ZnO comercial.

6.5.3. Óptica

Las muestras obtenidas fueron sometidas a análisis por Espectroscopia UV-Visible (ver figura 6.15 y 6.16). Los polvos sintetizadas de ZnO, aún sin dopar, muestran el pico característico propio del ZnO alrededor de 370 nm. Es interesante notar que no se presentan

fenómenos de scattering que solapan el pico del ZnO (ver Figura 6.15 (a)) sugiriendo que el tamaño de partícula de los polvos sintetizados es realmente muy pequeño en contraste a lo indicado en el *Capítulo 5*.

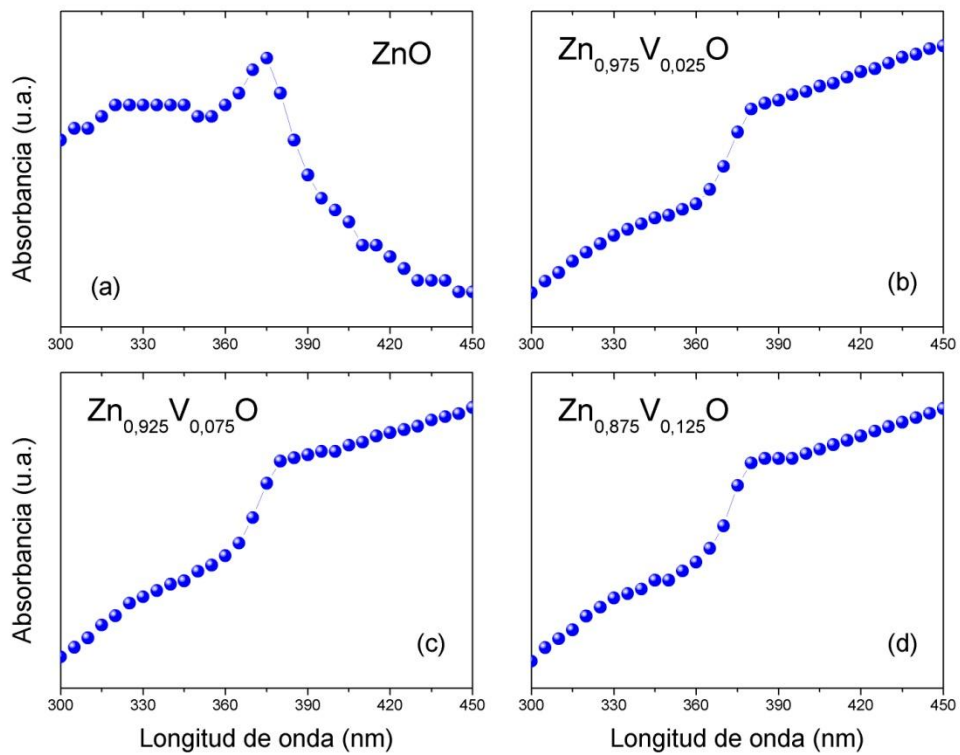


Figura 6.15. Espectro UV-Visible de (a) ZnO sintetizado y de las muestras calcinadas a $500^{\circ}C$ a los porcentajes de (b) 2.5%, (c) 7.5%, y (d) 12.5%

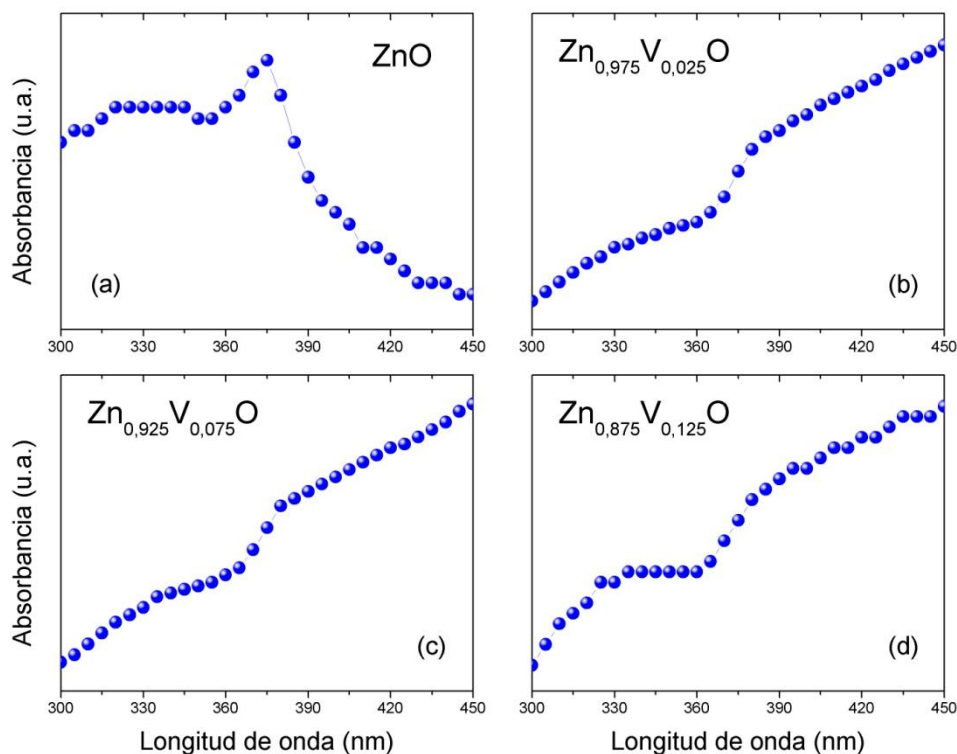


Figura 6.16. Espectro UV-Visible de (a) ZnO sintetizado y de las muestras calcinadas a 650°C a los porcentajes de (b) 2.5%, (c) 7.5%, y (d) 12.5%

A diferencia de la muestra pura de ZnO sintetizado, las muestras dopadas evidencian un solapamiento del pico del ZnO por efectos del scattering (ver figura 6.15 y 6.16). No obstante, aún es posible evidenciar el pico característico para hallar el gap de energía del espectro de absorción (ver figura 6.17 y 6.18).

Recordemos que un semiconductor clásico exhibe mínima absorción óptica para fotones con energías más pequeñas que el gap de energía y alta absorción para fotones con energías más grandes que el gap de energía. Como resultado, hay un fuerte aumento en la absorción a energías cercanas al gap de energía que se manifiesta como un borde de absorción (o “umbral de reflexión”) en el espectro de absorbancia UV-Visible.

Obteniendo la primera derivada de la absorbancia respecto a la energía del fotón y encontrando el máximo de la derivada en los lados de menor energía [15], es posible extraer el gap de energía del espectro de absorción. El máximo hallado en el espectro está asociado al valor de E_g , donde la absorbancia tiene un máximo aumento con respecto a la energía del fotón. En las *Figuras 6.17 y 6.18* tales espectros derivados de las muestras se presentan. El método de primera derivada es conveniente cuando el pico de absorción domina el espectro [16], si el efecto de dispersión es tan alto como el proceso de absorción óptica, este apantalla el pico de absorción, haciendo incierta la asignación de E_g . Sin embargo, trabajos realizados sobre la viabilidad de este método han demostrado que las desviaciones de los resultados son relativamente pequeñas [17] en contraste con la espectroscopia UV-Visible de Reflectancia Difusa la cual toma ventaja del mejoramiento del fenómeno de scattering en materiales en polvo.

En la siguiente tabla se resumen los valores del gap de energía obtenidos por el método de la primera derivada del espectro de absorción.

Temperatura calcinación (°C)	Dopaje (%)	E_g (eV)	Temperatura calcinación (°C)	Dopaje (%)	E_g (eV)
500	0	$\cong 3.26$	650	0	$\cong 3.26$
	2.5	$\cong 3.22$		2.5	$\cong 3.21$
	7.5	$\cong 3.22$		7.5	$\cong 3.22$
	12.5	$\cong 3.18$		12.5	$\cong 3.22$

Tabla 6.1. Valores de gap de energía obtenidos del espectro de absorción de muestras fabricadas con ZnO sintetizado.

Estos valores ponen de manifiesto, que aún se conserva la propiedad semiconductor de las muestras dopadas, pero que disminuye levemente con el aumento del porcentaje de dopaje, además estos resultados son muy parecidos a los valores obtenidos con *ZnO* comercial (ver *Tabla 5.1*).

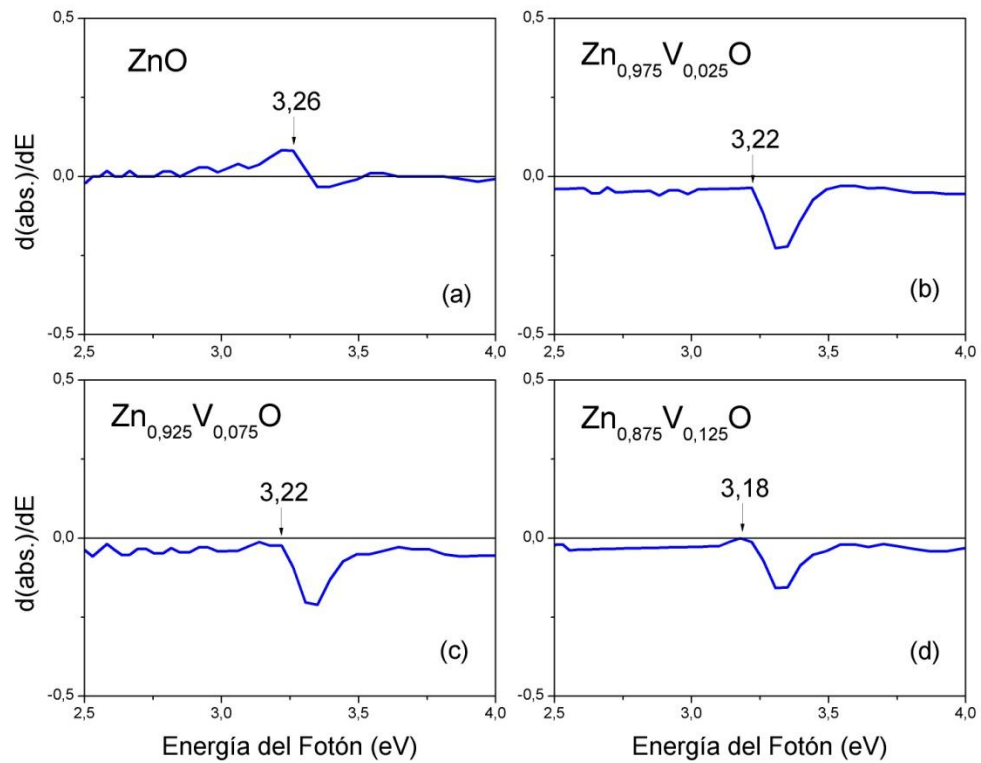


Figura 6.17. Primera derivada del espectro de absorción de (a) ZnO sintetizado y dopado al (b) 2.5%, (b) 7.5%, y (c) 12.5%.de las muestras calcinadas a 500°C.

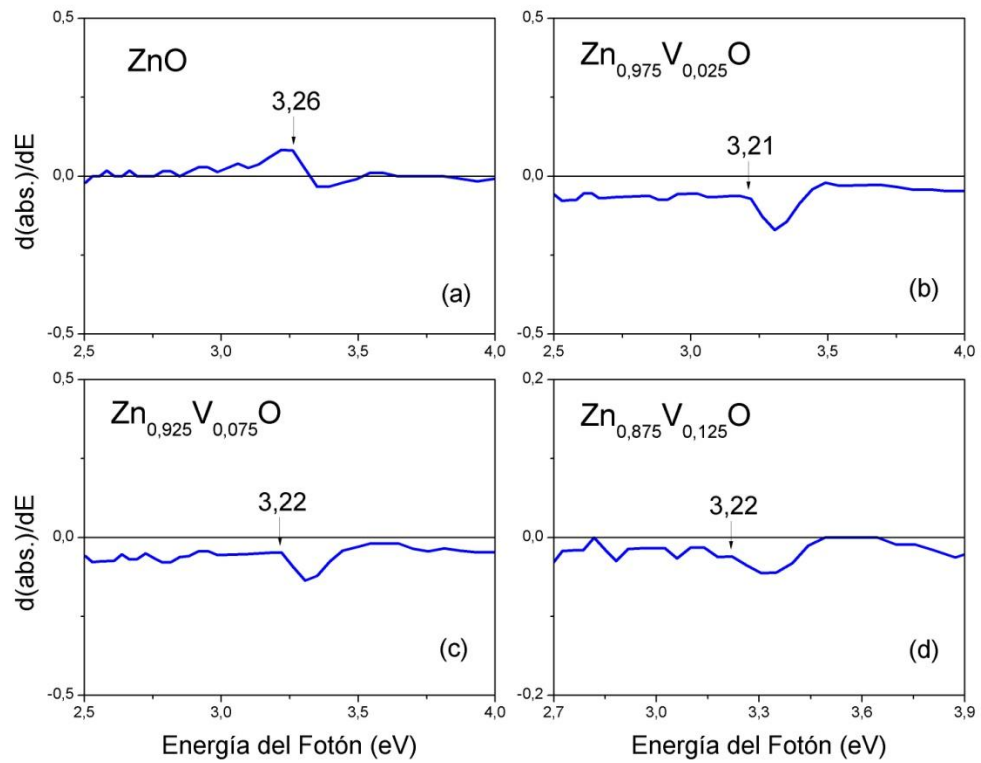


Figura 6.18. Primera derivada del espectro de absorción de (a) ZnO sintetizado y dopado al (b) 2.5%, (b) 7.5%, y (c) 12.5%.de las muestras calcinadas a 650°C.

6.6. CONCLUSIONES

- Fueron sintetizadas muestras de ZnO por el método de Precipitación Controlada, observando mediante espectroscopia Infrarroja que el proceso de lavado no afectó sustancialmente la disminución de bandas diferentes a las del ZnO. Los cambios más significativos se presentan inicialmente con la etapa de secado y posteriormente con la calcinación de las muestras, las cuales presentan un espectro de absorción casi idéntico al del ZnO comercial, El análisis por DRX mostró todos los picos característicos asociados al ZnO y ni una sola fase secundaria. Además, a través del espectro de absorción UV-Visible (sin mostrar efectos de scattering ya que no hay solapamiento del pico del ZnO, lo que sugiere un tamaño de partícula muy pequeño), se obtuvo el gap de energía con valor de $\cong 3.26$ eV el cual es muy parecido al valor estándar de $\cong 3.30$ eV del ZnO a temperatura ambiente.
- El análisis de los difractogramas de las muestras de $Zn_{1-x}V_xO$ fabricadas por el método de Reacción de Estado Sólido con ZnO sintetizado, muestran las mismas fases que aparecieron durante la fabricación de este compuesto pero con ZnO comercial. Como siempre la presencia de la estructura tipo Wurtzita del ZnO (ICDD, 65-3411) se hace presente en mayor cantidad. Y las fases secundarias presentes a ambas temperaturas de calcinación se identificaron como: $Zn_3(VO_4)_2$ (ICDD, 34-378), $Zn_2V_2O_7$ (ICDD, 29-1396), V_2O_5 (ICDD, 53-538) y ZnV_2O_6 (ICDD, 74-1262). La fase correspondiente a $Zn_2V_2O_7$ se presenta en mayor cantidad a 500°C en contraste con los resultados obtenidos en el *Capítulo 3*, pero la cual disminuye, casi hasta desaparecer en las muestras calcinadas a 650°C.
- El estudio de las propiedades magnéticas de $Zn_{1-x}V_xO$ ($x=0.075$) a través de la curva de histéresis a temperaturas de 77 y 300K permite observar un comportamiento muy similar al presentado con ZnO comercial. La superposición de

una señal diamagnética con una ferromagnética se mantiene.

- A través del espectro de absorción UV-Visible, se hallaron los valores de gap de energía de todas las muestras dopadas. Encontrando un valor de $\cong 3.22$ eV de las dopadas al 2.5% y disminuyendo levemente con el aumento del dopaje en las calcinadas a 500°C, mientras que en las calcinadas a 650°C permanece casi constante. Estos resultados son muy similares al valor de $\cong 3.19$ eV de las muestras fabricadas con ZnO comercial y hallados a través del espectro UV-Visible de Reflectancia Difusa, indicando que a pesar del dopaje permanece como un semiconductor.

6.7. REFERENCIAS

- [01] Rodríguez-Páez, J. E. “*Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada*”, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (1999)
- [02] O. Sohnel, J. Garside, “*Precipitation: Basic principles and industrial applications*”, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [03] J. W. Zhang, G. H. Nancollas, “*Mechanics and Growth and Disolution of Sparingly Soluble Salts*”, *Reviews in Mineralogy*, capítulo 9, 365-396, (1990)
- [04] H. Fured- Milhofer, A. G. Walton, “*Principles of precipitation of fine particles*”, *Dispersion of powders in liquids with special reference to pigments*, Elsevier, Applied Science Publishers, 203-272, 1981.
- [05] Crow D. R, “*Principles and applications of electrochemistry*”, Chapman & Hall, Forth edition, 1994.
- [06] W. Stumm, J. J. Morgan, “*Aquatic chemistry*”, Wiley Interscience Series, Third Edition, 1996.
- [07] <http://www.metrohm.ch/>
- [08] M. Montero Muñoz, G. Anacona, J. E. Ramos, J. E. Rodriguez-Páez, “*Efecto del solvente de lavado empleado durante la síntesis del ZnO sobre su capacidad fotodegradante*”, Trabajo presentado en el “Congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno y Energías Renovables”, Instituto Tecnológico de Monterrey, México, 2010.
- [09] M. Montero Muñoz, G. Anacona, “*Determinación del efecto fotodegradante de los sistemas ZnO Y ZnO/SnOx*”, Tesis de pregrado Ingeniería Física, Universidad del Cauca.
- [10] http://www.ika.net/owa/ika/catalog_product_detail?iProduct=3783500&iCS=2
- [11] <http://www.buchi.com/>
- [12] Eugene D. Olsen, “*Métodos ópticos de análisis*”, editorial Reverté s.a, 1986.
- [13] E. J. Andrade, “*Síntesis de Óxido de Cinc (ZnO) con morfología acicular para ser*

- utilizado como refuerzo de elastómeros*”, Tesis de pregrado Ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2005.
- [14] K. Nakamoto, “*Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds*”, John Wiley & Sons, 1980.
- [15] M. Becerril, H. Silva-López, and O. Zelaya-Angel, *Rev. Mex. Fis.* **50** (2004) 588.
- [16] E.A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5566.
- [17] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, “*Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*”, *Revista Mexicana de Física* 53 (5) 18–22, 2007.

ANEXOS

ANEXO I

I.1. INTERACCIONES DE INTERCAMBIO EN SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUIDOS [1,2]

La situación en la que electrones de átomos magnéticos vecinos interactúan directamente es llamada “intercambio directo” porque la interacción se produce sin la necesidad de átomos intermedios. Si el solapamiento de las funciones de onda relacionadas es pequeño, (por ejemplo, en tierras raras con sus electrones $4f$ localizados) entonces el intercambio directo no representa el mecanismo dominante. Para esta clase de sistemas el intercambio indirecto es el responsable del magnetismo.

Los mecanismos pertinentes al magnetismo son súper-intercambio directo (antiferromagnético), polarización de portadores libres, polarización de banda, súper intercambio indirecto (puede ser ferromagnético), doble intercambio (ferromagnético y más fuerte cuando es mediado por huecos), y polarones magnéticos, para citar unos pocos. La naturaleza de la interacción de electrones de iones magnéticos con las bandas de valencia y de conducción del material huésped determina si el material resultante es ferro o antiferromagnético.

A continuación se describen algunos de estos mecanismos propuestos recientemente para explicar el magnetismo en los Semiconductores Magnéticos Diluidos.

I.1.1 Interacción de super-intercambio

Este tipo de interacción de intercambio indirecto ocurre en sólidos iónicos. La interacción de intercambio entre iones magnéticos no vecinos es mediada por iones no magnéticos los cuales están localizados entre ellos. La distancia entre los iones magnéticos es demasiado grande para que el intercambio directo pueda tomar lugar.

Un ejemplo de un sólido iónico antiferromagnético es MnO . Cada ion Mn^{2+} exhibe 5 electrones en su orbital d con todos los espines paralelos de acuerdo a las reglas de Hund. Los iones O^{2-} poseen electrones en los orbitales p los cuales están completamente ocupados con sus espines alineados anti-paralelamente. Hay dos posibilidades de alineamiento de los espines en átomos de Mn vecinos. Un alineamiento paralelo conduce a un arreglo ferromagnético mientras que un alineamiento anti-paralelo causa un arreglo antiferromagnético. En el caso antiferromagnético (*ver Figura I.1*) los electrones con su estado base dado en (a) pueden ser intercambiados vía estados excitados mostrados en (b) y en (c) conduciendo a una deslocalización. Para alineamiento ferromagnético con el estado base correspondiente mostrado en (d) el principio de exclusión de Pauli prohíbe el arreglo mostrado en (e) y en (f). Así, ninguna deslocalización ocurre. Por lo tanto, el acoplamiento antiferromagnético entre dos átomos de Mn es energéticamente favorecido. Es importante que los electrones del átomo de oxígeno estén localizados dentro del mismo orbital, y el átomo debe conectar los dos átomos de Mn .

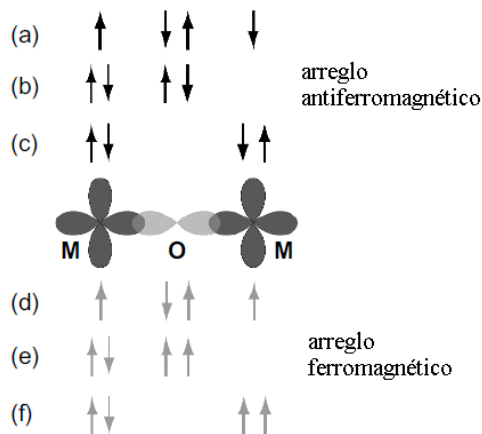


Figura I.1. Ocurrencia de la interacción de super-intercambio en un óxido magnético. Las flechas representan los espines de los electrones estando envueltos en la interacción entre el metal y el átomo de oxígeno.

I.1.2. Interacción de intercambio RKKY

La interacción de intercambio RKKY (RKKY: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) ocurre en metales con momentos magnéticos localizados. El intercambio es mediado vía los electrones de valencia; este por consiguiente no es un intercambio directo. El acoplamiento es caracterizado por una integral de intercambio dependiente de la distancia.

Este tipo de acoplamiento de intercambio es de largo alcance y anisotrópico el cual frecuentemente resulta en arreglos de espín complicados. Así, el tipo de acoplamiento de naturaleza ferro o antiferromagnético, es una función de la distancia entre los momentos magnéticos. Un ejemplo es representado por las tierras raras con sus electrones $4f$ localizados.

I.1.3. Interacción de doble intercambio

La interacción de doble intercambio, propuesta por Zener [3] es basada en acoplar iones magnéticos con diferentes estados de carga por un salto virtual del electrón “extra” de un ion al otro [4]. Específicamente, un par de iones $Mn^{2+} - Mn^{3+}$ (o $d^4 - d^5$) con un electrón d saltando virtualmente de un ion al otro vía los orbitales p de los aniones vecinos. Naturalmente, entonces la interacción Zener de doble intercambio no puede ser el mecanismo que guía a la correlación ferromagnética entre los distantes espines de Mn , porque los electrones magnéticos permanecen localizados en el ion magnético y no contribuyen al transporte de carga. En este sentido, *Dietl-Matsukura et al.* [5] sugirieron que los huecos en los estados extendidos o débilmente localizados median la interacción de largo alcance entre los espines localizados. Ubicar a los DMS's en esta categoría no es del todo infrecuente y los mejores ejemplos de estudio son los compuestos del tipo II-VI con gap cero (HgSe y HgS) con iones de Fe para los cuales el nivel de donantes $2 + /3 +$ es degenerado con la banda de conducción [6]. La coexistencia de iones Mn^{2+} y Mn^{3+} guiando a doble intercambio ha sido sugerida para ZnO dopado con Mn [7] y el semiconductor

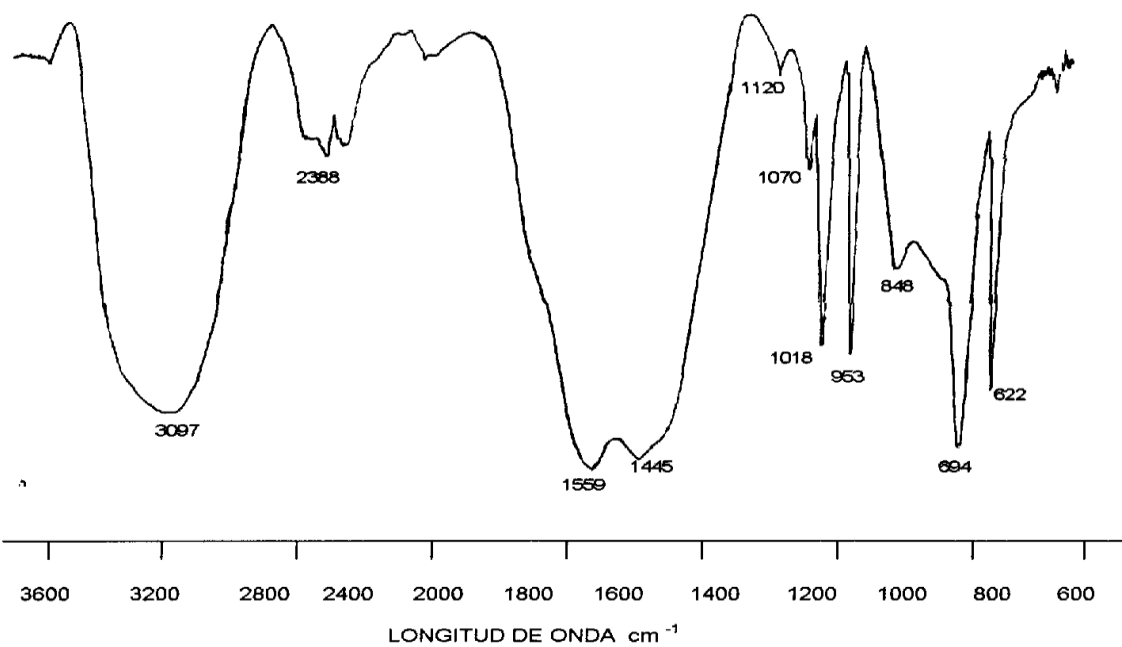
chalcopyrite, $CdGeP_2$ [8]. La relevancia de este mecanismo en DMS's de valencia mixta ha sido discutida en la literatura [6].

I.2. REFERENCIAS

- [01] Mathias Getzlaff, "*Fundamentals of Magnetism*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [02] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, "*Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [03] Zener, C. "*Interaction between the d-shells in the Transitions Metals.II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*". Physical Review, 82, 403, (1951)
- [04] Anderson, P.W. and Hasegawa, H. Physical Review, 100, 675, (1955)
- [05] Matsukura, F., Ohno, H. and Dietl, T. "*III-V Ferromagnetic Semiconductors, in Handbook of Magnetic Materials*", Vol.14 (ed. K.H.J. Buschow), Elsevier, Amsterdam, pp. 1-42, (2002)
- [06] Kacman, P. "*Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures*". Semiconductor Science and Technology, 16, R25, (2001)
- [07] Sato, K. and Katayama-Yoshida, H. (2000) Japanese Journal of Applied Physics, 39, L555.
- [08] Medvedkin, G.A., Ishibashi, T., Nishi, T., Hayata, K., Hasegawa, Y. and Sato, K. Japanese Journal of Applied Physics, 39, L949, (2000)

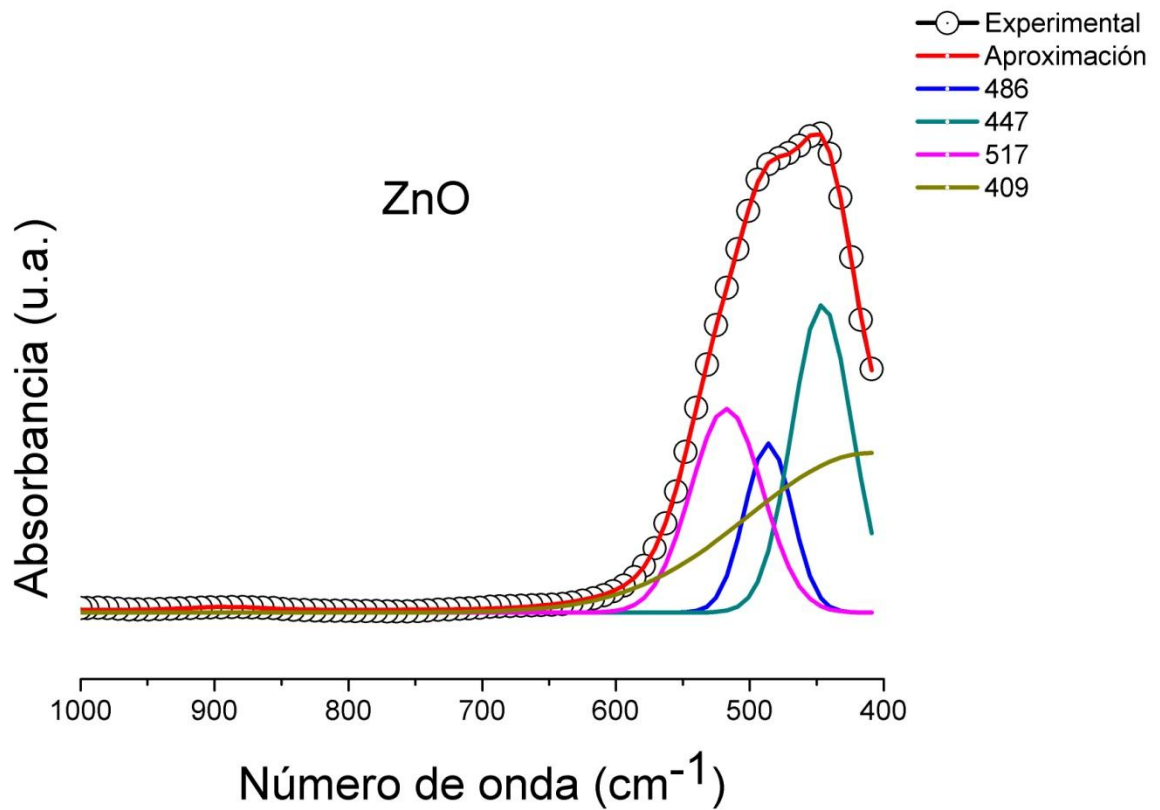
ANEXO II

ESPECTRO INFRARROJO DE ACETATO DE ZINC ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



ANEXO III

DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO INFRARROJO DEL ZnO COMERCIAL



En esta deconvolución de un infrarrojo tomado a una muestra de ZnO comercial, se evidencian las bandas más representativas del ZnO. Sin embargo, la cantidad de cada una de ellas va a depender de los precursores utilizados durante la síntesis del material.

ANEXO IV

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Este trabajo de investigación ha sido presentado en diferentes eventos de carácter internacional.

En mayo del 2010 el artículo titulado “*Ferromagnetismo a temperatura ambiente en ZnO dopado con Vanadio*” fue presentado en el “5to Congreso Internacional de Ingeniería Física” como **ponencia oral**, en la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México D.F.

En julio del 2010 el artículo titulado “*Magnetic characterization of V-doped Zinc Oxide bulk samples*” fue presentado en el “IX Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications” en la **sesión de posters**, en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales – Colombia.

Y recientemente el resumen titulado “*Magnetic Properties of V-doped ZnO Bulk Samples like Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)*” fue aceptado para ser presentado en el “Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, APMAS 2011” que será realizado en la “Istambul Kültür University” en Antalya-Turquia

Finalmente se encuentran en preparación dos artículos más que serán enviados a revistas internacionales.

ANEXO V

TRABAJOS FUTUROS

A continuación se presentan una serie de posibles trabajos que se podrían desarrollar para mejorar algunos de los resultados que se presentaron en esta investigación.

Las muestras fabricadas por el Método de Reacción de Estado Sólido fueron calcinadas en atmósfera de aire presentando una segregación de fases. Aunque la atmósfera de aire no necesariamente es la responsable de la aparición de estas fases, sería interesante probar con atmósfera neutra (Helio, Argón, Nitrógeno), para ver si es posible disminuir la cantidad de fases presentes. Además, ya que el V_2O_5 no presentó la estabilidad química que estábamos esperando se podría usar otro precursor diferente, el cual podría ser VO_2 ó VCl_2 . Asimismo, aparte de calentar las muestras a las temperaturas que fueron desarrolladas en esta investigación, probar con temperaturas más elevadas superiores a los 1000°C con la expectativa de que el dopaje sea puro y no aparezcan fases secundarias.

Si el método anterior no da ningún resultado, otra posible solución sería sintetizar de una vez el material dopado. El Método de Precipitación Controlada es una buena alternativa para obtenerlo, ya que trabajos desarrollados con este método, han demostrado ser muy eficientes en el momento de obtener una sola fase muy pura.

Si es posible obtener una fase pura que presente propiedades magnéticas, es necesario hacer una caracterización eléctrica más profunda. Esta caracterización no solo permitiría corroborar la presencia de propiedades eléctricas, sino que también permitiría dilucidar con certeza el mecanismo responsable de la respuesta magnética del material, si es por supuesto a través de portadores.