UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Caracterización del semiconductor magnético diluido $(ZnO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$

Elkin Giovanni Pineda Rojas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2015

Caracterización del semiconductor magnético diluido $(ZnO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$

Elkin Giovanni Pineda Rojas

Trabajo Final presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Física

Director (a):

Ph.D. Alvaro Mariño Camargo

Grupo de Investigación:

Superconductividad y nuevos materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencia, Departamento de física

Bogotá, Colombia

2015

A mi familia, mis amigos y profesores quienes hicieron posible la realización de este trabajo.

Agradecimientos

- Quisiera agradecer a mi director de trabajo de maestría Alvaro Mariño Camargo por su gran apoyo, colaboración continua y paciencia durante todo este tiempo.

- Al profesor Hernán Sánchez por su valiosa colaboración y asesoría al momento de la elaboración de este trabajo.

- A mi familia quien con su apoyo y esfuerzo constante se hace posible mi desarrollo profesional y personal.

- A todas las personas que de alguna forma colaboraron con la realización y culminación de este trabajo.

Resumen

Se prepararon muestras de $(\mathrm{ZnO})_{1-\mathrm{x}}(\mathrm{Fe_2O_3})_{\mathrm{x}}$ por el método de reacción de estado sólido utilizando concentraciones de óxido férrico $0.01 \leq x \leq 0.05$. A nivel estructural no se observan cambios apreciables en el tamaño de los cristalitos cuyos valores se encuentran alrededor de los 95 nm, por otra parte los parámetros de red en la estructura tipo wurtzita para el *ZnO* no sufren cambios apreciables en función del contenido de hierro. A partir de las propiedades eléctricas se encontraron las temperaturas de transición metal-aislante (MA) las cuales aumentan con el contenido de hierro (0,01≤x<0,03) y se observó adicionalmente disminución en la resistencia eléctrica en este rango de dopajes. Los análisis de susceptibilidad magnética A.C. en función de la temperatura presentaron comportamientos paramagnéticos típicos independientes del contenido del dopaje en el rango de temperatura estudiado. Para altas concentraciones de hierro (x=0,1) la susceptibilidad magnética en función de la temperatura puede describirse según la ley de Curie-Weiss.

Palabras clave: Semiconductor Magnético Diluido (SMD), reacción de estado sólido, difracción de rayos X, refinamiento Rietveld, transición metal-aislante, paramagnetismo.

Abstract

Samples of $(ZnO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$ were prepared by solid state reaction method, with $0.01 \leq x \leq 0.05$. Structurally no significant changes were observed in the size of the crystallites whose values are around 95 nm, on the other hand the network parameters in the wurtzite type structure for ZnO suffer no appreciable changes depending the iron content. Moreover the cell parameters in the wurtzite type ZnO structure to undergo small changes attributed to compressive stresses and their behavior is similar to that observed with crystallite sizes. The transition temperature metal-insulator (MI) increased with Fe content. As observed from electrical measurements the transition temperature metal-insulator (MI) increased with Fe content (0,01≤x<0,03) and the resistance of the sample decreased. The A.C. susceptibility measurement as a function of temperature displayed a typical paramagnetic behavior for all the samples in the measured temperature range. For high iron concentrations (x = 0.1) in the magnetic susceptibility versus temperature can be described as the Curie-Weiss law.

Keywords: Diluted Magnetic Semiconductor (MDS), Solid state reaction, X-ray diffraction, Rietveld refinement, metal-insulator transition (MA), paramagnetism.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **V**

Lista de figuras ..... **IX**

Lista de tablas ..... **XII**

Introducción **1**

1. Estado actual 3
Objetivos 7

2. Capítulo 2 Propiedades Fundamentales de los Semiconductores 9
2.1 Teoría de Bandas 9
2.2 Semiconductores Intrínsecos 10
2.3 Semiconductores Extrínsicos 11
2.3.1 Conductividad 12
2.3.2 Semiconductor tipo n y p 13
2.4 Semiconductores Magnéticos Diluídos 16
2.4.1 Estructura cristalina y composición de los DMS 17
2.5 Oxido de Zinc 18

3. Capítulo 3 Técnicas de caracterización **21**
3.1 Difracción de rayos X 21
3.2 Resistividad Eléctrica D.C. 22
3.2.1 Método de cuatro puntas 22
3.3 Susceptibilidad Magnética A.C.. 23
3.3.1 Tipos de materiales magnéticos 25
3.3.2 Ley de Curie 27

4. Capítulo 4 Resultados y análisis **29**
4.1 Preparación de las muestras 29
4.2 Caracterización estructural 30
4.3 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) 35
4.4 Caracterización eléctrica 39

4.4.1 Modelo de rango de salto variable (VRH)……45

4.5 Caracterización magnética.....47

5. Conclusiones y recomendaciones.....51

A. Anexo: Guia de refinamiento 53

B. Anexo: Efectos estructurales en función de la temperatura en el ZnO.....59

Bibliografía 67

Lista de figuras

Pág.

Figura 2.1: Estructuras de banda de un metal, semiconductor y aislante [15]……10
Figura 2.2: Diagrama esquemático de los donadores y aceptores localizados en el gap de energía [15] ……13
Figura 2.3: Dependencia de la conductividad en función de 1/T para un semiconductor tipo n [17].....14
Figura 2.4: Visión esquemática de las aleaciones $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{IV}$ y sus estructuras cristalinas [18]……16
Figura 2.5: Estructura tipo wurtzita para el ZnO [24]……..……...17
Figura 3.1: Montaje experimental para las medidas de resistividad……....21
Figura 3.2: Sistema de inducción [37]……..22
Figura 3.3: Alineamiento de los dipolos magnéticos para diferentes tipos de magnetismo……....24
Figura 4.1: Difractogramas del compuesto ZnO con diferentes concentraciones de dopado entre 0 y 60 grados ……...…31
Figura 4.2: Difracción de rayos X en un rango de 30 y 33,5^o……32
Figura 4.3: Diámetro promedio de los cristalitos en función del dopaje……..33
Figura 4.4: Constantes de red (a=b) para ZnO con diferentes dopados de Fe_2O_3…..…..34
Figura 4.5: Constantes de red (c) para ZnO con diferentes dopados de Fe_2O_3……....34
Figura 4.7: Medidas de SEM a 50 micras para diferentes dopajes…….……36
Figura 4.8a: Espectro Espectro EDAX para x=0,01……..……37
Figura 4.8b: Espectro EDAX para x=0,02……37
Figura 4.8c: Espectro EDAX para x=0,03……38
Figura 4.8d: Espectro EDAX para x=0,04……38
Figura 4.8e: Espectro EDAX para x=0,05……39
Figura 4.9a: Resistencia en función de la temperatura para x=0,01…….....40
Figura 4.9b:1/R en función del inverso de la temperatura para x=0,01……..41
Figura 4.9c: concentración de electrones y conductividad en función del inverso de la temperatura para el silicio ..... ……..41
Figura 4.10: Resistencia normalizada en función de la temperatura para x=0,01, 0,02 y 0,03 entre 301 y 350 K……..…42
Figura 4.11: Temperatura de transición (MA) en función del dopaje……...…....43
Figura 4.12: Resistencia normalizada vs temperatura para una muestra de ZnO con x=0,1……43

Figura 4.13: Curva tipica Ln(R) en función de 1/T para x=0,03…..……..……44
Figura 4.14: Ln de la resistencia en función del inverso de la temperatura para x=0,01, 0,02 y 0,03 entre 300 y 350 K……..……46

Figura 4.15: Susceptibilidad A.C. (parte real en función de la temperatura para diferentes dopajes……48
Figura 4.16:. Curva típica de susceptibilidad A.C. en función de la temperatura para x=0,1……48
Figura 4.17:. Ajuste a una función lineal para el Inverso susceptibilidad en función de la temperatura con un dopaje x=0,1. ……..……49

Lista de tablas

Pág.

Tabla 4-1:*Muestra del cálculo de la cantidad de óxidos precursores para el compuesto* $(\boldsymbol{ZnO})_{1-x}(\boldsymbol{Fe_2O_3})_x$ *con x=0.02 y 3 gramos de muestra total*……..…27

Tabla 4-2: *Tabla 2. Intensidad y posición del pico más alto, diámetro promedio del cristalito en función de la concentración DE Fe2O3.*……..…31

Tabla 4-3: *Constantes de red promedio en función de la concentración nominal de* $\mathrm{Fe_2O_3}$……....33

Tabla 4-4: *Temperatura de transición metal aislante en función del dopaje*……..…...37

Tabla 4.5:*Energía de activación en función del dopaje*……..47

Tabla 4.6: *Valores de la densidad de estados en el nivel de Fermi* (NE_f) *para diferentes concentraciones de hierro*……49

Introducción

Elementos como los circuitos integrados y dispositivos de alta frecuencia fabricados con materiales semiconductores han tenido grandes éxitos usando tanto la carga de los electrones como los huecos los cuales se emplean para el procesamiento de información [1]. Sin embargo la información que se almacena en estos dispositivos fabricados con materiales semiconductores (como el transistor) es volátil ya que se debe aplicar tensión constante para conservarla, por lo tanto, la información debe ser almacenada mediante grabación magnética (discos duros y cintas magnéticas). Se tienen presentes en los dispositivos electrónicos dos tipos de materiales trabajando separadamente, pero a su vez deben intercambiar información de forma continua. Los semiconductores para los microprocesadores que procesan la información utilizada de momento, y los materiales magnéticos que facilitan el almacenamiento de la información de forma permanente.

Durante los últimos años se ha producido a nivel mundial, una enorme actividad en el desarrollo de materiales que combinan propiedades funcionales eléctricas (carga) y magnéticas (espín), tal es el caso de los llamados semiconductores magnéticos diluidos (SMD) [1]. En estos materiales (particularmente dopados con metales de transición), el espín de los electrones puede usarse como un grado más de libertad por lo que el desarrollo de dichos semiconductores es la clave para los avances de una nueva tecnología. Si bien, existe abundante literatura que reporta estudios sobre estos materiales (véase los estado actual del presente trabajo), aún persisten grandes interrogantes y controversias en temas como el origen del ferromagnetismo,

interacciones magnéticas, el papel que desempeñan los electrones y los huecos en las propiedades magnéticas, etc [2].

Es por ello que en el presente trabajo se realizó la síntesis, caracterización y análisis del compuesto $(ZnO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$ para diferentes concentraciones de óxido férrico utilizando para su caracterización medidas estructurales, eléctricas y magnéticas.

Estado actual

La necesidad de materiales para dispositivos de espintrónica (una electrónica en la cual se tenga control del spin de los portadores de carga) ha generado que gran parte del trabajo de investigación actual se concentre en el estudio y desarrollo de semiconductores magnéticos, dada la dificultad de inyectar espines polarizados en semiconductores tradicionales y que éstos mantengan su polarización. Dietl y colaboradores, realizaron un trabajo teórico [1] en el cual predijeron ferromagnetismo a temperatura ambiente para el semiconductor ZnO (el cual es no magnético), cuando películas delgadas de éste son dopadas con impurezas magnéticas diluídas de Mn. De ahí en adelante, los óxidos magnéticos diluidos comenzaron a ser estudiados intensamente.

Un fenómeno ya bien conocido y cuya aplicación ha permitido el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de información (memorias) de mayor densidad y velocidad de acceso es el de la magnetorresistencia gigante [3]. Otro ejemplo es la utilización de una corriente de electrones "espín polarizados" (cuya finalidad es la obtención del mismo valor para su espín) para modificar la dirección de magnetización de un electrodo ferromagnético. La estructura de estos dispositivos está basada en capas de material magnéticamente ordenado separadas por capas muy delgadas (1-10 nm) de un material aislante [1]. La integración de estas estructuras con dispositivos semiconductores clásicos (transistores) presenta serias dificultades, en particular, debido a la falta de adaptación eléctrica entre ambos medios (metal y semiconductor). Disponer de este tipo de dispositivos electrónicos (espín polarizados) permitirá desarrollar sistemas de menor tamaño, menor consumo de energía, y más eficientes para ciertos tipos de computación que los dispositivos actuales basados sólo en la carga del electrón.

Durante las últimas tres décadas gran atención se ha dado a los semiconductores compuestos. A principios de los 80's. se estudian los semiconductores compuestos cuya red se compone en parte por la sustitución de iones magnéticos [3]. La mayoría de estos materiales se basan en compuestos, con una fracción del componente de grupo II sustituido por manganeso; $Cd_{1-x}Mn_xSe$ y $Hg_{1-x}Mn_x$ [4], son ejemplos de tales sistemas.

Estas aleaciones ternarias (o "cristales mixtos") son de gran interés por varias razones. En primer lugar, el semiconductor y las propiedades estructurales, tales como la brecha de energía, el parámetro de celda, etc, se puede variar de forma controlada mediante la variación de composición (es el caso de los semiconductores ternarios no magnéticos, por ejemplo, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ o $Ga_{1-x}Al_xAs$ [5]. En segundo lugar, la producción de aleaciones magnéticas diluídas, estos materiales son de interés por sus propiedades magnéticas, por ejemplo, transición spin-glass (Galazka, 1982; Oseroff, 1982), del grupo de formación antiferromagnético (Dolling, 1982), excitaciones magnon (Ramdas, 1982) [4], y otros efectos magnéticos de interés actual. En tercer lugar, la presencia de iones magnéticos en la red lleva a la interacción de intercambio spin-spin entre los momentos magnéticos localizados y los electrones de la banda (Gaj, 1980). Esta interacción afecta a la banda de energía y los parámetros de impurezas a nivel de estos materiales (Por ejemplo, mediante la mejora de los factores electrónicos), teniendo como resultado nuevos efectos físicos. Fenómenos potencialmente importantes como el campo magnético inducido, la superposición entre bandas de valencia y de conducción que se producen en $Hg_{1-x}Mn_xSe$ y $Hg_{1-x}Mn_xTe$ (Galazka y Kossut, 1980), la amplia medición de rotación de Faraday en $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (Gaj et al., 1978), magnetorresistencia gigante negativa asociada a la conducción en salto de $Hg_{1-x}Mn_xTe$ (Mycielski y Mycielski, 1980), y el polarón magnético observado en $Cd_{1-x}Mn_xSe$ (Nawrocki et al, 1981;. Diet1 y Spalek, 1983) son todas consecuencias de la interacción de intercambio spín-spín. Por esta razón, este grupo de aleaciones ha sido colectivamente conocidas como "semiconductores semimagnéticos" o "semiconductores magnéticos diluidos" (DMS) [3]. Hasta el momento, la mayoría de la investigación sobre los semiconductores magnéticos diluidos ha sido a través de aleaciones compuestas por manganeso, aunque recientemente ha habido un aumento gradual de la actividad de investigación sobre aleaciones compuestas por Fe (por ejemplo, $Hg_{1-x}Fe_xTe$ y $Cd_{1-x}Mn_xTe$). Las investigaciones de estos últimos materiales se encuentran todavía en una etapa relativamente temprana, más adelante, gracias a un descubrimiento a principios de los años noventa, se dieron a conocer propiedades ferromagnéticas en los semiconductores magnéticos diluídos de los grupos III-V, con temperaturas críticas que llegan a 170 K, lo cual ha renovado e intensificado en gran medida el interés en esos materiales.

En 1990 Twardowski [5], estudió muestras en bloque con los semiconductores *ZnSe*, *CdSe*, *HgSe* y *HgCdSe* dopados con *Fe* con concentraciones de *x* hasta 0,2. Reporta

que en el rango entre 100 K y 300 K, la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura presenta un comportamiento típico Curie-Weiss con temperatura Curie-Weiss negativa, indicando una interacción antiferromagnética entre los iones de hierro. En 1992 [6] se hace un análisis de las propiedades de magnetotransporte del compuesto $In_{1-x}Mn_xS$, donde la interacción entre los huecos y los espines 3d del Mn se pone en evidencia mediante medidas del efecto Hall anómalo, que domina la resistividad Hall desde bajas temperaturas (0.4 K) hasta muy cerca de la temperatura ambiente. En 1996, Wolff. [7] desarrolla un modelo teórico para el estudio del polarón magnético ligado (BMP), ya que se ha sugerido que en *ZnMnTe* se presenta una interacción ferromagnética polarón-polarón, en contraste a la interacción antiferromagnética de impurezas en semiconductores convencionales. En 1997 Hayashi et al. [8] reporta propiedades magnéticas y de magnetotransporte en $Ga_{1-x}Mn_xAs$ crecidas por epitaxia de haces moleculares a baja temperatura. En el año 2000 König [9] realiza un estudio teórico del ferromagnetismo inducido por portadores en el sistema $III_{1-x}Mn_xV$, para ello utiliza el formalismo de las integrales de camino y la aproximación propuesta en el modelo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).

Hasta la fecha se han analizado un número apreciable de diferentes matrices semiconductoras. Los SMD basados en semiconductores II-VI tales como *CdTe* o *ZnSe* revelan interacciones antiferromagnéticas entre espines del dopante pero se ha demostrado que resulta difícil crear portadores p o n para mediar en las interacciones ferromagnéticas [3]. Además, el comportamiento ferromagnético se logró para temperaturas muy bajas (T ≤ 4 K) lo que hace a los semiconductores del grupo *II-VI* no aptos para aplicaciones electrónicas. Los SMD basados en semiconductores del grupo *III-V* tales como *GaAs* o *InAs* parecen un poco más promisorios [1]. Cuando los iones divalentes del metal de transición substituyen a los cationes trivalentes en una matriz *III-V*, se generan agujeros (portadores tipo p) los cuales se postulan mediante el ordenamiento ferromagnético observado en estos sistemas. Las temperaturas de Curie (TC) son generalmente más altas que aquellas de los SMD (alrededor de 100 K) pero aún son demasiado bajas para aplicaciones tecnológicas [10]. En el año 2000 se estudian las propiedades ópticas y estructurales en películas de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ en donde se muestra un aumento en la brecha de energía hasta alcanzar un valor de 1.64 eV, para un valor de x=0.03 [11], posteriormente se reportan medidas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en el "sistema semiconductor" magnéticamente "diluido

(SMD)" $CoIn_{2-2x}Cr_{2x}S_4$, 0.05 < x < 1. Se encuentra que el campo de resonancia (Hr) oscila alrededor de 410 mT, luego decrece a medida que se baja la temperatura [12]. Actualmente encontramos resultados del estudio de diferentes semiconductores con impurezas magnéticas diluidas como es el caso de:

- $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Cd [11]
- $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2$ [13]
- $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [14]
- $CoIn_{2-2x}Cr_{2x}S_4$ [15]

Con relación a esto, podemos inferir que es necesario seguir produciendo y estudiando estos materiales dopados, ya que la finalidad es llegar a obtener resultados confiables y reproducibles de estos sistemas, los cuales han sido de gran importancia tanto para el desarrollo de la investigación como en sus aportes a nivel tecnológico e industrial.

Objetivos

Objetivo General:

- Sinterizar el compuesto $(\boldsymbol{ZnO})_{\boldsymbol{1-x}}(\boldsymbol{Fe_2O_3})_{\boldsymbol{x}}$ estudiando sus propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales.

Objetivos específicos:

- Sinterizar el compuesto $(\boldsymbol{ZnO})_{\boldsymbol{1-x}}(\boldsymbol{Fe_2O_3})_{\boldsymbol{x}}$ mediante reacción de estado sólido variando la concentración de óxido férrico (Fe_2O_3).
- Determinar las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de los compuestos obtenidos.
- Analizar los resultados obtenidos experimentalmente a través de modelos o aproximaciones teóricas ya existentes.

2. Propiedades fundamentales de los semiconductores

Los semiconductores son conductores eléctricos cuya resistividad oscila entre los 10^{-3}-10^{9} Ω-cm a temperatura ambiente en donde se caracterizan buenos conductores como los metales (10^{-6} Ω-cm) y los aislantes ($10^{14} - 10^{22}$ Ω-cm). Entre los semiconductores más comunes para el uso de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tenemos los elementos del grupo IV como el Ge y el Si, compuestos del grupo IV-VI como el PbS, PbSe, compuesto del grupo II-VI como el ZnS, ZnTe, CdS y aleaciones como las reportadas en los antecedentes ($Zn_{1-x}Mn_xSe$ [12] y $CoIn_{2-2x}Cr_{2x}S_4$ [15]).

2.1 Teoría de bandas

Esta teoría explica el comportamiento de los materiales cuando se someten a una diferencia de potencial, por ejemplo para el caso de un conductor, la energía de banda de valencia es mayor que la energía de los electrones de la banda de conducción, para el caso del aislante, la energía de la banda de conducción es mucho mayor que la energía de la banda de valencia, en este caso existe una brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción, esto hace que los electrones de valencia no pueden acceder a la banda de conducción, para el caso de los semiconductores la banda de conducción sigue siendo mayor que la banda de valencia pero la brecha entre estas es más pequeña, esto hace que con un pequeño incremento de energía los electrones de valencia salten a la banda de conducción dejando un hueco (los cuales se les asigna una carga positiva de igual magnitud a la carga del electrón) en dicha banda de valencia [16].

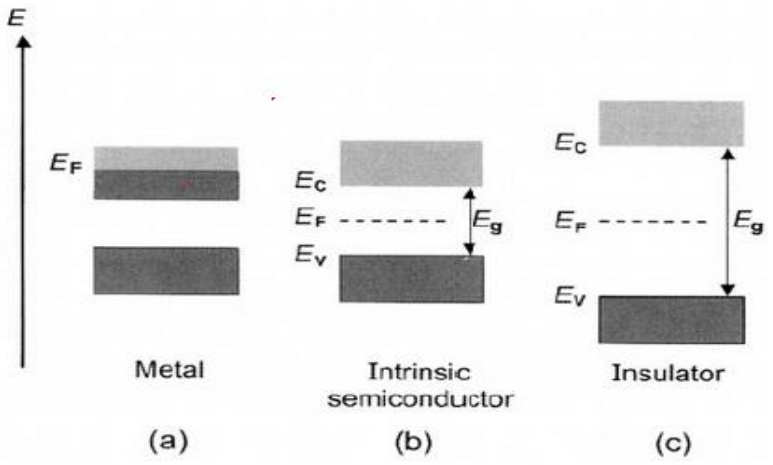

Figura 2.1: Ilustración de las bandas de (a) un metal, (b) un semiconductor y (c) un aislante. Las zonas obscuras representan estados ocupados y las zonas claras estados desocupados. BV es la banda de valencia y BC es la banda de conducción. E_g es la brecha de energía prohibida y $\mathrm{E_f}$ es la energía de Fermi [16].

Hay factores que determinan las propiedades básicas de los semiconductores como:

- La composición química y estructura cristalográfica: determinan la magnitud y el tipo del gap de energía y la masa efectiva de los portadores.

- Las dimensiones del semiconductor ya que son comparables con la longitud de onda de Broglie de los portadores.

- La presencia de varias impurezas o defectos en el gap de energía del semiconductor.

2.2 Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no tienen impurezas ni defectos, y a temperaturas sobre los 0 K, se comportan como aislantes. A medida que la temperatura aumenta, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía para pasar a la banda de conducción produciendo pares electrón-hueco. La generación de estos pares electrón-hueco es un proceso continuo teniéndose en promedio una densidad de electrones en la banda de conducción denotada con la letra *n*,

y los huecos en la banda de valencia denotada con la letra *p,* cuya relación está dada por:

$$n = p = n_i \tag{2.1}$$

Donde n_i es la concentración de portadores intrínsecos. Teniendo en cuenta que tanto los electrones como los huecos contribuyen a la corriente para este tipo de semiconductores, la conductividad total σ en principio puede escribirse como:

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_h = ne\mu_c + pe\mu_h \tag{2.2}$$

Donde $\sigma_c = ne\mu_c$ es la conductividad debida a los electrones en la banda de conducción y $\sigma_h = pe\mu_h$ es la conductividad debido a los huecos de la banda de valencia [17]. La conductividad de un semiconductor intrínseco en función de la temperatura viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E_g/2K_B T) \tag{2.3}$$

2.3 Semiconductores extrínsecos

La disponibilidad de los portadores de carga en las bandas de conducción y de valencia se ven claramente afectadas por la presencia de cierto tipo de impurezas introducidas o no intencionalmente, para los semiconductores algunas impurezas son introducidas deliberadamente para producir materiales y dispositivos con propiedades deseadas. En este caso, el material se conoce como extrínseco, y los procesos de inclusión dentro de la red cristalina se llama dopante. La contribución de los portadores libres por dopantes es ionizada (es decir, los dopantes han donado o aceptado un electrón). La ionización de los dopantes depende de la energía térmica y la posición del nivel de impureza en el intervalo de energía de un semiconductor [17].

2.3.1 Conductividad

La densidad de corriente esta dado por la ecuación 2.4:

$$J = e(\mu_n n + \mu_p p)E = \sigma E \qquad (2.4)$$

Donde σ es la conductividad para un material semiconductor cuyas unidades están dadas en (Ωcm^{-1}) y es una función dependiente de de las concentraciones de los electrones y huecos y también de las movilidades. Sabemos que las movilidades son funciones de la concentración de impurezas, por ende la conductividad es una función algo complicada ya que depende de la concentración de impurezas. El reciproco de la conductividad es la resistividad, el cual se denota con la letra ρ y sus unidades están dadas en Ohm-cm. Si tenemos una muestra de un material semiconductor en donde al aplicar un voltaje V el cual produce una corriente *I* podemos escribir:

$$J = \frac{I}{A} \quad y \quad E = \frac{V}{L} \qquad (2.5)$$

Podemos reescribir las ecuaciones 2.5 como:

$$\frac{I}{A} = \sigma\left(\frac{V}{L}\right) \qquad (2.6a)$$

o

$$V = \left(\frac{L}{\sigma A}\right) I = \left(\frac{\rho L}{A}\right) I = IR \qquad (2.6b)$$

La ecuación 2.6b satisface la ley de Ohm para un semiconductor. La resistencia es una función de la resistividad o conductividad, así como la geometría del semiconductor. Si consideramos por ejemplo un semiconductor con un dopaje aceptor N_a ($N_d = 0$) en donde $N_a \gg n_i$ y si asumimos que la movilidad de los electrones y huecos tienen el mismo orden de magnitud, la conductividad toma la forma:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \approx e\mu_p p \qquad (2.7)$$

Y si también asumimos una completa ionización, la ecuación 2.7 toma la forma:

$$\sigma \approx e\mu_p N_a \approx \frac{1}{\rho} \qquad (2.7)$$

La conductividad y resistividad para un semiconductor extrínseco son funciones que dependen de los parámetros de los portadores mayoritarios.

2.3.2 Semiconductor tipo n y p

Como se mencionó anteriormente, en los semiconductores extrínsecos, algunas impurezas son introducidas a propósito para producir materiales y dispositivos con propiedades deseadas. Tal proceso de poner impurezas en la red cristalina se llama dopaje, y las impurezas que aportan electrones a la banda de conducción se denominan donantes, y los que proporcionan agujeros para la banda de valencia (es decir, "acepta" electrones) son aceptantes.

Los donantes son impurezas que tienen una valencia más alta que los átomos del material receptor; al ionizar dicha impureza, un electrón es donado a la banda de conducción, lo que conduce a un exceso de electrones móviles, a este material se le conoce como tipo *n.* Los electrones donados a la banda de conducción pueden participar en el proceso de conducción, en tanto que los centros de donación se vuelven cargados positivamente. A temperaturas suficientemente bajas, los electrones pueden ser capturados por estos centros de donación con carga positiva, que se convierten en punto muerto.

Las impurezas aceptoras tienen una valencia menor que el anfitrión, lo que conduce a la unión atómica incompleta en la red, por lo que capturan electrones, es decir, orificios de

suministro a la banda de valencia (los centros aceptores se vuelven cargados negativamente), y el semiconductor se conoce como tipo *p*.

Cuando se introducen impurezas donadoras o aceptoras, se crean estados dentro del gap de energía. Los estados donadores (electrones) se localizan un poco por debajo del borde inferior de la banda de conducción, mientras que los estados aceptores se localizan un poco por encima del borde superior de la banda de valencia como vemos en la figura 2.2. Se facilita entonces por excitación térmica, que electrones en el paso de impurezas donadoras pasen a la banda de conducción (semiconductores tipo *n*) o que los huecos en el caso de impurezas aceptoras, sean ocupados por electrones provenientes de la banda de valencia (semiconductor tipo *p*) [17].

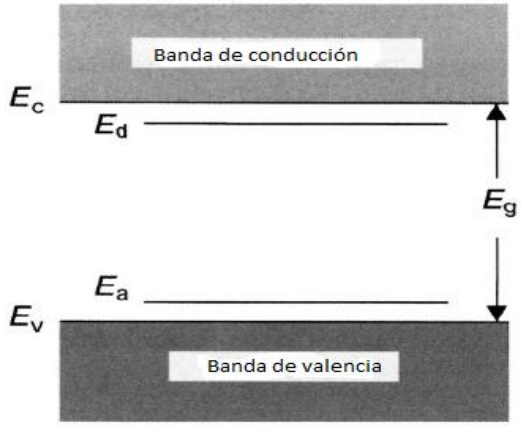

Figura 2.2 Diagrama esquemático de los donadores y aceptores localizados en el gap de energía [15].

Se puede apreciar la conductividad para un semiconductor tipo n en tres diferentes rangos de temperatura; para altas temperaturas todos los donadores se encuentran ionizados y la concentración de portadores en la banda de conducción es dominada debido a los que han sido excitados por la banda de valencia, gracias a esto el material se comporta como un semiconductor intrínseco, lo cual se puede apreciar en la gráfica 2.3 (conductividad σ vs 1/T) donde se aprecia un comportamiento lineal cuya pendiente está dada por $s = -E_g/2K_bT$ (véase la ecuación 2.3). A bajas temperaturas la

concentración de portadores en la banda de conducción son atribuidas a los provenientes de los niveles donadores, por ende la conductividad se puede expresar como [16]:

$$\sigma = \sigma_o \exp[-(E_c - E_d)/2K_B T)] \qquad (2.8)$$

Es aquí en donde la gráfica de σ en función de 1/T será una recta con pendiente $s = -(E_c - E_d)/2K_b T$ (ver figura 2.3). En el rango intermedio, entre los regímenes de baja y alta temperatura el rango de saturación se estabiliza, donde $T^{3/2}$ y las variaciones de la movilidad determinan específicamente la forma de la curva.

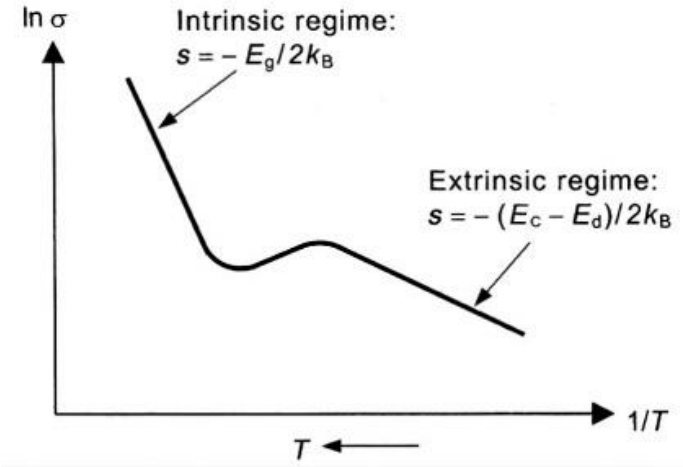

Figura 2.3 Dependencia de la conductividad eléctrica en función de *1/T* para un semiconductor tipo *n* [17].

2.4 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)

Los dispositivos electrónicos modernos basan su funcionamiento en dos tipos de materiales: semiconductores y materiales magnéticos. Los semiconductores son materiales que en su estado fundamental tienen la banda de valencia (BV) completa y la banda de conducción (BC) vacía, lo que correspondería a un estado aislante o no conductor. Sin embargo, si se promocionan algunos electrones a la BC (mediante la aplicación de un potencial eléctrico, iluminando el material con luz u otro método) aparecen portadores (electrones en la BC y huecos en la BV) que permiten que el material conduzca electricidad. Con estos semiconductores se pueden fabricar dispositivos como el transistor MOSFET, en los que se mide la resistencia eléctrica entre dos contactos óhmicos [1]. En principio, la ausencia de portadores en el cuerpo semiconductor da un estado de alta resistencia o no-conductor, pero si se aplica un voltaje "de puerta" en el electrodo central, aparecen portadores en el semiconductor de manera que el sistema pasa a un estado baja resistencia o conductor. A estos dos estados, se les pueden asignar los valores 0 y 1, y utilizarlos para gestionar información en formato binario. Estos dispositivos pueden realizar millones de operaciones por segundo y son la base de los microprocesadores actuales. La gran limitación de los transistores es que la información es volátil: Necesitamos aplicar la tensión de manera permanente para mantener la información almacenada en el dispositivo. Cuando se apaga el sistema, toda la información almacenada en los transistores se pierde. Por ello el consumo de energía de estos dispositivos es muy elevado [1]. Por su parte, en los materiales magnéticos con un "eje fácil de imanación" (dirección en la que la imanación se mantiene estable) existen dos posibles orientaciones de la imanación a las que se pueden asignar también los valores 0 y 1 y utilizarlos para almacenar la información como se hace en un disco duro. La gran ventaja de los materiales magnéticos es que la información es no volátil: una vez grabada, se mantiene almacenada durante años por lo que el consumo de energía es mínimo (solo hay pérdida de energía al momento de escribir y leer la información) sin embargo, la velocidad a la que se puede leer o escribir información en soporte magnético es mucho más lenta que en los transistores, y el número de operaciones por segundo que se pueden realizar es mucho menor. Es

evidente que semiconductores y materiales magnéticos son complementarios, debido a esto se propuso un método para inducir magnetismo en los materiales semiconductores: la inclusión de una pequeña fracción de átomos magnéticos en la matriz de un semiconductor debería ser tan pequeña tal que la estructura del material permanezca casi inalterada, conservando en gran parte sus propiedades; estos materiales reciben el nombre de semiconductores magnéticos diluidos (*Diluted Semiconductor Magnetic*) [2].

2.4.1 Estructura cristalina y composición de los DMS.

Toda la familia de una aleación ternaria de $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{IV}$, junto con sus estructuras cristalinas, se presenta en forma esquemática en la figura 2.4. Las líneas gruesas en la figura muestran los rangos de composición en la que las aleaciones ternarias se pueden formar, con "cub" y "hex", indicando la estructura cristalina (blenda de zinc y wurtzita, respectivamente) de las fases estables. Por ejemplo, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ forman una aleación ternaria de la estructura de blenda de zinc con una concentración de x hasta del 0,77, mientras que $Zn_{1-x}Mn_xSe$, tiene una estructura blenda de zinc x<0,30 y estructura de tipo wurtzita entre 0,30<x<0,55 respectivamente. Para valores de x más allá de las líneas gruesas tendremos fases mixtas. Dado el hecho de que las estructuras cristalinas estables de MnTe, MnSe y MnS difieren de la estructura cristalina de los compuestos $A^{II}B^{IV}$ (Pajaczkowska, 1978) [5], es realmente notable que el rango de soluciones sólidas para el $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{IV}$ sea tan amplio. Por ejemplo, el compuesto MnTe se cristaliza en la estructura de NiAs, en el caso de $Cd^{II}_{1-x}Mn_xTe^{IV}$ la estructura del "host" CdTe (blenda de zinc) permanece para concentraciones de x menores de 0,77 [18].

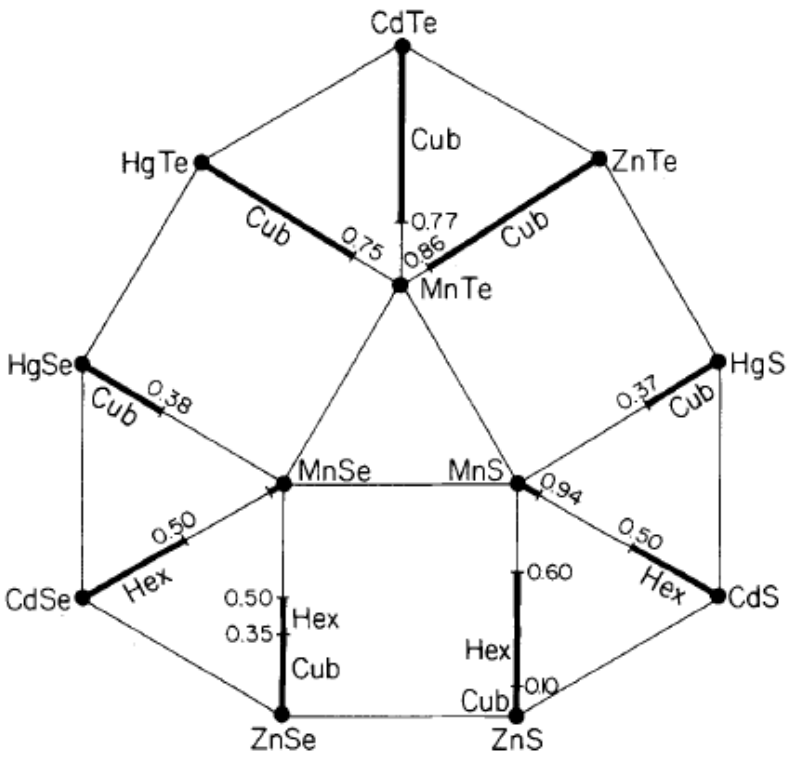

Figura 2.4. Una visión esquemática de las aleaciones $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{IV}$ y sus estructuras cristalinas [18].

2.5 Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un semiconductor perteneciente al grupo II-VI el cual tiene una brecha de energía prohibida de 3,4 eV. Su estructura es del tipo wurtzita en donde cada átomo de Zn se encuentra rodeado por cuatro átomos de O en coordinación tetraédrica. Los parámetros de red encontrados en la literatura son a= 3,35 y c=5,21 Å. Mirando su estructura electrónica, los niveles de la banda de valencia y de conducción cercanos al gap están formados mayoritariamente por orbitales *2p* del O y *4s* del Zn respectivamente [19]. Este semiconductor suele ser del tipo *n,* pero posteriormente se presentaron

algunas dificultades a tener en cuenta, por ejemplo el ZnTe tipo *p* se obtiene fácilmente mientras que es complicado obtenerlo del tipo *n* [19].

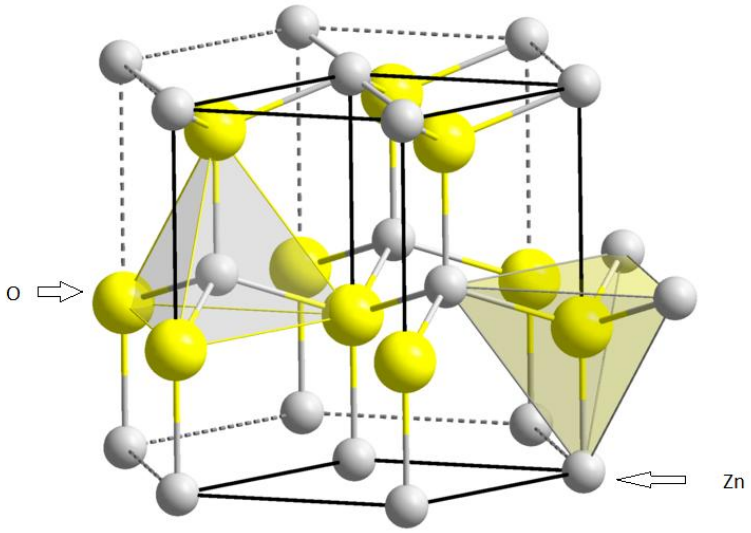

Figura 2.5. Estructura tipo wurtzita para el ZnO [20]

Desde el punto de vista funcional, el ZnO ofrece algunas ventajas, como por ejemplo la posibilidad de sintonizar su gap de energía o conductividad mediante dopajes debidamente adecuados y posee propiedades pizoeléctricas [1]. En consecuencia, el ZnO dopado con iones magnéticos posee un enorme potencial como material multifuncional para la construcción de dispositivos que combinen las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y semiconductoras [19].

Técnicas de caracterización.

En este capítulo se hará una breve descripción de las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización estructural, eléctrica y magnética de las muestras.

3.1 Difracción De Rayos X.

Esta técnica permite identificar las diferentes fases cristalográficas presentes en una determinada muestra. Consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de rayos x. El haz que se dispersa por las componentes cristalinas generará un patrón de difracción característico para esa estructura. La longitud de onda de la radiación utilizada debe de ser del mismo orden de la distancia entre los planos atómicos (1 a 100 angstroms) [21]. Para los sólidos cristalinos este patrón de difracción está dado por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin(\theta_{hkl}) \qquad (3.1)$$

En donde d_{hkl} es la distancia entre los planos atómicos, θ_{hkl} es el ángulo de difracción con respecto al plano y λ la longitud de onda de la radiación incidente y n es un número entero. El diagrama de difracción obtenido es un registro de la intensidad del rayo X dispersado en función del ángulo [22]. La magnitud de la distancia entre dos planos adyacentes y paralelos entre sí está en función de los índices de Miller, los cuales representan la orientación de los planos de la estructura cristalina derivado de un sistema coordenado que contiene 3 ejes. Dos planos cualesquiera, paralelos entre sí, poseen índices de Miller que son idénticos o equivalentes.

Los espectros de difracción de rayos x se tomaron utilizando un difractómetro marca Phillips PW 1820, usando la energía de la línea K_α del cobre (cuya longitud de onda es λ=1.5418 Å), bajo las siguientes condiciones: voltaje del tubo de 40 KV, corriente de 25 mA. El rango de barrido para todas las muestras varió entre $10^o \leq \theta \leq 90^o$. Los parámetros de red se calcularon a partir de los resultados experimentales, usando el programa Xpert highscore [20]. El análisis de los difractogramas se realizó utilizando el programa Xpert highscore plus y GSAS [20], los cuales usan el método de refinamiento Rietveld partiendo de la simulación de las fases de los mismos. A partir de este refinamiento se estimaron los parámetros de red para contemplar posibles distorsiones y el tamaño de los cristalitos [22].

3.2 Resistividad eléctrica D.C.

3.2.1 Método de las cuatro puntas.

La determinación de la resistencia eléctrica se obtuvo utilizando la técnica estándar de las 4 puntas, (ver figura 3.1) donde los contactos eléctricos se realizan utilizando pintura de plata [23]. A través de los contactos realizados se aplicó una corriente y por las sondas internas se mide la diferencia de potencial generada. La temperatura de la muestra se midió mediante un termómetro de platino (Pt 100) conectado a través de un control de temperatura (Lake Shore modelo 330) el cual indica en todo momento el valor de la temperatura de la muestra y brinda la posibilidad de mantenerla constante el tiempo suficiente para hacer las mediciones.

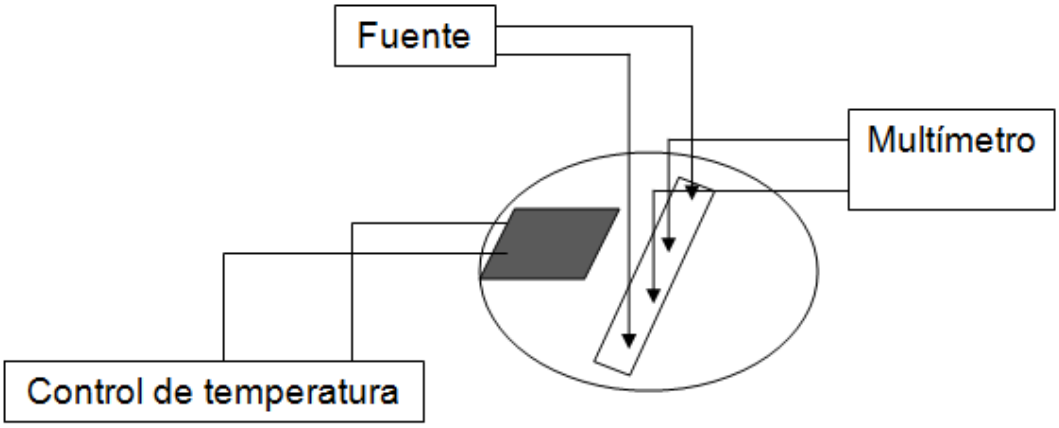

Figura 3.1 Montaje experimental para las medidas de resistividad.

3.3 Susceptibilidad Magnética A.C.

El comportamiento magnético de una sustancia se puede determinar midiendo su magnetización en presencia de un campo magnético. La susceptibilidad magnética por unidad de volumen χ_v mide lo susceptible que es una sustancia a la magnetización, la cual se define como:

$$\chi_v = \frac{M}{H_o} \tag{3.2}$$

Donde M es la magnetización de la muestra y H_o es el campo aplicado. De igual forma, la susceptibilidad magnética AC implica la relación entre la magnetización producida en una muestra por la presencia de un campo magnético variable de la siguiente forma

$$\chi_{AC} = \frac{dM}{dH_{AC}} \tag{3.3}$$

Esta técnica permite estudiar los mecanismos de magnetización. Además esta cantidad nos brinda información de las transiciones de fase magnética. En un estudio más profundo se puede ver cómo la componente imaginaria de la susceptibilidad depende de la frecuencia, evidenciando así los procesos de relajación y los tiempos de relajación

[24].

La técnica más común para medir este parámetro se llama VSM (Vibrating Sample Magnetometer), magnetometría de muestra vibrante por sus siglas en inglés, empleada para obtener curvas de magnetización en función del campo magnético, en la cual se magnetiza la muestra en un campo magnético conocido en donde se hace oscilar sinusoidalmente en presencia de unas bobinas estáticas en las que se induce un voltaje por la variación de flujo magnético que produce la magnetización de la muestra.

La medida de la susceptibilidad AC se realiza al someter una muestra a un campo magnético variable para inducir una magnetización alterna en la misma, y esta variación de flujo magnético induce un voltaje AC en una bobina (Nikolo, 1994) [23].

Esta técnica cuenta con la ventaja de no necesitar contactos eléctricos y describir el comportamiento promedio de todo el sistema magnético medido. Además es actualmente aprovechada por el advenimiento de la superconductividad a altas temperaturas [24]. La respuesta del sistema refleja la suma de las reacciones de diferentes comportamientos dentro del mismo, por tal motivo se pueden estudiar sistemas no homogéneos como comportamientos intragranulares e intergranulares en óxidos magnéticos (Nikolo, 1994) [23].

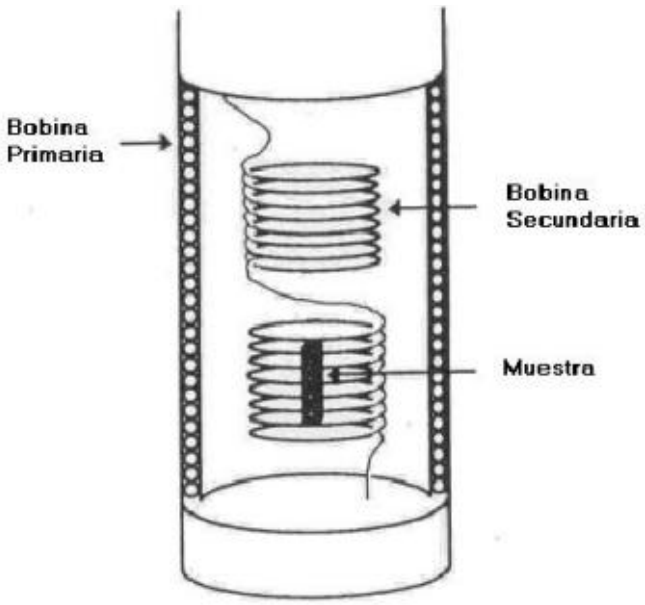

Figura 3.2 Sistema de inducción [24]

Para realizar la medida de susceptibilidad se disponen de dos bobinas, una genera un campo magnético variable y la otra capta el flujo magnético variable causado por la muestra como se presenta en la figura 3.2, solo que, para compensar la inducción producida por el campo magnético de excitación, la bobina secundaria está dividida en dos secciones de características similares pero con arrollamiento contrario. El sistema de autoinducción se encuentra acoplado a un crióstato para futuras medidas de susceptibilidad AC variando la temperatura [24].

El voltaje inducido en la bobina secundaria es proporcional a la derivada de la magnetización de la muestra con respecto al tiempo. Usando el concepto de inductancia mutua se puede obtener una expresión para la susceptibilidad en términos de parámetros medibles. La parte real nos da una expresión cuantitativa de la penetración de flujo magnético en la muestra. En la fase superconductora, da cuenta de la expulsión del campo magnético (efecto Meissner), χ'', refleja las pérdidas en el material.

3.3.1 Tipos de materiales magnéticos.

Se pueden clasificar los materiales dependiendo del tipo de respuesta que tengan con base en la aplicación de un campo magnético, los cuales pueden ser:

- *Ferromagnético*: un cuerpo ferromagnético posee un momento magnético espontáneo incluso en ausencia del campo magnético; Dicho momento magnético sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular como se muestra en la figura 3.3 . El orden no es necesariamente simple; todas las disposiciones excepto el antiferromagnético simple (y la hélice si las direcciones de los espines son coplanarios) tienen un momento magnético espontáneo llamado generalmente momento de saturación [25].

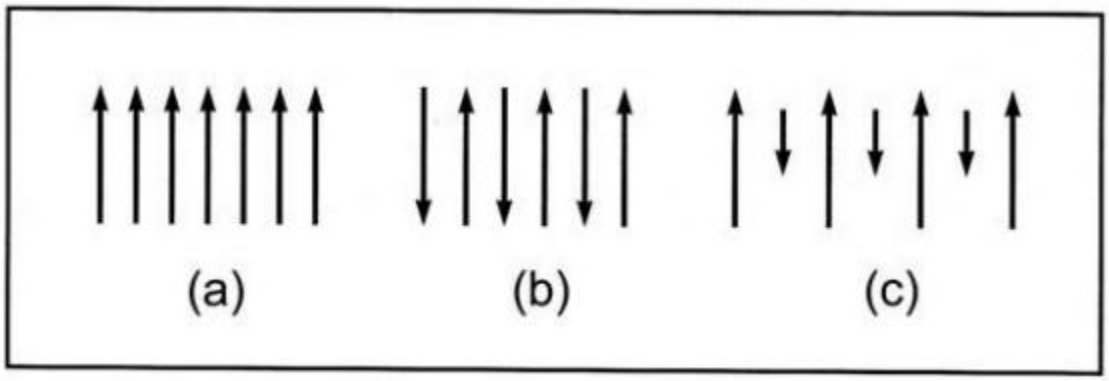

Figura 3.3 Alineamiento de los dipolos magnéticos para diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo, (c) ferrimagnetismo [25].

- *Antiferromagnético*: en una sustancia antiferromagnética los espines se alinean de forma antiparalela, obteniendo un momento magnético bajo o cero por debajo de la temperatura de Néel [25].

- *Ferrimagnético*: se observa un ordenamiento magnético antiparalelo como en el caso anterior, cuya diferencia radica en los momentos magnéticos provenientes de iones con momentos individuales diferentes, lo cual no implica una cancelación absoluta de la magnetización neta [24].

- *Diamagnético:* Un campo magnético externo actuando sobre los átomos de un material desequilibra ligeramente los electrones de los orbitales creando pequeños dipolos magnéticos en los átomos que se oponen al campo aplicado, esta acción produce un efecto magnético negativo conocido como diamagnetismo. El diamagnetismo produce una susceptibilidad magnética muy débil cuyo orden se encuentra en $X_m=10^{-6}$ *Emu/mol* [25].

- *Paramagnético:* Aquellos materiales que presentan una pequeña susceptibilidad magnética positiva por acción de un campo magnético se denominan paramagnéticos, y al efecto magnético se denomina paramagnetismo. Se da por la alineación individual de los momentos dipolares magnéticos de los átomos o moléculas bajo la acción de un campo magnético aplicado. El paramagnetismo produce susceptibilidades magnéticas en los materiales cuyo rango es de 10^{-6} hasta

10^{-2}. Este efecto magnético en los materiales desaparece al eliminar el campo magnético aplicado, ya que la agitación térmica distribuye aleatoriamente la dirección de los dipolos magnéticos, un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético [25].

3.3.2 Ley de Curie

Esta ley indica que los materiales paramagnéticos tienden a volverse cada vez más magnéticos al aumentar el campo aplicado, y cada vez menos magnéticos al elevarse la temperatura. La ley de Curie solo es aplicable a campos bajos o temperaturas elevadas, ya que falla en la descripción del fenómeno cuando la mayoría de los momentos magnéticos se encuentran alineados (cuando nos acercamos a la saturación magnética). Su expresión está dada por:

$$\chi = C\frac{B}{T} \tag{3.4}$$

Donde C es la constante de Curie específica de cada material con unidades de temperatura, B es la inducción magnética medida en Teslas y T es la temperatura absoluta en Kelvin, pero si se quiere tener una mejor aproximación al comportamiento de muchos sistemas reales se obtiene a partir de la ecuación de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \tag{3.5}$$

Donde θ es una constante de Weiss cuyas unidades son de temperatura en Kelvin.

4. Resultados y análisis

4.1 Preparación de muestras

Las muestras se prepararon por reacción de estado sólido para diferentes concentraciones de óxido férrico. Se utilizaron polvos de ZnO (con un 99,7% de pureza) y Fe_2O_3 (con 99,8% de pureza). Los precursores se mezclaron de acuerdo a la siguiente composición estequiométrica: $(\boldsymbol{ZnO})_{\boldsymbol{1-x}}(\boldsymbol{Fe_2O_3})_{\boldsymbol{x}}$ para valores nominales de x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05.

Tabla 4.1. Muestra del cálculo de la cantidad de óxidos precursores para el compuesto $(\boldsymbol{ZnO})_{\boldsymbol{1-x}}(\boldsymbol{Fe_2O_3})_{\boldsymbol{x}}$ *con x=0.02 y 3 gramos de muestra total.*

Compuesto	**Peso Molecular (PM) g/mol**	**S=moles*PM (g)**	**compuesto a pesar(S*3g)/PT**
ZnO	81,408	81,408*(1-0.02)=79,77	2,8845
Fe_2O_3	159,69	159,69*(0.02)=3.1938	0,1154
		Peso Total (**PT**)=82.9736	2,9999

El pesaje de los polvos precursores se realizó en una balanza digital con 4 cifras decimales. Los precursores de cada composición $(0.01 \leq x \leq 0.05)$ se mezclaron y molieron finamente en un mortero de ágata. Posteriormente fueron sometidos a un tratamiento térmico a $900^{o}\mathrm{C}$ durante 9 horas en aire con el propósito de tener una homogeneización del compuesto. Después el material fue molido finamente y prensado

(~7 ton/cm^2) obteniendo pastillas de ~ 1 cm de diámetro y 2 mm de espesor. Este material se llevó finalmente a un segundo proceso térmico el cuál consistió en: recocido a 1200°C durante 6 horas en aire (debido que a mayor temperatura de sinterización se puede apreciar cambios significativos en el tamaño de grano y a su vez se reportan cambios apreciables en la conductividad la cuál es atribuida a la alta porosidad y al espacio intergranular conocida como la barrera Schottky), para luego enfriar libremente hasta temperatura ambiente [26].

Terminado el tratamiento térmico cada muestra fue caracterizada estructural, eléctrica y magnéticamente a partir de mediciones de difracción de rayos X, resistencia eléctrica en función de la temperatura y susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

4.2 Caracterización estructural

Los espectros de difracción de rayos X para el compuesto $(ZnO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$ con un dopaje de $0.01 \leq x \leq 0.05$ se tomaron con un barrido entre $10^o \leq 2\theta \leq 90^o$(Gráfica 4.1) con un paso angular 0.01. De la comparación de los difractogramas para los diferentes dopados podemos observar pequeños cambios en las intensidades relativas de los picos más representativos del compuesto ZnO del tipo wurtzita como se observa con la intensidad del pico (111), la cual disminuye con el dopado (ver figura 4.2).

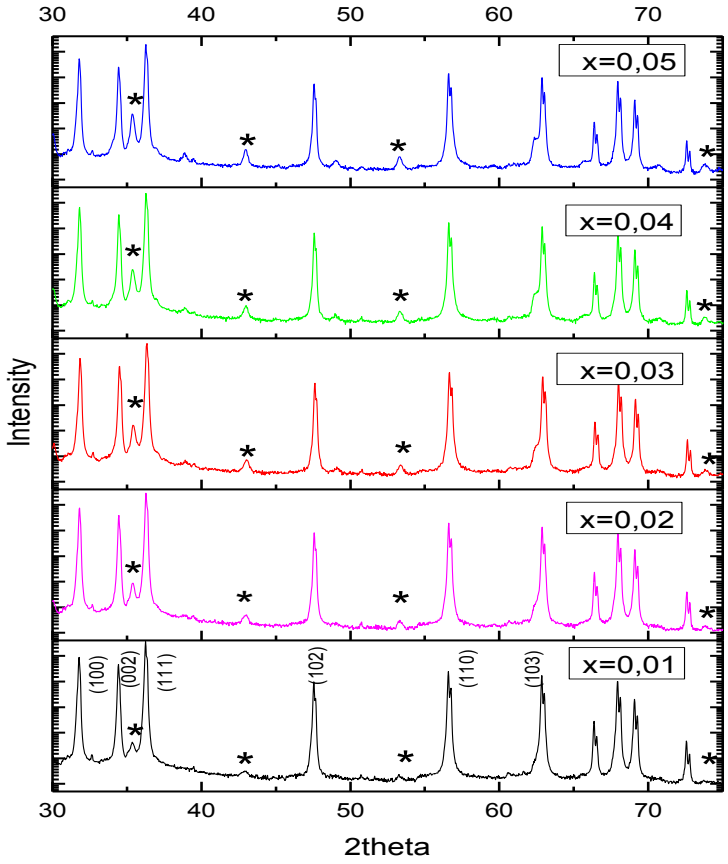

Figura 4.1 Difractogramas del compuesto ZnO con diferentes concentraciones de dopado entre 0 y 75 grados (los * indican las impurezas del óxido férrico).

Se observa adicionalmente como se muestra en el pico 2 theta =31,7^{o} un corrimiento de los picos de difracción hacia la derecha para dopados 0.01≤x≤ 0.03 lo cual estaría relacionado con la aparición de tensiones compresivas. Sin embargo incrementando el dopaje para valores x > 0.03 el corrimiento de los picos de difracción es menor lo que implica menores tensiones compresivas, que podría estar relacionado con la menor incorporación de hierro en la estructura ZnO lo cuál se corrobora con el aumento en la intensidad de los picos del óxido férrico como se puede apreciar en la figura 4.1 (los asteriscos indican las impurezas de óxido férrico) [27].

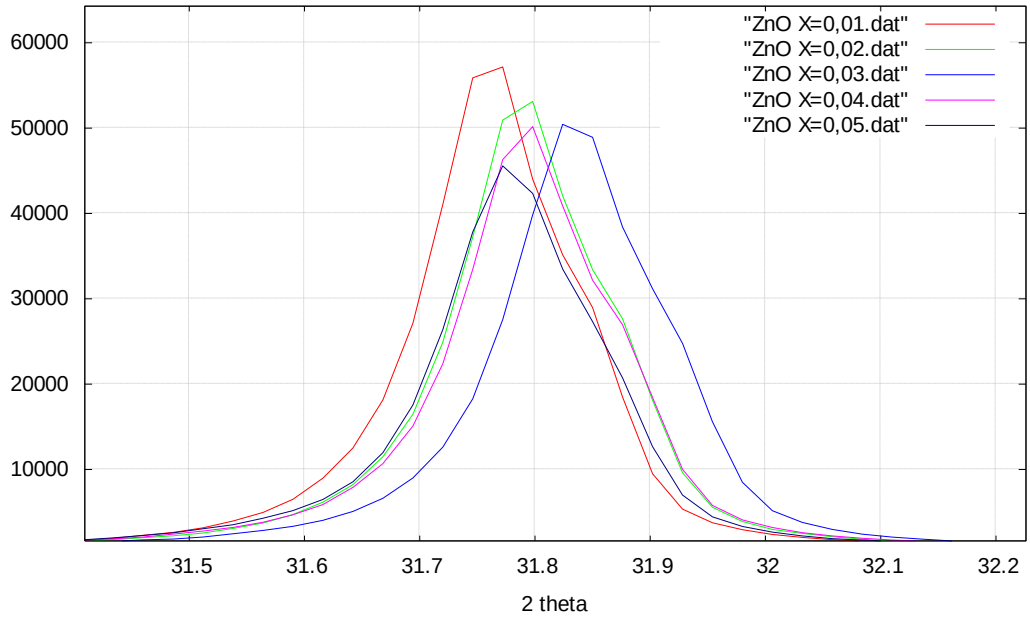

Figura 4.2 Difracción de rayos X en un rango de 30° y 33,5°.

Una vez identificados los picos de difracción tomamos el de mayor intensidad y encontraremos el diámetro promedio de los cristalitos D_{hkl} utilizando la ecuación de Scherrer [28]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_\zeta \cos(\theta)} \qquad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda proveniente de una línea monocromática de cobre ($\lambda = 1{,}540598$ Å), K es una constante cuyo valor es de 0,9 para este tipo de cerámicos [29] , θ es el ángulo de Bragg y β_ζ esta dado por (B-b), siendo B el ancho medio a la mitad de la altura del pico de difracción (FWHD) tomado en radianes, y b el ancho instrumental aportado por el equipo cuyo valor en este caso es de 0,04.

De los valores D_{hkl} se obtiene un valor del diámetro promedio del cristalito casi constante independiente del dopaje (Ver Tabla 2 y figura 4.3).

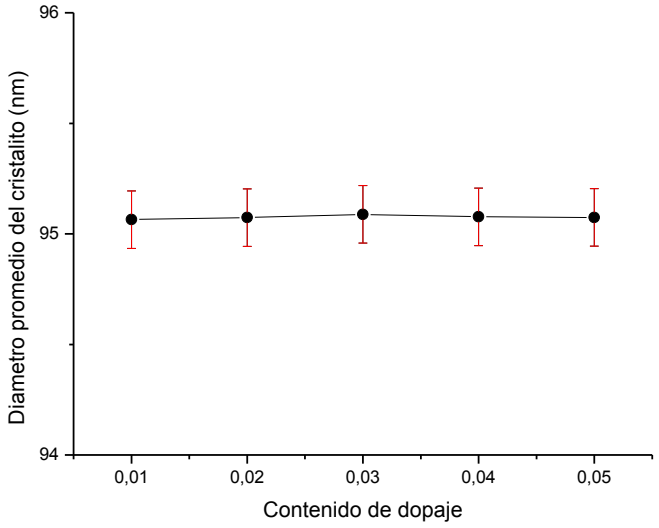

Figura 4.3 Diámetro promedio de los cristalitos en función del dopaje (la línea negra como ayuda visual).

Tabla 4.2. Intensidad y posición del pico más alto (011), diámetro promedio del cristalito en función de la concentración de Fe_2O_3.

Dopaje de óxido férrico X	Intensidad (011)	Posición 2 theta (011)	FWHM 2 theta mayor intensidad (011)	D_{hkl}±0,13
0,01	45308,020	36,2655	0,12790	95,06
0,02	40867,470	36,2985	0,12790	95,07
0,03	38337,70	36,3528	0,12790	95,08
0,04	37380,93	36,3123	0,12790	95,07
0,05	35346,97	36,3020	0,12790	95,07

De los patrones de difracción correspondientes a cada dopaje, utilizando el refinamiento Rietveld se calcularon las constantes de red con la ayuda del programa GSAS (ver tabla 3). Para cada refinamiento se tuvieron en cuenta valores del chi^2 entre 2 y 4 y el coeficiente de correlación R cercano a 1 (ver Anexo A, figuras A4-A8). Para el sistema ZnO dopado, con estructura hexagonal tipo wurtzita (*a*=*b*), se observan cambios leves en las constantes de red con el contenido de$\boldsymbol{Fe_2O_3}$ (ver figura 4.4 y 4.5).

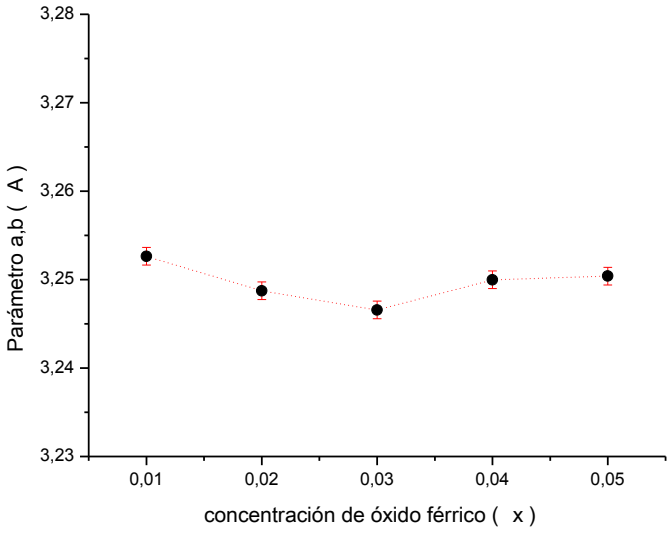

Figura 4.4. Constantes de red (a=b) para ZnO con diferentes dopados de Fe_2O_3. La línea punteada es una ayuda visual.

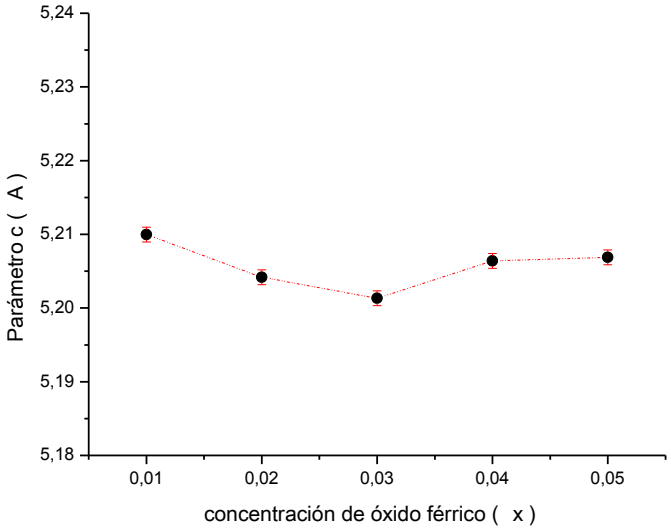

Figura 4.5. Constantes de red (c) para ZnO con diferentes dopados de Fe_2O_3. La línea punteada es una ayuda visual.

Tabla 4.3. Constantes de red promedio en función de la concentración nominal de Fe_2O_3.

Concentración nominal x	parámetro a,b (Å) ±0.001	parámetro c (Å) ±0.001
0,01	3,252	5,209
0,02	3,248	5,204
0,03	3,246	5,201
0,04	3,249	5,206
0,05	3,250	5,206

Los parámetros de red (a=b, c) cambian levemente con respecto al ZnO puro (a~3,253Å y c~5,211Å) [21], disminuyendo para dopajes entre 0.01≤x≤ 0.03, y mostrando un ligero aumento para dopajes x ≥ 0,04 (Ver tabla 4.3). Este comportamiento se puede correlacionar con los corrimientos observados en los espectros de difracción de rayos X mayores para el 1, 2 y 3 % de dopaje, y corrimientos menores para el 4 y 5%. Igualmente, los diámetros promedios de los cristalitos disminuyen inicialmente con el contenido de hierro.

4.3 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con esta técnica de obtienen imágenes que permiten determinar las características morfológicas, estructurales y químicas del material. Para este caso se tomaron imágenes a 50 micras (figura 4.7). La figura 4.7a (x=0,01) presenta una distribución en forma de terrazas, a medida que aumentamos el dopaje ($0{,}02 \leq x \leq 0{,}03$ figura 4.7b y 4.7c) se ve claramente la aparición de poros; para dopajes $x = 0{,}04$ (figura 4.7d) se observa un aumento en el tamaño de los poros y la formación de bloques. Para la muestra con $x = 0{,}05$ (figura 4.7e) siguen presentes la distribución de poros aunque de menor tamaño con relación a la muestra x=0,04; además hay una aparente fusión de los bloques y superpuesta se observa una estructura como de cilindros.

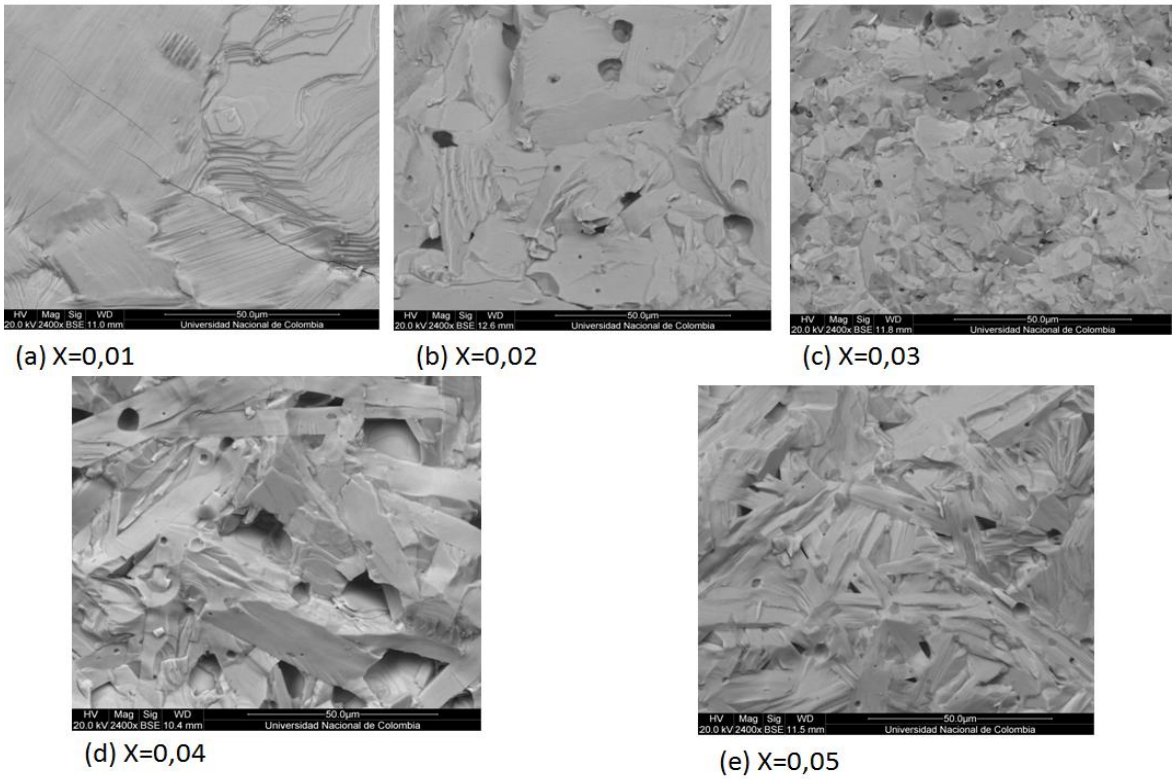

Figura 4.7 Micrografías SEM a 50 micras para diferentes dopajes de Fe_2O_3.

Se determina la composición química de las muestras utilizando EDAX, confirman la presencia de Zinc, Hierro y Oxígeno con variaciones del 5% respeto a la composición nominal. El contenido de hierro incrementa de acuerdo al incremento de las composiciones nominales.

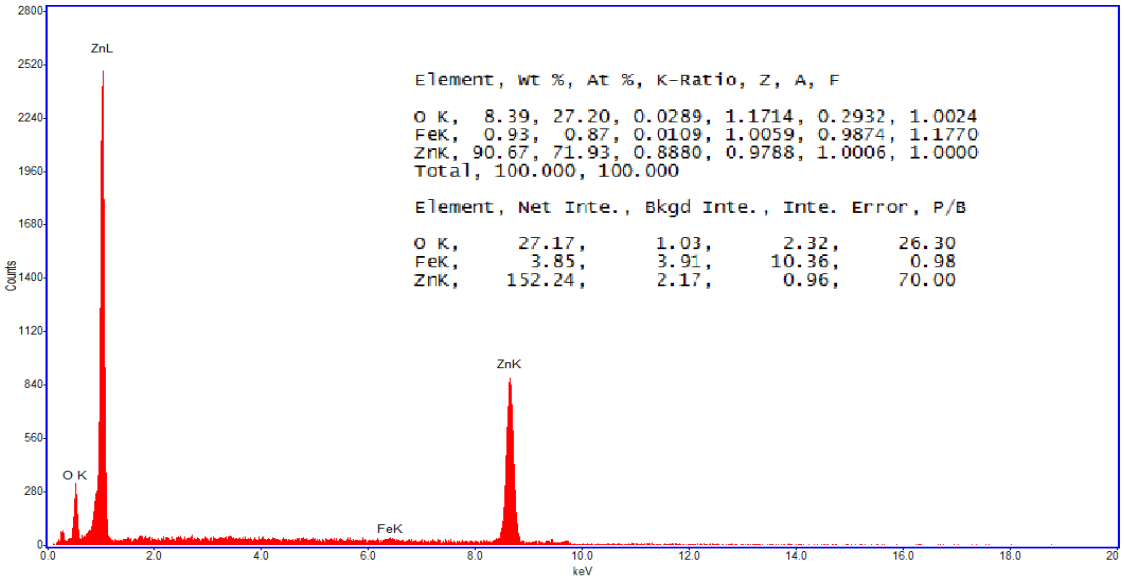

Figura 4.8a Espectro EDAX para x=0,01.

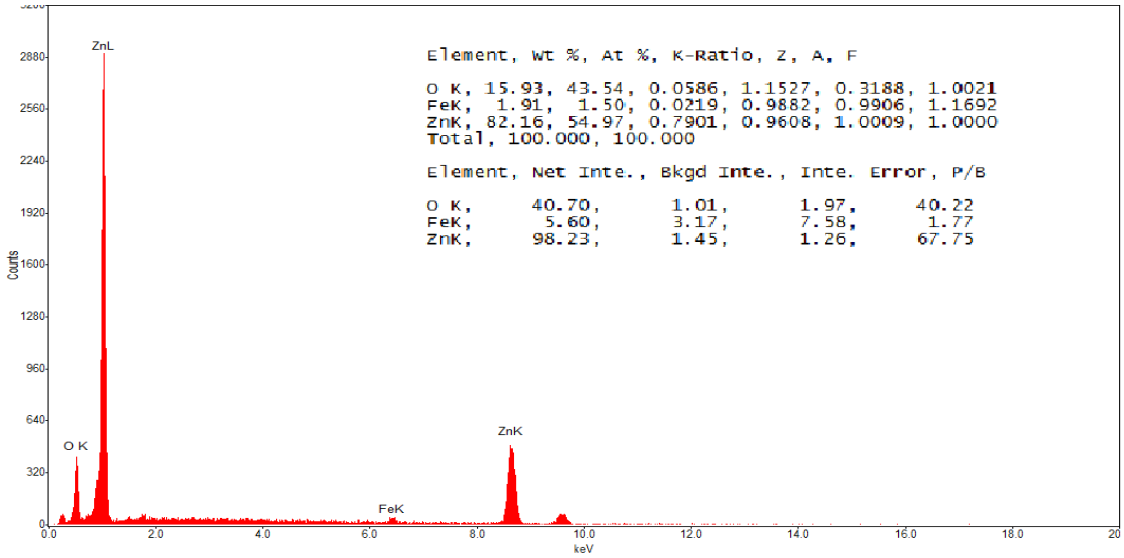

Figura 4.8b Espectro EDAX para x=0,02.

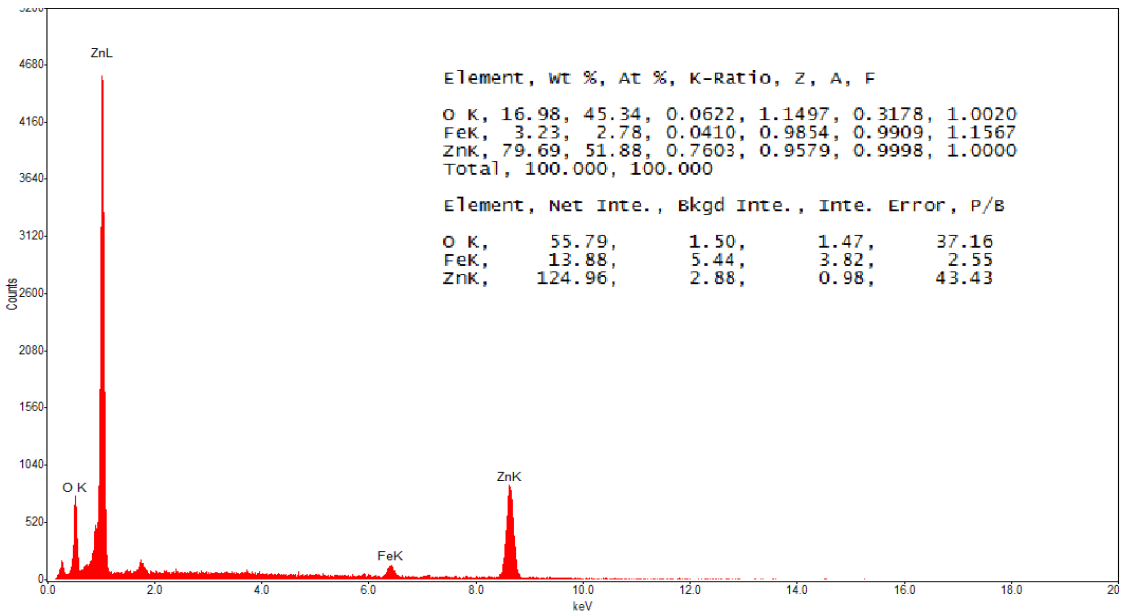

Figura 4.8c Espectro EDAX para x=0,03.

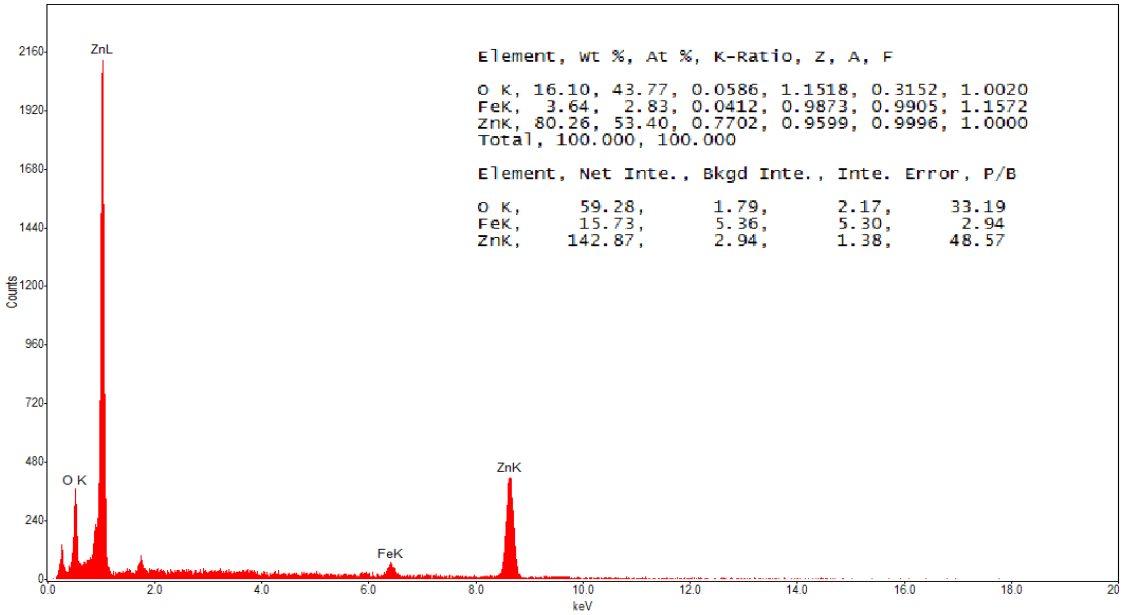

Figura 4.8d Espectro EDAX para x=0,04.

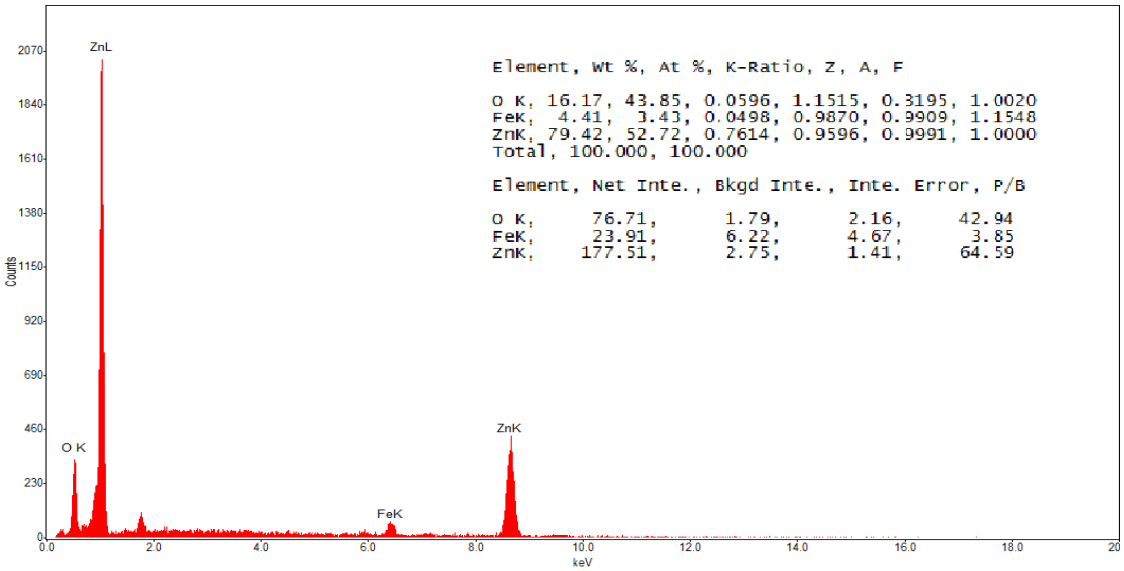

Figura 4.8e Espectro EDAX para x=0,05.

4.4 Caracterización eléctrica.

Los valores de resistencia en función de la temperatura para las muestras de $(ZnO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$ con valores nominales entre $0.01 \leq x \leq 0.05$ se determinaron utilizando una corriente constante de 5 mA. Para la primera muestra (x=0,01) se hizo una medida entre 50 y 350 K como se esquematiza en la figura 4.9a en donde se aprecian diferentes regiones para la conducción eléctrica. A temperaturas por debajo de los 250 K se observa un comportamiento semiconductor. Para temperaturas mayores a 250 K se observa un comportamiento metálico hasta una temperatura de transición (MA) la cual depende del dopaje.

Como se mencionó en el marco teórico, para los semiconductores extrínsecos, tanto los electrones como los huecos contribuyen a la corriente y la conductividad total σ puede escribirse como:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \tag{4.1}$$

Donde $\sigma_c = ne\mu_c$ es la conductividad debida a los electrones en la banda de conducción y $\sigma_h = pe\mu_h$ es la conductividad debido a los huecos de la banda de valencia. Tanto la conductividad como la resistividad para un semiconductor extrínseco son una función de los parámetros de los portadores mayoritarios. La figura 4,9b nos muestra el inverso de la resistencia en función del inverso de la temperatura. Para rangos de temperatura entre 0,004<*T*<0,006 la conductividad experimenta un aumento, entre 0,003<T<0,004 se ve claramente una disminución de dicha conductividad.

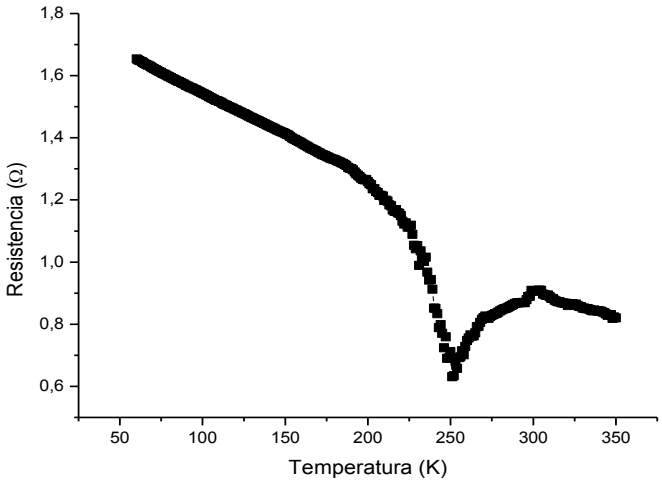

Figura 4.9a Resistencia en función de la temperatura para x=0,01.

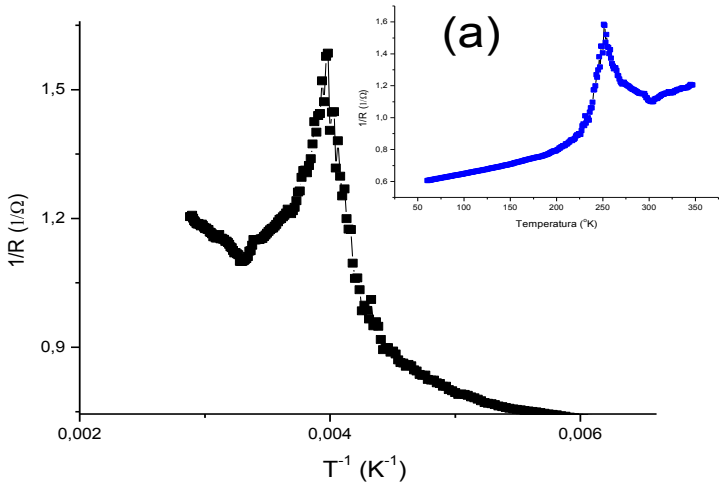

Figura 4.9b 1/R en función del inverso de la temperatura para x=0,01, el inserto (a) corresponde al inverso de la resistividad en función de la temperatura.

Estos comportamientos se pueden atribuir tanto a la movilidad (μ_c y μ_h) como al número (N_d y N_a) de los portadores de carga. Comportamientos similares han sido observados en el estudio de las propiedades eléctricas en función de la temperatura para el silicio con un número de portadores N_d =10^{15}cm^{-3} Figura 4.9c [30].

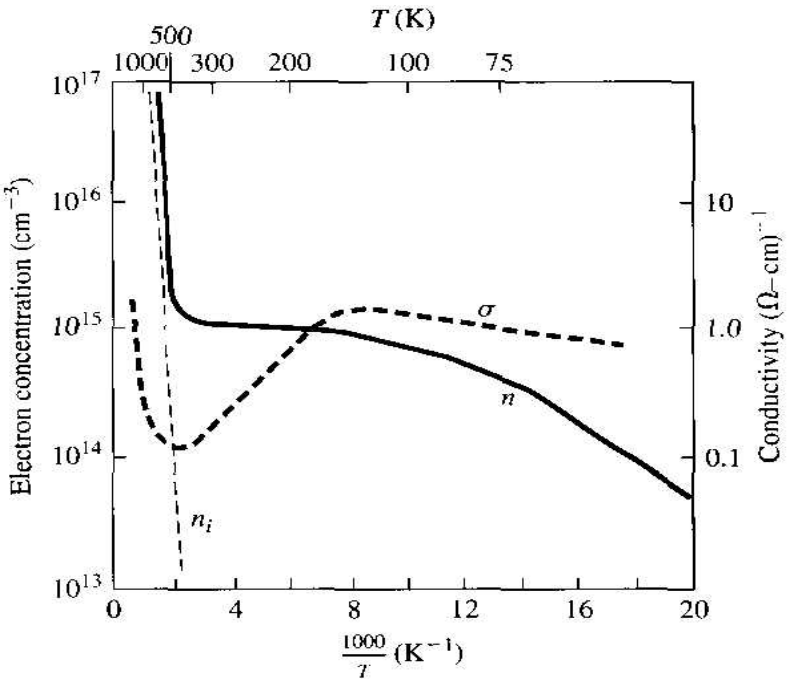

Figura 4.9c concentración de electrones y conductividad en función del inverso de la temperatura para el silicio [30].

En el rango de temperatura medio o rango extrínseco, existe una ionización completa, la concentración de electrones permanece aproximadamente constante. Ya que la movilidad es una función de la temperatura, si esta varía entonces la conductividad también debe variar en dicho rango. A altas temperaturas la concentración de portadores intrínsecos incrementa y comienza a dominar la concentración de electrones. A temperaturas más bajas empieza a aparecer un congelamiento y la concentración de electrones y la conductividad decrecen con la disminución de la temperatura [30].

En la figura 4.10 se presenta la resistencia normalizada en función de la temperatura medida con una corriente de 5 mA para diferentes dopajes. Como se observa, la temperatura de transición (MA), determinada tomando el máximo de la curva resistencia

normalizada en función de la temperatura (Ver tabla 4 y figura 4.11) presenta un máximo en x = 0.02. Ahora bien el valor de la resistencia normalizada también aumenta inicialmente con el dopado hasta un valor máximo en x = 0.02, y luego disminuye.

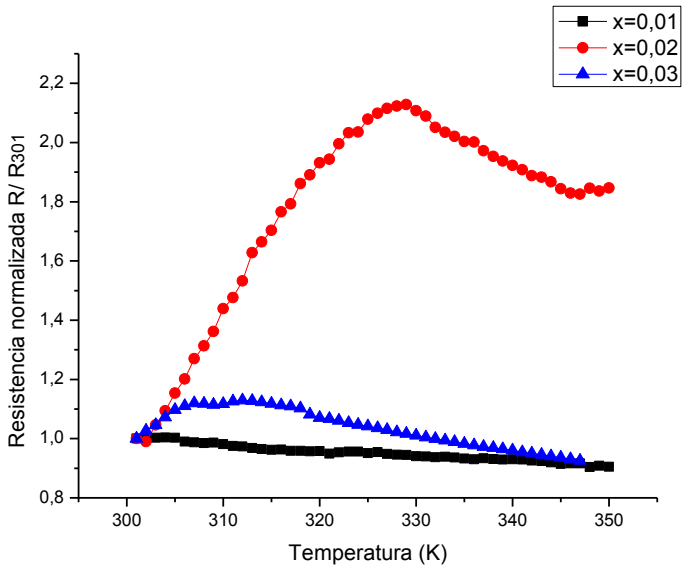

Figura 4.10 Resistencia normalizada en función de la temperatura para x=0,01, 0,02 y 0,03 entre 301 y 350 K.

Tabla 4.4. Temperatura de transición metal aislante en función del dopaje.

Dopaje (x)	**Temperatura de transición metal aislante (K) 1K**
0,01	304
0,02	329
0,03	312
0,1	< 270
0,2	< 270

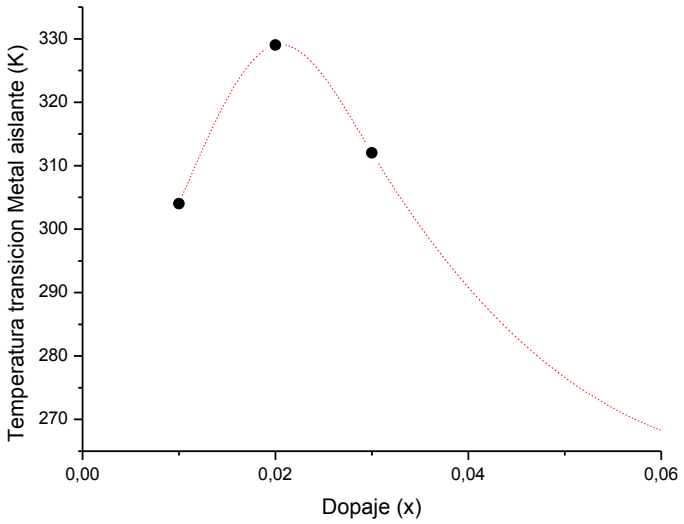

Figura 4.11 Temperatura de transición (MA) en función del dopaje (la línea punteada nos sirve como ayuda visual).

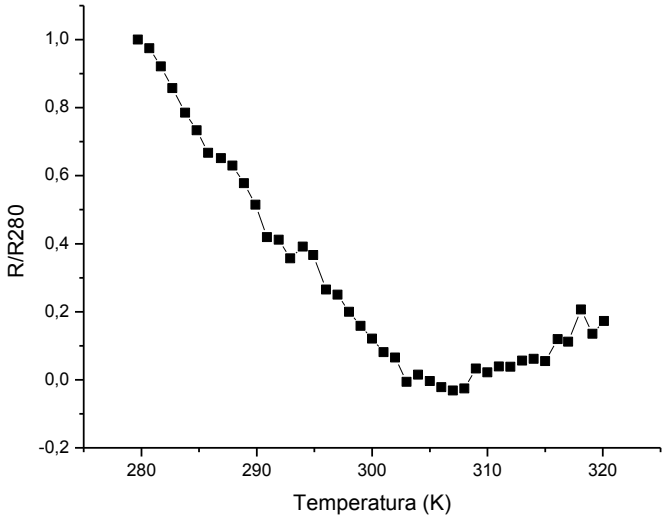

Figura 4.12 Resistencia normalizada vs temperatura para una muestra de ZnO con x=0,1.

Para dopados x>0,03, las temperaturas de transición (MA) son menores que las registradas para x=0,03 como se muestra en la tabla 4.4 y no se observa una

temperatura de transición (MA). El comportamiento semiconductor se extiende en un amplio rango de temperaturas (entre 280 y 320 K), por lo que de existir la transición (MA) estaría por debajo de los 280 K. (figura 4.12) Adicionalmente, las resistencias son menores respecto a la muestra x=0,02.

La figura 4.13 muestra el ln (R) en función de 1/T. La curva continua representa el ajuste a una expresión de la forma:

$$R = R_o \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{K_B T}}} \qquad (4.2)$$

Donde K_B es la constante de Boltzman y E_a la energía de activación. Los valores de la energía de activación obtenidos de estas gráficas de Arrhenius muestran que inicialmente E_a aumenta con el contenido de hierro hasta x=0,02 y luego disminuye como se observa en la tabla 4.5. El comportamiento de la energía de activación es similar al observado para la resistencia de las muestras en función del contenido de Fe. Los diferentes valores de E_a encontrados en función del contenido de hierro indican la formación de niveles aceptores a diferentes profundidades en el gap del semiconductor.

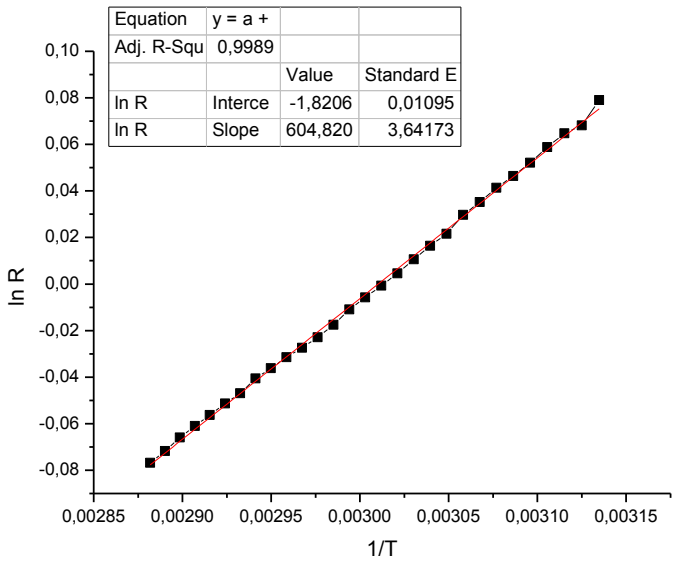

Figura 4.13 Curva típica Ln(R) en función de 1/T para x=0,03.

Tabla 4.5. Energía de activación en función del dopaje.

dopaje (x)	Ea (eV)$\pm$0,01
0,01	0,22
0,02	0,83
0,03	0,54

Por otra parte, se ha sugerido que variaciones de los valores de la energía de activación en diferentes rangos de temperatura indican diferentes mecanismos de conducción. Los electrones son excitados térmicamente desde los niveles donantes hacia la banda de conducción; Los niveles defecto son formados intrínsecamente y sus posiciones en la banda de energía prohibida varían con el contenido de hierro, estos niveles afectan negativamente la conductividad eléctrica de las muestras. Con el aumento en la temperatura más portadores de carga sobrepasan la energía de activación, y participan en la conducción eléctrica [31].

4.4.1 Modelo de salto de rango variable (VRH).

La resistividad eléctrica en semiconductores ha sido explicado en muchos casos por los modelos VRH (Variable Range Hopping) de Mott y SPH (small Polaron Hopping) de Mott y Davis. De acuerdo al modelo de Mott la expresión para la resistividad eléctrica puede describirse como:

$$\rho(T) = \rho_o exp\left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/4} \qquad (4.3)$$

Donde T_o es la temperatura característica de Mott para el modelo VRH la cual puede ser expresada en términos de la longitud de localización ξ y de la densidad de estados cercanos a la energía de fermi NE_f, por medio de la siguiente expresión:

$$K_B T_o = \frac{24}{\pi N E_f \xi^3} \tag{4.4}$$

En el caso del ZnO dopado con Fe, como se observa en la figura 4.10. El comportamiento general para las curvas de resistencia en función de la temperatura es esencialmente el mismo para todas las muestras. Adicionalmente, la resistencia por encima de la temperatura ambiente ($T > T_{amb.}$) cambia con la concentración de hierro teniendo un máximo para las muestras dopadas con el 2%.

Ahora bien, es conocido que el dopado mediante sustitución química generalmente produce desorden en el sistema, lo que tiende a localizar los portadores en el sitio del dopado [31]. Para entender el efecto de localización inducida por el desorden en el transporte eléctrico ajustamos los resultados de resistencia en función de la temperatura con el modelo de Mott (VRH), figura 4.14.

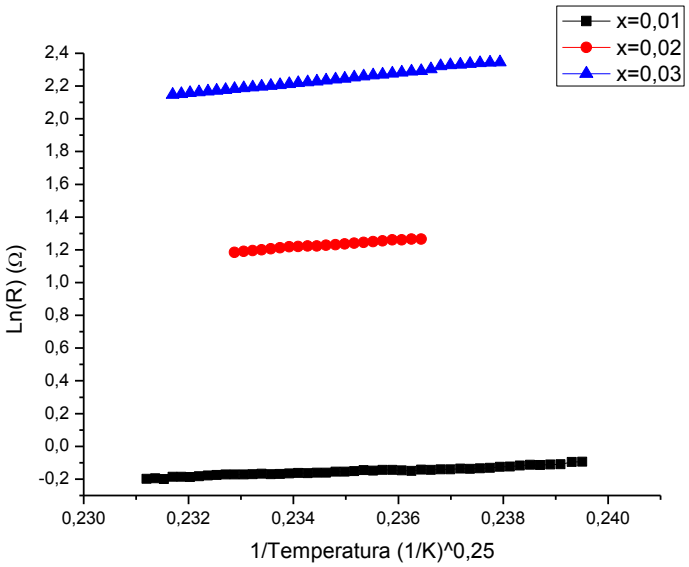

Figura 4.14 Ln de la resistencia en función de inverso de la temperatura para x=0,01, 0,02 y 0,03 entre 300 y 350 K.

A partir de los valores de T_o se estimaron los valores de la densidad de portadores cerca al nivel de Fermi (NE_f) Tabla 6.

Tabla 4.6. Valores de la densidad de estados en el nivel de Fermi (NE_f) para diferentes concentraciones de hierro.

Muestra	$T_o(\times 10^4)$	$(NE_f) \times 10^{21}$
X	*K*	$eV^{-1}cm^{-3}$
0,01	1,26	50
0,02	26,63	2,37
0,03	118,22	0,53

Como se observa en la tabla 4.6 la densidad de estados en el nivel de Fermi decrece con el incremento de la cantidad de hierro. En consecuencia el decrecimiento de la conductividad eléctrica estaría relacionado con la disminución de la densidad de estados localizados del hierro alrededor del nivel de Fermi. Resultados similares han sido observados en el ZnO dopado con Titanio para valores de Ti entre el 5 y 10%, obteniéndose un decrecimiento de la densidad de estados localizados del Ti y un decrecimiento en el gap de energía [32]. El ajuste de estas gráficas al modelo VRH en el rango de temperatura establecido sugiere que la conducción es gobernada por la localización de los portadores de carga inducida por el desorden creado por el dopado con hierro [31].

4.5 Caracterización Magnética.

Se tomaron medidas de susceptibilidad A.C. para todas las muestras con una frecuencia de 625 Hz y un campo AC de 800 A/m en un rango de temperaturas entre los 80 y 220 K obteniéndose un comportamiento independiente de la temperatura para todos los dopajes, lo cual se puede asociar con un comportamiento paramagnético independiente del dopaje entre $0{,}01 \leq x \leq 0{,}05$ Figura 4.15. La figura 4.16 muestra la curva de la susceptibilidad AC de una muestra del ZnO dopada con 10% de hierro (x=0,1) (parte real e imaginaria en función de la temperatura). Ya que la muestra no es conductora la parte imaginaria de la susceptibilidad es aproximadamente igual a cero $\chi'' \cong 0$,

Comportamientos similares han sido obtenidos en muestras de ZnO dopados con Co [29].

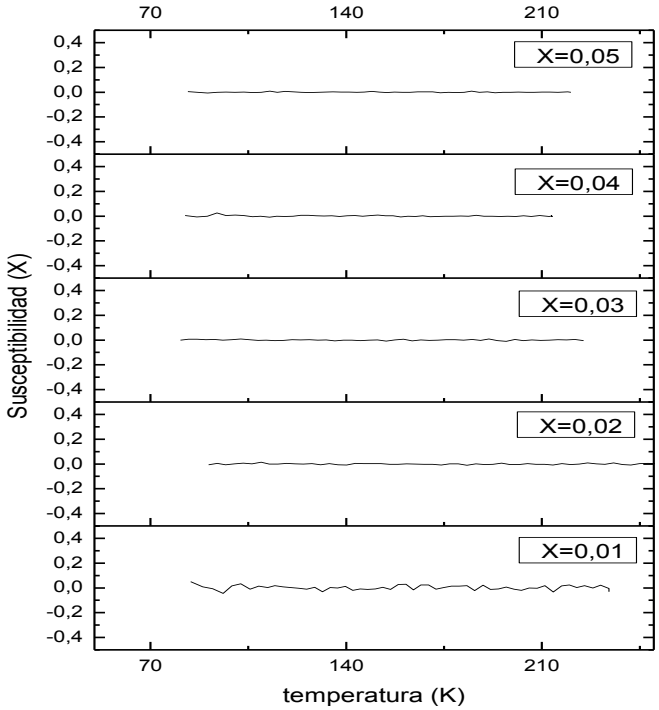

Figura 4.15 Susceptibilidad A.C. (parte real en función de la temperatura para diferentes dopajes).

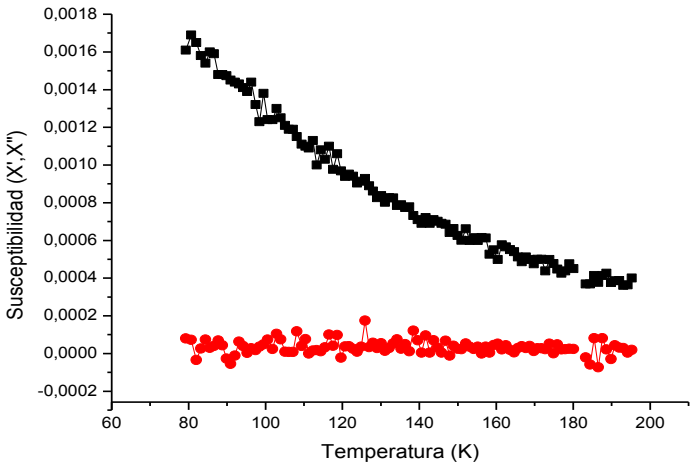

Figura 4.16. Curva típica de susceptibilidad A.C. en función de la temperatura para x=0,1 parte real (■) e imaginaria (■).

Calculando el inverso de la susceptibilidad ($1/\chi$) en función de la temperatura como se muestra en la figura 4.17 se obtiene un buen ajuste a la ecuación 3.5 $\chi = C/(T-\theta)$ (Ley de Curie-Weiss) donde C es una constante cuyo valor para este caso es de 0,06 K y un valor para $\theta = 44{,}9$ K. El intercepto con el eje x puede ser positivo o negativo para θ; si $\theta = T$ diverge, cuando $\theta > 0$ la interacción ayuda a alinear los momentos adyacentes en la misma dirección (Interacción ferromagnética) y para $\theta < 0$ ayuda a alinear los momentos en sentidos opuestos (interacción antiferromagnética) [30].

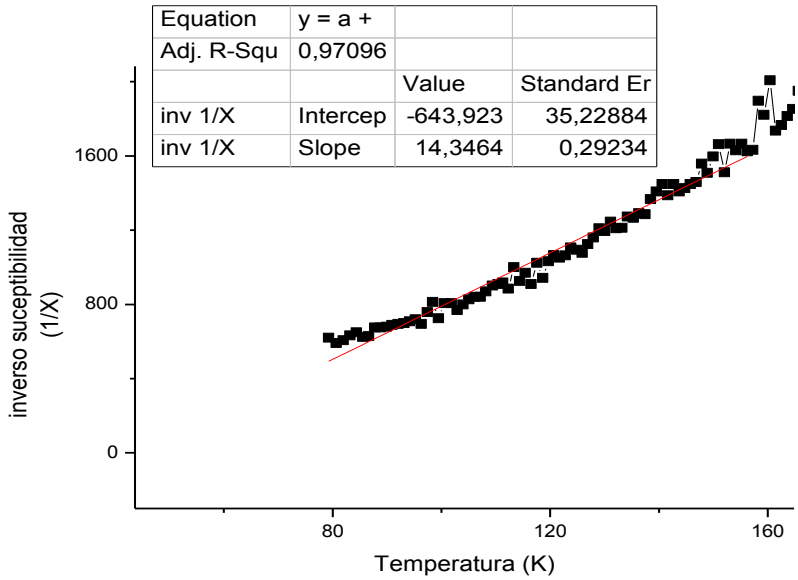

Figura 4.17. Ajuste a una función lineal para el Inverso susceptibilidad en función de la temperatura con un dopaje x=0,1.

Los resultados obtenidos pueden atribuirse a la existencia de clusters de nanopartículas de hierro lo cual se corrobora con las medidas de XRD, y está de acuerdo con las medidas de XRD y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) realizadas por otros autores en muestras policristalinas de ZnO dopadas con cobalto e hidrogenadas [29].

Las controversias existentes entre diferentes grupos de investigación acerca de la presencia de ferromagnetismo en muestras de ZnO dopadas con metales de transición

indican que el ferromagnetismo puede depender fuertemente del método de preparación de las muestras [33] y [34].

Conclusiones y recomendaciones

- Las muestras de ZnO dopadas con Fe_2O_3 no presentan cambios significativos en el tamaño promedio del cristalito independiente del dopaje, los tamaños obtenidos por DRX son del orden de los 95 nm.

- Los parámetros de red no cambian apreciablemente en función del contenido de hierro.

- A partir de la difracción de rayos X se puede concluir que las muestras de ZnO dopadas con Fe_2O_3 producido por reacción de estado sólido con diferentes concentraciones de hierro se asemeja a una matriz de ZnO con inclusiones de Fe.

- Dentro del proceso de síntesis para el ZnO puro, las propiedades eléctricas dependen fuertemente del proceso térmico al que es sometido el material, pasando de valores de resistencia mayores de 2×10^8 a 10^2 Ω para muestras producidas a 900 ^oC y 1200^oC respectivamente. La alta resistencia de las muestras (900 ^oC) puede ser entendido como consecuencia de la alta porosidad, al igual que a la forma de la barrera Schottky intergranular donde aparentemente es más ancha, mientras que a alta temperatura (1200^oC) dicha barrera sería más delgada como resultado de defectos eléctricamente activos producidos durante los tratamientos térmicos.

- Las energías de activación determinadas a partir de las gráficas de Arrehnius (lnR vs 1/T) para un rango de temperaturas entre 280 y 320K presentan un máximo (0,8 eV) para las muestras dopadas con x=0,02. Los diferentes valores de las

energías de activación obtenidas indican la formación de niveles aceptores a diferentes profundidades en el gap del semiconductor.

- Las temperatura de transición Metal-Aislante (MA) incrementa inicialmente con el contenido de hierro, obteniéndose el máximo para dopados x=0,02. Para valores de $x \geq 0{,}03$ la temperatura de transición disminuye. La resistencia de las muestras presentan un comportamiento similar.

- Las gráficas ajustadas al modelo VRH entre los 300 y 350K sugieren que la conducción es gobernada por la localización de los portadores de carga inducida por el desorden creado por el dopado con hierro.

- Independiente del contenido de Hierro $(0{,}01 \leq x \leq 0{,}05)$, las muestras presentan un comportamiento paramagnético que no cambia con la temperatura entre los 80 y 220 K.

- Para altas concentraciones de hierro (x=0,1) la susceptibilidad magnética en función de la temperatura puede describirse según la ley de Curie Weiss, con una temperatura de Curie de 44,9K.

Recomendaciones

Se sugiere hacer un barrido más fino entre las concentraciones utilizadas para determinar si existe un punto de máxima solubilidad del hierro en la estructura del ZnO.

Se sugiere hacer dopado mayores al 10% para determinar el carácter ferro magnético en muestras de ZnO con impurezas magnéticas (Fe) inducidas.

Anexo A: Guía de Refinamiento

Método Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento para estructuras cristalinas, usualmente aplicado en patrones de difracción de rayos X. Este método consiste en ajustar un modelo teórico con un patrón experimental utilizando el método de mínimos cuadrados obteniendo el mejor ajuste entre ambos, el patrón de difracción calculado se centra en un modelo el cual tiene en cuenta parámetros estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, etc), microestructurales (como la concentración, tamaño del cristal, etc) e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, penetración del haz de rayos X); esta función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo y se calcula con la siguiente expresión:

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{i\,obs} - Y_{i\,cal})^2 \qquad (A.1)$$

En donde $Y_{i\,obs}\ y\ Y_{i\,cal}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, *W*i es el peso respectivo dado a estas intensidades. Este valor S_y es una función compleja la cual tiene en cuenta todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos los parámetros de manera que S_y adopte el mínimo valor posible.

Pasos para la identificación y caracterización estructural del material

Ya teniendo el difractograma experimental se toma el archivo cuya extensión es .RD abriéndolo con la ayuda del programa PANalytical X'Pert HighScore Plus, posteriormente se identifican los picos más representativos para así poderlo comparar con la base de datos del programa, en este caso los picos constrastan muy bien con la Cincita (ZnO) como podemos ver en la figura A.1

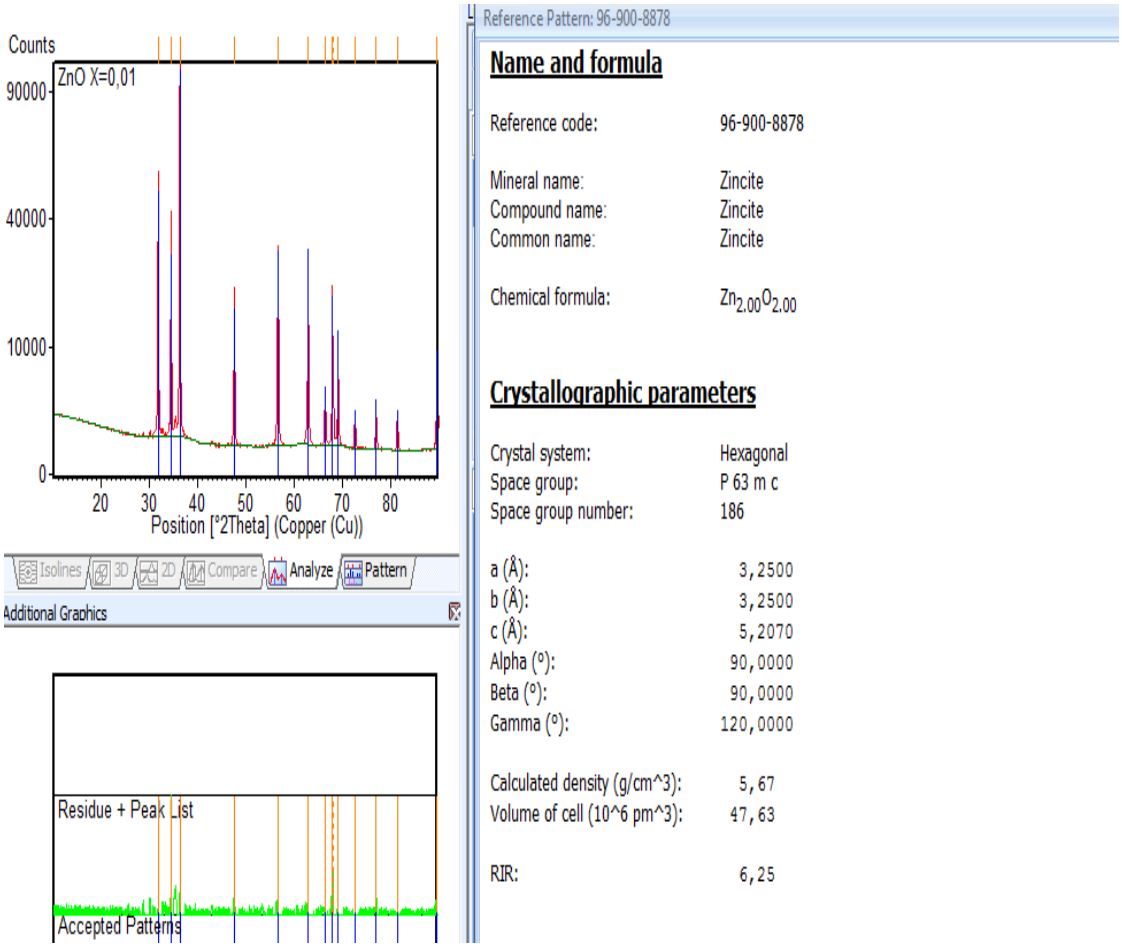

Figura A.1 Patrón de difracción para el compuesto ZnO dopado al 1% junto con el patrón de referencia encontrado en la base de datos del programa.

En esta base de datos se pueden encontrar los parámetros cristalográficos (como son el grupo espacial, el tipo de sistema cristalino, etc) y las posiciones atómicas en algunos de los casos (también se pueden encontrar en las bases de datos encontradas por internet como mincryst o webmineral). Ya teniendo esto se procede a hacer el refinamiento para esta estructura cristalina con la ayuda de los programas PCW y GSAS (General Structure Analysis System).

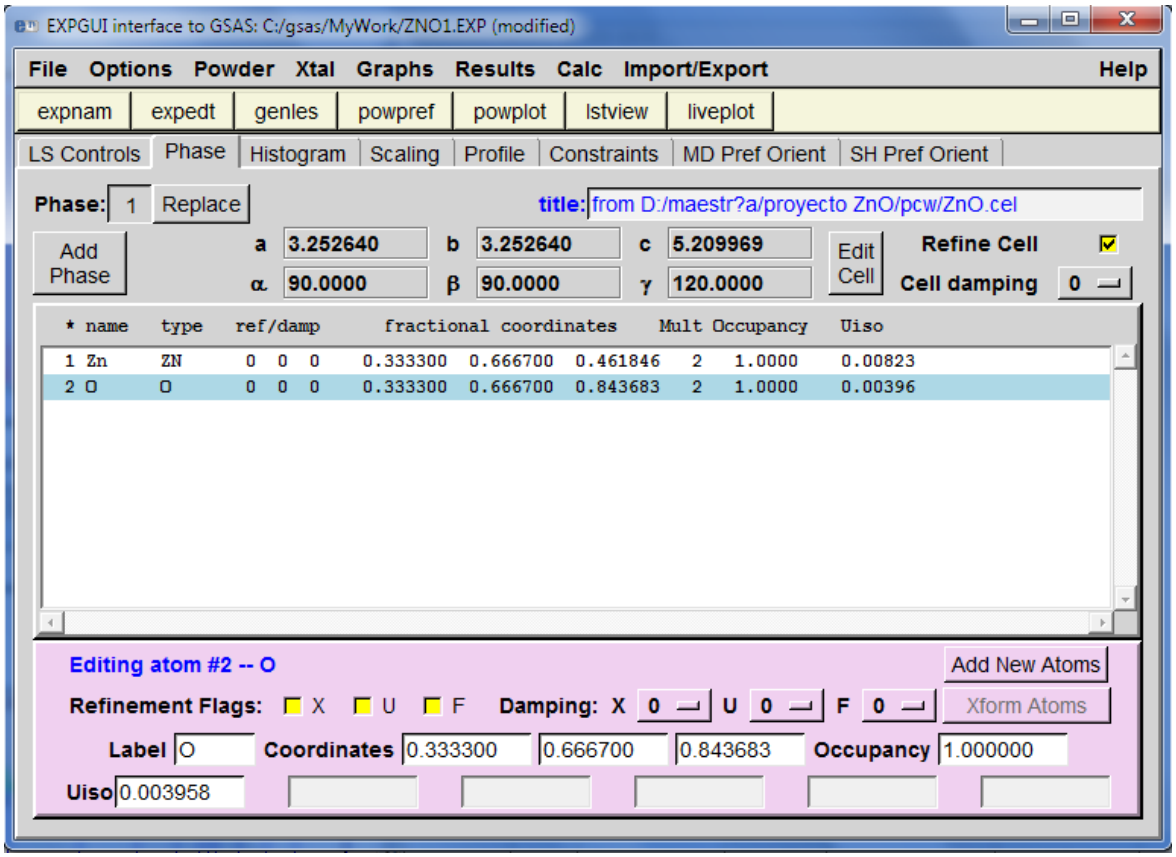

Figura A.2 vista previa del programa GSAS.

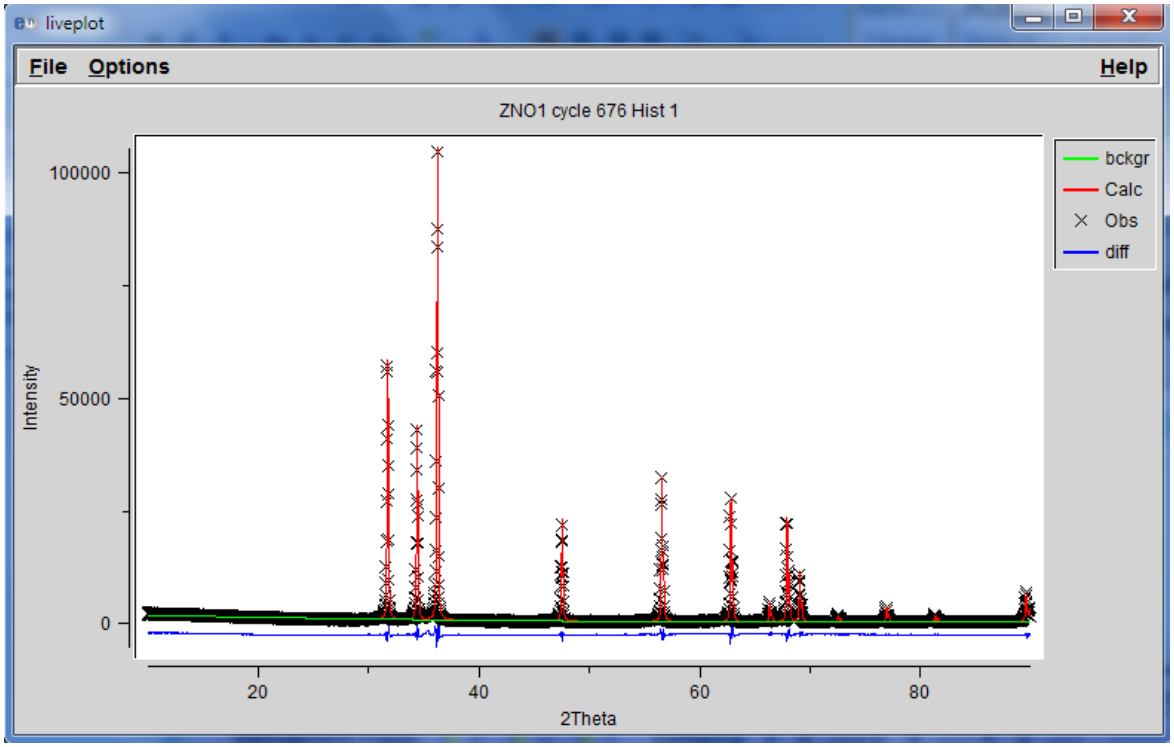

Figura A.3 Gráfica típica Rietveld para la cincita (ZnO con x=0,01)

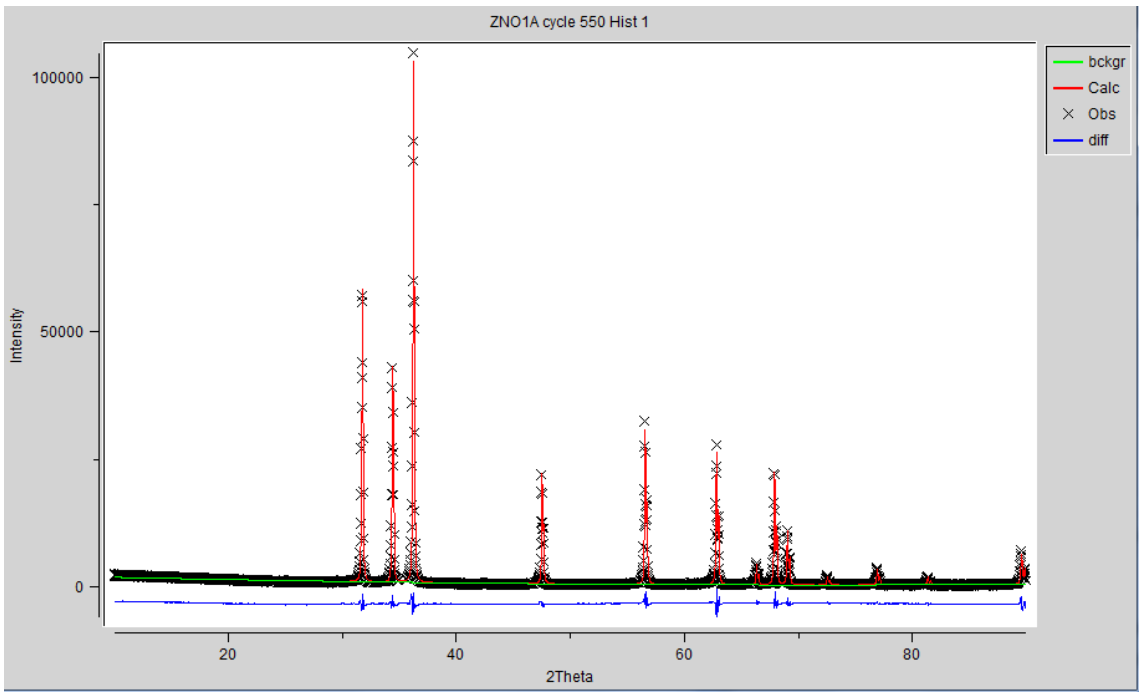

Figura A.4 Gráfica típica Rietveld para la cincita (ZnO con x=0,02).

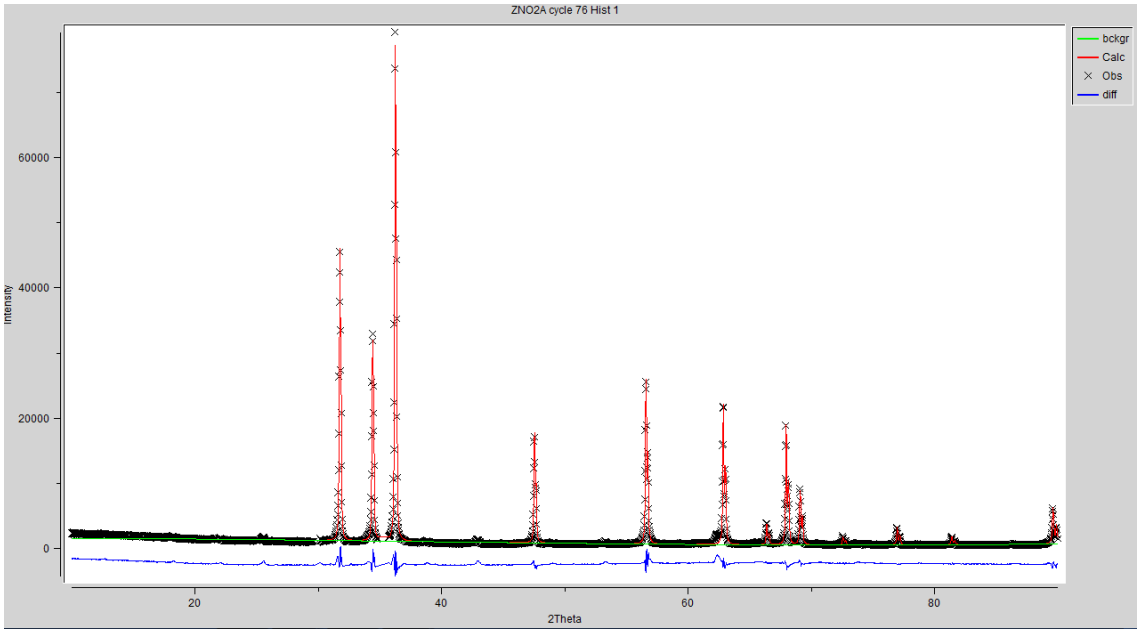

Figura A.5 Gráfica típica Rietveld para la cincita (ZnO con x=0,03).

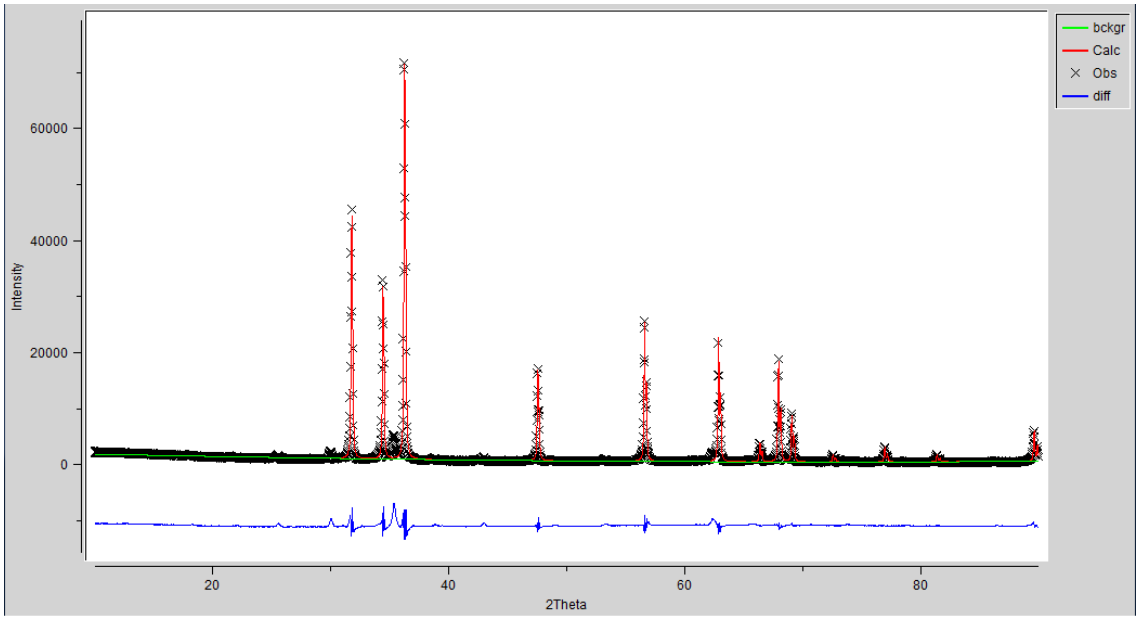

Figura A.6 Gráfica típica Rietveld para la cincita (ZnO con x=0,04).

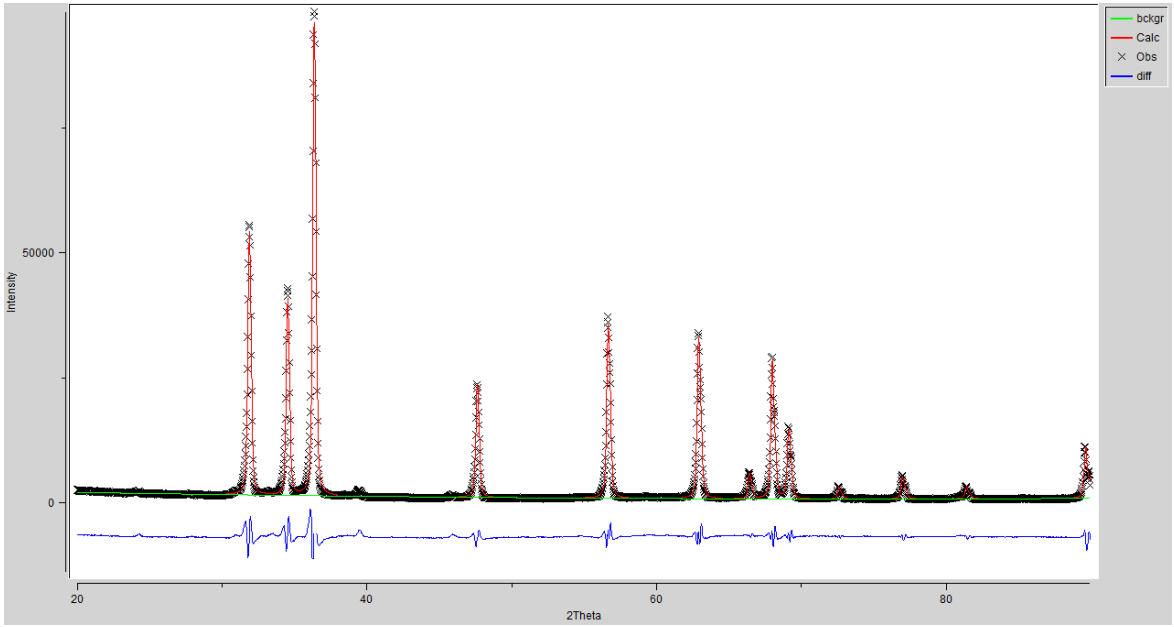

Figura A.7 Gráfica típica Rietveld para la cincita (ZnO con x=0,05).

.

Anexo B: Efectos estructurales en función de la temperatura en el ZnO.

Preparación de las muestras

El material en polvo ZnO de alta pureza fue calentado a diferentes temperaturas (25 ^{o}C, 300 ^{o}C, 500 ^{o}C, 800 ^{o}C, 1000 ^{o}C y 1200 ^{o}C) y analizado por difracción de rayos x.

Caracterización estructural

Muestras de óxido de zinc fueron calentadas a diferentes temperaturas entre 25 y 1200 ^{o}C durante 10 minutos a cada temperatura y fueron examinadas por difracción de rayos (XRD) con la ayuda del programa expert high score en un rango (2Θ) de 10° y 90° con un paso angular de 0,01.

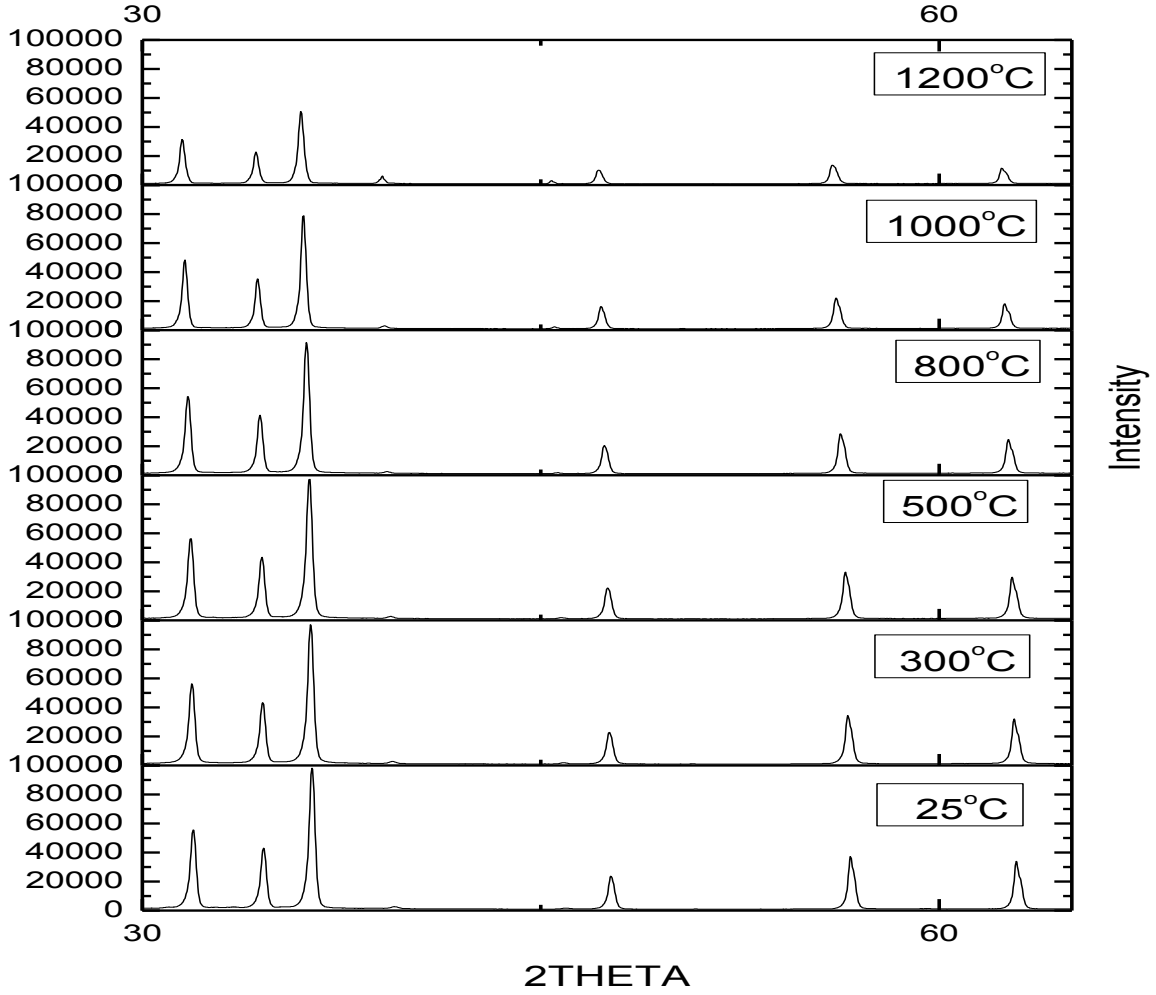

Figura 1. Patrones de difracción de rayos x de la muestra ZnO sometida a diferentes temperaturas.

La figura 1 presenta los patrones de difracción de las muestras calentadas a diferentes temperaturas. A medida que se aumenta la temperatura, la intensidad Los picos más representativos entre los 30 y 65 grados específicamente (100), (002), (111), (102) y (110) de nuestra estructura tipo wurzita hexagonal Disminuyen (tabla 1) y se observa un corrimiento de los picos hacia la izquierda (figura 2). Los parámetros de red determinados a partir de los espectros de difracción de rayos X utilizando el refinamiento Rietveld aumentan (a y c) (figura 5). No se detectaron picos adicionales.

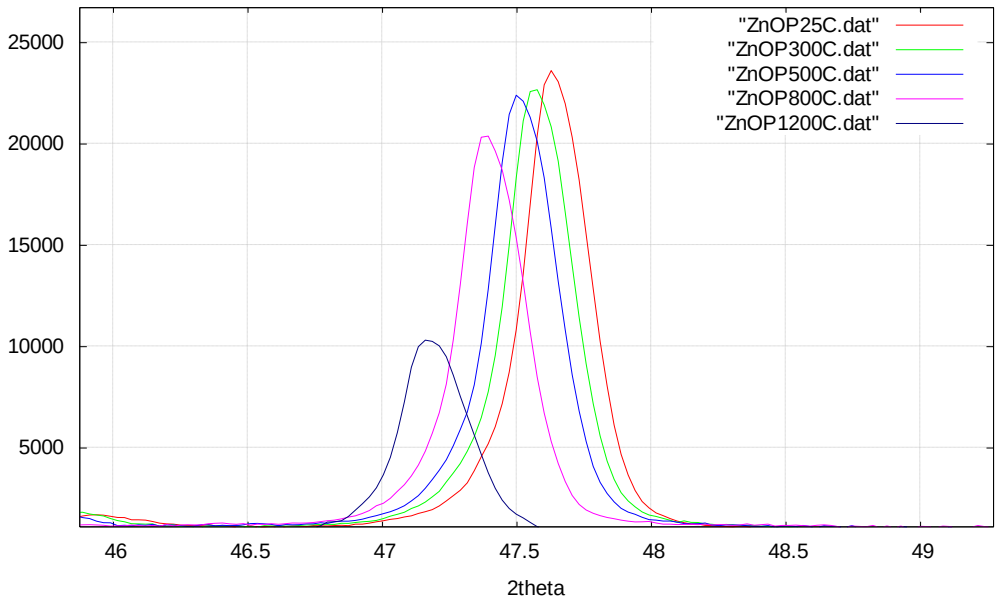

Figura 2. Corrimiento en los picos de los patrones de difracción de rayos x.

Una vez identificados los picos de difracción tomamos el de mayor intensidad y encontramos el diámetro promedio de los cristalitos D_{hkl} utilizando la ecuación de Scherrer [2].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad (B.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos x ($\lambda = 1{,}54$ Å), K es una constante cuyo valor es de 0,9 para este tipo de cerámicos, θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho medio a la mitad de la altura (FWHM) del pico más alto (tomado en radianes). El cambio en los valores correspondientes al tamaño promedio del cristalito (*Dhkl*) en función de la temperatura (figura 3) varía entre 16,48 y 24,97 nm para todas las muestras, de igual forma, lo que corresponde a un aumento con la temperatura del tamaño del cristalito (ver Figura 3) [3].

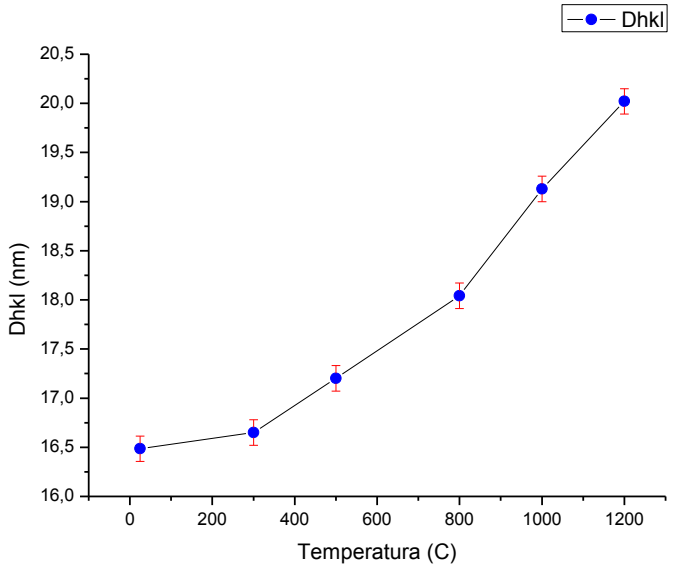

Figura 3. Tamaño promedio del cristalito (D_{hkl}) en función de la temperatura para el compuesto ZnO.

Temperatura °C	Intensidad (100)	Intensidad (002)	Intensidad (111)	Intensidad (102)	Intensidad (110)	Dhkl ± 0,13
25	37535	34852	68023	19789	30627	16,48
300	52171	29112	91390	16168	31200	16,64
500	38751	27876	68290	15471	27903	17,20
800	36273	26127	63209	14369	20238	18,04
1000	30099	22111	51976	11017	15919	19,12
1200	19680	13467	33836	7209	10242	20,020

Tabla 1. Intensidad de los picos y tamaño del cristalito para diferentes temperaturas de calentamiento.

Con la ayuda del refinamiento Rietveld y la carta 8137 de la base de datos MINCRYST se determinaron los parámetros cristalográficos del ZnO con estructura hexagonal (Tabla 2). Se observan pequeños aumentos de a y c a medida que aumenta la temperatura de calentamiento mientras que los ángulos alfa, beta y gamma permanecen constantes.

Temperatura °C	A,B ± 0,001	C ± 0,001
25	3,246	5,201
300	3,261	5,221
500	3,269	5,232
800	3,278	5,238
1000	3,279	5,239
1200	3,285	5,240

Tabla 2. Parámetros de red en función de la temperatura.

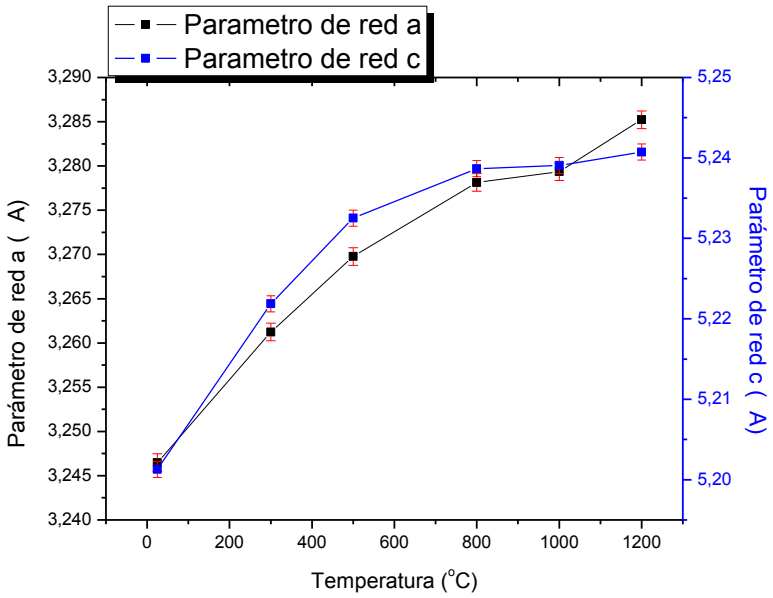

Figura 4. Parámetros de red a y c del compuesto ZnO en función de la temperatura.

En la figura 5 se muestra un ejemplo le los refinamientos obtenidos para nuestro compuesto en donde los + representan el patrón teórico encontrado en la literatura, la línea roja representa el patrón de difracción obtenido experimentalmente y la región azul corresponde a la diferencia entre estos dos patrones.

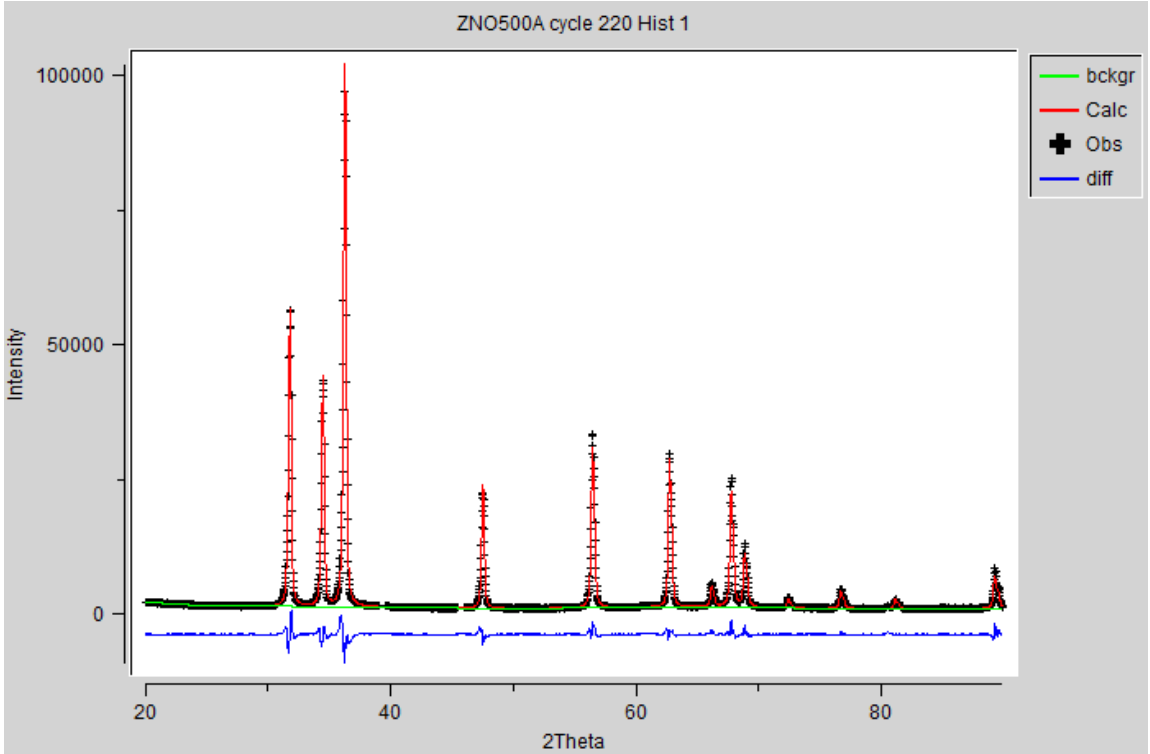

Figura 5. Refinamiento en Gsas para el compuesto ZnO sometido a 500 °C.

Conclusiones.

- Los cambios tanto en los parámetros de red, como en el tamaño promedio de los cristalitos son consecuencia de los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras. A medida que aumenta la temperatura de sinterización, aumentan considerablemente los parámetros de red al igual que los tamaños promedios del cristalito.

- Dentro del proceso de síntesis para el ZnO puro, las propiedades eléctricas dependen fuertemente de las temperaturas de sinterización del material, pasando de valores de resistencia mayores de 2×10^8 y 10^2 ohmnios para muestras sinterizadas a 900 oC y 1200oC respectivamente. La alta resistencia de las muestras (900 oC) puede ser entendido como consecuencia de la alta porosidad, al igual que a la forma de la barrera Schottky intergranular donde se aparentemente es más ancha, mientras

que a alta temperatura (1200oC) dicha barrera sería más delgada como resultado de defectos eléctricamente activos producidos durante los tratamientos térmicos.

Bibliografía

[1] A. QUESADA, M. A. GARCÍA, J. L. COSTA-KRÄMER, J. F. FERNÁNDEZ, Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espins. Ptrónica, Marzo 2007.

[2] R. K. Zheng, M. P. Mooby, B. Gault, Z. W. Liu, Hui Li, and S. P. Ringer. *J. Magn. Mater,* ***321***:935, 2009.

[3] T. dietl. Spintronics and magnetoelectronics. In Hehmut Kromnuller and Stuart Parking, editors, *Handbook of magnetism and advanced Magnetic Materials,* Volume 5. John Wiley & Sons, Ltd 2007.

[4] K. Kopinga, W. J. M. de Jonge, C. J. M. Denissen, V. A. M. Brabers, H. Nishihara, and A. Twardowski. *Phys. Rev Lett.,* **61**(8): 3558, 1987.

[5] A. TWARRDOWSKY. J. Appl. Phys.. 67(9):5108, 1990.

[6]JACKED K. FURDYNA, Diluted Magnetic Semiconductors, Departament of Physics, University of Notre Dame Indiana 2003.

[7]P. A. WOLFF. R. N. Bhatt, and A. C. Durst. J. Appl. Phys., 79(8):5196.1996

[8]T. HAYASHI, M. TANAKA, T. NISHINAGA, AND H. SHIMADA. J. Appl. Phys., 81(8):4865,1997.

[9] JÜRGEN KÖNIG, HSIU-HAU, AND ALLAN H. MACDONALD. arXiv:cond-mat/0001320v2, 2000.

[10]Dietl et al, Science 287 1019(2010).

[11] M. BECERRIL, O. ZELAYA-ANGEL, Preparación de muestras de Cd_{1-x}Mn_{x}Te por radiación catódica de radio frecuencia,Superficies y Vacío 11, 47-49, Diciembre 2000.

[12] B. LENIS, J. M. CAICEDO, W. LOPERA Y M. E. GÓMEZ, semiconductor magnético diluído Zn1-xMnxO: Sinterización y caracterización y análisis estructural, revista colombiana de física, 31 de Agos. 2007.

[13] J. LUIS VILLEGAS, P. SILVA, V. SAGREDO, GERSON E. DELGADO, Sintesis y caracterización estructural de nanocristales del SMD de CuGa1-xMnxSe2; Escuela franco-Venezolana de Tecnología, Noviembre 2009.

[14]P. Silva, C. Zamora L., V. Sagredo,Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas,Rev. mex. fis. v.52 supl.3 México mayo 2006.

[15] A.K. PRADHAN, D. HUNTER, HAI ZHANG, J.B. DADSON, S. MOHANTY, T.M. WILLIAMS, K. LORD, R.R. RAKHIMOV, U.N. ROY, Y. CUI, A. BURGER, JUN ZHANG, D.J. SELLMYER, Applied Surface Science 252, 1628-1633, (2005).

[16] B. G. Yacobi. *Semoconductor materials. An introduction to Basic Principles.* Kluwer Academic Publishers, New York 2003.

[17] OCHOA, J. CARLOS MANTILLA, Estudo das propiedades Estructuraid e magnéticas do sistema Zn1-xMnxIn2Se4, Instituto de Física, São Paulo,2004.

[18] C. B. Albert. *Semiconductors and Semimetals Vol 25, Diluted Magnetic Semiconductor.* ACADEMIC PRESS INC, 1988.

[19] Diego Rubí. *Nuevos Óxidos Metálicos Ferromagnéticos.* Phd Thesis, Universidad Autónoma de Barcelona-Departamento de física, 2006.

[20] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png

[21] R. G. Luisa, Introducción al método Rietveld, *Centro de investigación en energía, sep del 2007.* Disponible en http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf.

.

[22] A. F. CABRERA, Universidad Nacional de la Plata, Estudio y producción de polvos de óxidos semiconductores magnéticos diluidos y desarrollo de un magnetómetro basado en el efecto Kerr. 2010.

[23] W. R. Runyan, ***Semiconductor Measurement and Instrumentation***, Tokio Mc Graw Hill (1995).

[24] A. A. Velasquez. *Diseño y desarrollo de la técnica de susceptibilidad magnética A.C. aplicación al estudio de cintas magnéticamente blandas.* Universidad Nacional de Colombia depto. de química , tesis maestría (2010).

[25] K. Charles. *Introducción a la física del estado sólido.* University of California London CHAPMAN & HALL, Ltd 8va edición (2005).

[26] Z. Gan, R. Han, V. Xie, G. Yang, A. Zhao, ***Lectures on HighTemperature Superconductivity,*** Word Scientific (1991).

[27] T. Z. RAMÓN, el óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades fisicas. Universitat de valencia, 2004.

[28] J. P. Colinge Physics of semiconductor_devices.springer.. (2005).

[29] W. Yi. S. Lei. G. K. Ling. F. K. Jin. Z. Xing. H. Ru-Qi. Room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO bulk induced by hydrogenation. Journal of Alloys and Compounds 423 256–259 (2006).

[30] A. Donald, Semiconductor physics And devices, Carrier transport phenomena Cap 5, Mc Graw Hill, 2003.

[31] W. khan, H. Naqvi. M. Gupta, S. Husain, R. Kumar. Small polaron hopping conduction mechanism in Fe doped LaMnO3. THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 135, 054501 (2011).

[32] P. Rodica, T. Sandu, P. Plugaru. First principles study and variable range hopping conductivity in disordered. Physics Elsevier 2 (2012) 190–197.

[33] K. Ueda, H. Tabat, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 988.

[34] H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4020.