



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio por Resonancia Paramagnética Electrónica de Nanopartículas del Óxido de Zinc Dopadas con Cobalto

Manuel Fernando Acosta Humánez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2014

Estudio por Resonancia Paramagnética Electrónica de Nanopartículas del Óxido de Zinc Dopadas con Cobalto

Manuel Fernando Acosta Humánez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería–Materiales y Procesos

Director:

Dr. Ovidio Almanza Montero

Línea de Investigación:

Soluciones Tecnológicas e Investigación para la Industria

Grupo de Investigación:

Grupo de Física Aplicada

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2014

*Man findet Gott hinter jeder Tür, daß die
Wissenschaft gelingt Eröffnung (El hombre
encuentra a Dios detrás de cada puerta que la
ciencia logra abrir.)*

Albert Einstein

Agradecimientos

- A Dios, por darme la fuerza, la paciencia y sabiduría por haber culminado esta nueva etapa en mi vida.
- A la Universidad Nacional de Colombia por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.
- A mis padres Carmen Humánez y Manuel Acosta, por todo su apoyo durante la maestría.
- A mis hermanos Rocío, Sandro, Primitivo, por todo su apoyo durante todo este tiempo. A Jesús David, que sigues vivo en mi memoria.
- A mis sobrinos Angie, Sergio y Victoria por su apoyo.
- A mi director de tesis, prof. Ovidio Almanza por todas sus enseñanzas y por haber creído en mí.
- A la Dirección de Investigaciones de la Sede Bogotá (DIB) por el apoyo recibido mediante el proyecto de investigación 15848.
- Al prof. Rafael Cogollo de la Universidad de Córdoba por su apoyo en la consecución del proyecto DIB 15848.
- Al prof. Carlos Vargas por su apoyo con las mediciones de espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido ambiental.
- Al personal del Laboratorio de Materiales y Catálisis de la Universidad de Córdoba por haber cedido un espacio para la realización de la síntesis.
- Al prof. Rosbel Jiménez por su valioso apoyo y haberme brindado su amistad.
- A Paula Garcés por todo sus consejos, apoyo y su valiosa amistad.
- A Susana Zapata, por todo su apoyo y su valiosa amistad, a lo largo de estos años.
- A la familia Durán Cruz por su apoyo brindado hacia mi persona. A Erika por su apoyo y amistad.

- A Mónica Latorre, por su amistad, apoyo y comprensión, no sólo durante la maestría, así como las discusiones de espectroscopía de absorción atómica.
- A Siday Marrugo, por su amistad y discusiones sobre espectroscopía de absorción atómica.
- A mis amigos José Arroyo, Juan Francisco e Iván por todo su apoyo durante la maestría.
- A Rubén Montenegro y Carlos Mendoza por las discusiones sobre refinamiento Rietveld.
- A mi ahijada Abril, que no me dejó desfallecer con su alegría para culminar con este trabajo.
- A la familia Perales, Néstor por su apoyo y amistad, Luchi por su apoyo y comprensión y Luciana por su alegría lo cual me ha dado fuerzas.
- A Kelly Hernández, por todo su apoyo, paciencia y fortaleza durante mucho tiempo, no sólo todo este proceso de la maestría.
- A mis amigos Eduar, Alejandra, Eylin, Ileana, Vanesa, Pamela, Daniel, Luis Felipe, Ana, Luz Mary, María Consuelo, Oscar David, Jorge Luis y Gehnli, por su apoyo durante la maestría y mi estancia en Bogotá.
- A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización y culminación de este trabajo, a todos ellos, gracias totales.

Resumen

En este trabajo de tesis se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto ($Zn_{1-x}Co_xO$, $0,00 < x < 0,05$) mediante el método sol-gel (ruta citrato) variando la temperatura de calcinación T_c (500, 550 y 600 °C). La temperatura de secado y la relación estequiométrica citrato/nitratos se mantuvieron constantes durante la síntesis de todos los materiales. El análisis químico se realizó por espectroscopía de absorción atómica (AAS) en la que se obtuvo que las cantidades reales de cobalto estuvieron cercanas al valor teórico propuesto. La morfología de las muestras calcinadas a 600 °C se observó por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) en la que se mostró la densificación de las partículas, a medida que se incrementaba el dopado. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases presentes, la orientación preferencial cristalina, los parámetros de red asociados a la estructura cristalina de las muestras y el cálculo del tamaño de cristal, así como de las microtensiones. La presencia de defectos y la calidad cristalina se realizaron a través de la espectroscopía Raman, en la que se observó la disminución de la banda asociada a la estructura wurtzita del óxido de zinc pero aumentó la banda correspondiente a los defectos de la red. Por resonancia paramagnética electrónica (EPR) se estudió el comportamiento magnético producto de la introducción de cobalto en la estructura cristalina del óxido de zinc, la cual también evidenció la presencia de vacancias de zinc y oxígeno. Las muestras presentaron comportamiento ferromagnético.

Palabras clave: Dopado con *Co*, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía Raman, método sol-gel, microscopía electrónica de barrido ambiental, óxido de zinc, resonancia paramagnética electrónica.

Abstract

In this thesis work *Co*-doped zinc oxide nanoparticles ($Zn_{1-x}Co_xO$, $0,00 < x < 0,05$) were synthesized by sol-gel method (citrate route) varying the calcination temperature T_c (500, 550 and 600 °C). The drying temperature and the stoichiometric citrate/nitrate ratio continued at a constant rate during the synthesis of all materials. Chemical analysis was made by atomic absorption spectroscopy (AAS) in which it was found that the actual amounts of cobalt were close to the theoretical value proposed. The morphology of the samples calcined at 600 °C was observed by environmental scanning electron microscopy (ESEM) which showed the densification of the particles as the doping increases. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the current phase, the crystalline preferential orientation and the lattice parameters associated with the crystal structure of *ZnO* and mean crystal size and the microstrain as well. The presence of defects and crystal quality were detected by Raman spectroscopy, the reduction of the bands associated with zinc oxide was observed but also the band corresponding to the lattice defects increased. The magnetic behavior was studied by Electron paramagnetic resonance (EPR) after the introduction of cobalt in the crystal structure of zinc oxide, which also showed the presence of zinc and oxygen vacancies. The samples showed ferromagnetic behavior.

Keywords: Atomic absorption spectroscopy, *Co* doping, electron paramagnetic resonance, environmental scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, sol-gel method, zinc oxide.

Contenido

Resumen	ix
Introducción	xx
Referencias	xxi
1. Aspectos teóricos	1
1.1. Semiconductores magnéticos diluidos	1
1.1.1. Materiales semiconductores	1
1.1.2. Semiconductores con propiedades magnéticas	4
1.1.3. El óxido de zinc como matriz de los semiconductores magnéticos diluidos	5
1.1.4. Óxido de zinc dopado con cobalto	8
1.2. Proceso sol–gel como ruta de síntesis para los DMS	13
1.2.1. Generalidades	13
1.2.2. Pasos del proceso sol–gel	14
1.2.3. Método citrato	17
1.3. Análisis químico: Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)	19
1.3.1. Fundamento de la técnica	19
1.3.2. Instrumentación	21
1.4. Microscopía Electrónica de Barrido	23
1.4.1. Producción de electrones secundarios	23
1.4.2. Instrumentación	23
1.5. Difracción de Rayos X	24
1.5.1. Ley de Bragg	24
1.5.2. Refinamiento Rietveld	25
1.5.3. Anchura del perfil de difracción	30
1.5.4. Determinación del tamaño de cristal: ecuación de Scherrer	31
1.5.5. Determinación del tamaño de cristal y microtensiones: ecuación de Williamson–Hall	37
1.5.6. Instrumentación	40
1.6. Espectroscopía Raman	40
1.6.1. Origen de la espectroscopía Raman: Teoría cuántica de la difusión de la luz	41

1.6.2. Instrumentación	43
1.6.3. Ventajas y aplicaciones de la técnica	44
1.7. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica	44
1.7.1. Dominio de aplicación de la Resonancia Paramagnética Electrónica	45
1.7.2. Condiciones para el estudio de materiales por EPR	45
1.7.3. Principios básicos de la espectroscopía EPR	46
1.7.4. Hamiltoniano de espín	48
1.7.5. Mediciones EPR en solución y en estado sólido	50
1.7.6. Instrumentación en EPR	52
Referencias	54
2. Aspectos experimentales	63
2.1. Diseño experimental como planeación del experimento	63
2.2. Síntesis de los materiales	64
2.2.1. Determinación de los pesos de los reactivos necesarios para la síntesis	64
2.2.2. Protocolo de síntesis	68
2.3. Espectroscopía de absorción atómica	74
2.3.1. Digestión de las muestras	74
2.3.2. Condiciones instrumentales	74
2.4. Microscopía electrónica de barrido ambiental	74
2.5. Difracción de rayos X	75
2.5.1. Equipo y condiciones de medición	75
2.5.2. Identificación de fases	75
2.5.3. Orientación preferencial cristalina	76
2.5.4. Refinamiento Rietveld	77
2.5.5. Cálculo del ancho integral	77
2.6. Espectroscopía Raman	78
2.7. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica	78
Referencias	79
3. Resultados y análisis	81
3.1. Análisis químico: espectroscopía de absorción atómica	81
3.2. Microscopía electrónica de barrido ambiental	82
3.3. Difracción de rayos X	85
3.3.1. Identificación de fases	85
3.3.2. Orientación preferencial cristalina	89
3.3.3. Estructura cristalina: parámetros de red	91

3.3.4. Tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer	94
3.3.5. Tamaño de cristal y microtensiones: ecuación de Williamson–Hall	97
3.4. Espectroscopía Raman	98
3.4.1. Espectros Raman en función de la temperatura de calcinación	100
3.4.2. Espectros Raman en función del dopado	103
3.5. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica	105
3.5.1. Espectros EPR	105
3.5.2. Simulación de espectros EPR	108
3.5.3. Ancho pico a pico (ΔH_{pp}) en función de la temperatura T	110
3.5.4. Comportamiento magnético: Temperatura de Curie	113
Referencias	113
4. Conclusiones	119
Anexos	122
A. Determinación de la relación c/a para una celda hexagonal	123
B. Difracción de rayos X: Factores que afectan la intensidad de los picos de difracción	126
B.1. Factor de multiplicidad	126
B.2. Factor de polarización	126
B.3. Factor de Lorentz	126
B.4. Factor de estructura	127
B.4.1. Factor de scattering atómico	127
B.4.2. Factor de temperatura	128
B.4.3. Factor de absorción	128
C. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica: Factor g de Landé	129
D. Artículos publicados y participaciones en eventos	131
D.1. Artículos publicados	131
D.2. Participación en eventos	131

Lista de Figuras

1.1.	Esquema de la estructura de bandas de un metal, un semiconductor y un aislante. Las zonas oscuras 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 E_F es la energía de Fermi (en el caso de un semiconductor intrínseco) [2].	1
1.2.	(a) Semiconductor tipo n . (b) Semiconductor tipo p [2].	3
1.3.	(a) Representación de un semiconductor sin átomos magnéticos. (b) El semiconductor se ha dopado con átomos magnéticos (DMS) y está en estado paramagnético. (c) El DMS se encuentra en estado ferromagnético.	4
1.4.	Estructuras cristalinas que se presentan en el óxido de zinc [9]. Las esferas de color negro y gris representan a los átomos de zinc y oxígeno respectivamente.	5
1.5.	Red cristalina tipo wurtzita de un monocristal de ZnO [3].	6
1.6.	Representación esquemática de la estructura tipo wurtzita del óxido de zinc con el parámetro u expresado como la longitud del enlace o la distancia al vecino más cercano b dividido por c (0,375 en un cristal ideal), así como los ángulos de enlace α y β ($109,47^\circ$ en un cristal ideal) [3].	7
1.7.	Descripción esquemática del proceso sol–gel [53].	14
1.8.	Reacción de solvatación entre un catión de metal de transición M y el agua [56].	15
1.9.	Estructuras para el ácido cítrico: I. Estructura del ión citrato, II. Estructura numerada y III. Perspectiva general [58].	17
1.10.	Secuencia de descomposición del ácido cítrico [67].	19
1.11.	Proceso de absorción atómica [70].	20
1.12.	Esquema de un equipo de espectroscopía de absorción atómica [73].	22
1.13.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido [69].	24
1.14.	Ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ [78].	25
1.15.	Representación gráfica de los métodos para el estudio de la anchura del perfil de difracción. (a) FWHM [79]. (b) Ancho integral β [84].	30
1.16.	Relaciones geométricas involucradas en la derivación de la ecuación de Scherrer [85].	33

1.17. El ancho $B(2\theta)$ representando el ángulo en radianes en escala 2θ el cual tiende al FWHM de un patron de difracción de polvos [85].	33
1.18. (a) Celda libre de microtensiones, (b) con tensiones uniformes o macrotensiones, (c) Efecto de las microtensiones [84].	38
1.19. Diagrama simplificado del equipo de difracción de rayos X [89].	40
1.20. (a) Interacciones que originan las líneas Stokes, anti-Stokes y Rayleigh. (b) Espectros teóricos [92].	42
1.21. Esquema de un equipo de espectroscopía Raman [69].	43
1.22. Niveles de energía para un electrón ($S = 1/2$) en un campo magnético H_0 [99]. . . .	46
1.23. Esquema de los diagramas de niveles de energía para un sistema simple con $S = 1/2$ e $I = 1/2$ [96].	50
1.24. Representación esquemática del concepto de anisotropía molecular en diferentes fases: (a) Solución, (b) solución congelada o polvo, (c) monocristal [96].	51
1.25. Diagrama de bloques de un espectrómetro EPR de onda continua [103].	53
2.1. Relación estequiométrica molar η_{Zn}/η_{Co} en función de x	65
2.2. (a) Pesos teóricos del nitrato de cobalto y nitrato de zinc en función de x . (b) Pesos teóricos del nitrato de cobalto y ácido cítrico en función de x	68
2.3. Imágenes disolución del nitrato de cobalto a $70\text{ }^\circ\text{C}$	68
2.4. Ácido cítrico en solución acuosa a $70\text{ }^\circ\text{C}$	69
2.5. Formación del material precursor del óxido de zinc.	69
2.6. Formación de burbujas de óxido nitroso en el material sintetizado ($x = 0,03$).	70
2.7. Muestra material precursor ($x = 0,03$). (a) Cuando es formado el citrato metálico. (b) Mufla E & Q en la que se realizó el secado. (c) Material obtenido luego del secado. (d) Muestra después de triturar con mortero de ágata.	70
2.8. Muestras calcinadas (Serie de $T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$).	71
2.9. Diagrama de flujo para la síntesis del óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado con cobalto ($Zn_{1-x}Co_xO$).	73
2.10. (a) Interfaz gráfica del programa X'Pert HighScore [14] en la que se muestra un difractograma del óxido de zinc. (b) Patrón de difracción perteneciente a la base de datos de la JCPDS [15] tomado para la identificación de los materiales sintetizados.	76
3.1. Micrografías ESEM para la muestra de óxido de zinc sin cobalto calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$, ZCo0600.	83
3.2. Micrografías ESEM para la variación de x a la misma temperatura de calcinación ($T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$), con aumento 500X, profundidad $50\text{ }\mu\text{m}$	84

3.3. (a) Difractograma representativo de los materiales precursores. (b) Difractograma de rayos X de la muestra ZnO	85
3.4. Difractogramas de las muestras estudiadas en este trabajo, en función de la temperatura de calcinación y el dopado con Co	86
3.5. Desplazamiento del plano (101) para todas las muestras en función de la temperatura de calcinación.	87
3.6. Plano (101) para todas las muestras dopadas en función del dopado.	88
3.7. Orientación preferencial de los planos (100), (002) y (101) para todas las muestras en función del dopado x	90
3.8. Gráficas del refinamiento Rietveld para las muestras de óxido de zinc (ZCo0500, ZCo0550 y ZCo0600).	91
3.9. Tamaño de cristal para el perfil Gaussiano en función del dopado x	97
3.10. Espectro Raman en la cual se muestran los modos vibracionales asociados (muestra ZCo0550).	99
3.11. Espectros Raman en función de la temperatura de calcinación T_c	101
3.12. Intensidad normalizada para el pico Raman a $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ en función del dopado x	103
3.13. Intensidad normalizada para el pico Raman a $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ en función del dopado x	103
3.14. Espectros Raman para todos los materiales en estudio en función del dopado con cobalto.	104
3.15. Espectro EPR donde se muestran las señales características del Co^{2+} dopado en el óxido de zinc (Muestra ZCo1600).	106
3.16. Espectros EPR en función de la temperatura de calcinación.	107
3.17. Comparación del espectro EPR medido con el simulado para la muestra ZCo3600.	110
3.18. Dependencia del ancho pico a pico de la señal EPR ubicada en $g = 4.41$ con la temperatura para todas las muestras estudiadas.	111
3.19. Dependencia del ancho pico-pico de la señal EPR con $g = 4.41$ con la temperatura en función del dopado de cobalto x	112
3.20. Inverso de la intensidad ($1/I_{int}$) de la línea EPR en función de la temperatura para las muestras calcinadas a $T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$	114
A.1. (a) Celda unitaria convencional de una estructura hcp definida por los vectores base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . (b) Posiciones de los dos átomos en la celda unitaria hexagonal de la estructura hcp. Las coordenadas están expresadas en unidades de a y c	123
A.2. 6 de los 12 vecinos más cercanos del átomo 4 localizado en el vértice de la celda unitaria hexagonal, El vector \vec{r} da la posición del átomo marcado como 4.	124
A.3. La base de la celda unitaria mostrada en la Figura A.2.	124

C.1. Diagrama de Russel–Saunders. 129

Lista de Tablas

1.1. Parámetro a de la red y la relación axial c/a de sustancias que cristalizan en estructura wurtzita [12].	7
1.2. Propiedades del óxido de zinc [13].	8
2.1. Diseño experimental tipo factorial considerando los factores: grado de sustitución x (5 niveles) y temperatura de calcinación T_c (3 niveles).	63
2.2. Reactivos usados en la síntesis.	66
2.3. Peso teórico [g] de los reactivos en función de x	67
2.4. Condiciones experimentales del equipo de espectroscopía de absorción atómica.	74
2.5. Condiciones de medición para los difractogramas.	75
2.6. Condiciones de medición para los difractogramas.	77
2.7. Ancho integral en función de los planos cristalográficos para todas las muestras.	78
2.8. Parámetros experimentales EPR para las muestras.	79
3.1. Pesos utilizados en la determinación de cobalto y zinc, así como la concentración de los metales para todas las muestras. Wg m es el peso de la muestra utilizada, en gramos. [Co] [mg/g] y [Zn] [mg/g] son las cantidades de Co y Zn encontradas, en miligramos, en la muestra.	82
3.2. Valores de crecimiento preferencial para todas las muestras sintetizadas.	89
3.3. Parámetros de red (a , c y u), relación c/a , volumen de celda, grado de distorsión R y parámetros de refinamiento (R_P , R_{WP} , R_e y χ^2) para cada uno de los materiales sintetizados.	92
3.4. Tamaño promedio de cristal por la ecuación de Scherrer usando los perfiles de difracción Lorentziano (D_{S-L}), Gaussiano (D_{S-G}) y Lorentziano–Gaussiano (D_{S-LG}); parámetro de mezcla (η), tamaño promedio de cristal (D_{WH-G}) y microtensiones (ϵ_G) usando la ecuación de Williamson–Hall en perfil Gaussiano.	96
3.5. Modos vibracionales asociados al óxido de zinc presentes en los materiales sintetizados.	99
3.6. Valores de las intensidades relativas de las bandas 550 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} asociadas con defectos.	102

3.7. Parámetros de simulación obtenidos. Los espectros simulados corresponden a los registrados en todas las muestras estudiadas y medidos a $T = 105 K$	109
3.8. Valores de la temperatura de Curie–Weiss para todas las muestras que contienen cobalto.	114

Introducción

El desarrollo de semiconductores con propiedades magnéticas es la clave para el mejoramiento de la espintrónica, la cual generará la tecnología necesaria en un futuro no muy lejano. Una variedad de materiales semiconductores llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS), combinan dos propiedades interesantes: las magnéticas y las semiconductoras.

Los DMS resultan de la unión entre un semiconductor no magnético dopado con un elemento magnético. En este tipo de compuestos, una fracción estequiométrica de los átomos constituyentes puede ser sustituida por átomos de metales de transición. Varias investigaciones en semiconductores magnéticos diluidos vienen centrándose en los semiconductores II-VI (por ejemplo ZnO) en el que una fracción de la subred del grupo II se sustituye por átomos de Fe , Co o Mn – con el fin de lograr una temperatura de Curie cercana a la temperatura ambiente [1].

El método sol–gel permite la mezcla de los reactivos iniciales a nivel atómico, lo cual reduce la posibilidad de tener impurezas difíciles de detectar. También está el hecho de que este método de síntesis tiene buena reproducibilidad, existe control de la composición química y se tienen materiales bastante homogéneos en su composición; se pueden preparar materiales de gran área superficial a bajo costo y el procedimiento experimental se realiza de manera sencilla [2,3]. Es sabido que la concentración de defectos creados por los diferentes métodos de preparación del óxido de zinc, son los responsables de las diferencias encontradas tanto en sus propiedades magnéticas como eléctricas [4–7]. Se debe recordar el hecho de que estas propiedades son dependientes del tamaño de cristal, dado que la razón superficie/volumen incrementa a medida que la dimensión del material disminuye al orden nanométrico [3].

Con respecto a aplicaciones ambientales, este tipo de materiales, los cuales han sido dopados con Co , Cu y Cr , pueden ser útiles como agentes reductores de algunos compuestos orgánicos que son nocivos para el medio ambiente [8–10], así como potenciales catalizadores en procesos de óxido–reducción [11].

La técnica más importante para la identificación y el estudio de defectos en materiales semicon-

ductores es la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Esta técnica puede guiarnos para resolver algunos problemas que se encuentran actualmente, tales como la identificación del espectro EPR en óxido de zinc dopado con metales de transición [12,13] y el carácter de la interacción magnética entre iones magnéticos.

La estructura del ZnO es relativamente abierta con todos los sitios octaédricos y la mitad de los tetraédricos, vacíos. La estructura abierta también influye en la naturaleza de los defectos y el mecanismo de difusión. El ZnO es un semiconductor intrínseco. Se espera que los intersticios de zinc y sus vacancias de oxígeno actúen como donores, y estos defectos han sido frecuentemente citados como la fuente de la concentración de portadores de carga. Este tipo de defectos pueden ser observados experimentalmente por resonancia paramagnética electrónica (EPR) [14].

En vista de lo anterior, se propuso estudiar muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto por resonancia paramagnética electrónica las cuales fueron sintetizadas por el método sol–gel para un intervalo de dopado x de 0,01 a 0,05. La cantidad presente de zinc y cobalto en todas las muestras con el fin de hallar experimentalmente el nivel de dopado x , se realizó usando la espectroscopía de absorción atómica (AAS). La morfología de las partículas sintetizadas a medida que se incrementaba el dopado con cobalto fue observada por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, para determinar los parámetros de red, orientación de los cristales y tamaño de cristal, con el fin de observar su dependencia con la temperatura de calcinación y el dopado. Los defectos asociados a la estructura del óxido de zinc se pudieron estudiar por espectroscopía Raman. Por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) se obtuvieron los espectros que indican la presencia de cobalto con unas características de simetría específicas; la dependencia del ancho pico a pico ΔH_{pp} y la intensidad de la señal de EPR en función de la temperatura dieron cuenta del material y de los mecanismos de interacción. Se evaluó también la temperatura de Curie–Weiss.

Referencias

- [1] Angelats Silva, L. M. Tesis doctoral. Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering. Universidad de Mayagüez, 2006.
- [2] Yang, J. H., Zhao, L. Y., Ding, X., Yang, L. L., Zhang, Y. J., Wang, Y. X., Liu, H. L. Magnetic properties of Co–doped ZnO prepared by sol–gel method. *Materials science and engineering B*, 162 (2009), 143.

-
- [3] Acosta–Humánez, F., Vargas–Hernández, C., Almanza, O. Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01–0.05$) samples. Pendiente de publicación.
- [4] Zhang, Y. P. Yan, S. –S., Liu, Y., Ren, M. –J., Fang, Y., Chen, Y. X., Liu, G. L., Mei, L. M., Liu, J. P., Qiu, J. H., Wang, S. Y., Chen, L. Y. Magneto–optical Kerr rotation enhancement in $Co–ZnO$ inhomogeneous magnetic semiconductor. *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 042501.
- [5] Liu, Y. Z., Xu, Q. Y., Schmidt, H., Hartmann, L., Hochmuth, H., Lorenz, M., Grundmann, M., Han, X. D., Zhang, Z. Co location and valence state determination in ferromagnetic ZnO : Co thin films by atom–location–by–channeling–enhanced–microanalysis electron energy–loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 154101.
- [6] Lawes, G., Risbud, A. S., Ramirez, A. P., Seshadri, R. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO . *Physical Review B*, 71 (2005) 045201.
- [7] Coey, J. M. D., Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4 (2005) 173.
- [8] Xu, C., Cao, L., Su, G., Liu, W., Qu, X., Yu, Y. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co –doped ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 497 (2010) 373.
- [9] Jongnavakit, P., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Ndiege, N. Preparation and photocatalytic activity of Cu –doped ZnO thin films prepared by the sol–gel method. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 8192.
- [10] Wu, C., Shen, L., Shang, Y. –C., Huang, Q. Solvothermal synthesis of Cr –doped ZnO nanowires with visible light–driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 65 (2011) 1794.
- [11] Acosta–Humánez, F., Cogollo–Pitalúa, R., Almanza, O. Electron paramagnetic resonance in $Zn_{1-x}Co_xO$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 329 (2013) 39.
- [12] Raita, O., Popa, A., Toloman, D., Stan, M., Darabont, A., Giurgiu, L. Co^{2+} ions in ZnO powders as seen by magnetic resonance. *Applied Magnetic Resonance*, 40 (2011) 245.
- [13] Vlasenko, L. S. Magnetic Resonance studies of intrinsic defects in ZnO : oxygen vacancy. *Applied Magnetic Resonance*, 39 (2010) 103.
- [14] Choi, H. H. Tesis doctoral. Synthesis and Characterization of Tailored Zinc Oxide Nanostructures and their Engineered Nanocomposites. University of Florida, 2004.

1. Aspectos teóricos

1.1. Semiconductores magnéticos diluidos

1.1.1. Materiales semiconductores

Los semiconductores son conductores eléctricos con resistividad del orden de $10^{-3} - 10^9 \Omega - cm$ a temperatura ambiente, la cual es intermedia entre los buenos conductores como los metales ($10^{-3} \Omega - cm$) y los aislantes ($10^{14} - 10^{22} \Omega - cm$) como el diamante. Entre los semiconductores más comunes que se usan ampliamente en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos podemos mencionar elementos del grupo IV como el *Si* y *Ge*, compuestos del grupo III–VI como el *GaAs*, *GaP*, *GaN*, *InAs*, compuestos del grupo II–VI como el *ZnS*, *ZnTe*, *CdS*, *CdSe*, y compuestos del grupo IV–VI como el *PbS*, *PbSe* y aleaciones como *Al_xGa_{1-x}As*, *GaAs_{1-x}P_x*, etc [1,2].

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la diferencia entre metales, semiconductores y aislantes se esquematiza en la Figura 1.1. Lo que distingue a un semiconductor de un aislante es básicamente la magnitud del *gap* de energía E_g . En los semiconductores, $E_g < \approx 4 eV$ mientras que para los aislantes es mayor.

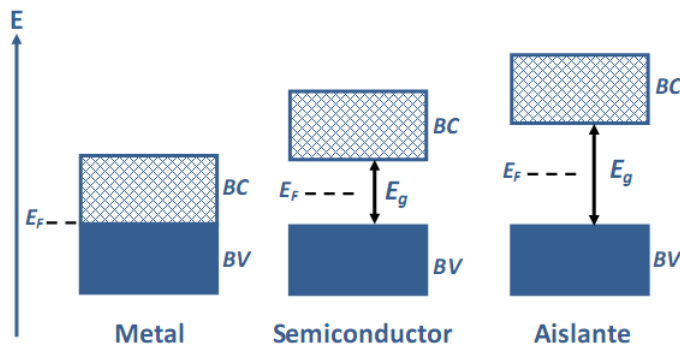


Figura 1.1. Esquema de la estructura de bandas de un metal, un semiconductor y un aislante. Las zonas oscuras representan estados ocupados y las zonas claras estados desocupados. BV es la banda de valencia y BC es la banda de conducción. E_g es la brecha de energía prohibida y E_F es la energía de Fermi (en el caso de un semiconductor intrínseco) [2].

Los principales factores que determinan las propiedades básicas de los materiales semiconductores, es decir, sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas son:

- Composición química y estructura cristalográfica: determinan la magnitud y tipo (directo o indirecto) del *gap* de energía y la masa efectiva de los portadores lo cual tiene una gran influencia sobre las propiedades semiconductoras.
- La presencia de varios defectos e impurezas trae como consecuencia la introducción en el *gap* de energía del semiconductor, de estados electrónicos que influyen fuertemente en las propiedades eléctricas y ópticas del material.
- Las dimensiones del semiconductor: cuando las dimensiones del semiconductor son comparables con la longitud de onda de De Broglie de los portadores (del orden de 10 *nm*) los efectos cuánticos dominan las propiedades semiconductoras.

Los parámetros de red de un semiconductor generalmente dependen de los siguientes factores [3]:

- La concentración de los electrones libres a través de un mínimo potencial de deformación de la banda de valencia ocupada por esos electrones.
- Concentración de los átomos impureza y su diferencia de radios iónicos con respecto a la matriz que sustituyen.
- Tensiones externas (por ejemplo, aquellas introducidas por el sustrato, en el caso de películas delgadas).
- Temperatura.

Por otro lado, la estricta periodicidad de la red se ve perturbada por muchas imperfecciones o defectos. Estas imperfecciones tienen un considerable y, a veces, incluso el poder de control sobre las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas de los semiconductores. Ellos determinan la plasticidad, dureza, y conductividades térmicas y eléctricas [3].

Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no tienen impurezas ni defectos. Cuando la temperatura tiende a 0 *K*, se comportan como aislantes. Cuando la temperatura aumenta, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía para pasar a la banda de conducción y se convierten en electrones de conducción. Los estados desocupados remanentes en la banda de valencia se les denominan huecos, se les asigna una carga positiva (igual en magnitud a la carga del electrón) y también contribuyen a la conductividad.

La generación de pares electrón–hueco y su consecuente recombinación es un proceso continuo teniéndose en promedio la misma densidad de electrones, notada como *n*, en la banda de conducción que de huecos, notada, *p* en la banda de valencia. Esto es:

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

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

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (1-2)$$

Donde $\sigma_e = ne\mu_e$ es la conductividad debida a los electrones en la banda de conducción y $\sigma_p = pe\mu_h$ es la conductividad debida a los huecos en la banda de valencia. μ_e es la movilidad de los electrones y μ_p es la movilidad de los huecos. La conductividad de un semiconductor intrínseco en función de la temperatura viene dada por [1,2]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (1-3)$$

Semiconductores extrínsecos

Las propiedades eléctricas de un semiconductor se ven drásticamente afectadas por la presencia de ciertos tipos de impurezas introducidas ya sea en forma deliberada o no deliberada. Este tipo de semiconductores se denominan extrínsecos. En la Figura 1.2(a) se muestra que, dopando el *Si*, que tiene 4 electrones de valencia, con un elemento de valencia 5 como el *P*, cuatro de éstos electrones forman enlaces covalentes tetraédricos con los del *Si* mientras que el quinto queda débilmente unido al *P* y por excitación térmica, este electrón pasa a la banda de conducción (el *P* queda con carga positiva). Se tiene entonces un semiconductor con más electrones en la banda de conducción que huecos en la banda de valencia se le llama semiconductor tipo *n*.

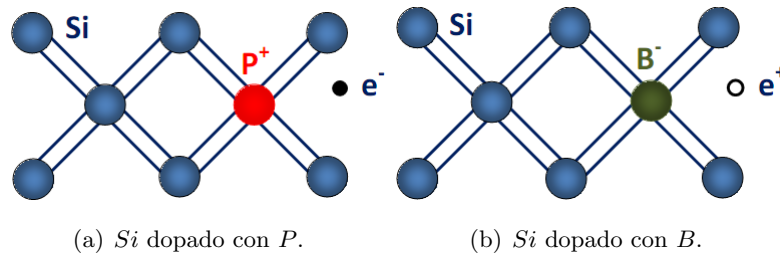


Figura 1.2. (a) Semiconductor tipo *n*. (b) Semiconductor tipo *p* [2].

En el caso del *Si* dopado con átomos de valencia 3 como el *B* (Figura 1.2(b)), se forman enlaces covalentes con tres átomos de *Si* quedando el cuarto enlace carente de un electrón creándose así un hueco. Un electrón de la banda de valencia puede pasar al átomo de *B* (el *B* queda con carga negativa) para llenar el cuarto enlace. Se tiene entonces un semiconductor con más huecos en

la banda de valencia que electrones en la banda de conducción se le denomina semiconductor tipo p .

En el caso del óxido de zinc, éste suele ser un semiconductor tipo n , debido a la existencia ubicua de defectos donores de electrones, como átomos de zinc intersticiales (Zn_i), vacantes de oxígeno (V_O) o impurezas de hidrógeno. Todos estos defectos (denominados usualmente *shallow donors*) introducen en el *gap* niveles de energía cercanos a la banda de conducción, por lo que resultan fácilmente ionizables, aumentando de esta manera la conductividad del material. Por otra parte, la obtención de ZnO de tipo p ha presentado históricamente dificultades considerables, aunque recientemente se ha reportado su obtención en capas delgadas dopadas con nitrógeno. La dificultad para obtener dopaje bipolar (esto es, tanto de tipo n como de tipo p) en el ZnO es una característica común de los semiconductores de *gap* ancho [4].

1.1.2. Semiconductores con propiedades magnéticas

Los semiconductores magnéticos diluidos son semiconductores convencionales a los que se les ha introducido una pequeña cantidad de impurezas magnéticas con el objetivo de inducirles un comportamiento ferromagnético. El dopado sustitucional debe ser tal que no altere en mayor grado las propiedades semiconductoras del material original (por ejemplo, su estructura de bandas). Los átomos magnéticos para el dopado pueden ser metales de transición como Sc , Cr , Mn , Fe , Co , Ni e incluso Cu o elementos de tierras raras como Eu , Gd , Er . Como ejemplos, podemos destacar el $Ga_{1-x}Mn_xAs$, $In_{1-x}Mn_xAs$, $Zn_{1-x}Ni_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$, $Zn_{1-x}Cr_xO$, $Pb_{1-x}Cr_xTe$, entre otros. Las investigaciones encaminadas al entendimiento de las propiedades de los semiconductores magnéticos diluidos se han intensificado en la última década debido a su enorme potencial para su implementación en dispositivos espintrónicos [5]. En la Figura 1.3 se ilustra el proceso que da origen a un semiconductor magnético diluido.

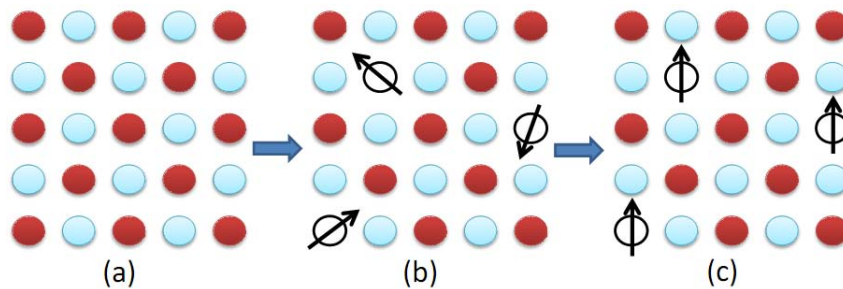


Figura 1.3. (a) Representación de un semiconductor sin átomos magnéticos. (b) El semiconductor se ha dopado con átomos magnéticos (DMS) y está en estado paramagnético. (c) El DMS se encuentra en estado ferromagnético.

1.1.3. El óxido de zinc como matriz de los semiconductores magnéticos diluidos

El ZnO puro existe en tres polimorfos cristalinos: tipo roca salina ($NaCl$), zincblenda (ZnS) y la estructura hexagonal tipo wurtzita (ver Figura 1.4). El ZnO tipo roca salina es una fase metaestable que se forma a ~ 10 GPa [6] (Figura 1.4(a)). El óxido de zinc tipo zincblenda es estable cuando sus cristales crecen con estructura cúbica [7], como es mostrado en la Figura 1.4(b). A partir de cálculos teóricos se pudo establecer una cuarta fase tipo cloruro de cesio ($CsCl$) la cual puede ser posible a temperaturas muy altas, sin embargo esta fase todavía no ha sido experimentalmente observada [8].

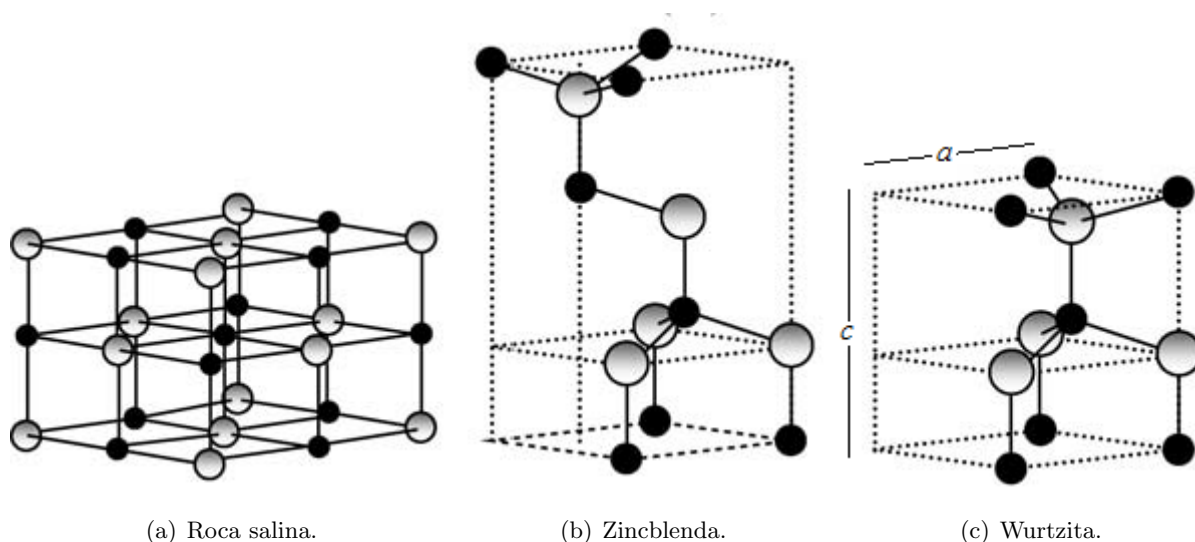


Figura 1.4. Estructuras cristalinas que se presentan en el óxido de zinc [9]. Las esferas de color negro y gris representan a los átomos de zinc y oxígeno respectivamente.

Los parámetros de red del óxido de zinc tipo wurtzita (Figura 1.4(c)) son $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ y $c = 5,21 \text{ \AA}$, así como una relación de parámetros $c/a = 1,60$. La estructura cristalina puede ser descrita por el grupo espacial $P63mc$ y es formado por dos subredes hcp (*hexagonal-closed-packed*) interpenetrados para los iones Zn^{2+} y O^{2-} respectivamente. Tanto el Zn^{2+} como el O^{2-} están coordinados tetraédricamente uno con respecto al otro. Sin embargo, los iones zinc sólo ocupan la mitad del sitio tetraédrico disponible. Luego, la estructura del ZnO está relativamente abierta con todos los sitios octaédricos y la mitad de los sitios tetraédricos desocupados. Esto explica por qué la inclusión de elementos dopantes en la red del ZnO es relativamente fácil y por qué el más común y móvil defecto puntual es el Zn en el sitio intersticial abierto [4].

La estructura cristalina tipo wurtzita de un monocristal de ZnO es mostrada en la Figura 1.5. La celda unitaria contiene dos cationes de zinc y dos aniones oxígeno. Las dos características importantes de la estructura wurtzita son la simetría no central y las superficies polares. Por ejemplo, la

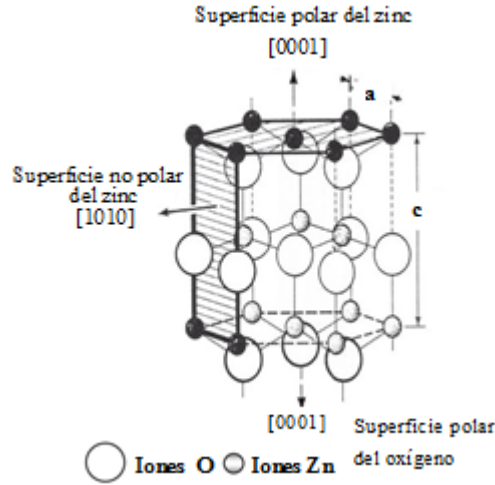


Figura 1.5. Red cristalina tipo wurtzita de un monocristal de ZnO [3].

estructura del óxido de zinc puede ser descrita como un número alternado de planos compuestos por iones O^{2-} y Zn^{2+} coordinados tetraédricamente, apilados alternadamente a lo largo del eje c . Los iones cargados en forma opuesta producen superficies polares de $(0001)-Zn$ cargado positivamente y $(0001)-O$ cargado negativamente, resultando en un momento dipolar y una polarización espontánea a lo largo del eje c , así como la divergencia en la energía superficial [3].

En un cristal real de óxido de zinc, la estructura wurtzita se desvía del arreglo ideal cambiando el valor de la relación c/a o el valor de u [6]. El parámetro u es definido como la longitud del enlace paralelo al eje c (longitud del enlace anión–catión o la distancia a primeros vecinos) [9]. La desviación de la estructura cristalina tipo wurtzita es debida probablemente a la inestabilidad de la red y la ionicidad. Los defectos puntuales tales como los antisitios (un antisitio A ocurre cuando el átomo A está en el sitio B , el cual es un sitio de la red asignado en un estado ordenado [10]) del zinc, vacancias de oxígeno y defectos extendidos tales como las dislocaciones, también pueden hacer que se varíen los parámetros de red del ZnO [3,11].

Otra distorsión importante en la estructura tipo wurtzita proviene del desplazamiento catiónico a lo largo del eje c , el cual es medido por la desviación del parámetro de posición u , que tiene un valor ideal de 0,375. La correlación existente entre la relación c/a y el parámetro u establece que cuando c/a disminuye el parámetro u incrementa en tal forma que las cuatro distancias tetraédricas permanecen casi constantes a través de una distorsión de los ángulos tetraedrales debido a interacciones polares de largo alcance. Estas dos longitudes de enlace ligeramente diferentes serán iguales si la siguiente relación se cumple [3,11] (ver Figura 1.6 [3]).

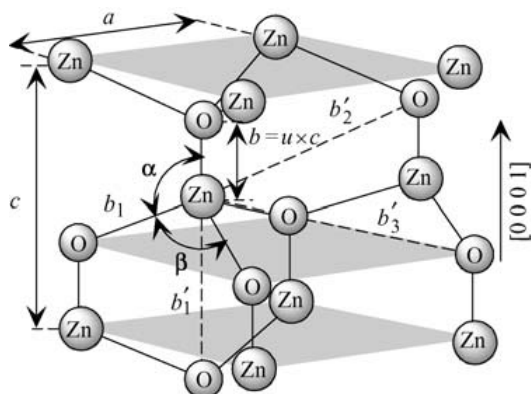


Figura 1.6. Representación esquemática de la estructura tipo wurtzita del óxido de zinc con el parámetro u expresado como la longitud del enlace o la distancia al vecino más cercano b dividido por c (0,375 en un cristal ideal), así como los ángulos de enlace α y β ($109,47^\circ$ en un cristal ideal) [3].

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (1-4)$$

Una relación axial $c/a = 1,633$ (ver Anexo A) resulta cuando se disponen esferas idénticas en forma hexagonal compacta. Cuando dos átomos diferentes están dispuestos en la red hexagonal de forma que los más próximos son diferentes, aparece la estructura tipo wurtzita [12]. Algunos ejemplos se dan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Parámetro a de la red y la relación axial c/a de sustancias que cristalizan en estructura wurtzita [12].

Sustancia	a (Å)	c/a
<i>ZnS</i> (Hex)	2,33	1,63
<i>CdS</i> (Hex)	2,52	1,62
<i>ZnO</i>	3,25	1,60
<i>BeO</i>	2,69	1,63
<i>MgTe</i>	4,52	1,62

Nótese que la relación axial c/a es muchas veces más cercano al valor ideal aun cuando el apilamiento de las capas alternas es exactamente como el de las esferas en contacto [12].

Propiedades y aplicaciones del óxido de zinc

En la Tabla 1.2 [13] se presentan algunas de las propiedades físicas más relevantes del ZnO . Dichas propiedades hacen que el óxido de zinc tenga aplicaciones variadas a nivel industrial. Se usa en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización, y como pigmento en la producción de pinturas, así como su uso en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares. Sin embargo, han sido otras aplicaciones las que ha mantenido el interés y la investigación en dicho material desde principios de la década de 1970. Dentro de este grupo se incluyen las propiedades luminiscentes que permite que se utilice como fósforo en sistemas en los que se requiere la desaparición rápida de la emisión. Se utiliza como varistor gracias a que presenta propiedades eléctricas no óhmicas. También se construyen transductores de ondas acústicas en superficie (Surface Acoustic Wave, SAW) y conductores transparentes [13].

Tabla 1.2. Propiedades del óxido de zinc [13].

Propiedad	Unidades	Valor
Parámetros de red	a (Å)	3,2475–3,2501
	c (Å)	5,2042–5,2075
Temperatura de fusión	T_f (K)	> 2250
Entalpía de formación	ΔH (J/mol)	$6,5 \times 10^5$
Entropía de formación	ΔS (J/mol · K)	100
Calor específico	C_p (J/mol · K)	41
	α_a (K ⁻¹)	$6,5 \times 10^{-6}$
Coeficiente de expansión térmica	α_c (K ⁻¹)	$3,0 \times 10^{-6}$
	Conductividad térmica	λ (W/mK)
Gap (2 K)	E_g (eV)	3,42
Gap(300 K)	E_g (eV)	3,35
Energía de enlace excitónica	E_b (meV)	60

1.1.4. Óxido de zinc dopado con cobalto

El ZnO sustituido con pequeñas cantidades de cobalto es un buen candidato para la obtención de un DMS con propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, ya que combina ciertas ventajas físicas y comerciales tales como un *gap* de energía grande, una movilidad electrónica aceptable, fa-

cilidad de procesamiento, alta pureza y bajo costo. Además, su estructura es relativamente abierta, con todas las posiciones octaédricas y la mitad de las tetraédricas desocupadas, que va a facilitar tanto la incorporación de sustituyentes externos a la red como la difusión de sus propios defectos intrínsecos [14]. Por lo tanto, el ZnO sustituido con cobalto posee un enorme potencial como material multifuncional para la construcción de dispositivos que combinen propiedades magnéticas, ópticas, electromecánicas y semiconductoras [15].

La observación de ferromagnetismo en $Zn_{1-x}Co_xO$ fue reportada por primera vez por Ueda *et al.* en películas (con composiciones entre $x = 0,05-0,25$) depositadas en sustratos de zafiro por PLD (*Pulsed Laser Deposition*, deposición de láser por pulso), aunque la reproducibilidad encontrada fue del orden de un 10 % [16]. Posteriormente, se han publicado numerosos trabajos estudiando las propiedades magnéticas de este material en películas delgadas depositadas por diversas técnicas, como PLD [17–19], CVD (*Chemical Vapour Deposition*, deposición química de vapores) [20,21], recubrimientos con sol–gel [22,23] o *magnetron sputtering* [24,25].

Se ha atribuido para este tipo de compuesto, que el ferromagnetismo observado presenta un carácter intrínseco, encontrándose magnetizaciones de saturación de $< 0,1 \mu_B/Co$ [20], $0,56 \mu_B/Co$ [23], $0,7 \mu_B/Co$ [18] o $0,78 \mu_B/Co$ [24]. Hay que destacar que en algunos casos se ha reportado la observación, en capas delgadas ferromagnéticas con concentraciones de Co menores al 5 % [19], de momentos de saturación de alrededor de $6 \mu_B/Co$, lo que podría relacionarse con la presencia de dos tipos de contribuciones al momento magnético total: una de espín –como es usual– y la otra de momento orbital [25]. Se ha indicado que el ferromagnetismo se optimiza para temperatura de crecimiento bajas (lo que evita la segregación del Co fuera de la estructura del ZnO [17]), bajas presiones parciales de oxígeno (lo que genera vacancias de oxígeno y aporta portadores de tipo n) [19,20] y bajas concentraciones de Co (lo que evita la creación de pares antiferromagnéticos $Co-O-Co$) [19].

La importancia del dopaje de tipo n en la estabilización del ferromagnetismo del $Zn_{1-x}Co_xO$ señalada en primera instancia en algunos trabajos teóricos, ha sido experimentalmente confirmada por Gamelin *et al.* [26–28], quienes demostraron que la exposición de capas paramagnéticas a vapor del Zn induce la aparición de ferromagnetismo a temperatura ambiente ($M_S \sim 0,04\mu_B/Co$), debido a la generación de defectos de zinc intersticiales (de tipo n). Este efecto puede ser revertido mediante una calcinación posterior en O_2 , lo que cancela vacancias de oxígeno y por lo tanto disminuye el carácter n del material, observándose nuevamente un comportamiento paramagnético.

Posteriormente, Sato *et al.* han propuesto un estado ferromagnético similar para el ZnO de tipo n dopado con Co^{2+} . A partir de estos reportes, distintos grupos han fabricado y caracterizado

muestras de $Zn_{1-x}M_xO$ (siendo M un metal de transición) mediante distintos métodos, obteniéndose a menudo resultados aparentemente contradictorios [29].

Ramachandran *et al.* [30] reportaron ferromagnetismo a temperatura ambiente en películas de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ y manifestaron que las propiedades magnéticas de este compuesto se debe a que el Co^{2+} se ubica en las posiciones del Zn^{2+} en la estructura cúbica.

Ivill *et al.* [31] hicieron un estudio de la estructura y el magnetismo en películas con concentraciones de Co de 0 a 30 % utilizando PLD. Para bajas concentraciones de Co se detectó una combinación de ferromagnetismo y paramagnetismo a temperatura ambiente. Películas con 30 % de Co depositadas en vacío mostraron ferromagnetismo a temperatura ambiente. Se sugirió que vacancias de oxígeno creadas durante la deposición en vacío son necesarias para el ferromagnetismo.

Bhargava *et al.* [32] sintetizaron nanopartículas de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ y $0,20$) por el método sol-gel. Usaron como reactivos iniciales el nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y ácido oxálico ($C_2H_2O_4$). Los polvos $Zn_{1-x}Co_xO$ se calcinaron a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Los datos de DRX mostraron la formación de una fase de $Zn_{1-x}Co_xO$ para bajas concentraciones de cobalto ($x \leq 0,15$) mientras que una fase secundaria de Co_3O_4 aparece para $x = 0,20$.

Yang *et al.* reportaron la síntesis de polvos de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 < x \leq 0,09$) por el método sol-gel. El análisis estructural indicó que los iones Co^{2+} sustituyeron los iones Zn^{2+} para formar una solución sólida con estructura wurtzita del ZnO . Las medidas de magnetismo mostraron que $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0,03 \leq x \leq 0,09$) son paramagnéticos a 300 K y el fenómeno ferromagnético aparece en los polvos de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,01$ y $0,02$) [33].

Lakshmi *et al.* [34] sintetizaron sistemas de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ usando la ruta del citrato-gel tomando como materiales de partida los nitratos metálicos. Los estudios de fase y morfología lo realizaron por DRX y TEM respectivamente. Se encontró que las muestras tienen estructura hexagonal tipo wurtzita y poseen un tamaño de cristal en el intervalo 25–65 nm. Observaron también que las muestras exhiben ferromagnetismo a temperatura ambiente y que la magnetización específica disminuye con el aumento del tamaño del cristal.

Mainsiri *et al.* [35], reportaron la síntesis de polvos nanocristalinos de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ por el método del precursor polimérico usando sales de nitrato de zinc y cobalto, obteniendo cuatro polvos calcinados a diferentes temperaturas de 773, 873, 973 y 1073 K por 1 hora. Observaron que los

tamaños de partícula de los polvos aumentaban de 20–150 nm con el incremento de temperatura de calcinación. Los resultados de DRX y FT–IR indicaron que los polvos sintetizados tienen la estructura wurtzita pura sin ninguna modificación en la estructura por la incorporación del cobalto.

Zhou *et al.* [36] estudiaron el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales y magnéticas de polvos de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ sintetizado por el método sol–gel y tratados a diferentes temperaturas de calcinación ($T_s = 673, 723, 773$ y $873 K$) en aire y luego en atmósfera de amoníaco. Los resultados de DRX y de magnetización mostraron que la mayor cristalinidad de la muestra es responsable del aumento de ferromagnetismo cuando $T_s < 723 K$. Sin embargo, el ferromagnetismo disminuye cuando $T_s > 723 K$ debido a la presencia de la segunda fase Co_3O_4 (antiferromagnético).

Muestras de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$, en estructura tipo wurtzita, con tamaño de grano nanométrico también fueron estudiadas por Bhowmik *et al.* Reportaron ferromagnetismo a temperatura ambiente y por encima de ella. Concluyeron que no existen fases secundarias y, que si estas existiesen, y no es posible detectarlas, su efecto sobre el ferromagnetismo es insignificante [37].

Para el caso de muestras policristalinas, se ha reportado la síntesis y caracterización magnética de $Zn_{1-x}Co_xO$ mediante reacción de estado sólido [38,39], descomposición de precursores [40] y coprecipitación [41]. En todos los casos, se concluyó que cuando las muestras no contenían cobalto, no presentaban comportamiento magnético. Adicionalmente, la evolución de la susceptibilidad con la temperatura mostró un comportamiento de tipo Curie con una temperatura interpolada negativa, lo que indicó la presencia de interacciones antiferromagnéticas asociadas a la interacción entre cationes de Co a primeros vecinos.

Deka *et al.* [42] obtuvieron muestras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,00–0,15$) nanométricas mediante el método de autocombustión, observando la presencia de ferromagnetismo hasta temperaturas de magnetización de aproximadamente $750 K$. La magnetización de saturación a temperatura ambiente fue de $0,025 \mu_B/Co$. Sin embargo, en una publicación posterior [43] los mismos autores sugirieron que dicho ferromagnetismo podría proceder de precipitados de Co metálico.

Mir *et al.* obtuvieron polvos de ZnO dopados con Co altamente nanocristalinos obtenidos por un método sol–gel modificado. Se usó un material blanco (*target*) para el crecimiento de las películas tamaño micrométrico por magnetron sputtering RF. Las películas fueron depositadas a temperatura ambiente sobre sustratos de cuarzo. Las películas depositadas fueron policristalinas así como alineadas con el eje c normal al plano del sustrato. Presentan alta transmitancia óptica (90 %) en el intervalo visible, concentración de portadores de carga de aproximadamente $1020 cm^{-3}$ y resis-

tividad eléctrica de $10^{-3}\Omega - cm$ a temperatura ambiente. El análisis del espectro para el Co^{2+} por resonancia paramagnética electrónica (EPR) mostró que el Co fue incorporado sustitucionalmente y la variación angular EPR demuestra un comportamiento tipo monocristalino de las películas con el eje c normal al plano de la película [44].

Es sabido que el ZnO es un fotocatalizador para la decoloración de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas [45]. Sin embargo, la decoloración fotocatalítica procede solamente bajo irradiación UV debido a que el semiconductor ZnO tiene un ancho de banda (gap) de $3,37 eV$ y sólo puede absorber radiación UV con $\lambda < 387 nm$ [46]. “Desafortunadamente”, el espectro solar consiste solo de 5–7 % de radiación UV, el otro 46 % y 47 % del espectro es luz visible y radiación infrarroja, respectivamente [47]. Es por esto que se requieren materiales basados en ZnO capaces de realizar fotocátalisis con luz visible. Los semiconductores magnéticos diluidos basados en ZnO pueden resolver este problema, ya que la incorporación de iones metálicos de transición como Co , Mn y Ni en la estructura del semiconductor modifica su banda gap de tal manera que pueda realizar fotocátalisis bajo irradiación con luz visible [48].

Como ejemplo de aplicaciones fotocatalíticas de $Zn_{1-x}Co_xO$ está el de Xiao *et al.* [48] que prepararon polvos de óxido de zinc sustituido con cobalto, $Zn_{1-x}Co_xO$, a diferentes concentraciones de cobalto ($x = 0, 0,01, 0,03, 0,05$) por el método hidrotérmico. La actividad fotocatalítica de los polvos se evaluó usando un colorante orgánico básico, azul de metileno. Se encontró que la sustitución de Co^{2+} en el ZnO mejora las propiedades fotocatalíticas en comparación con el ZnO sin sustituir. La mayor actividad fotocatalítica se obtuvo cuando el contenido de Co^{2+} en ZnO fue de 0,03.

Más tarde, Xu *et al.* [49] confirmaron el experimento de Xiao Xu *et al.* sintetizando polvos de $Zn_{1-x}Co_xO$ a diferentes concentraciones de cobalto ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ y $0,05$) por el método hidrotérmico. Los resultados de DRX mostraron que los polvos de $Zn_{1-x}Co_xO$ tienen estructura wurtzita hexagonal y su cristalización disminuye con el aumento de la concentración de cobalto. Además, medidas de absorción óptica mostraron que el borde de absorción cambia a mayores longitudes de onda con el incremento de la concentración de cobalto. Los fotocatalizadores de $Zn_{1-x}Co_xO$ mostraron alta actividad fotocatalítica para la decoloración de naranja de metilo. Observaron que la mayor actividad fotocatalítica se consigue con una concentración de Co^{2+} de 3 mol %, obteniéndose una degradación de naranja de metilo de 78 % después de reaccionar durante 240 minutos bajo irradiación de luz visible.

1.2. Proceso sol–gel como ruta de síntesis para los DMS

1.2.1. Generalidades

El proceso de sol-gel, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal–cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula 1–1000 nm, y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son la complejación del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar el gel [50]. Específicamente, el proceso sol–gel consiste en producir una solución de polímeros (u oligómeros) inorgánicos (sol) hidrolizando controladamente, en una secuencia de reacciones de hidrólisis y policondensación, compuestos organometálicos adecuados. En esta etapa, los polímeros precursores de la red inorgánica están en solución, será posible adicionar los compuestos orgánicos. Reacciones de entrecruzamiento posteriores entre los polímeros inorgánicos contenidos en el sol, originan una red tridimensional hinchada por solvente retenido en su interior (gel). Moléculas pequeñas pueden quedar encapsuladas en los poros del gel conservando muchas de sus propiedades. Esta situación puede ser aprovechada tanto en catálisis como en el área de sensores. Si se incorporan macromoléculas se pueden generar estructuras de redes interpenetradas, o bien se puede producir autoacomodamiento de los componentes en capas o en microdominios compatibilizados, principalmente a través de enlaces de hidrógeno. Para sintetizar sólidos se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para:

1. Eliminar el disolvente.
2. Descomponer aniones precursores.
3. Permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización [51].

Los precursores de los cationes pueden ser cloruros, carbonatos, hidróxidos, nitratos y acetatos. La idea general del proceso es redistribuir los cationes atómicamente a través de la estructura polimérica [52]. Básicamente existen tres tipos de procesos sol–gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Estos son:

- Alcoxidos: El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Es por ello que se ha de trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo estándar de reacción [51,52].
- Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado (que en nuestro caso es el ión citrato). Son compuestos poco volátiles y su descomposición se lleva a cabo a 250–300 °C [51].

- β -dicetonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes (Las formas resonantes se caracterizan por una gran estabilidad química. Son claros ejemplos el benceno, el tolueno y multitud de compuestos aromáticos) con una gran capacidad quelante, alta volatilidad y gran capacidad polimerizante cuando están coordinadas con un metal, pero a su vez se descomponen a temperatura muy baja [51].

1.2.2. Pasos del proceso sol–gel

El proceso sol–gel generalmente se puede presentar los siguientes pasos [53], que son esquematizados en la Figura 1.7.

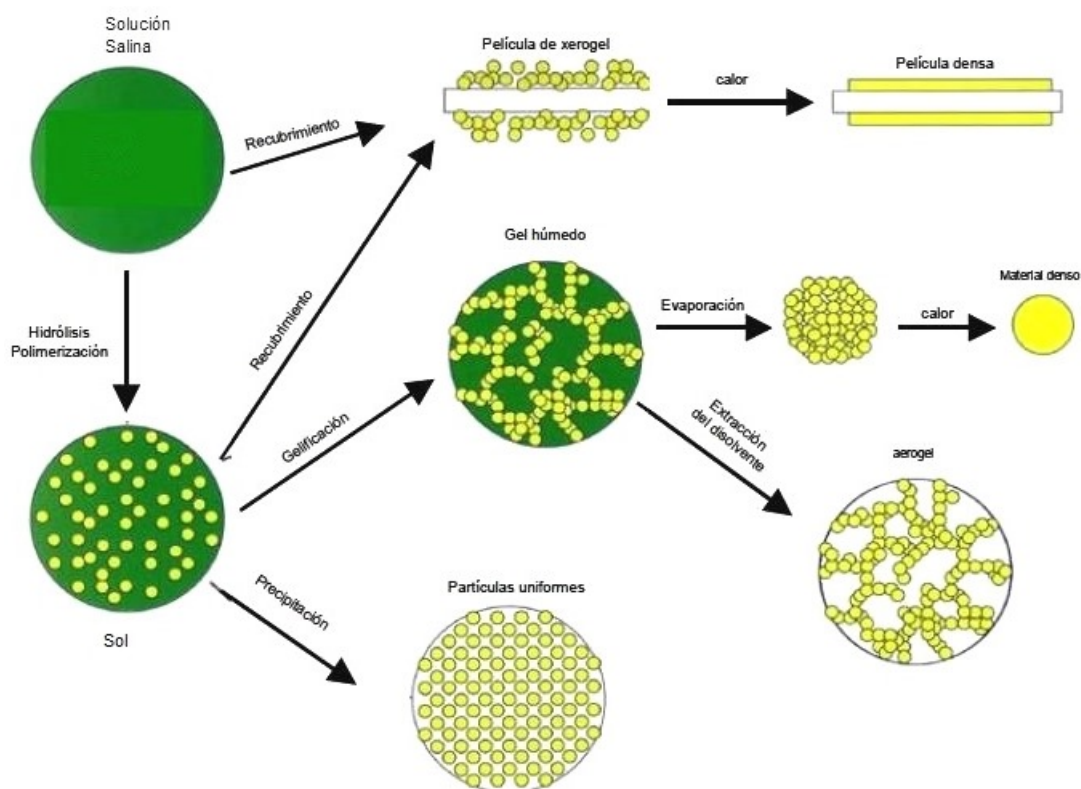


Figura 1.7. Descripción esquemática del proceso sol–gel [53].

Formación del sol

La primera etapa del proceso es la preparación del sol, que puede producirse a partir de los materiales precursores citados anteriormente. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1–100 *nm*. Habitualmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación

del precursor molecular hasta conducir a un oxi–hidróxido metálico amorfo [54,55].

Hidrólisis

Cuando se disuelven cationes metálicos (generalmente introducidos como sales) M^{Z+} en agua pura, éstos son solvatados por las moléculas de agua como se observa en la Figura 1.8 [56].

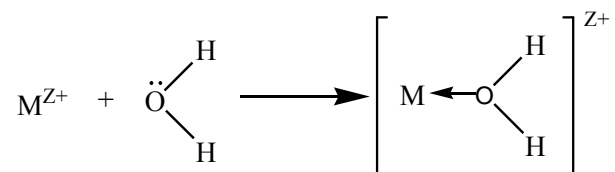
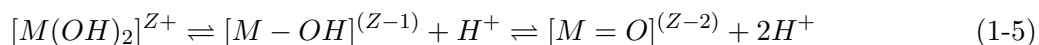


Figura 1.8. Reacción de solvatación entre un catión de metal de transición M y el agua [56].

Para los cationes de los metales de transición, la transferencia de carga ocurre desde el orbital lleno $3a_1$ (simetría asociada a las moléculas de agua) provenientes de la molécula de agua hacia los orbitales d vacíos del metal de transición. Esto causa que la carga parcial del hidrógeno se incremente, haciendo que la molécula de agua se torne ácida. Dependiendo de la acidez del agua y de la magnitud de la carga parcial, se establece el equilibrio, que se denomina hidrólisis [56]:



La ecuación (1-5) muestra tres tipos de ligandos presentes en un medio acuoso no complejo [56]:

- Acuo, $M(OH)_2$,
- Hidroxo, $M - OH$,
- Oxo, $M = O$.

Cualquier precursor inorgánico puede ser descrito mediante la fórmula $[MO_N H_{2N-h}]^{(Z-h)+}$ donde N es el número de coordinación de las moléculas de aguas alrededor de M y h se define como la relación molar de hidrólisis. De aquí, se pueden plantear las siguientes situaciones [56]:

1. Cuando $h = 0$ se obtiene el ión acuo, $[M(OH_2)_N]^{Z+}$
2. Si $h = 2N$ se forma el ión oxi $[MO_N]^{(2N-Z)-}$
3. Para $0 < h < 2N$ se forma un ión oxo–hidroxo $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-Z)-}$, ($h > N$)
4. El ión acuo–hidroxo $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{(N+x-Z)-}$ aparece cuando $h < N$
5. Si $h = N$ se forma el ión hidroxo $[M(OH)_N]^{(N-Z)-}$.

La hidrólisis del precursor molecular, su reacción con el agua, usualmente se realiza en presencia de un catalizador ácido o básico el cual permite el control de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis. Durante la hidrólisis se forman grupos $M - OH$ al tiempo en que se liberan constituyentes orgánicos de la mezcla reactiva, como por ejemplo, grupos $R - OH$ (alcoholes). Los grupos $M - OH$ comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales [56].

Envejecimiento

El envejecimiento del gel (sinéresis), durante la cual la reacción de policondensación continúa hasta que el gel se transforma en una masa sólida, acompañada por la contracción de la red del gel y la expulsión del solvente de los poros del gel. La maduración de Ostwald y las transformaciones de fase pueden ocurrir al mismo tiempo con la sinéresis. El proceso de envejecimiento del gel puede exceder 7 días y es crítico para la prevención de rajaduras en el gel que ha sido moldeado [52,56].

Secado

Se da cuando el agua y otros líquidos volátiles son removidos de la red del gel. Este proceso es complicado debido a los cambios fundamentales en la estructura del gel. El proceso de secado mismo ha sido descompuesto en cuatro pasos distintos:

1. El periodo de velocidad constante
2. El punto crítico
3. El primer periodo de caída de velocidad
4. El segundo periodo de caída de velocidad

Como un gel es evaporado a sequedad, tanto por evaporación térmica como por extracción por solventes supercríticos, la estructura del gel —en algunos casos— cambia sustancialmente. Durante el secado térmico o evaporación a temperatura ambiente, fuerzas capilares inducen estrés en el gel, que incrementa el número de coordinación de las partículas e induce el colapso de la red. El incremento en el número de coordinación de las partículas resulta en la formación de enlaces adicionales que fortalecen la estructura contra colapsos adicionales y eventualmente permite la formación de una estructura de poros rígida. La estructura del xerogel resultante puede ser considerada un colapsado, una forma altamente distorsionada de la red del gel original. La extracción supercrítica de solventes no induce estresamientos capilares debido a la falta de interfases solvente—vapor. Como resultado, las fuerzas compresivas que influyen sobre la estructura del gel son significativamente disminuidas con respecto a aquellas creadas durante la formación de un xerogel. Los aerogeles consecuentemente retienen una fuerte semejanza con su estructura de red de gel original (ver Figura 1.7) [52–56].

Densificación

La eliminación de los compuestos orgánicos y agua enlazada químicamente al sistema ocurre en la etapa inicial de densificación entre los $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura que se requiere para eliminar estos compuestos. Posteriormente ocurre una siguiente etapa que se presenta desde $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. En esta etapa la estructura abierta se colapsa disminuyendo la porosidad dando lugar a un material denso y cristalino [57].

1.2.3. Método citrato

El método del citrato es una variación del proceso sol–gel en la cual se usa ácido cítrico como agente acomplejante. Este ácido cítrico fue aislado en forma pura a partir del jugo de limón por Scheele en 1784 y ha sido encontrado en la mayoría de los tejidos animales y vegetales. El ácido es, sin embargo, preparado generalmente por la fermentación que pueda convertir glucosa en citrato casi cuantitativamente. En la purificación, los cristales incoloros son formados en aire seco, cuando los cristales crecen a partir de la solución caliente, da como resultado la forma anhidra [58]. Este ácido tiene muchas aplicaciones, pero en este trabajo nos centraremos en su habilidad para quelatar cationes tales como el cerio (*Ce*), calcio (*Ca*), estroncio (*Sr*) manganeso (*Mn*), hierro (*Fe*), zinc (*Zn*), cobalto (*Co*) entre otros.

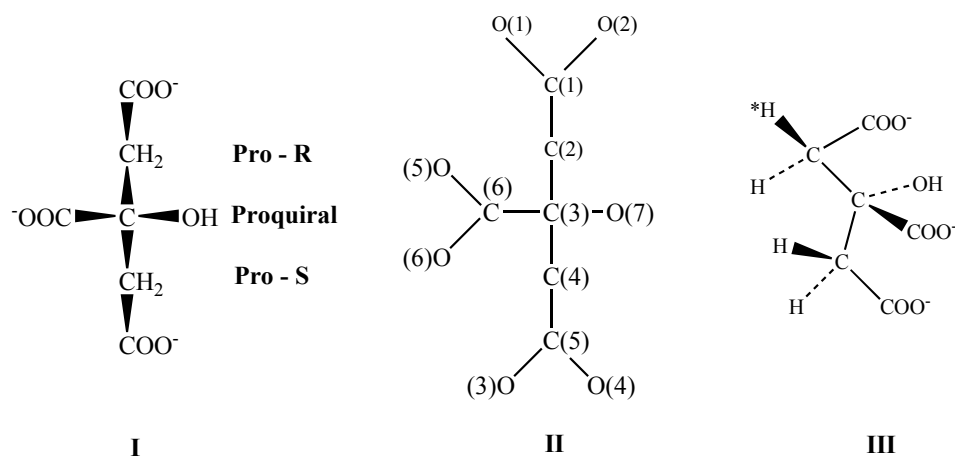


Figura 1.9. Estructuras para el ácido cítrico: **I**. Estructura del ión citrato, **II**. Estructura numerada y **III**. Perspectiva general [58].

Como se muestra en la Figura 1.9 no hay carbonos asimétricos en el ácido cítrico o su anión pero si son vistos como en **I**, el grupo carboximetilo ($\text{CH}_2 - \text{COO}^-$) el cual se encuentra arriba puede ser siempre distinguido a partir del grupo carboximetilo de abajo por su relación con los grupos carboxilos e hidroxilo centrales; esos dos grupos carboximetilos son designados como pro–*R* y

pro-*S* respectivamente, en el sistema *R/S*. Sin embargo, el anión proquiral o ácido pueden hacerse asimétricos por sustitución de los átomos de hidrógeno en los grupos metilénicos por otro átomo o grupo. La estructura tridimensional del ácido cítrico y su monohidrato así como muchas de sus sales, han sido estudiados por métodos de difracción de rayos X. Hay cuatro grupos ionizables en el ácido carboxílico (tres grupos carboxilos, $pK_1 = 3,13$; $pK_2 = 4,76$; $pK_3 = 6,40$ y el grupo hidroxilo con un valor de $pK_4 \geq 11$). En el estado sólido, se ha encontrado que el grupo carboxilo central (α hacia un grupo hidroxilo) es ionizado primero, luego los dos carboxilos terminales y finalmente el grupo hidroxilo. Estudios de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) indicaron que este orden de ionización generalmente se encuentra en solución [58].

Luego, según las explicaciones anteriores, se pueden preparar citratos cristalinos, entre los cuales se encuentra el $[VO_2(C_6H_6O_7)]_2^{2-}$ [59], citratos de cobalto poliméricos [60], complejos de citrato e hidracina de *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cd* y *Cu* [61], así como citratos de galio y aluminio [62], lantano [63], lantano-titanio [64], manganeso [65], entre otros; así como citratos amorfos intermediarios para otro tipo de compuestos, en su mayoría óxidos, como el óxido de zinc dopado con cobalto, nuestro objeto de estudio.

Efecto térmico sobre el ácido cítrico en el proceso sol-gel

El proceso sol-gel es usualmente muy sensible a los siguientes parámetros experimentales [66]:

- Temperatura
- Valores de *pH*
- Composiciones químicas
- Concentración de los reactivos
- Naturaleza del solvente

Con respecto a la temperatura, se ha concluido que el ácido cítrico **A** se descompone a baja velocidad ($< 250 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) por una serie de pasos que involucran deshidroxilaciones y descarboxilaciones endotérmicas con la formación de ácido aconítico **B**, ácido itacónico **C**, anhídrido itacónico **D** y anhídrido citracónico **E** como se muestra en la Figura 1.10.

Luego, por tratamiento térmico el ácido cítrico cuando están presentes metales para producir óxidos, también se dan estos pasos, que también involucran la formación de gases (CO_2 y H_2O) proveniente de la parte orgánica, mientras que por el uso de los nitratos como reactivos iniciales genera gran cantidad de dióxido de nitrógeno. El uso de nitratos metálicos genera una atmósfera reductora que

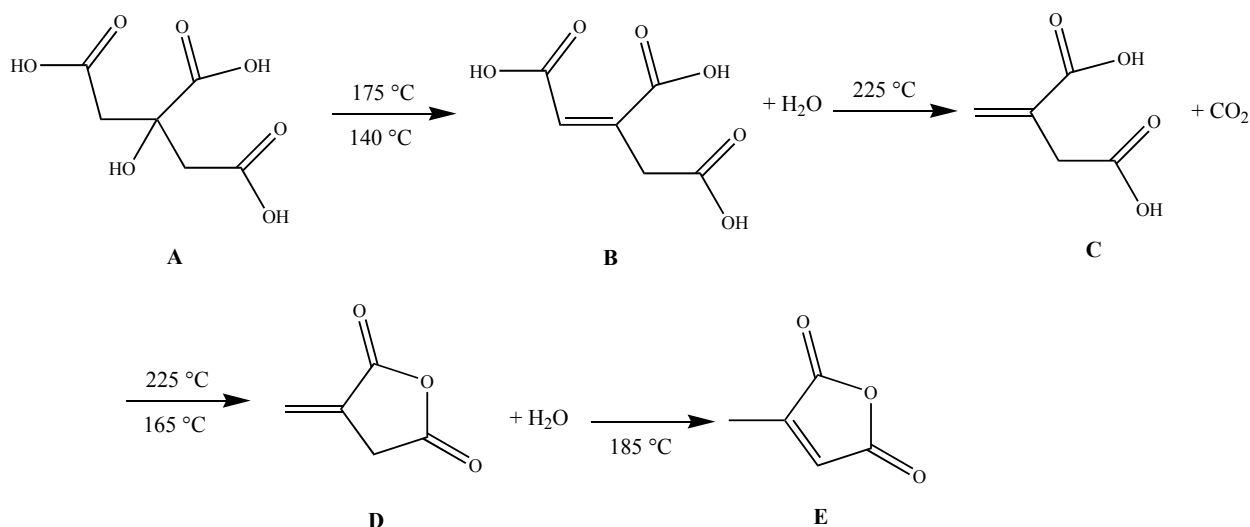


Figura 1.10. Secuencia de descomposición del ácido cítrico [67].

convierte el polímero metálico en óxido, por lo que se ha desarrollado esta ruta sintética como un método viable de óxidos metálicos nanoparticulados [68].

1.3. Análisis químico: Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

1.3.1. Fundamento de la técnica

La espectroscopía de absorción atómica (en inglés, *Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS) tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda (λ) determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de la radiación incidente [69]. Esta técnica es muy sensible, precisa y específica, y es ampliamente utilizada en el laboratorio para determinar elementos químicos, como *Li*, *Al*, *Cu*, *Fe*, *Zn*, *Co* y otros metales pesados.

La espectroscopía de absorción atómica se basa en la capacidad de los electrones de un elemento en el estado fundamental para promoverse a orbitales más excitados gracias a la energía absorbida en forma de luz. Dado que los saltos energéticos son característicos de cada sustancia, también lo son las longitudes de onda de la luz que absorben para pasar a esos estados excitados. Estas determinadas longitudes de onda a las cuales absorbe el elemento tienen un ancho de banda muy estrecho (0,01 nm) y por ello se denomina líneas espectrales. De esta forma, para cada elemento se crea un espectro formado por las líneas espectrales. Para realizar la absorción atómica, la muestra se vaporiza inicialmente y los elementos se disocian y se reducen a su estado atómico fundamental

[69]:



Para ello se utilizan sistemas de atomización que proporcionarán la temperatura suficiente para que los átomos alcancen el estado fundamental [69]. El proceso de absorción atómica se ilustra en la Figura 1.11.

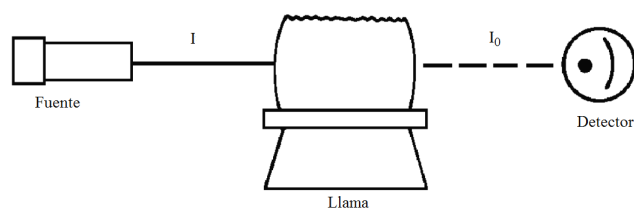


Figura 1.11. Proceso de absorción atómica [70].

La luz en la longitud de onda de resonancia de la intensidad inicial I_0 es enfocada en la llama que contiene los átomos en estado inicial. La cantidad inicial de intensidad se disminuye por una cantidad determinada de átomos concentrados en la llama. La luz es entonces dirigida hacia el detector donde la intensidad reducida I es medida. La cantidad de luz absorbida es determinada por la comparación de I e I_0 [70]:

$$I_p = I - I_0 \quad (1-7)$$

Muchos términos se usaron para definir la cantidad de luz absorbida el cual tenga lugar. La transmitancia es definida como la relación entre la intensidad final y la intensidad inicial:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1-8)$$

La transmitancia es un indicio de la fracción de la luz inicial que pasa a través de la llama hacia el detector. El porcentaje de transmisión es simplemente la transmitancia en términos de porcentaje

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (1-9)$$

El porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmitancia, definiendo el porcentaje de la luz inicial es cual es absorbida en la llama:

$$\%A = 100\% - \%T \quad (1-10)$$

Estos términos son fáciles de visualizar sobre una base física. El cuarto término, la absorbancia, es una cantidad puramente matemática. La absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de la luz en la espectroscopía de absorción atómica, como esta cantidad sigue una relación lineal con la concentración, la ley de Beer–Lambert define esta relación [70,71]:

$$A = \epsilon bc \quad (1-11)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorción, una constante característica de la especie absorbida, b es la longitud de la celda empleada y c es la concentración de la especie que absorbe. La ecuación (1-11) indica simplemente que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes para unas condiciones instrumentales dadas [70,71]. En el caso de la espectroscopía de absorción atómica, no es necesario calcular el coeficiente de absorción [72]. Este comportamiento directamente proporcional entre la absorbancia y la concentración es observada en AAS. Cuando la absorbancia de las soluciones stock contienen concentraciones conocidas de la especie química a determinar, éstas son medidas y los datos de absorbancia son graficados en función de la concentración [70,71]. Aplicar la ley de Beer–Lambert directamente en la espectroscopía AA es difícil debido a la eficiencia de la atomización de la muestra de la matriz y a la no uniformidad de la concentración, y a la longitud de la trayectoria de los átomos de la especie química. Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con los estándares de concentración conocida [72].

1.3.2. Instrumentación

La excitación de los átomos se produce con un haz cuya longitud de onda corresponde a la energía necesaria por parte de los electrones para saltar a un orbital más excitado. Para ello se emplea una lámpara de cátodo hueco, fabricada con el mismo metal que va a ser analizado y rellena con un gas inerte a baja presión, habitualmente argón o neón [73] (Figura 1.12).

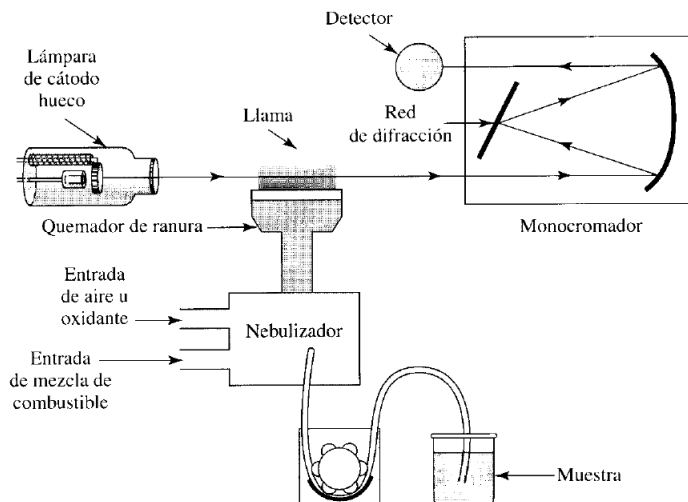


Figura 1.12. Esquema de un equipo de espectroscopía de absorción atómica [73].

Estas lámparas emiten una energía ($h\nu$) a las longitudes de onda características del elemento del que está hecho el cátodo y, por consiguiente, se necesita una lámpara de cátodo hueco distinta para cada metal que se vaya a determinar. Por ejemplo, una lámpara de cátodo hueco de hierro sólo se puede emplear para determinar hierro. La energía que emite la lámpara la absorben los átomos de la muestra:



Existen distintos tipos de atomizadores: unos emplean una llama que utiliza una mezcla de distintos gases como combustible, y que alcanza unas temperaturas de unos $2300\text{ }^\circ\text{C}$, otros son sistemas sin llama, como el horno de grafito, que permite alcanzar temperaturas mayores que las de la llama. Los atomizadores con llama se pueden usar para elementos como *Zn* o *Fe* mientras que los atomizadores sin llama son necesarios para analizar *Al* y los metales pesados, como el *Pb*. De esta forma, los átomos están en disposición de absorber energía correspondiente a su banda espectral.

El número de átomos en estado basal es más $99,9\%$ del total de átomos, por lo que la mayoría de los átomos son capaces de absorber la energía radiante emitida por la lámpara de cátodo hueco. Estos equipos también disponen de un sistema selector de longitud de onda (monocromador), un detector y un sistema de análisis de la señal recibida. La concentración se determina mediante la ley de Beer–Lambert [73]. En general, cuando la absorbancia se mide a una longitud de onda única, se escoge el máximo de absorción [72].

1.4. Microscopía Electrónica de Barrido

En muchos campos de la biología, química, de las ciencias de los materiales, de la biología y la geología, es de cada vez más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física de la superficie de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopía óptica. En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones [69,74,75].

1.4.1. Producción de electrones secundarios

Cuando la superficie de un sólido se bombardea con un haz de electrones cuya energía es del orden de varios keV , se observa que a lo largo de la superficie se emiten electrones con energías de $50 eV$ o menos junto con los electrones retrodispersados. El número de estos electrones secundarios es generalmente, del orden de la mitad a la quinta parte de los electrones retrodispersados o incluso menos. Los electrones secundarios se producen como resultado de interacciones entre los electrones altamente energéticos del haz y los electrones de conducción, débilmente enlazados, del sólido, lo que da lugar a la expulsión de estos electrones de la banda de conducción con energías de unos pocos eV . Los electrones secundarios se pueden producir a una profundidad de tan sólo 50 a 500 \AA y forman un haz que tiene un diámetro algo superior al haz incidente. Puede evitarse que los electrones secundarios lleguen al detector desviando ligeramente la posición del mismo [69,75].

1.4.2. Instrumentación

La Figura 1.13 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y una microsonda electrónica de barrido. Obsérvese que se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

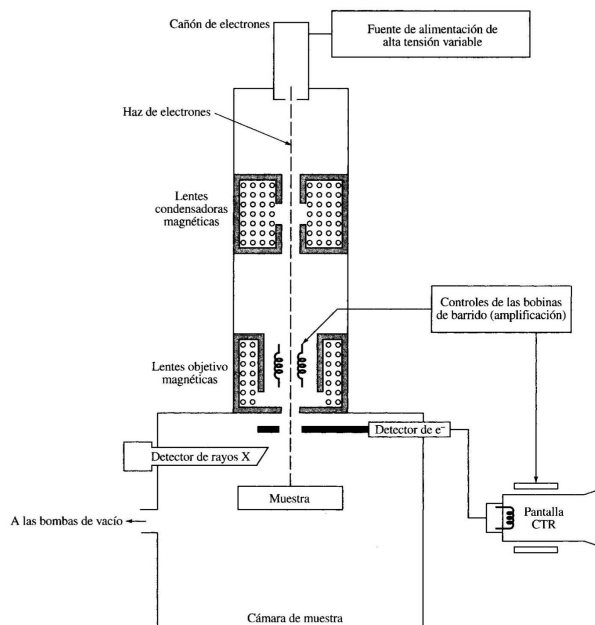


Figura 1.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [69].

1.5. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica fisicoquímica no destructiva que nos permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las propiedades de los compuestos tales como estructura cristalina, parámetros de red, fases presentes y posiciones atómicas; es decir, su caracterización estructural [76]. Los rayos X son dispersados en el cristal a causa de la interacción de los fotones con las densidades electrónicas de los átomos y no con el átomo como un todo [77].

1.5.1. Ley de Bragg

Hay muchas teorías y ecuaciones sobre la relación entre el patrón de difracción y la estructura del material. La ley de Bragg es una manera simple para describir la difracción de los rayos X por un cristal. En la Figura 1.14 [78], los rayos X incidentes interactúan con los planos del cristal con un ángulo incidente θ y un ángulo de reflexión θ . El pico de difracción se observa cuando la condición de Bragg se cumple [79]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-13)$$

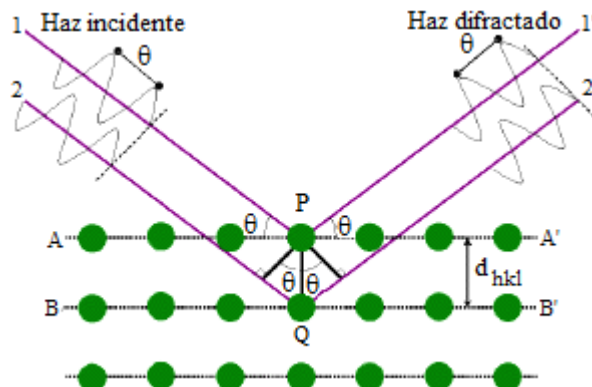


Figura 1.14. Ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ [78].

Donde λ es la longitud de onda, d es la distancia entre cada uno de los planos adyacentes del cristal (espaciado d), λ es el ángulo de Bragg en el que se observa un pico de difracción, y n es un número entero, denominado el orden de la reflexión. Esto significa que la condición de Bragg con varios espaciados d y ángulos 2θ pueden ser satisfechas por diferentes longitudes de onda de rayos X (energías). La reflexión de primer orden ($n = 1$) es a partir de la energía fundamental, y las reflexiones de segundo o tercer orden son de energías armónicas de dos o tres veces la energía fundamental [79].

En la difracción de rayos X usando una sola longitud de onda, la ecuación de Bragg es expresada típicamente con $n = 1$ para el primero orden de difracción debido a que las reflexiones de orden superior pueden ser considerados como de planos reticulares diferentes. Por ejemplo, la reflexión de segundo orden de los planos (hkl) es equivalente a la reflexión de primer orden proveniente de los planos $(2h, 2k, 2l)$. El pico de difracción es mostrado como intensidad difractada en un determinado intervalo de 2θ . Para cristales perfectos con instrumentación perfecta, el pico es una función delta (la línea vertical en negrilla) como se muestra en la Figura 1.15(a). La intensidad es denotada como I [79].

La función delta es un modelo muy simplificado que requiere un cristal perfecto sin estructura mosaica y que los rayos X sean monocromáticos y perfectamente colimados. Un pico de difracción típico es un pico ancho mostrado por la línea curvadas en la Figura 1.15(a) [79].

1.5.2. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld o refinamiento de Rietveld, fue desarrollado en 1967 por Hugo Rietveld, el cual es un método de ajuste o de refinamiento de la estructura cristalina, que en sus inicios fue

enfocado a la caracterización de una muestra monofásica y en la actualidad también se aplica a muestras polifásicas. El ajuste engloba algunos criterios como son: los parámetros de red (grupo espacial, sitios atómicos, distancias interplanares), del material, así como también los efectos del equipo, conocidos como efectos instrumentales que son ajustados en el refinamiento, el cual se realiza comparando el perfil calculado, generado mediante el modelo estructural de partida, contra el perfil de difracción experimental [80,81].

Para realizar el proceso de refinamiento, se necesita de los datos de intensidad medidos experimentalmente (y_i), obtenidos a partir de la medición realizada a la muestra con el difractor de forma puntual, datos de la estructura para obtener el perfil calculado y así poder realizar la simulación de la estructura, para ajustarla al perfil de difracción experimental. El proceso de refinamiento se realiza, por el método de mínimos cuadrados entre el patrón observado (experimental) y el calculado (modelo inicial), así una vez obtenido el mejor ajuste entre los datos experimentales y el calculado, es decir cuando el calculado se parezca lo más posible al perfil experimental, es entonces cuando se decide terminar el ajuste. Los parámetros que se consideran dentro del proceso de refinamiento y que son ajustables (de manera simultánea) se clasifican en dos grupos:

- Por cada fase: se tienen las características microestructurales, así como las propiedades físicas y químicas del material en estudio.

[1] Parámetros de red.	[7] Parámetros del ensanchamiento del perfil.
[2] Factores térmicos anisotrópicos.	
[3] Factores de escala.	[8] Tamaño de cristal y microtensiones.
[4] Posiciones atómicas.	[9] Factores de extinción.
[5] Factores térmicos isotrópicos.	
[6] Factores de ocupación.	[10] Orientación preferencial.

- Globales: son asociados a las características del equipo y de la muestra como:

[1] Desplazamiento del cero.	[5] Transparencia de la muestra.
[2] Perfil instrumental.	[6] Absorción de la muestra.
[3] Asimetría del perfil de difracción.	[7] Desplazamiento de la muestra.
[4] Fondo(<i>background</i>).	[8] Longitud de onda.

Descripción del método

El método fue desarrollado originalmente para difracción de neutrones. El método es el mismo, no importa por cuál técnica de difracción de polvo se obtenga los datos. La cantidad minimizada en el refinamiento de mínimos cuadrados es el residuo S_y

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1-14)$$

Donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada en el paso i y y_{ci} es la intensidad calculada en el paso i . Un diagrama de difracción de polvo de un material cristalino puede pensarse como una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene una altura máxima, una posición, un ancho, un decaimiento de la intensidad con la distancia al centro del pico, y un área integrada la cual es proporcional a la intensidad de Bragg, I_K , donde K denota los índices de Miller h, k, l . I_K es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $|F_K|^2$.

Típicamente, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad, y_i , observada. Las intensidades, y_{ci} , son determinadas de los valores de $|F_K|^2$ calculados del modelo estructural, sumando las contribuciones de reflexiones de Bragg cercanas (dentro de un intervalo específico) más el fondo:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (1-15)$$

Donde s es el factor de escala, K representa los índices de Miller hkl para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad, ϕ es la función que representa el perfil de difracción, P_K es la función de orientación preferencial, A es el factor de absorción, F_K es el factor de estructura para la reflexión de Bragg de índice K , y_{bi} es la intensidad del fondo en el paso i . El factor de absorción efectiva A depende con la geometría del instrumento, es tomado como constante para los difractómetros de rayos X con geometría de Bragg–Brentano.

El procedimiento de mínimos cuadrados lleva a un conjunto de ecuaciones normales, que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas, y_{ci} , con respecto a cada uno de los parámetros ajustables y se resuelven por inversión de la matriz normal con elementos M_{ij} , dada por:

$$M_{ij} = - \sum_k \left[(y_k - y_{ck}) \left(\frac{\partial^2 y_{ck}}{\partial x_i \partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_j} \right) \right] \quad (1-16)$$

Donde x_i y x_j son los parámetros ajustables. En el uso de este algoritmo es muy común aproximar el elemento de matriz despreciando el primer término. Como resultado se tiene una matriz $m \times m$ elementos, donde m es el número de parámetros refinables. Como el residuo es una función no

lineal en la mayoría de sus parámetros, la solución se halla por procesos iterativos en los cuales se calculan los incrementos de las variables:

$$\Delta x_k = \sum M_{ij}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (1-17)$$

Los mismos son luego aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el modelo y el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la convergencia. Precisamente, debido a esta no linealidad de las relaciones entre los parámetros y las intensidades, el modelo inicial debe estar cerca del modelo correcto para poder alcanzar el mínimo global, que en caso contrario deberá aplicarse un procedimiento de mínimos cuadrados no lineal, utilizar diferentes algoritmos a lo largo del proceso de refinamiento o refinar sobre diferentes conjuntos de datos (Rayos X y neutrones) para evitar caer en falsos mínimos.

El modelo seleccionado para el cálculo de intensidades y_{ci} contempla distintas posibilidades para seleccionar la forma y ancho del perfil de la reflexión, factores correctivos por errores producidos por el desplazamiento de la muestra o corrimiento de cero del instrumental, parámetros refinables para corregir la asimetría de los perfiles a bajo ángulo, el fondo y la orientación preferencial de la muestra. La intensidad del fondo en el paso i -ésimo y_{bi} , puede ser obtenida de una tabla de intensidades, de una interpolación lineal o de una función específica para el fondo. En este caso normalmente se usa una función polinomial que permite ajustar el fondo con coeficientes hasta orden 5 y cuyo origen de expansión polinomial (BKPOS) puede ser elegida:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_{m0} \left[\left(\frac{2\theta_i}{\text{BKPOS}} \right) - 1 \right]^m \quad (1-18)$$

Las funciones disponibles que modelan el perfil de las reflexiones y corresponden generalmente a Gaussianas, Lorentzianas, Lorentzianas modificadas, Pearson VII, Pseudo-Voigt, siendo esta última una de las más utilizadas para datos de difracción de rayos X.

$$\text{Gaussiana (G)} \quad \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2} \right] \quad (1-19)$$

$$\text{Gaussiana (G)} \quad \frac{\sqrt{C_1}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp \left[\left(1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2} \right)^{-1} \right] \quad (1-20)$$

$$\text{Pearson VII} \quad \frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2} \right]^{-m} \quad (1-21)$$

$$\text{Pseudo - Voigt} \quad \eta L + (1 - \eta)G \quad (1-22)$$

Donde C_0 , C_1 y C_4 son constantes y $\eta = \eta(2\theta)$. El ancho de las reflexiones medido por el ancho a mitad de altura (FWHM) B y el ancho del pico medido por el ancho integral β resultan bien modelados por las siguientes expresiones:

$$B^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (1-23)$$

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (1-24)$$

En las cuales U , V y W son los parámetros refinables [80,81].

Criterios de ajuste

Este proceso se hace basándose en el criterio de considerar los factores de ajuste del modelo, los cuales son: R_F , R_B , R_P y R_{WP} , cuyos valores deben tener como máximo un 10 %. Sus expresiones matemáticas se muestran a continuación [80].

$$\text{Factor de estructura } (R_F) \frac{\sum |(I_{k-obs})^{1/2} - I_{k-calc})^{1/2}|}{\sum (I_{k-obs})^{1/2}} \quad (1-25)$$

$$\text{R patrón } (R_P) \frac{\sum |(y_{i-obs}) - y_{i-calc}|}{\sum (y_{i-obs})} \quad (1-26)$$

$$\text{R patrón esperado } (R_{WP}) \frac{\sum w_i (y_{i-obs} - y_{i-calc})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \quad (1-27)$$

$$\text{R esperado } (R_e) \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{i-obs}} \right]^{1/2} \quad (1-28)$$

$$\text{Bondad del ajuste } (\chi^2) \left[\frac{S_y}{N - P} \right]^{1/2} = \frac{R_{WP}}{R_e} \quad (1-29)$$

Un orden de magnitud de los diferentes parámetros de ajuste indicativo de un buen acuerdo entre el modelo y los datos experimentales es $12 < R_p < 20$ y $13 < R_{wp} < 25$. En principio, en un refinamiento estructural correcto, los parámetros R_{wp} y R_e deberían tener valores similares. No obstante, en la práctica R_{wp} siempre es algo mayor que R_e [82]. El valor de la bondad del ajuste χ^2 expresado en la ecuación (1-29) idealmente debe estar en el intervalo $1 < \chi^2 < 1,3$ [80,81]. El software utilizado en este trabajo para el refinamiento fue Fullprof [83].

1.5.3. Anchura del perfil de difracción

El ancho de pico se puede deber a varios efectos, incluyendo la condición de cristal imperfecto, las microtensiones, estructura mosaica y tamaño finito, condiciones ambientales tales como la vibración térmica y condiciones instrumentales como el tamaño del haz de los rayos X, la divergencia del rayo, la distribución del espectro del rayo y la resolución del detector. La línea curva da un perfil de difracción, que es la distribución de intensidad en la vecindad del ángulo de Bragg. El punto más alto sobre la curva da la intensidad máxima del pico, $I_{\text{máx}}$ (para los factores que afectan la intensidad del pico de difracción, ver Anexo B). El ancho del pico es típicamente medido por su ancho a la altura media (FWHM, *full width at half maximum*). El FWHM fue uno de los primeros parámetros utilizados para evaluar el ensanchamiento del perfil de difracción, el cual se obtiene considerando el máximo de intensidad, $I_{\text{máx}}$ y teniendo en cuenta los ángulos de dispersión inicial y final ($2\theta_1$ y $2\theta_2$) del pico de difracción donde se determina el ancho a la altura media. El FWHM lo definimos como [79]:

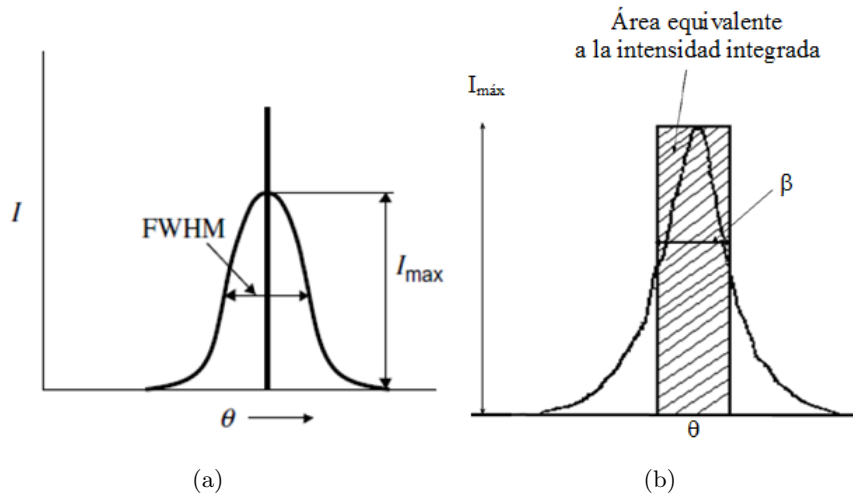


Figura 1.15. Representación gráfica de los métodos para el estudio de la anchura del perfil de difracción. (a) FWHM [79]. (b) Ancho integral β [84].

$$B = FWHM = \frac{1}{2} \frac{(2\theta_2 - 2\theta_1)}{I_{\text{máx}}} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{I_{\text{máx}}} \quad (1-30)$$

La energía total difractada del rayo puede ser medido con el área bajo la curva de un pico de difracción y el cual se denomina intensidad integrada. La intensidad integrada es un valor más consistente para medir la intensidad de un pico de difracción, ya que es menos afectada por todos los factores de ensanchamiento que afectan a los picos. Las causas del ensanchamiento de los picos, aumento del FWHM, generalmente reducen la altura máxima del pico ($I_{\text{máx}}$), al mismo tiempo. Por lo tanto, la variación total de la intensidad integrada es menos significativa comparada con las variaciones del FWHM e $I_{\text{máx}}$.

El ancho integral (*integral breadth*) se da por el área equivalente a la intensidad integrada (ver Figura 1.15(b)) y éste lo podemos expresar de la siguiente manera [84]:

$$\beta = \frac{1}{I_{\text{máx}}} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (1-31)$$

1.5.4. Determinación del tamaño de cristal: ecuación de Scherrer

Aquí consideraremos el efecto sobre el patrón de difracción de un cristal con el tipo de imperfección más simple: el efecto del tamaño de cristal. Partimos del hecho de que la intensidad para un monocristal paralelepípedo está dado por [85]

$$I = I_e F^2 \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(s - s_0) \cdot N_1 a_1}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(s - s_0) \cdot a_1} \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(s - s_0) \cdot N_2 a_2}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(s - s_0) \cdot a_2} \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(s - s_0) \cdot N_3 a_3}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(s - s_0) \cdot a_3} \quad (1-32)$$

Donde N_1 , N_2 , N_3 son el número de celdas unidad a lo largo de las direcciones a_1 , a_2 , a_3 . En general, N_1 , N_2 , N_3 son números grandes, que cada uno de los tres cocientes difieren de cero si las tres ecuaciones de Laue están cercanamente satisfechas, y por lo tanto, las reflexiones de los patrones en polvo están definidas [85]. Las ecuaciones de Laue se refieren a tres ecuaciones en las cuales la difracción se produce en tres dimensiones y donde los índices de Miller hkl son números enteros:

$$\begin{aligned} (s - s_0)a_1 &= h\lambda \\ (s - s_0)a_2 &= k\lambda \\ (s - s_0)a_3 &= l\lambda \end{aligned} \quad (1-33)$$

Un rayo difractado existe sólo si las tres ecuaciones de Laue (ecuación (1-33)) están simultáneamente satisfechas, por lo que estas ecuaciones deben ser equivalentes a la ley de Bragg [85].

Para cristales muy pequeños donde N_1 , N_2 , N_3 son pequeños los tres cocientes ampliados, y entre más pequeños los cristales más amplios son los patrones de reflexión en polvo. El ancho de pico puede ser expresado en términos del tamaño de cristal, luego la medición del ancho del pico de difracción nos da un método sencillo para determinar el tamaño de cristal hasta 1000 Å [85].

El primer tratamiento para el ensanchamiento debido al tamaño de cristal fue debido a Scherrer. Suponemos una muestra en polvo de pequeños cristales cúbicos, todos del mismo tamaño

con $N_1 = N_2 = N_3 = N$. Los cristales deben estar libres de tensiones y fallas (*faulting*), así que el ancho del pico es debido sólo al tamaño de cristal que toma todas las orientaciones. Sean los vectores unitarios s y s_0 representativos de la ley de Bragg para la dirección hkl , así que

$$s - s_0 = \lambda(hb_1 + kb_2 + lb_3) \quad (1-34)$$

Ahora consideramos direcciones ligeramente diferentes s' y s'_0 para el rayo difractado y primario, y relacionarlos con $s - s_0$ con el vector de pequeña diferencia Δs (el cual representa la dirección instantánea del rayo primario) para el rayo difractado primario, relacionarlos con la diferencia $s - s_0$ y el vector de pequeña diferencia Δs (ver Figura 1.16).

$$s' - s'_0 = s - s_0 + \Delta s \quad (1-35)$$

Expresando la ecuación (1-32) en términos de las direcciones generales ($s' - s'_0$), se obtiene

$$I = I_e F^2 \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)\Delta s \cdot N_1 a_1}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)\Delta s \cdot a_1} \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)\Delta s \cdot N_2 a_2}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)\Delta s \cdot a_2} \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)\Delta s \cdot N_3 a_3}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)\Delta s \cdot a_3} \quad (1-36)$$

Se pueden aproximar los tres cocientes por una función gaussiana el cual tiene el mismo máximo y la misma área

$$\frac{\text{sen}^2 Nx}{\text{sen}^2 x} \rightarrow N^2 \exp \left[-\frac{(Nx)^3}{\pi} \right] \quad (1-37)$$

Con esta aproximación, la intensidad es

$$I = I_e F^2 N^6 \exp \left[-\left(\frac{\pi}{\lambda^2}\right) N^2 [(\Delta s \cdot a_1)^2 + (\Delta s \cdot a_2)^2 + (\Delta s \cdot a_3)^2] \right] \quad (1-38)$$

Dado que los ejes a_1 , a_2 , a_3 son iguales y ortogonales, la expresión de la ecuación (1-38) se reduce a

$$I = I_e F^2 N^6 \exp \left[-\left(\frac{\pi}{\lambda^3}\right) (Na)^2 (\Delta s)^2 \right] \quad (1-39)$$

Las direcciones exactas de la ley de Bragg s y s_0 son mostrados en la Figura 1.16. Es de interés en la intensidad para una dirección $s' = s + \Delta$ que haga un ángulo fijo con la dirección s . Manteniendo s' a ángulo fijo de s , debemos saber la contribución total a la intensidad cuando se mueve el cristal a través de toda la región donde no hay ninguna contribución. En lugar de mover el cristal, es más sencillo mantener el cristal fijado y mover el vector $s' - s_0$ añadiendo pequeños vectores x e y el cual están en un plano normal hacia $s - s_0$. El vector diferencia Δs que fue introducido en la ecuación (1-35), se vuelve $\Delta s = x + y + \Delta$, y esta magnitud al cuadrado está dada por

$$(\Delta s)^2 = (x - \Delta \text{sen } \theta)^2 + y^2 + (\Delta \text{cos } \theta)^2 \quad (1-40)$$

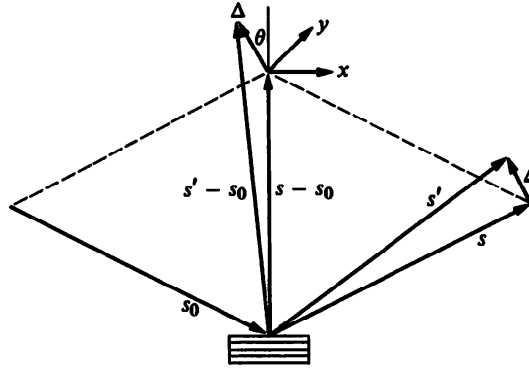


Figura 1.16. Relaciones geométricas involucradas en la derivación de la ecuación de Scherrer [85].

La intensidad $I(\Delta)$ a un Δ fijo es proporcional a la suma sobre todos los valores de x e y , y debido que la contribución difiere de cero sólo para pequeños valores de x e y , las integrales van desde $-\infty$ a $+\infty$

$$I(\Delta) = KI_e F^2 N^6 \exp \left[-\pi \left(\frac{Na}{\lambda} \right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\pi \left(\frac{Na}{\lambda} \right)^2 (x - \Delta \sin \theta)^2 \right] dx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\pi \left(\frac{Na}{\lambda} \right)^2 y^2 \right] dy \quad (1-41)$$

Reemplazando $x' = x - \Delta \sin \theta$, $dx' = dx$, las dos integrales son independientes de Δ , y los valores de las integrales pueden ser combinados en una nueva constante K' :

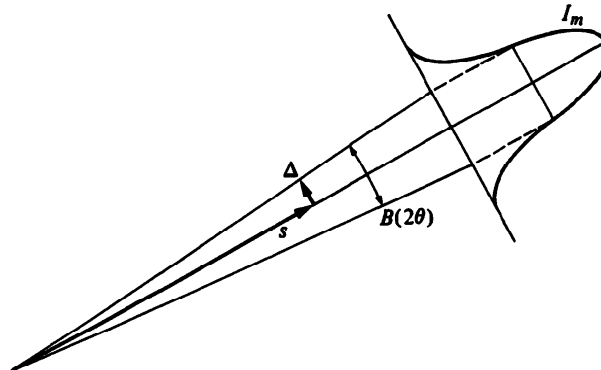


Figura 1.17. El ancho $B(2\theta)$ representando el ángulo en radianes en escala 2θ el cual tiende al FWHM de un patron de difracción de polvos [85].

$$I(\Delta) = K' \exp \left[-\pi \left(\frac{Na}{\lambda} \right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta \right] \quad (1-42)$$

Cuando $\Delta = 0$ estamos en el centro del pico y por consiguiente $I(\Delta) = I_m$, donde I_m es el máximo del pico:

$$I(\Delta) = I_m \exp \left[-\pi \left(\frac{Na}{\lambda} \right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta \right] \quad (1-43)$$

Con base en la Figura 1.17, cuando $I(\Delta) = I_m/2$, el ángulo definido por Δ es la mitad del ángulo $B(2\theta)$ el cual tiende a la mitad del máximo del ancho de la intensidad del pico

$$\frac{1}{2} = \exp \left[-\pi \left(\frac{Na}{\lambda} \right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta \right] \quad (1-44)$$

El valor de $B(2\theta)$ está dado por

$$B(2\theta) = \frac{2[\ln 2/\pi]^{1/2} \lambda}{Na \cos \theta} \quad (1-45)$$

Sea $D = Na$ que representa la dimensión del borde del cubo de los cristales, obtenemos la ecuación de Scherrer

$$B(2\theta) = \frac{0,94\lambda}{D \cos \theta} \quad (1-46)$$

En la ecuación de Scherrer, $B(2\theta)$ es el FWHM en radianes del pico de difracción [85], λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es la posición angular máxima del pico de difracción de Bragg y K es una constante adimensional que varía en el intervalo de 0,89–1,39 dependiendo de la geometría del material dispersado. En el caso de un semiconductor volumétrico que es el mejor descrito tiene un valor de $K = 0,94$ (que es el resultado obtenido en la ecuación (1-46)). Para un nanomaterial en 2D (pozo cuántico) se obtiene una aproximación numérica de $K = 0,89$ [86]. Para evitar confusiones, el FWHM lo expresaremos como B .

Aunque la ecuación de Scherrer fue derivada para cristales cúbicos, generalmente es aplicado para materiales no cúbicos, no es una mala aproximación, si para cada reflexión hkl el valor de D es interpretado como una dimensión de cristal promedio perpendicular a los planos de reflexión [85].

Método de Stokes y Wilson: método del ancho integral

Un tratamiento más general al problema del ancho generado por el tamaño de cristal ha sido dado por Stokes y Wilson, en las cuales se evaluó la intensidad integrada de una reflexión, primero se sumaba sobre todas las celdas unitarias para obtener una intensidad y luego llevar a cabo la integración de la intensidad en el espacio recíproco. A veces es ventajoso reversar el orden, llevando a cabo primero la integración en el espacio recíproco y luego realizar la sumatoria en el espacio cristalino.

Por simplicidad, consideraremos una reflexión $00l$ para un cristal ortorrómbico. El resultado será independiente de la simplificación utilizada, y se usará debido a la simplicidad del tratamiento matemático. La posición de la celda unitaria $n_1n_2n_3$ está dado por $R_n = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$. Expresando el vector de difracción como $(s - s_0)/\lambda = h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3$, donde h_1, h_2, h_3 son variables continuas, la intensidad de un cristal es expresada como

$$I(h_1h_2h_3) = I_eF^2 \sum_n \sum_{n'} \exp [2\pi i [(n'_1 - n_1)h_1 + (n'_2 - n_2)h_2 + (n'_3 - n_3)h_3]] \quad (1-47)$$

La intensidad integrada de una reflexión es proporcional a una integral de $I(h_1h_2h_3)$ en el espacio recíproco. También está dado que para una integral de $P(2\theta)$, donde $P(2\theta)$ es la distribución con respecto a 2θ en un pico de difracción de polvos:

$$P = \int P(2\theta)d(2\theta) = K \iiint I(h_1h_2h_3)dh_1dh_2dh_3 \quad (1-48)$$

Para una reflexión $00l$, la intensidad es no nula sólo para pequeños valores de h_1 y h_2 , y por lo tanto podemos hacer la siguiente aproximación

$$\left[\frac{s - s_0}{\lambda} \right] = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} = hb_1 + h_2b_2 + h_3b_3 \longrightarrow h_3b_3 \quad (1-49)$$

A partir de la relación aproximada $2\operatorname{sen}\theta/\lambda = b_3h_3$, obtenemos $d(2\theta) = (\lambda b_3/\cos\theta)dh_3$. Usando esta expresión para $d(2\theta)$ en la ecuación (1-49), podemos llevar a cabo la integración con respecto a dh_3 en ambos lados de la ecuación y obtener el perfil del patrón de polvos:

$$P(2\theta) = \frac{K \cos \theta}{\lambda b_3} \iint I(h_1h_2h_3)dh_1dh_2 \quad (1-50)$$

Ahora introducimos la expresión para $I(h_1h_2h_3)$ a partir de la ecuación (1-47) y llevando a cabo las dos integraciones desde $-1/2$ a $1/2$ para incluir todo lo que pertenezca a la reflexión $00l$:

$$P(2\theta) = \frac{K \cos \theta}{\lambda b_3} \sum_{n'_1n'_2n'_3} \sum_{n_1n_2n_3} \frac{\operatorname{sen} \pi(n'_1 - n_1)}{\pi(n'_1 - n_1)} \frac{\operatorname{sen} \pi(n'_2 - n_2)}{\pi(n'_2 - n_2)} \frac{\operatorname{sen} \pi(n'_3 - n_3)}{\pi(n'_3 - n_3)} \exp [2\pi i(n'_3 - n_3)] \quad (1-51)$$

Debido a que los cocientes de la forma $\operatorname{sen} \pi(n'_1 - n_1)/\pi(n'_1 - n_1)$ son iguales a 1 para $n'_1 = n_1$ de otra forma son cero, todos los términos en $P(2\theta)$, ecuación (1-51) son cero excepto para aquellos que $n'_1 = n_1$ y $n'_2 = n_2$:

$$P(2\theta) = \frac{K \cos \theta}{\lambda b_3} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \sum_{n'_3} \exp [2\pi i(n'_3 - n_3)] \quad (1-52)$$

Sea $N_3(n_1n_2)$ el número de celdas que representan la fila (n_1n_2) , la suma sobre n_3 y n'_3 pueden ser expresados como

$$\sum_0^{N_3-1} \exp [2\pi i n'_3 h_3] \sum_0^{N_3-1} \exp [-2\pi i n_3 h_3] = \frac{\text{sen}^2 \pi N_3 h_3}{\text{sen}^2 \pi h_3} \quad (1-53)$$

En el máximo del pico donde $h_3 = l$, el cociente toma un valor máximo $N_3^2(n_1n_2)$. El máximo en el pico del perfil $P_m(2\theta)$ está dado por

$$P_m(2\theta) = \frac{K I_e F^2 \cos \theta}{\lambda b_3} \sum_{n_1} \sum_{n_2} N_3^3(n_1n_2) \quad (1-54)$$

Si en la ecuación (1-48) llevamos a cabo las integraciones para dh_1 , dh_2 desde $-1/2$ a $1/2$ y para dh_3 desde $l-1/2$ a $l+1/2$, obtenemos el área del pico

$$\int P(2\theta) = K I_e F^2 N \quad (1-55)$$

Donde N es el número total de celdas en un cristal. El ancho integral de una reflexión se define entonces como la relación del área del pico con el máximo del pico. En general, los anchos integrales se dificultan un poco para el experimentador debido a la dificultad de evaluar el área en los bordes de la reflexión. Sin embargo, es generalmente posible derivar una expresión para el ancho integral cuando no es posible obtener información útil del FWHM. La presente derivación en tal caso es el ancho integral $\beta(2\theta)$ en términos de las ecuaciones (1-54) y (1-55).

$$\beta(2\theta) = \frac{\int P(2\theta) d(2\theta)}{P_m(2\theta)} = \frac{\lambda N}{a_3 \cos \theta \sum_{n_1} \sum_{n_2} N_3^2(n_1)(n_2)} \quad (1-56)$$

Sea $T(n_1n_2) = a_3 N_3(n_1n_2)$ la dimensión cristalina en la dirección a_3 para la columna de celdas n_1n_2 . La doble suma puede ser reemplazada por una integral en el espacio cristalino en términos de los ejes ortogonales x , y , z :

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} N_3^2(n_1)(n_2) = \iint \frac{T^2(x, y)}{a_3^2} \frac{dx dy}{a_1 a_2} \quad (1-57)$$

Si V es el volumen del cristal, entonces $N = V/a_1 a_2 a_3$ y el ancho integral se puede expresar de la siguiente manera

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda V}{\cos \theta \iint T^2(x, y) dx dy} \quad (1-58)$$

Dado que $T = \int dz$, el ancho integral se reduce a la forma simple

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda V}{\cos \theta \int T dV} = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (1-59)$$

La dimensión de partícula efectiva D es un volumen promedio de la dimensión del cristal en la dirección a_3 y por lo tanto normal a los planos de reflexión, entonces

$$D = \frac{1}{V} \int T dV \quad (1-60)$$

Si A es el área de sección cruzada proyectada del cristal paralelo a los planos de reflexión, luego

$$V = A \langle T \rangle^2, \quad \iint T^2 dx dy = A \langle T^2 \rangle \quad (1-61)$$

Y la dimensión efectiva D también puede ser expresada por la relación

$$D = \frac{\langle T \rangle^2}{\langle T \rangle} \quad (1-62)$$

Los resultados expresado por las ecuaciones (1-59), (1-60), (1-61) y (1-62) son generales e independientes de la suposición inicial de una reflexión $00l$. Esto también es independiente de la distribución en tamaño y forma de los cristales en la muestra en polvo. La dimensión efectiva D , el cual es obtenido como un volumen promedio sobre toda la muestra, de la dimensión normal a los planos de reflexión [85,87].

Con respecto a la ecuación (1-59), varios autores señalan que para el ZnO el valor de la constante K de Scherrer cuando se trabaja con el ancho integral sea tomado como 0,94. De ahora en adelante, y dada la razón anterior, podemos expresar el ancho integral como

$$\beta = \frac{0,94\lambda}{D \cos \theta} \quad (1-63)$$

1.5.5. Determinación del tamaño de cristal y microtensiones: ecuación de Williamson–Hall

Otro efecto microestructural que produce ensanchamiento en los picos, es la presencia de tensiones residuales en el material, después de haber sido sometido a un esfuerzo externo, ya sea de tensión o compresión, también debido al método de preparación, la inclusión de impurezas, entre otras.

Los efectos que causan tensiones internas son de tipo microscópico: dislocaciones, fallas de apilamiento, vacancias, gradientes de composición o de tensión, entre otras más, las cuales van asociadas a la variación de la distancia interplanar conocida como Δd . Las tensiones internas provocan una deformación entre los planos cristalinos y se presentan a nivel microscópico y macroscópico. A nivel macroscópico la deformación se presenta como homogénea, lo que provoca un desplazamiento del pico de difracción, estas tensiones se analizan a través de la variación de los parámetros de red. Contrariamente a lo que sucede a nivel macroscópico, en el nivel microscópico la deformación no es

homogénea, esto origina un ensanchamiento del perfil de difracción con respecto a la posición original, que se debe a los efectos ya mencionados, además de los efectos del equipo, como se muestra en la Figura 1.18 [84,88].

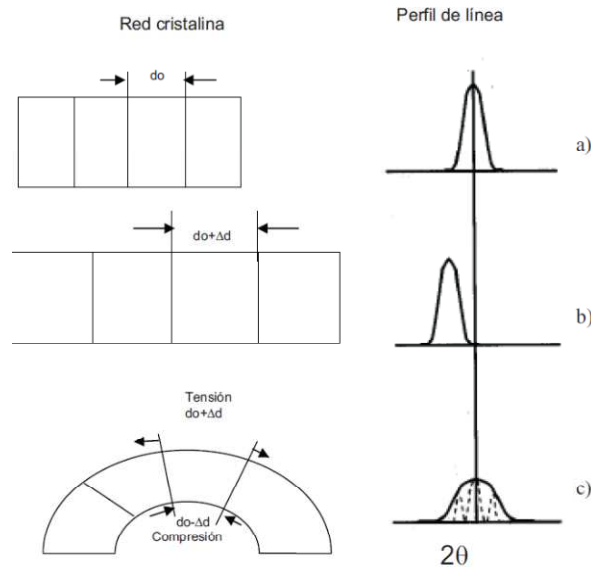


Figura 1.18. (a) Celda libre de microtensiones, (b) con tensiones uniformes o macrotensoes, (c) Efecto de las microtensiones [84].

Para evaluar las microtensiones no existe un método directo, por lo que se tiene que evaluar a partir del desplazamiento que sufren los planos cristalinos del material, debido a que sufren una variación en las distancias interplanares provocadas por fuerzas residuales internas posteriores a la aplicación de un esfuerzo externo descompresión o de tensión y esto se relaciona con:

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_f - d_0}{d_0} \quad (1-64)$$

Donde d_0 es la distancia interplanar del plano (hkl) sin deformación y d_f es la distancia interplanar del plano (hkl) con deformación. Por otro lado el ancho integral y la microtensión ϵ se relacionan mediante la ecuación de Stokes [84]:

$$\beta = 4\epsilon \tan \theta \quad (1-65)$$

Perfil Lorentziano (L)

Es un gráfico Williamson–Hall tipo lineal. Considera que el ensanchamiento del perfil se debe mayoritariamente a los efectos del tamaño de cristal, aunque también considera, en menor medida

los efectos de microtensión. En este tipo de gráfico la función Lorentziana (o de Cauchy) modela muy bien el tamaño de cristal [84]. El perfil de difracción puro viene dado por

$$\beta_L = \beta_m - \beta_{instr} \quad (1-66)$$

Las contribuciones del ancho integral para el tamaño de cristal y las microtensiones se suman de forma lineal:

$$\beta_L = \beta_{TC} + \beta_{MT} \quad (1-67)$$

Reemplazando los términos de las ecuaciones (1-63) y (1-66) en la ecuación (1-67) y realizando un reordenamiento llegamos a

$$\beta_L \cos \theta = \frac{0,94\lambda}{D_{WH-L}} + 4\epsilon_L \sin \theta \quad (1-68)$$

Por lo que si graficamos $\beta_L \cos \theta$ en función de $4 \sin \theta$ se obtiene una línea recta, con el intercepto podemos hallar el valor del tamaño de cristal y con la pendiente el valor de las microtensiones.

Perfil Gaussiano (G)

Denominado gráfico Williamson–Hall cuadrático. Con este método se supone que el perfil de difracción presenta una forma Gaussiana, o sea, que los efectos de microtensiones contribuyen de forma mayoritaria, aunque es posible la presencia minoritaria del efecto del tamaño de cristal. El perfil de difracción puro viene dado por [84]

$$\beta_G = [(\beta_m)^2 - (\beta_{instr})^2]^{1/2} \quad (1-69)$$

Las contribuciones del ancho integral para el tamaño de cristal y las microtensiones se suman de forma cuadrática lineal:

$$\beta_G = (\beta_{TC})^2 + (\beta_{MT})^2 \quad (1-70)$$

Introduciendo los términos de las ecuaciones (1-63) y (1-66) en la ecuación (1-70), tenemos que:

$$\beta_G = \left(\frac{0,94\lambda}{D_{WH-L}} \right)^2 + (4\epsilon_G \sin \theta)^2 \quad (1-71)$$

Haciendo un reordenamiento matemático, llegamos a

$$\beta_G^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{0,94\lambda}{D_{WH-L}} \right)^2 + 16\epsilon_G^2 \sin^2 \theta \quad (1-72)$$

Al graficar $\beta_G^2 \cos^2 \theta$ en función de $16 \sin^2 \theta$, se obtiene una línea recta. Usando la ecuación (1-72) se puede calcular las microtensiones (pendiente) y el tamaño de cristal (intercepto).

1.5.6. Instrumentación

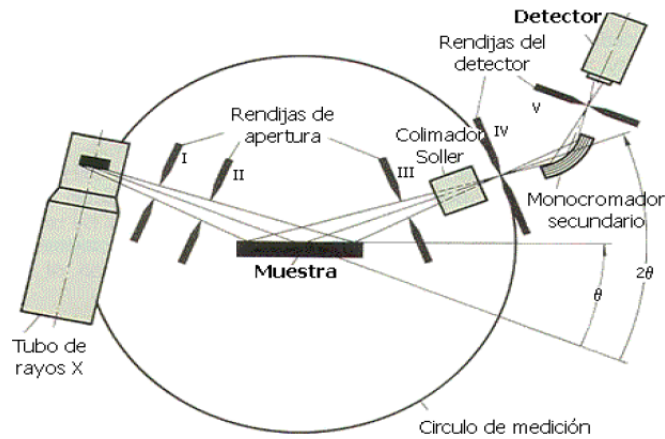


Figura 1.19. Diagrama simplificado del equipo de difracción de rayos X [89].

En la Figura 1.19 se muestra el esquema de un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación para detectar el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registrador representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se mueve a lo largo de un goniómetro (instrumento para la medida de ángulos, en la Figura 1.19 se representa con el círculo de medición) que está sincronizado con la muestra sobre un intervalo de valores de 2θ ; obteniéndose finalmente un difractograma (intensidad del haz difractado en función de ángulos de difracción 2θ). Al graficar las intensidades resultantes de la difracción en función del ángulo de incidencia se obtiene un patrón que es característico para cada material. Para el análisis de materiales mediante la técnica de difracción de rayos X se utiliza un difractómetro de rayos X [90].

1.6. Espectroscopía Raman

El efecto Raman fue descrito por el físico indio C. V. Raman en 1928, quien por su trabajo obtuvo el Premio nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión

de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación [91]. Treinta años después del descubrimiento del efecto Raman, Raman escribió un artículo en el que afirmaba que las rotaciones de las moléculas en los gases eran más fácilmente observables, que consistían en un conjunto de líneas Raman muy próximas entre sí pero sin embargo discreta situada a cada lado de la línea incidente. En líquidos, sólo se observaba una banda continua en la misma región, lo que indica que las rotaciones en un fluido denso se ven obstaculizadas por las colisiones moleculares. Las vibraciones internas de las moléculas, por otra parte, dan lugar en todos los casos a grandes desplazamientos de longitud de onda, las líneas Raman atribuido a esto aparecen bien separadas de la línea principal, por lo que son fáciles de identificar y medir [92].

1.6.1. Origen de la espectroscopía Raman: Teoría cuántica de la difusión de la luz

Cuando se hace incidir un rayo de luz sobre un conjunto de moléculas los fotones de energía $h\nu$ (suponiendo radiación monocromática) colisionan con las moléculas y puede esperarse que suceda una de estas dos cosas (mientras no se produzcan reacciones fotoquímicas): (i) Si la colisión es elástica, los fotones desviados, esto es, la radiación difundida, tendrá la misma energía que los fotones incidentes. (ii) si la colisión es inelástica, los fotones desviados podrán tener una energía mayor o menor que la de los fotones incidentes. Podemos decir que, en buena aproximación, la energía cinética del fotón y de la molécula permanece igual antes y después de la colisión. La ley de conservación de la energía exige entonces que [92]

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (1-73)$$

Donde E representa las energías rotacional, vibracional y electrónica de la molécula antes de la colisión y E' representa los mismos valores después de la colisión. Reordenando la ecuación (1-73), obtenemos

$$\frac{E - E'}{h} = \nu - \nu' \quad (1-74)$$

La radiación difundida se clasifica como

$$\begin{array}{ll} E = E' & \text{Dispersión Rayleigh} \\ E > E' (\nu < \nu') & \\ & \text{Dispersión Raman} \\ E < E' (\nu > \nu') & \end{array} \quad (1-75)$$

Así, en el caso de difusión Raman, la energía puede ser absorbida o emitida por la molécula como resultado de la interacción. La Figura 1.20(a) muestra el diagrama de niveles para esas interacciones.

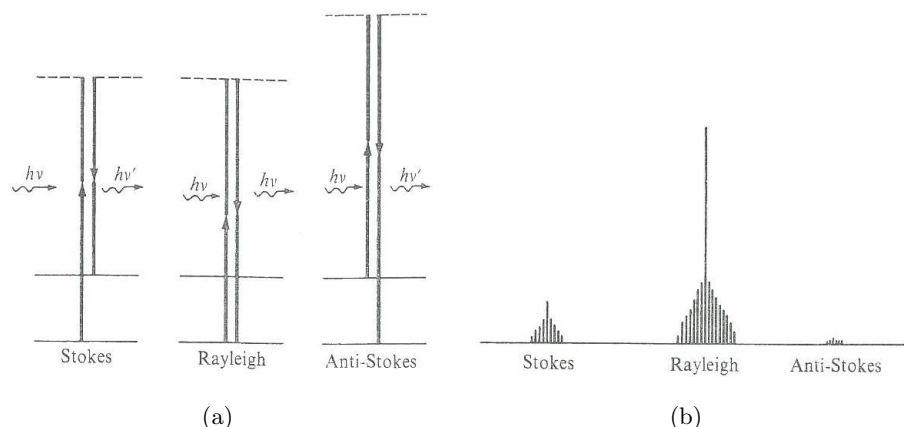


Figura 1.20. (a) Interacciones que originan las líneas Stokes, anti–Stokes y Rayleigh. (b) Espectros teóricos [92].

Cuando se lleva una molécula desde el estado fundamental a un estado vibracional inestable más elevado por la radiación incidente, ésta puede retornar al estado original o a otro estado vibracional diferente. El primero da lugar a la difusión Rayleigh y el último a la difusión Raman, en la cual se originan las líneas Stokes. Si la molécula está inicialmente en el primer estado vibracional excitado, puede ser llevada a un estado superior inestable y entonces volver al estado fundamental. Esta también es difusión Raman, la cual origina las líneas anti–Stokes. Por supuesto que tenemos también cambios en los niveles rotacionales, además de las transiciones en los niveles vibracionales, de aquí la aparición de la estructura fina de la Figura 1.20(b) [92].

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última y por eso suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como centro del eje. así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de la excitación del láser, normalizada con respecto a la velocidad de la luz [93]:

$$v = \frac{\nu - \nu_0}{c} [cm^{-1}] \quad (1-76)$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell–Boltzman, el 99 % de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman–Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti–Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión

Raman–Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti–Stokes. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti–Stokes hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje. En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman, se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de emisión de luz por excitación previa con fotones) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti–Stokes ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman–Stokes es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti–Stokes del espectro [93].

1.6.2. Instrumentación

Los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro apropiado (Ver Figura 1.21).

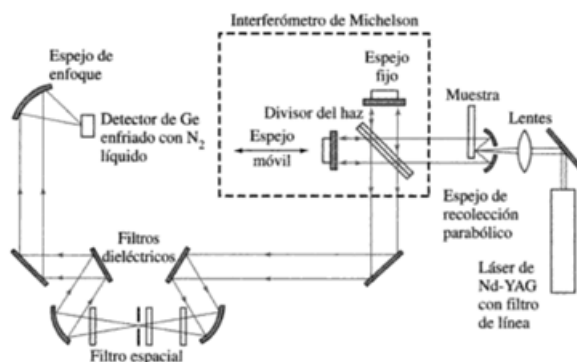


Figura 1.21. Esquema de un equipo de espectroscopía Raman [69].

- Fuentes: Antes de la invención de las fuentes láser en 1960, la fuente de excitación para espectroscopía Raman era una lámpara de mercurio. Hoy en día se utilizan láser de onda continua como Ar^+ (351,1 a 514,5 nm), Kr^+ (337,4 a 676,4 nm) y $He - Ne$ (632,8 nm). Recientemente, se han utilizado los láseres pulsados como $Nd : YAG$, láser de diodo y láser de excímeros, para reducir el tiempo y la resonancia ultravioleta [94].
- Sistema de iluminación de la muestra: La manipulación de la muestra en espectroscopía Raman es más sencilla que en la espectroscopía IR, ya que se puede usar vidrio para las ventanas, las lentes y otros componentes óptico, en lugar de haluros cristalinos que resultan más frágiles y menos estables en la atmósfera. Dado que la dispersión Raman es débil, el haz de láser debe ser enfocado correctamente sobre la muestra y la radiación dispersada recogida eficiente [95].

- Detectores: La luz Raman separada espacialmente en frecuencias por las redes de difracción se transforma en señales eléctricas en detectores muy sensibles, normalmente enfriados para reducir el ruido [94].

1.6.3. Ventajas y aplicaciones de la técnica

Entre las ventajas de la técnica se puede mencionar que [93]:

- Es una técnica no destructiva.
- Permite el análisis de muestras acuosas, ya que el agua produce poca dispersión en la región de $0-3000\text{ cm}^{-1}$.
- En comparación con la espectroscopia del infrarrojo medio, el muestreo para la espectroscopia Raman es sencillo debido a que es una técnica de dispersión, los requisitos para la manipulación de la muestra y preparación es mínima.
- Las muestras pueden ser fácilmente contenidas en objetos de vidrio, como un capilar de vidrio, una cubeta, un tubo de muestra de resonancia magnética nuclear o soportado sobre un portaobjetos de microscopia, esto dado que el vidrio es un fuerte absorbente de la radiación en el infrarrojo medio, pero relativamente débil dispersor Raman.

Los recientes avances en la aplicación de la espectroscopia Raman se han producido en los campos de: arte y arqueología, ciencias de la vida, los estudios de vibración, química analítica, la física del estado sólido (minerales, cristales, vidrios, cerámicas, etc), líquidos y las interacciones líquidas, nanomateriales (nanotubos, nanopartículas, etc), transiciones de fase de diversa índole, incluidos los cristales líquidos, estudios farmacéuticos, la física y la química de alta presión y ciencia forense [93].

1.7. Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica

El acrónimo EPR describe una técnica espectroscópica conocida como *Electron Paramagnetic Resonance* (resonancia paramagnética electrónica). En muchos libros y artículos más antiguos se le denomina ESR (*Electron Spin Resonance*, resonancia del espín electrónico) o EMR (*Electron Magnetic Resonance*, resonancia magnética electrónica). El desarrollo de la espectroscopia EPR fue lento durante unas décadas después de su invención debido a la no disponibilidad de equipos de microondas de alta frecuencia. Hoy sin embargo, la tecnología EPR ha tomado un rápido desarrollo en todas las áreas de aplicación. Tal interés está relacionado con el hecho de que no sólo la EPR no sólo ha sido probada como una poderosa técnica espectroscópica sino también por el incremento de técnicas relacionadas que aparecieron alrededor de la metodología EPR. Los desarrollos recientes

en el área seguidos de la comercialización de espectrómetros EPR ha atraído a nuevos adeptos quienes se benefician de la exploración de aplicaciones por esta técnica en sus campos específicos de investigación [96].

1.7.1. Dominio de aplicación de la Resonancia Paramagnética Electrónica

Las aplicaciones de la EPR son numerosas y se extienden a diversos campos de investigación de la Física, Química, Biología, Geología y Medicina. Por su carácter no destructivo y alta versatilidad es el complemento ideal de otros métodos de análisis, permitiendo obtener valiosa información estructural y dinámica. A diferencia de otras técnicas, puede utilizarse en el estudio de procesos físico-químicos en evolución sin influenciar su desarrollo. Entre sus múltiples áreas de aplicación se pueden destacar las siguientes [97]:

- Procesos redox
- Reacciones poliméricas
- Fotosíntesis
- Fenómenos de relajación
- Semiconductores
- Geocronología
- Cinética de reacción
- Reacciones enzimáticas
- Radicales en tejidos vivos
- Transiciones de fase
- Materiales magnéticos
- Etc.

1.7.2. Condiciones para el estudio de materiales por EPR

En principio, la posesión de un momento neto de espín electrónico es la única condición necesaria (y suficiente) que debe cumplir un material para poder ser estudiados por EPR. Son numerosos los sistemas que satisfacen esta condición [97]:

- Radicales libres, en estado sólido, líquido o gaseoso
- La mayoría de los iones de transición y tierras raras
- Defectos en los cristales iónicos
- Electrones de conducción en los semiconductores
- Biradicales
- Sistemas en estado triplete
- Etc.

1.7.3. Principios básicos de la espectroscopía EPR

Una sustancia paramagnética puede ser definida como aquella que no posee momento magnético resultante en la ausencia de un campo magnético externo, pero adquiere un momento magnético en la dirección de un campo aplicado cuyo tamaño es una función del campo [98].

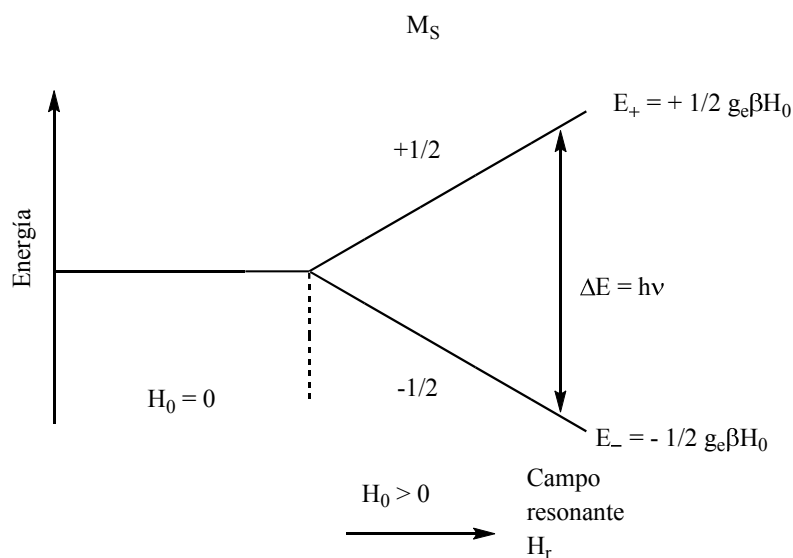


Figura 1.22. Niveles de energía para un electrón ($S = 1/2$) en un campo magnético H_0 [99].

La Figura 1.22 muestra el esquema de niveles de energía para una partícula con espín $1/2$ en un campo magnético. En ausencia de campo estático, la partícula se encuentra en cualquiera de los dos estados energéticamente equivalentes (los estados de espín son degenerados). La componente constante de campo magnético aplicado interactúa con el momento dipolar del electrón desapareado, eliminando el degeneramiento de espín y produciendo dos niveles de estados de espín, convencionalmente llamados, espín hacia abajo y espín hacia arriba y denotados por $M_s = -1/2$ y $M_s = +1/2$ respectivamente.

Sin embargo, algunas veces los electrones desapareados interactúan con uno o más núcleos cercanos que poseen momento magnético nuclear diferente de cero, lo que resulta en un desdoblamiento de los niveles de energía asociados con el sistema de espín. Esta interacción es conocida como interacción hiperfina. Los niveles nucleares de energía están igualmente cuantizados, y se representan por m_I . De esta manera, un núcleo con espín I presentará estados nucleares con números cuánticos $-I, -I + 1, \dots, I$. Entonces, para un sistema con espín electrónico S y nuclear I el número de niveles de energía estaría dado por $(2S + 1) \times (2I + 1)$, y las transiciones permitidas están dadas por las reglas de selección:

$$\Delta m_s \pm 1, \Delta m_I = 0 \quad (1-77)$$

El momento magnético de espín del electrón, μ_e , es directamente proporcional al momento angular de espín S :

$$\mu_e = -g_e \cdot \mu_B \cdot S \quad (1-78)$$

Donde el magnetón de Bohr es expresado como $\mu_B = e\hbar/2m_e$ y g_e es el denominado factor g y es igual a 2,0023 para un electrón libre. En un campo magnético estático, la energía clásica de interacción de un momento magnético con el campo es:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (1-79)$$

En un sistema mecánico cuántico podemos remplazar μ por su operador equivalente (ecuación 1-78), por lo que obtenemos el Hamiltoniano \hat{H} para el electrón libre:

$$\hat{H} = -g_e \mu_B S \cdot H_0 \quad (1-80)$$

Con el campo magnético alineado en la dirección z del espín, podemos reducir el producto escalar $\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$ a

$$\hat{H} = -g_e \mu_B \vec{S}_z H_0 \quad (1-81)$$

El único operador en el segundo miembro de la ecuación (1-81) es \vec{S}_z y por tanto, los valores propios del Hamiltoniano son simples múltiplos de los valores propios de éste, $\pm 1/2$. Así pues se tiene

$$E_+ = -\frac{1}{2} g_e \mu_B H_0 \text{ y } E_- = +\frac{1}{2} g_e \mu_B H_0 \quad (1-82)$$

La diferencia de energía entre estos dos estados es igual a $\Delta E = E_+ - E_-$. Cuando se irradia a la muestra con fotones de energía $h\nu$ y la diferencia de energía se hace igual a esta energía entonces se tiene la condición básica de la resonancia EPR. Así podemos escribir [100]:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B H_0 \quad (1-83)$$

1.7.4. Hamiltoniano de espín

El concepto del Hamiltoniano de espín viene de una descripción mecánica cuántica del sistema molecular. Sin embargo, para una molécula dada (o conjunto de moléculas), un Hamiltoniano completo puede ser bastante complejo. Esto se debe a que tiene que incluir el espacio y las coordenadas de espín de todos los electrones y los núcleos del sistema. Para superar esta complejidad, los fenómenos de resonancia magnética se pueden describir por su forma simplificada, el llamado Hamiltoniano de espín. La simplificación principal se basa en tomar el valor medio de las coordenadas moleculares y de electrones y expresar ellos por un estado de espín dado del sistema. Consideremos un paramagneto sencillo con un espín electrónico S y un espín nuclear I colocado en un campo magnético homogéneo H_0 . El Hamiltoniano de espín de EPR de tal sistema puede ser escrito como [96]

$$\hat{H} = \beta_e H_0 \cdot \hat{S} \cdot \hat{g} - g_n \beta_n \cdot H_0 \cdot \hat{I} + \hat{A} \cdot \hat{S} \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \hat{P} \cdot \hat{I} + \hat{S} \cdot \hat{D} \cdot \hat{S} \quad (1-84)$$

Diferentes términos de este hamiltoniano tienen el siguiente significado:

- $\beta_e H_0 \cdot \hat{S} \cdot \hat{g}$ representa la interacción Zeeman electrónica (interacción entre el momento magnético del espín del electrón y el campo magnético).
- g difiere del valor de g para el electrón libre ($g_e = 2,0023$) y es una consecuencia de la contribución del momento magnético orbital; g está definido como [101] (ver Anexo C)

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (1-85)$$

Donde L es el momento angular orbital y J es el número cuántico del momento angular del electrón. Para metales de transición paramagnéticos, S y L pueden ser grandes, haciendo que el valor correspondiente de g sea muy diferente de g_e . Se tiene que subrayar que g es de hecho una matriz de dos dimensiones. Su expresión depende de la escogencia del sistema de ejes de la ecuación (1-85). En el sistema al azar de ejes g' es representado por una matriz 3×3 con nueve valores de g_{ij} , pero siempre es posible encontrar un sistema de eje que diagonalicen el tensor g . En este caso, la matriz g es simplificada con un solo elemento diagonal [102]:

$$g = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (1-86)$$

La anisotropía del tensor g influye fuertemente la forma del espectro EPR.

- $g_n\beta_n \cdot H_0 \cdot \hat{I}$ es la interacción nuclear Zeeman, la cual representa la interacción entre el momento magnético del espín nuclear y el campo magnético estático. La interacción nuclear Zeeman es normalmente muy pequeña comparada con la interacción Zeeman electrónica debido a la gran diferencia entre la masa de las partículas [100,102].
- $\hat{A} \cdot \hat{S} \cdot \hat{I}$ representa la interacción hiperfina, es decir, la interacción entre el momento magnético del espín nuclear y el momento magnético del espín electrónico. A de la misma forma que g es un tensor el cual es posible descomponer en una parte isotrópica y una anisotrópica:

$$\hat{A} \cdot \hat{S} \cdot \hat{I} = A_{iso} \cdot I \cdot S + I\tau_{aniso} \quad \text{con } Tr(\tau_{aniso}) = 0 \quad (1-87)$$

La parte isotrópica resulta de la interacción del contacto de Fermi, y está dado por

$$A_{iso} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_n \beta_n (\phi_{(0)})^2 \cdot I \cdot S \quad (1-88)$$

Esta interacción es por lo tanto directamente una función de la densidad de la probabilidad de encontrar un electrón desapareado en el núcleo. La contribución anisotrópica es de carácter puramente dipolar y se describe por el tensor

$$\tau_{aniso} = -g_e \beta_e g_n \beta_n \begin{vmatrix} \langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \rangle & \langle -\frac{3xy}{r^5} \rangle & \langle -\frac{3xz}{r^5} \rangle \\ \langle -\frac{3xy}{r^5} \rangle & \langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \rangle & \langle -\frac{3yz}{r^5} \rangle \\ \langle -\frac{3xz}{r^5} \rangle & \langle -\frac{3yz}{r^5} \rangle & \langle -\frac{3z^2}{r^5} \rangle \end{vmatrix} \quad (1-89)$$

Donde r representa la distancia electron-núcleo, las coordenadas del electrón son x, y, z . La traza de $\tau = 0$ y consecuentemente cuando A es diagonalizado, $\tau_I = A_i - A_{iso}$. La interacción hiperfina es también una medida directa de la forma del orbital molecular en el cual reside el electrón desapareado. Para orbitales s el término hiperfino es perfectamente esférico, para orbitales p o d τ es rómbico o axial.

- $\hat{I} \cdot \hat{P} \cdot \hat{I}$ es la interacción cuadrupolar resultante proveniente de la interacción entre el momento magnético cuadrupolar del núcleo con el gradiente de campo eléctrico creado por electrones circundantes y ocurre para núcleos con espín nuclear mayor que 1/2.
- $\hat{S} \cdot \hat{D} \cdot \hat{S}$ es el desdoblamiento a campo cero (*Zero-Field Splitting*, ZFS) que resulta de las interacciones electrónicas cuadrupolares en una forma similar al observado en la interacción nuclear. El ZFS remueve la degeneración de espín para sistemas con $S > 1/2$, incluso en la

ausencia de un campo magnético aplicado. En el mismo sentido que g , el tensor D presenta parte isotrópica y anisotrópica [96]:

$$H_{ZFS} = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1-90)$$

Para sistemas impares de electrones, el ZFS axial ZFS (parámetro D) resulta en los denominados dobletes de Kramer (dos niveles de energía), el cual está dividido por el ZFS rómbico (parámetro E).

Los niveles de energía de un sistema dado se describe por ejemplo un Hamiltoniano de espín pueden obtenerse a través de diagonalización de la matriz, cuyos elementos se calculan utilizando funciones de base representados por las funciones de onda de los espines electrónicos y nucleares. Para ilustrar el concepto de los niveles de energía derivadas a partir del Hamiltoniano en el caso un simple de un radical orgánico, los niveles de energía obtenidos para un sistema con un espín electrónico $S = 1/2$ y un espín nuclear $I = 1/2$ se representan esquemáticamente en la Figura 1.23. Debido al campo magnético, los niveles electrónicos degenerados se dividen en los niveles $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$.

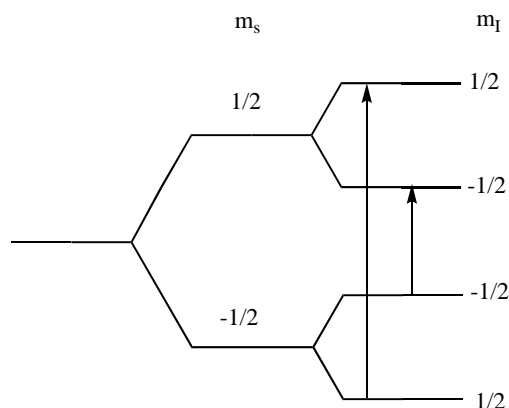


Figura 1.23. Esquema de los diagramas de niveles de energía para un sistema simple con $S = 1/2$ e $I = 1/2$ [96].

1.7.5. Mediciones EPR en solución y en estado sólido

Las especies paramagnéticas pueden ser estudiadas tanto en solución como en estado sólido. Son ejemplos de muestras para EPR en estado sólido los monocristales, vidrios, polvos, polímeros y soluciones congeladas a baja temperatura. Algunas especies paramagnéticas ocurren naturalmente, tal es el caso de los iones Cu^{2+} o VO^{2+} , pero existen casos en el que las especies son generadas por métodos fisicoquímicos, como reacciones químicas, UV, rayos X, fotólisis, voltametría *in situ*,

etc. Muchas de las muestras biológicas son soluciones de proteínas que deben ser congeladas para prevenir la acción de las enzimas y las reacciones químicas propias de las proteínas. Algunas proteínas pueden ser cristalizadas, generando monocristales que pueden ser estudiadas muy fácilmente por EPR [96].

La forma del espectro EPR obtenido para la misma muestra pero obtenido en distintas fases, por ejemplo, solución vs. polvo normalmente es muy diferente a partir de los diferentes ordenamientos de los espines a nivel molecular. La diferencia entre soluciones, polvos y monocristales se pueden racionalizar considerando un conjunto de espines en un sistema cerrado que representa la muestra [96].

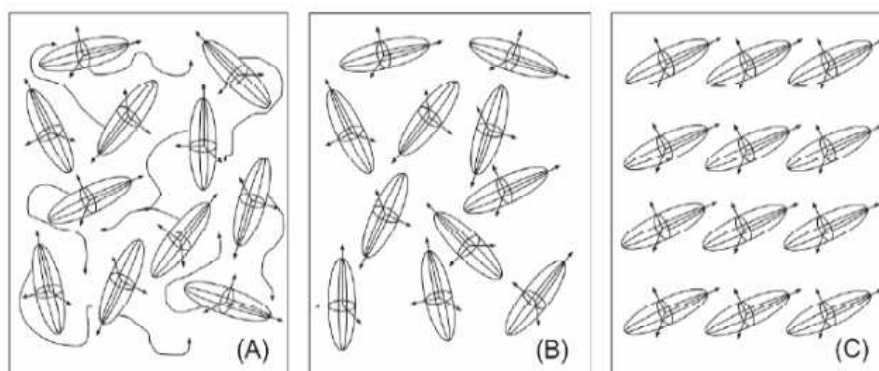


Figura 1.24. Representación esquemática del concepto de anisotropía molecular en diferentes fases: (a) Solución, (b) solución congelada o polvo, (c) monocristal [96].

En la Figura 1.24 como un conjunto de espines se representa: los pequeños elipsoides representan moléculas individuales (o espines individuales), y la interacción discutido anteriormente dan lugar a la anisotropía del tensor hiperfino y/o g . En solución (Figura 1.24(a)) las moléculas se someten a movimiento al azar en la escala de tiempo de las mediciones por EPR, la cual resulta en un espectro promediado en el tiempo. La situación es similar en polvo o en solución congelada: las moléculas son desordenados, sin embargo, ya que ningún movimiento está presente, permanecen en la misma posición en la escala de tiempo del experimento (Figura 1.24(b)). Por último, en la Figura 1.24(c) se muestran los monocristales (o de otros tipos de muestras orientadas, por ejemplo, membranas biológicas, orientadas) cada molécula ocupa la misma posición exacta en la celda del cristal, de modo que las propiedades macroscópicas de simetría del cristal reflejan las mismas propiedades microscópicas en la escala molecular. La principal diferencia entre un espectro de EPR registrada en solución y uno registrado en una muestra sólida es la ausencia de términos anisotrópicos tanto para los términos del acoplamiento dipolar y g para el espectro en solución. La pérdida de anisotropía es debido al movimiento rápido de los espines orientadas al azar (Figura 1.24(a)), así que el término dipolar y g (que ambos dependen de la orientación de la paramagneto en el campo magnético

estático) están promediados. Tal situación resulta en un valor promedio para g (g_{prom}) y en una completa ausencia del acoplamiento dipolar hiperfino, el cual desaparece (τ_{aniso}). Por lo tanto, en las muestras líquidas g se reduce a g_{prom} , τ_{aniso} es promediado a cero y el término del contacto de Fermi del acoplamiento hiperfino a_{iso} es la única interacción hiperfina haciendo que el espectro sea fácil de interpretar. En el estado sólido, tanto a_{iso} como a_{aniso} contribuyen a la forma de la línea espectral. Aunque los experimentos de estado sólido resultaron en los espectros más complicados, que tienen una clara ventaja de llevar información adicional (y por lo general interesante) en el sistema que se puede extraer a partir del análisis de los patrones espectrales [96].

1.7.6. Instrumentación en EPR

Sin entrar en los múltiples accesorios que forman un equipo comercial, se tratará de explicar brevemente cómo funcionan los espectrómetros de EPR y cuáles son sus componentes principales. La Figura 1.25 es un diagrama de bloques de un espectrómetro EPR. La fuente de radiación electromagnética y el detector se hallan en un accesorio que se denomina puente de microondas, que contiene al Klystron y al detector. La muestra a analizar se coloca en el interior de lo denominado cavidad. La cavidad se sitúa entre los polos de un electroimán, los cuales proporcionan el campo magnético necesario para realizar los ensayos, se logra así tener la diferencia energética entre los niveles energéticos igual a la frecuencia de la radiación incidente. Finalmente, se dispone de un bloque de control que permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos de salida [99].

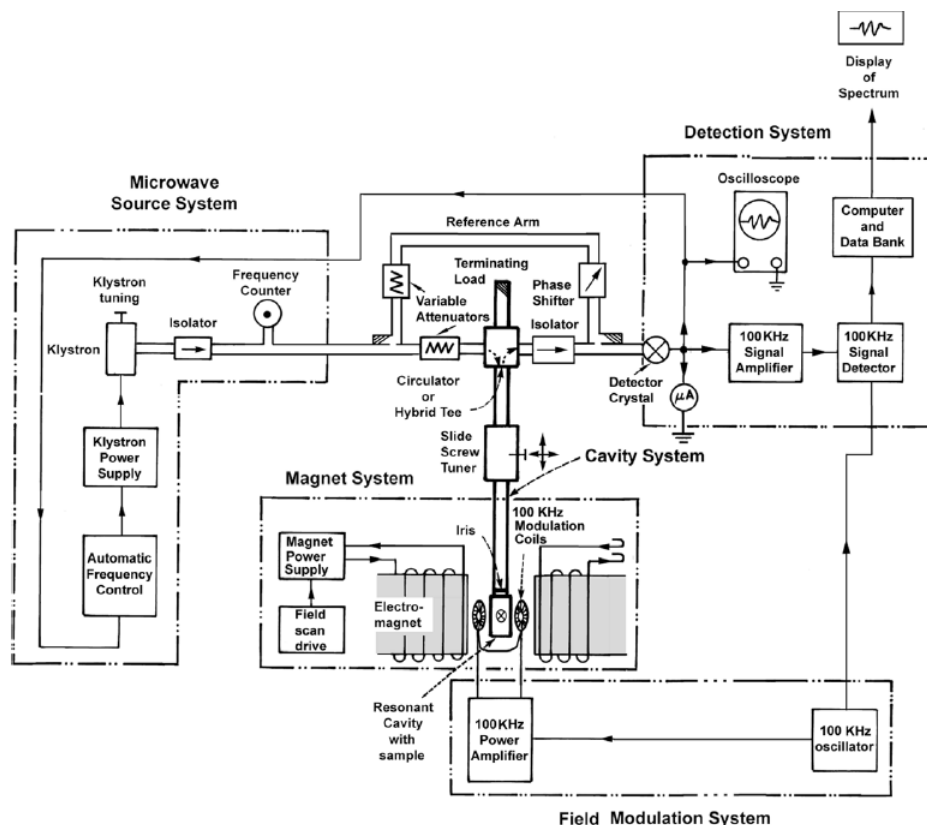


Figura 1.25. Diagrama de bloques de un espectrómetro EPR de onda continua [103].

Un espectrómetro de EPR consta básicamente de cinco unidades funcionales que son [99]:

- Electroimán con su fuente de alimentación y mecanismos reguladores y de medida.
- Generador de microondas, (Klystron), con su fuente de alimentación y accesorios de estabilización y de medida. La fuente de radiación electromagnética y el detector se hallan dentro de este “puente de microondas”.
- Puente de microondas, guía de microondas, incluyendo la cavidad resonante y el dispositivo detector. La electrónica de proceso y registro de la señal. Este permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos de salida.
- La electrónica de proceso y registro de la señal.
- Los dispositivos para medir a diferente temperatura.

Intensidad de la señal en EPR

Los siguientes factores influyen en la intensidad en la señal EPR [103,104]:

- El número de especies paramagnéticas en la muestra.

- El espín S y el factor g de cada especie.
- La probabilidad de transición del espín por segundo.
- El número de líneas (componentes de estructura fina e hiperfina) en el espectro.
- La temperatura de la muestra.
- La frecuencia de las microondas ν y/o el campo magnético aplicado H .
- Las orientaciones relativas de B y B_1 .
- La amplitud B_1 del campo magnético efectivo de las microondas en la muestra.
- La amplitud de modulación del campo B_m (y la fase) en la muestra.
- La ganancia del espectrómetro, incluyendo la capacidad de superposición.

Ventajas de la técnica EPR

Podemos citar las ventajas de la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica [98]:

1. Alta sensibilidad—sólo una pequeña concentración de especies paramagnéticas se requiere para generar una buena señal.
2. Información detallada y precisa se obtiene sobre la naturaleza de las especies paramagnéticas. Una excepción radica en las líneas sin estructura en el valor del espín libre $g = 2,0023$ debido a defectos o radicales libres, aunque la intensidad todavía proporciona un método útil para estimar concentraciones.
3. Es posible tener alta precisión en la medición de los parámetros del Hamiltoniano de espín, especialmente para los parámetros hiperfinos si ENDOR es posible de realizar.
4. Las interacciones espín—espín entre iones paramagnéticos vecinos puede ser calculado a partir de los anchos de línea, así como determinar la interacción de pares de iones en sales semidiluidas a través del espectro.
5. Los tiempos de relajación espín—red pueden ser estimados a partir de los anchos de línea.

Referencias

- [1] Kittel, C. Introducción a la Física del Estado Sólido. Reverté S. A., 1995.
- [2] Yacobi, B. G. Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Principles. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [3] Angelats Silva, L. M. Tesis doctoral. Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering. Universidad de Mayagüez, 2006.
- [4] Pithon, C. Grain Boundary Barrier Layer Systems -PTCR. Thermistors and Varistors. 41st IFF Spring School. Lecture notes. Electronic Oxides. Jülich Forschungszentrum. 2010.
- [5] Kossut, J., Gaj, J. A., eds. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer, 2010.
- [6] Jagadish, C., Pearton, S., eds. Zinc oxide bulk. Thin films and nanostructures. Elsevier, 2007.
- [7] Palomino Garate, J. Tesis de maestría. Fabricación y caracterización de películas de óxido de zinc dopado con elementos magnéticos. Universidad de Puerto Rico, 2009.
- [8] Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z., Hess, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in *ZnO* and *MgO*. Physical Review B, 62 (2000) 1660.
- [9] Morkoç, H., Özgür, Ü., eds. Zinc oxide—Fundamentals, materials and device technology. Wiley, 2009.
- [10] Kogachi, M., Haraguchi, T. Point defects in B_2 -type intermetallic compounds. Materials Science and Engineering A, 312 (2001) 189.
- [11] Singh, J., Hudson, M. S. L., Pandey, S. K., Tiwari, R. S., Srivastava, O. N. Structural and hydrogenation studies of *ZnO* and *Mg* doped *ZnO* nanowires. International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 3748.
- [12] Brown, F. Física de los sólidos. Ed. Reverté, 2004.
- [13] Tena, R. Tesis doctoral. El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas. Universidad de Valencia, 2004.
- [14] Peiteado, M. Varistores cerámicos basados en óxido de zinc. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 44 (2005) 77.

-
- [15] Rubí, D. Tesis doctoral. Nuevos Óxidos Metálicos Ferromagnéticos. Universidad Autónoma de Barcelona, 2006.
- [16] Ueda, K., Tabata, H., Kawai, T. Magnetic and electric properties of transition–metal–doped ZnO . Applied Physics Letters, 79 (2001) 988.
- [17] Kim, J. H., Kim, D., Kim, D., Ihm, Y. E., Choo, W. K. Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition. Journal of Applied Physics, 92 (2002) 6066.
- [18] Fouchet, A., Prellier, W., Simon, C., Mercey, B., Kulkarni, V. N., Venkatesan, T. Structural and magnetic properties of a series of low–doped $Zn_{1-x}Co_xO$ thin deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al_2O_3 substrates. Journal of Applied Physics, 95 (2004) 7187.
- [19] Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B., Lunney, J. G., Coey, J. M. D. Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide. Physical Review Letters, 93 (2004) 177206.
- [20] Tuan, A. C., Bryan, J. D., Pakhomov, A. D., Shutthanandan, V., Thevuthasan, S., McCready, D. E., Gaspar, D., Engelhard, M. H., Rogers, J. W., Krishnan, K., Gamelin, D. R., Chambers, S. A. Epitaxial Growth and Properties of Cobalt–doped ZnO on alpha– Al_2O_3 Single Crystal Substrates. Physical Review B, 70 (2004) 054424.
- [21] Pakhomov, A. B., Roberts, B. K., Tuan, A., Shutthanandan, V., McCready, D., Thevuthasan, S., Chambers, S. A., Krishnan, K. M. Studies of two– and three–dimensional $ZnO : Co$ structures through different synthetic routes. Journal of Applied Physics, 95 (2004) 7393.
- [22] Park, J. H., Kim, M. G., Jang, H. M., Ryu, S., Kim, Y. M. Co –metal Clustering as the Origin of Ferromagnetism in Co –doped ZnO Thin Films. Applied Physics Letters, 84 (2004) 1338.
- [23] Lee, H. J., Jeong, S. Y., Cho, C. R., Park, C. H. Study of diluted magnetic semiconductor: Co –doped ZnO . Applied Physics Letters, 81 (2002) 4020.
- [24] Yan, S., Ren, C., Wang, X., Xin, Y., Zhou, Z. X., Mei, L. M., Ren, M. J., Chen, Y. X., Liu, Y. H., Garmestani, H. Ferromagnetism and magnetoresistance of $Co - ZnO$ inhomogeneous magnetic semiconductors. Applied Physics Letters, 84 (2004) 2376.
- [25] Song, C., Geng, K. W., Zeng, F., Wang, X. B., Shen, Y. X., Pan, F., Xie, Y. N., Liu, T., Zhou, H. T., Fan, Z. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co –doped ZnO . Physical Review B, 73 (2006) 024405.
- [26] Gamelin, D. R., Kittilstved, K. R. Activation of High– T_C Ferromagnetism in Mn^{2+} –Doped. Journal of American Chemical Society, 127 (2005) 5292.

- [27] Gamelin, D. R., Kittilstved, K. R., Norberg, N. S. Chemical Manipulation of High- T_C Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 94 (2005) 197209.
- [28] Gamelin, D. R., Schwartz, D. A. Chemical Manipulation of High- T_C Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors. *Advanced Materials*, 16 (2004) 2115.
- [29] Sato, K., Katayama-Yoshida, H. Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe -, Co - or Ni -Doped ZnO . *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2000) L334.
- [30] Ramachandran, S., Tiwari, A., Narayan, J. $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ -based diluted magnetic semiconducting thin films. *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 5255.
- [31] Ivill, M., Pearton, S. J., Rawal, S., Leu, L., Sadik, P., Das, R., Hebard, A. F., Chisholm, M., Budai, J. D., Norton, D. P. Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films. *New Journal of Physics*, 10 (2008) 065002.
- [32] Bhargava, R., Sharma, P. K., Dutta, R. K., Kumar, S., Pandey, A. C., Kumar, N. Influence of Co -doping on the Thermal, Structural, and Optical Properties of Sol-Gel Derived ZnO Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 393.
- [33] Yang, J. H., Zhao, L. Y., Ding, X., Yang, L. L., Zhang, Y. J., Wang, Y. X., Liu, H. L. Magnetic Properties of Co -doped ZnO Prepared by Sol-gel Method. *Materials Science and Engineering B*, 162 (2009) 143.
- [34] Lakshmi, K. Y., Srinivas, K., Sreedhar, B., Raja, M. M., Vithal, M., Reddy, V. P. Structural, optical and magnetic properties of nanocrystalline $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ -based diluted magnetic semiconductors. *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 749.
- [35] Mainsiri, S., Sreesongmuang, J., Thomas, C., Klinkaewnarong, J. Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301 (2006) 422.
- [36] Zhou, X., Ge, S., Yao, D., Zuo, Y., Xiao, Y. Effect of Thermal on Room-Temperature Ferromagnetism in Co -doped Powders. *Physica B*, 403 (2008) 3336.
- [37] Bhowmik, R. N., Poddar, A., Saravanan, A. Enhanced ferromagnetism in nano-sized $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ grains. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 2340.
- [38] Kolesnick, S., Dabrowski, D., Mais, J. Magnetism in transition metal substituted ZnO . *Phys. Stat. Sol. C*, 4 (2004) 900.

-
- [39] Lawes, G., Risbud, A. S., Ramirez, A. P., Seshadri, R. Absence of ferromagnetism in *Co* and *Mn* substituted polycrystalline *ZnO*. *Physical Review B*, 71 (2005) 045201.
- [40] Risbud, A. S., Spaldin, N. A., Chen, Z. Q., Stemmer, S., and Seshadri, R. Magnetism in polycrystalline cobalt–substituted zinc oxide. *Physical Review B*, 68 (2003) 205202.
- [41] Bouloudenine, N., Viart, N., Colis, S., Kortus, J., Dinia, A. Antiferromagnetism in bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 052501.
- [42] Deka, S., Pasricha, R., Joy, P. A. Synthesis and ferromagnetic properties of lightly doped nanocrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$. *Chemical Materials*, 16 (2004) 1168.
- [43] Deka, S., Joy, P. A. Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 < x < 0,15$). *Solid State Communications*, 134 (2005), 665.
- [44] El Mir, L., Ayadi, Z. B., Rahmouni, H., El Ghoul, J., Djessas, K., von Bardeleben, H. J. Elaboration and characterization of *Co* doped, conductive *ZnO* thin by radio–frequency magnetron sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 517 (2009) 6007.
- [45] Daneshvar, N., Salari, D., R., Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on *ZnO* as an alternative catalyst to *TiO₂*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 162 (2004) 317.
- [46] Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J., Hermann, J. M. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of *TiO₂* colloids: naked and with the lattice doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} , and V^{5+} cations. *Langmuir*, 10 (1994) 643.
- [47] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, N., Sorrell, C. C. Photo–electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials–related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1022.
- [48] Xiao, Q., Zhang, J., Xiao, C., Tan, X. Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue Over $Zn_{1-x}Co_xO$ Under Visible Light Irradiation. *Materials Science and Engineering B*, 142 (2007) 121.
- [49] Xu, X., Cao, C., Su, L., Liu, G., Qu, W., Yu, Y. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of *Co*–doped *ZnO*. *Journal of Alloys and Compounds*, 497 (2010) 373.
- [50] Peña, M. A., Fierro, J. L. G. Chemical Structure and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 104 (2004) 3893.

- [51] Castaño, O. Tesis doctoral. Síntesis y caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corrientes de $YBa_2Cu_3O_{7-\alpha}$. Universidad Autónoma de Barcelona, 2004.
- [52] Cushing, L. B., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104 (2004) 3893.
- [53] Niederberger, M., Pinna, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*. Springer, 2009.
- [54] Ramírez, M. T., Huiracha, R., Espinosa, G., Hernández, G. Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 17 (2000) 183.
- [55] Bautista, J.H., Ortiz, C., Vera, E., Rodríguez, J. E. Producción y caracterización de películas cerámicas sintetizadas por el método sol-gel para aplicación anticorrosiva: SiO_2-ZrO_2 sobre acero inoxidable y SiO_2-TiO_2 sobre acero al carbón. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*, 31 (2007) 235.
- [56] Brinker, J. Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc. 1990.
- [57] García, M. Tesis de maestría. Elaboración y Caracterización de Polvos de $BaTiO_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ por el método Sol-Gel. Instituto Politécnico Nacional, 2006.
- [58] Glusker, J. P. Citrate conformation and chelation: enzymatic implications. *Accounts of Chemical Research*, 13 (1980) 345.
- [59] Tsaramysi, M., Kavousanaki, D., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Salifoglou, A. Systematic synthesis, structural characterization, and reactivity studies of vanadium(V)-citrate anions $[VO_2(C_6H_7O_7)]_2^-$, isolated from aqueous solutions in the presence of different cations. *Inorganica Chimica Acta*, 320 (2001) 47.
- [60] Zhou, Z., Deng, Y., Wan, H. Structural diversities of cobalt(II) coordination polymers with citric acid. *Crystal Growth and Design*, 3 (2005) 1109.
- [61] Yasodhai, S., Sivakumar, T., Govindarajan, S. Preparation, characterisation and thermal activity of transition metal complexes of hydrazine with citric acid. *Thermochimica Acta*, 338 (1999), 57.
- [62] Clausén, M., Öhman, L., Persson, P. Spectroscopic studies of aqueous gallium(III) and aluminum(III) citrate complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (2005) 716.
- [63] Baggio, R., Perec, M. Isolation and characterization of polymeric lanthanum citrate. *Inorganic Chemistry*, 43 (2004) 6965.

- [64] Milanova, M. M., Arnaudov, M. G., Getsova, M. M., Todorovski, D. S. Preparation and characterization of solid state lanthanum–titanium citrate complexes. *Journal of Alloys and Compounds*, 264 (1998) 95.
- [65] Matzapetakis, M., Karligiano, N., Bino, A., Dakanali, M., Raptopoulou, C. P., Tangoulis, V., Terzis, A., Giapintzakis, J., Salifoglou, A. Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water–soluble manganese citrate complexes. *Inorganic Chemistry*, 39 (2000) 4044.
- [66] Chai, Y.–L., Chang, Y. –S., Chen, G. –J., and Hsiao, Y.–J. The effects of heat–treatment on the structure evolution and crystallinity of $ZnTiO_3$ nano–crystals prepared by Pechini process. *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1066.
- [67] Van Werde, K., Mondelaers, D., Vanhoyland, G., Nelis, D., Van Bael, M. K., Mullens, J., Van Poucke, L. C. Thermal decomposition of the ammonium zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO . *Journal of Materials Science*, 37 (2002) 81.
- [68] Jiu, J., Tanigaki, M., Adachi, M., and Yoshikawa, S. Preparation of nanoporous MgO using gel as structure–direct template. *Materials Letters*, 58 (2003) 44.
- [69] Skoog, D. A., Holler, J., Nieman, T. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, 2006.
- [70] Beaty, R. D., Kerber, J. D. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin Elmer Corporation, 1993.
- [71] Perkin Elmer Corporation. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. 1996.
- [72] Rouessac, F., Rouessac, A. *Chemical Analysis. Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Wiley, 2004.
- [73] Rubinson, K. A., Rubinson, J. F. *Análisis Instrumental*. Prentice Hall, 2001.
- [74] Murphy, D. B. *Fundamentals of Light Microscopy and electronic Imaging*. John Wiley and Sons, 2001.
- [75] Leng, Y. *Materials Characterization*. John Wiley and Sons, 2008.
- [76] Lipson, H. and Steeple, H. *Interpretation of X–Ray Powder Diffraction Patterns*. Macmillan and Co., 1968.
- [77] Maron, C., Prutton, S. *Fundamentos de Físicoquímica*. Editorial Limusa, 2001.
- [78] Smith, W. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw Hill, 1998.

- [79] He, B. B. Two dimensional X-Ray Diffraction. Wiley, 2009.
- [80] Young, R. A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 2002.
- [81] Leyva, A. G. Tesis de maestría. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Universidad Nacional de General San Martín, 2007.
- [82] Esteve, V., ed. El método de Rietveld. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.
- [83] Rodríguez-Carvajal, J. Fullprof Suite software: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements for X-ray and/or neutron data. 2012.
- [84] Martínez Lozano, G. Tesis de maestría. Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto. Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [85] Warren, B. E. X-Ray Diffraction. Dover Publications Inc., 1990.
- [86] Rogers, K. D., Daniels, P. An x-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23 (2002) 2577.
- [87] Patterson, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56 (1939) 978.
- [88] Zak, A. K., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., Yousefi, R. X-ray analysis of *ZnO* nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid state Sciences*, 13 (2011) 251.
- [89] Tilley, R. J. Understanding Solids. Wiley and Sons, 2004.
- [90] Jiménez Narváez, R. A. Tesis de maestría. Magnetorresistencia colosal en manganitas del tipo $La_{1-x}D_xMnO_3$ con $D = Ba, Ca, Sr$. Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [91] Schrader, B. Infrared and Raman spectroscopy methods and applications. VCH, 2008.
- [92] Chang, R. Principios básicos de espectroscopía. Ed. Reverté, 1977.
- [93] Henao Granada, V. Tesis de maestría. Producción y caracterización de películas semiconductoras de *ZnO* sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [94] Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W. Introductory Raman Spectroscopy. Elsevier, 2003.

- [95] McCreery, R. L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley and Sons, 2000.
- [96] Brynda, M. Introduction to Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. In Jue, T., ed., Biomedical Applications of Biophysics. Springer, 2010.
- [97] Rojo, T., Lezama, L., Baradiarán, J. M. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica. Servicio Editorial Universidad del País Vasco, 1993.
- [98] Abragam, A., Bleaney, B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford University Press, 1970.
- [99] Carvajal Taborda, E. Tesis de maestría. Datación de restos fósiles humanos provenientes de Aguazuque y Checua (Cundinamarca) usando resonancia paramagnética electrónica (EPR). Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [100] Schlick, S., ed. Advanced ESR Methods in Polymer Research. Jhon Wiley and Sons, 2006.
- [101] Kagánov, M., Tsukérnik, V. La naturaleza del magnetismo. Editorial Mir. 1985.
- [102] Poole Jr., C. P., Farach, H. A. Teoría de la resonancia magnética. Editorial Reverté, 1976.
- [103] Weil, J. A., Bolton, J. R. Electron paramagnetic resonance. John Wiley and Sons, 2007.
- [104] Poole, C. P. Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques. Courier Dover Publications, 1983.

2. Aspectos experimentales

2.1. Diseño experimental como planeación del experimento

El diseño experimental mostrado es tipo factorial 5×3 [1–3], en la que los dos factores son el dopado (x) y la temperatura de calcinación T_c . Los materiales calcinados se etiquetaron como ZCo_xT_c , donde la concentración de cobalto introducido x se expresa como porcentaje y T_c es la temperatura a la cual se calcinaron las muestras. En la Tabla 2.1 están las muestras preparadas.

Tabla 2.1. Diseño experimental tipo factorial considerando los factores: grado de sustitución x (5 niveles) y temperatura de calcinación T_c (3 niveles).

Dopado (x)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)		
	500	550	600
0,00	$ZCo0500$	$ZCo0550$	$ZCo0600$
0,01	$ZCo1500$	$ZCo1550$	$ZCo1600$
0,02	$ZCo2500$	$ZCo2550$	$ZCo2600$
0,03	$ZCo3500$	$ZCo3550$	$ZCo3600$
0,04	$ZCo4500$	$ZCo4550$	$ZCo4600$
0,05	$ZCo5500$	$ZCo5550$	$ZCo5600$

Las muestras se compararon con el ZnO producido a las mismas condiciones de síntesis (a la misma temperatura de calcinación 500, 550 y 600 $^{\circ}\text{C}$ (llamadas $ZCo0500$, $ZCo0550$ y $ZCo0600$ respectivamente), como se observa en la Tabla 2.1.

Los materiales precursores, la cual provienen de la mezcla del ácido cítrico con los nitratos de cobalto y zinc antes de la calcinación (ver ecuaciones (2-20) y (2-21)) se etiquetaron en función del dopado x , expresado en porcentaje, como $\text{CitZCo}x130$ donde 130 es la temperatura de secado T_s en $^{\circ}\text{C}$. Las muestras se denominaron como $\text{CitZCo}0130$, $\text{CitZCo}1130$, $\text{CitZCo}2130$, $\text{CitZCo}3130$, $\text{CitZCo}4130$ y $\text{CitZCo}5130$. Cada uno de estos materiales precursores se dividieron en 3 porciones para realizar la calcinación a las temperaturas descritas de 500, 550 y 600 $^{\circ}\text{C}$. La escogencia del diseño experimental aplicado fue debido a que para el óxido de zinc dopado con cobalto, se ha

comprobado que el intervalo de temperaturas (en el mismo método de síntesis, el sol-gel usando ácido cítrico como agente acomplejante) donde hay sustitución exitosa— y no hay presencia de fases indeseables, es de 500 a 600 °C [4]. A temperaturas bajas y dependiendo de las condiciones de síntesis, dados los radios iónicos del Co^{2+} y del Zn^{2+} , se da la formación de óxidos tipo espinela $ZnCo_2O_4$ [5], mientras que a temperaturas más altas, es muy probable que se forme una mezcla de óxidos binarios de zinc y cobalto ($ZnO + CoO$), así como el óxido tipo espinela Co_3O_4 [6].

La aleatorización del experimento y la reducción de los errores experimentales se realizaron de la siguiente forma:

- Todas las muestras fueron sintetizadas por los mismos valores que no se variaron en el diseño, como es el caso de la temperatura de secado.
- Los pesos de las sustancias involucradas se midieron en la misma balanza, y para evitar fluctuaciones debido a vibraciones, las pesadas se realizarán en horas de la noche.
- Para la medición de los volúmenes, se utilizaron recipientes volumétricos graduados y de incertidumbre conocida a la temperatura de trabajo (ambiente).

2.2. Síntesis de los materiales

2.2.1. Determinación de los pesos de los reactivos necesarios para la síntesis

Teniendo en cuenta las leyes ponderales (las cuales rigen el comportamiento de la materia en los cambios químicos en función de la masa de las sustancias que participan), tenemos una relación de moles entre los cationes que conforman el compuesto:



Donde x varía de 0,01 a 0,05, más el óxido de zinc o valor de control $x = 0,00$. Definamos a Y como el valor resultante de la relación de cationes por cada valor de dopado x :

$$\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Co}} = \frac{1-x}{x} = Y \quad (2-2)$$

La relación entre los valores de la relación estequiométrica molar η_{Zn}/η_{Co} en función de x se muestra en la Figura 2.1. Aquí se observa la disminución de esta relación a medida que se incrementa la cantidad de cobalto en las muestras a sintetizar.

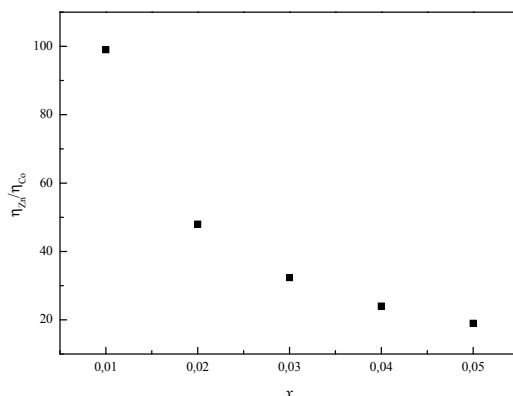


Figura 2.1. Relación estequiométrica molar η_{Zn}/η_{Co} en función de x .

La relación molar η_{Zn}/η_{Co} se expresa en la ecuación (2-2) de esta forma ya que para calcular los coeficientes estequiométricos (en este caso los valores x y $(1-x)$ que están como subíndices) se realizan cuando se dividen entre el menor valor de moles. En nuestro caso en estudio, tiene que ser las moles de cobalto por ser el metal que está en menor cantidad, el metal dopante. Así podemos entonces tener la relación no estequiométrica para los materiales a sintetizar. Expresando las moles de zinc en función de las moles de cobalto:

$$\eta_{Zn} = Y\eta_{Co} \quad (2-3)$$

Ahora, introducimos un factor llamado relación estequiométrica (c/n) en la que se expresa como la razón molar entre el agente acomplejante, que es el ácido cítrico en este caso y los metales que forman el óxido [7]. Se usó el valor de 1 para asegurarse de que no existirá exceso de ácido cítrico en las mezclas de reacción

$$(c/n) = \frac{\eta_{C_6H_8O_7}}{\eta_{Zn} + \eta_{Co}} \quad (2-4)$$

Reemplazando el valor de la ecuación (2-3) en (2-4):

$$1 = \frac{\eta_{C_6H_8O_7}}{(Y+1)\eta_{Co}} \quad (2-5)$$

$$\eta_{C_6H_8O_7} = (Y+1)\eta_{Co} \quad (2-6)$$

Las ecuaciones (2-3) y (2-6) son las expresiones para calcular las moles del nitrato de zinc y ácido cítrico a partir de las moles del metal dopante, en este caso el cobalto. Ahora, en la Tabla 2.2 se muestran los reactivos que se usaron en la síntesis, donde los reactivos que contienen los metales que componen el óxido de zinc dopado con cobalto son nitratos. Al ser todos los reactivos utilizados

en forma hidratada, no se tiene en cuenta la humedad presente al momento de la preparación de los materiales.

Tabla 2.2. Reactivos usados en la síntesis.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	98
Nitrato de zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	98
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Merck	100,8

Nos dispondremos a calcular la cantidad necesaria de nitrato de cobalto hexahidratado para preparar 10,0 g de $Zn_{1-x}Co_xO$. Definimos a Z como el peso molecular [g/mol] del óxido de zinc dopado con cobalto para cada uno de los valores estudiados:

$$Z = (1 - x)\Psi_{Zn} + x\Psi_{Co} + \Psi_O \text{ [g/mol]} \quad (2-7)$$

Donde Ψ_{Zn} , Ψ_{Co} y Ψ_O son los pesos atómicos del zinc, cobalto y oxígeno respectivamente. Reemplazando los valores, se obtiene que:

$$Z = 65,408(1 - x) + 58,933x + 16 \text{ [g/mol]} \quad (2-8)$$

Por lo que la ecuación para hallar los pesos del nitrato de cobalto en función de x es

$$Wg_{Co} [Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 10,0 \text{ g } Zn_{1-x}Co_xO \times \left[\frac{1 \text{ mol } Zn_{1-x}Co_xO}{Z \text{ g } Zn_{1-x}Co_xO} \right] \times \left[\frac{x \text{ mol } Co}{1 \text{ mol } Zn_{1-x}Co_xO} \right] \\ \times \left[\frac{1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Co} \right] \times \left[\frac{291,02 \text{ g } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right] \times \left[\frac{100\%}{98\%} \right] = \frac{2969,5918x}{Z} \quad (2-9)$$

Ahora, las moles de cualquier sustancia se definen como la razón entre el peso de la sustancia y su masa molar [8] (ya sea atómica o molecular), es decir, $\eta = Wg/\Psi$. Entonces, de la ecuación (2-3) la podemos expresar en función de los pesos del nitrato de cobalto y nitrato de zinc así como de sus moles:

$$\frac{Wg_{Zn}}{\Psi_{Zn}} = Y \left(\frac{Wg_{Co}}{\Psi_{Co}} \right) \quad (2-10)$$

$$Wg_{Zn} = Y \cdot Wg_{Co} \left(\frac{\Psi_{Zn}}{\Psi_{Co}} \right) \quad (2-11)$$

Introduciendo el valor de la ecuación (2-9) en (2-11):

$$Wg Zn [Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = \left[\frac{2969,5918x}{Z} g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \right] \\ \times \left[\frac{297,49 g Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{291,02 g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right] \times \left[\frac{100\%}{98\%} \right] = \frac{3097,5635xY}{Z} \quad (2-12)$$

Finalmente, el peso del ácido cítrico monohidratado se obtiene a partir de la ecuación (2-6):

$$\frac{Wg C_6H_8O_7}{\Psi_{C_6H_8O_7}} = (Y + 1) \left(\frac{Wg Co}{\Psi_{Co}} \right) \quad (2-13)$$

$$Wg C_6H_8O_7 = (Y + 1)Wg Co \left(\frac{\Psi_{C_6H_8O_7}}{\Psi_{Co}} \right) \quad (2-14)$$

Introduciendo el valor de la ecuación (2-9) en (2-14):

$$Wg C_6H_8O_7 [C_6H_8O_7 \cdot H_2O] = \left[\frac{2969,5918x}{Z} g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \right] \\ \times \left[\frac{210,14 g C_6H_8O_7 \cdot H_2O}{291,02 g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right] \times \left[\frac{100\%}{100,8\%} \right] = \frac{2127,2675x(Y + 1)}{Z} \quad (2-15)$$

Por lo que se tabulan los pesos necesarios para realizar la síntesis en función de la cantidad de cobalto introducida (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Peso teórico [g] de los reactivos en función de x .

x	Y	Y + 1	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O [g]	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O [g]	C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O [g]
0,00	–	–	0,0000	37,2782	25,8058
0,01	99,00	100,00	0,3650	37,6901	26,1468
0,02	48,00	49,00	0,7307	37,3472	26,1718
0,03	32,33	33,33	1,0969	36,9950	26,1921
0,04	24,00	25,00	1,4637	36,6426	26,2130
0,05	19,00	20,00	1,8311	36,2901	26,2341

De la Tabla 2.3 se puede ver que a medida que se aumenta el valor nominal de x , el valor del peso del nitrato de zinc hexahidratado disminuye en la misma proporción que el nitrato de cobalto hexahidratado aumenta (Figura 2.2(a)). El agente acomplejante, el ácido cítrico monohidratado, aumenta debido a la relación matemática $(Y + 1)$ como se muestra en la Figura 2.2(b).

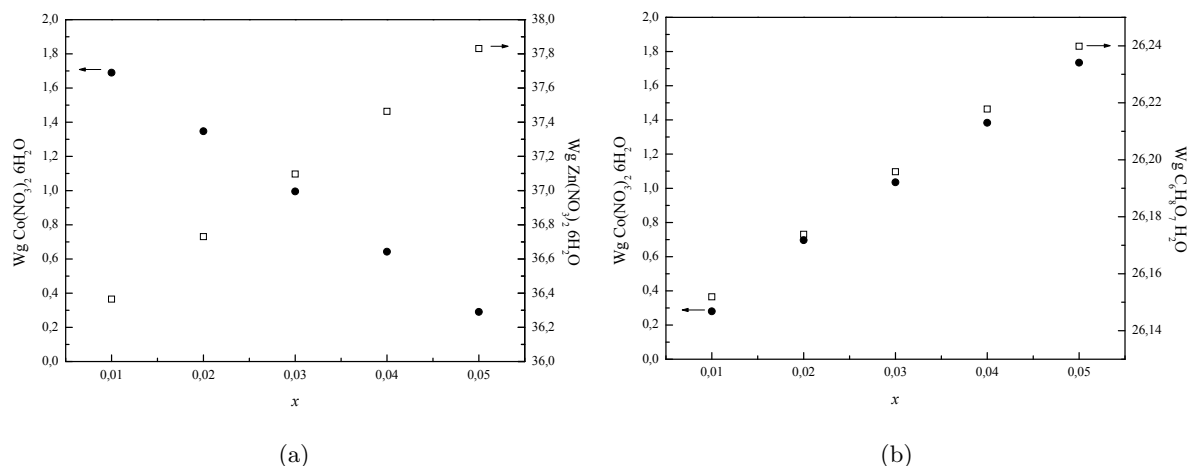
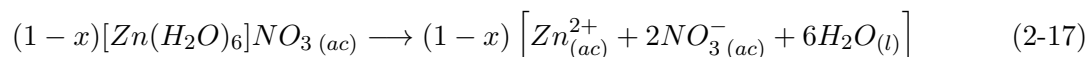
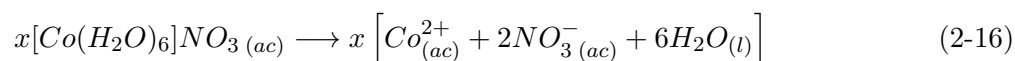


Figura 2.2. (a) Pesos teóricos del nitrato de cobalto y nitrato de zinc en función de x . (b) Pesos teóricos del nitrato de cobalto y ácido cítrico en función de x .

2.2.2. Protocolo de síntesis

El siguiente protocolo fue adaptado y modificado del trabajo de Aljawfi *et al.* [9]. La síntesis se inicia con la disolución de las cantidades estequiométricas (ver ecuaciones (2-9) y (2-12)) de los nitratos de zinc y cobalto en agua desionizada a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. La reacción de disociación al agregar los nitratos metálicos en agua son:



Los nitratos se colocaron en su forma de complejo de coordinación, donde en realidad los nitratos hidratados de cobalto y zinc son complejos acuo, moléculas en las que el agua actúa como ligando. En el caso del cobalto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y el de zinc $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [10].



(a) $x = 0,01$.

(b) $x = 0,05$.

Figura 2.3. Imágenes disolución del nitrato de cobalto a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como se observa en la Figura 2.3 la coloración de la mezcla de reacción aumenta a medida que se incrementa la cantidad de nitrato de cobalto añadida a ésta. El nitrato de zinc en solución acuosa es incoloro. El agente acomplejante usado es el ácido cítrico monohidratado y las cantidades utilizadas se calcularon con base a la ecuación (2-15). Sus efectos en la mezcla de reacción son (i) formar un complejo organometálico y (ii) actuar como molde, ya que al situarse los metales en la matriz orgánica, se obtiene composición química homogénea. La reacción de disociación al agregar el ácido cítrico al agua, formando el ión citrato (Figura 2.4):

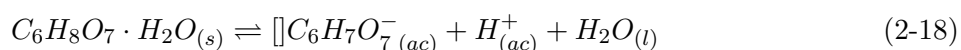


Figura 2.4. Ácido cítrico en solución acuosa a 70 °C.

Se mezclaron las cantidades estequiométricas de los nitratos teniendo en cuenta la estequiometría del material, con agua desionizada. Se agitó homogéneamente la mezcla usando un agitador magnético a una temperatura constante de 70 °C, usando una plancha de calentamiento y agitación marca E & Q. En la Figura 2.5 se muestra el proceso para el óxido de zinc.

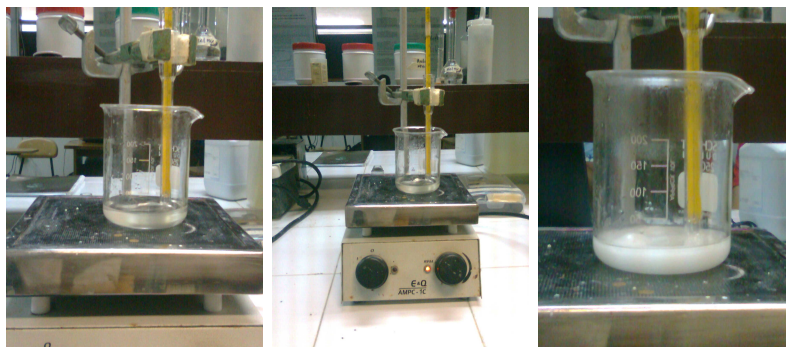


Figura 2.5. Formación del material precursor del óxido de zinc.

Cuando se realiza la agitación magnética constante y a la temperatura de 70 °C ocurre la descomposición del ión nitrato por acción de la luz en óxido nitroso y oxígeno [7] (ésta ocurre incluso cuando se mezclan los nitratos en el ácido cítrico, como se muestra en la Figura 2.6):



Figura 2.6. Formación de burbujas de óxido nitroso en el material sintetizado ($x = 0,03$).

El producto obtenido, que se muestra en la Figura 2.7(a) se secó a la temperatura de secado $T_s = 130\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, en una mufla E & Q, como se muestra en la Figura 2.7(b), a una rampa de ascenso de $\sim 1,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sin que hubiese peligro de cristalización fraccionada. Luego del secado la muestra se pulverizó por 30 minutos usando un mortero de ágata. Al agregar las soluciones de Zn^{2+} y Co^{2+} en la solución de ácido cítrico, se da la formación del citrato de zinc y cobalto, que luego del secado se obtienen los materiales precursores (Figura 2.7). La reacción es mostrada en la ecuación (2-20):

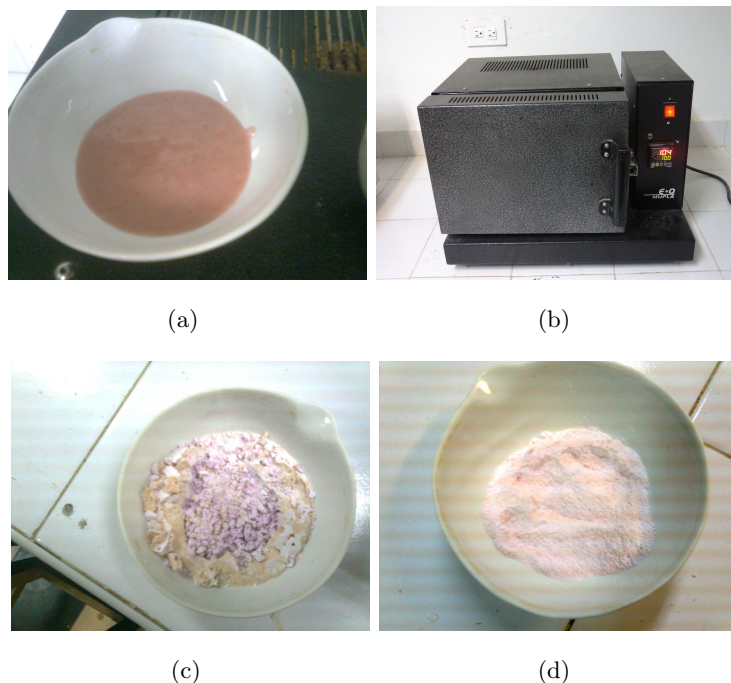
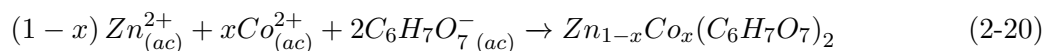


Figura 2.7. Muestra material precursor ($x = 0,03$). (a) Cuando es formado el citrato metálico. (b) Mufla E & Q en la que se realizó el secado. (c) Material obtenido luego del secado. (d) Muestra después de triturar con mortero de ágata.



Los materiales precursores, esto es, citrato de zinc y cobalto se calcinaron en presencia de oxígeno en una mufla Terrígeno D8 a la temperatura de calcinación $T_c = 500, 550$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas a una rampa de ascenso de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, se da la formación del óxido de zinc dopado con cobalto y el óxido de zinc sin dopar, como se muestra en la ecuación (2-21).



Al no haber una fuente de oxígeno en el sistema de reacción (alta presión de oxígeno), este puede provenir del oxígeno que liberó el ión nitrato y del ambiente. Dadas las condiciones de síntesis y los reactivos precursores, la formación de los materiales se da por la reacción química entre los complejos acuo de cobalto y de zinc. Los materiales obtenidos se muestran en la Figura 2.8.

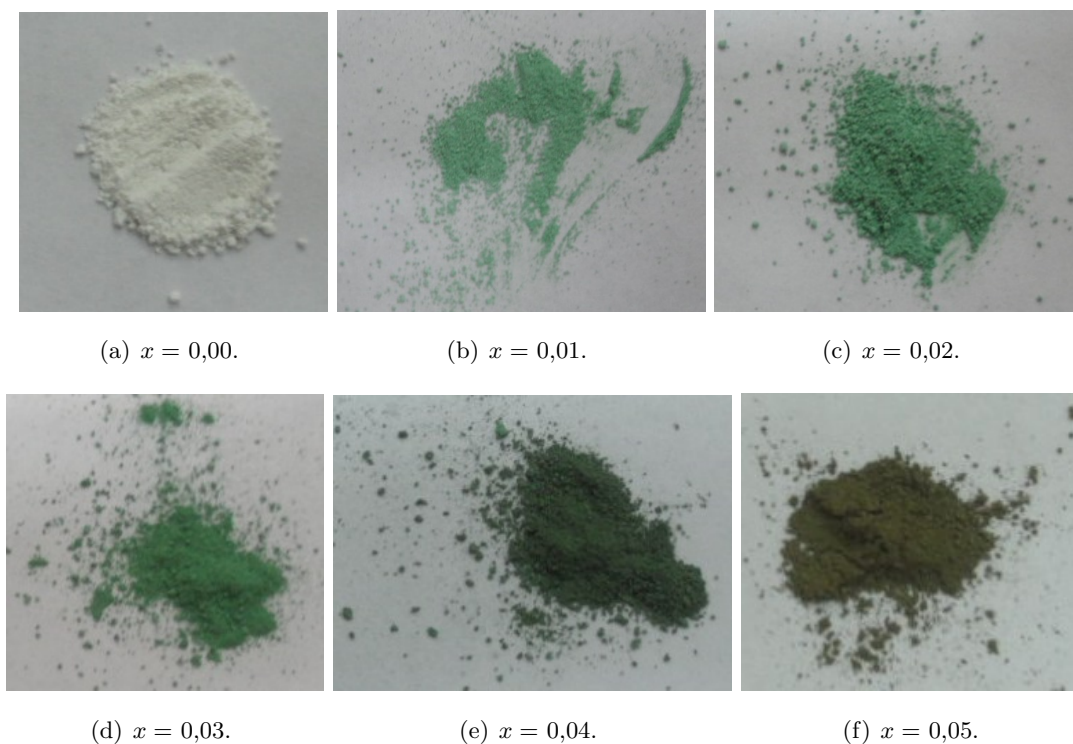
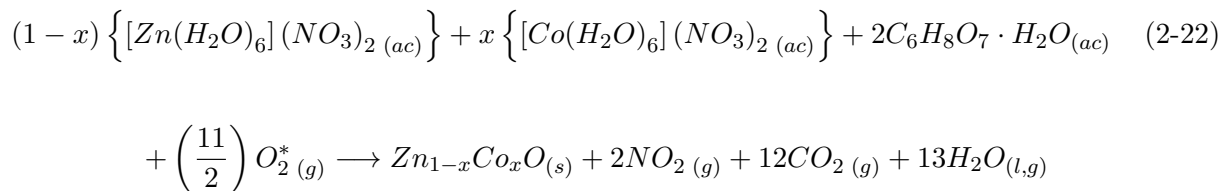


Figura 2.8. Muestras calcinadas (Serie de $T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$).

La coloración de las muestras calcinadas se puede explicar por espectroscopía UV–Vis. Para una simetría tetraédrica, con respecto al diagrama de Tanabe–Sugano para una configuración $3d^7$, existen tres transiciones permitidas que corresponden a ν_1 (${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(F)$), ν_2 (${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$) y ν_3 (${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$). En el caso de los iones de Co^{2+} , las dos primeras transiciones se conoce que están localizadas en la región del infrarrojo con una longitud de onda de aproximadamente

1400 y 1600 *nm* respectivamente. Esta transición triple, centrada en la región del naranja, daría como resultado una coloración azul cuando los iones Co^{2+} están localizados en sitios tetraédricos y que sean los únicos cromóforos [11]. En el caso de las muestras en estudio, la coloración es indicio de que existen otras especies, tales como los intersticios, las cuales hacen que las transiciones se encuentren en la región verde del espectro visible. Tales especies se pudieron observar por Resonancia Paramagnética Electrónica (ver Sección 3.4). El aumento de la coloración que se observa en la Figura 2.8 se debe al aumento de la carga del dopante.

Finalmente, la reacción general dada la ruta sintética empleada se puede plantear de la siguiente manera:



La ecuación (2-22) se muestra teniendo en cuenta todos los reactivos, y suponiendo que se forman citratos de cobalto y zinc en dicha proporción (ver ecuación (2-20)). Aún cuando la estequiometría lo indica, para el ácido cítrico se toma el valor de la relación citrato/nitratos, debido a que los nitratos metálicos son los reactivos principales (se cumple la regla del reactivo límite) y el ácido cítrico no debe estar en exceso. En las moléculas de agua se observan los subíndices *l, g* indicando que éstas moléculas permanecen en estado líquido (*l*) durante la fase previa del secado, en la que se eliminan como gas (*g*), y el remanente desaparece con la calcinación. En la Figura 2.9 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis.

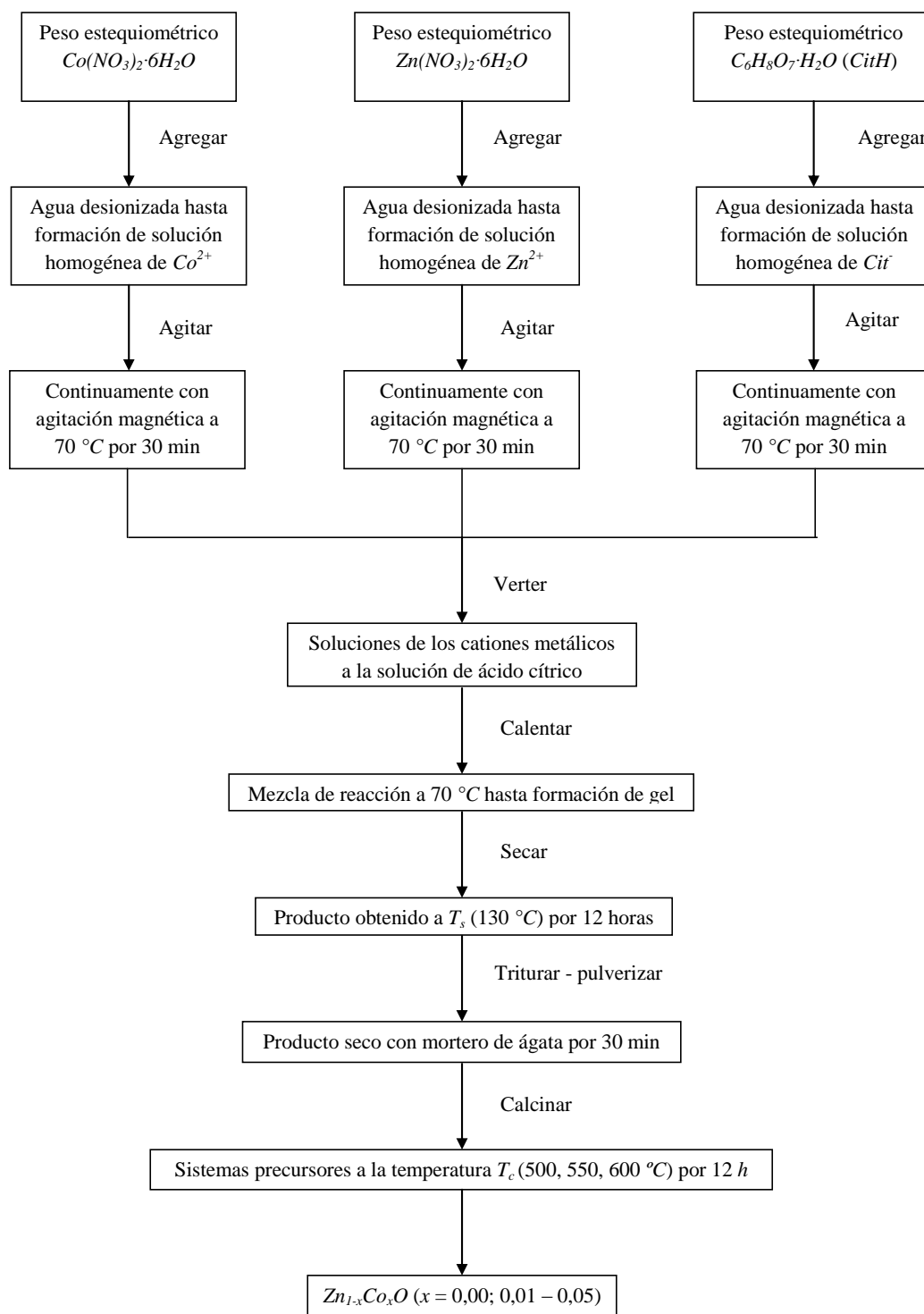
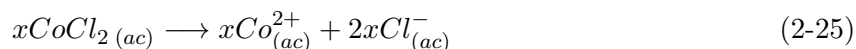
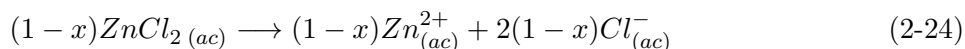
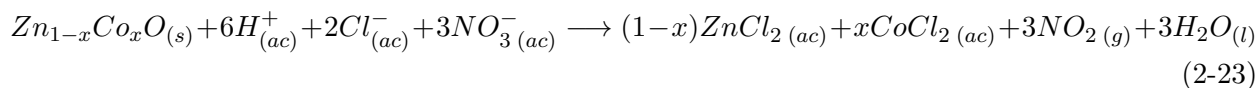


Figura 2.9. Diagrama de flujo para la síntesis del óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado con cobalto ($Zn_{1-x}Co_xO$).

2.3. Espectroscopía de absorción atómica

2.3.1. Digestión de las muestras

A cada muestra (incluido el control: muestras de ZnO) se le adicionaron 10 mL de una solución de agua regia (solución conformada por ácido nítrico y clorhídrico en proporción 3:1 en volumen) y se sometieron a baño termostático de 100 °C por 2 horas [12]. Las muestras tratadas con agua regia se aforaron en matraces a 25 mL con agua desionizada y se reservaron para el análisis de los metales. Las reacciones químicas que ocurren usando agua regia [13] y las cuales están ajustadas para nuestra serie de compuestos no estequiométricos, fueron:



2.3.2. Condiciones instrumentales

El equipo utilizado fue un espectrómetro Thermo Scientific Soolar S. Las longitudes de onda y las condiciones de llama se muestran en la Tabla 2.4. Dado que los valores de las longitudes de onda del zinc y del cobalto no están cercanos y que no se generan interferencia entre sí, fue posible medir las concentraciones de estos dos elementos tomando la misma muestra.

Tabla 2.4. Condiciones experimentales del equipo de espectroscopía de absorción atómica.

Elemento	Longitud de onda (λ)	Condiciones llama
Zinc	213,9	Aire - acetileno
Cobalto	240,7	Aire - acetileno

2.4. Microscopía electrónica de barrido ambiental

Las micrografías ESEM fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido ambiental Phillips XL 30—con una energía máxima de aceleración de 30 kV y fuente de electrones de tungsteno (W).

2.5. Difracción de rayos X

2.5.1. Equipo y condiciones de medición

Los difractogramas de las muestras estudiadas en este trabajo fueron obtenidos en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD.

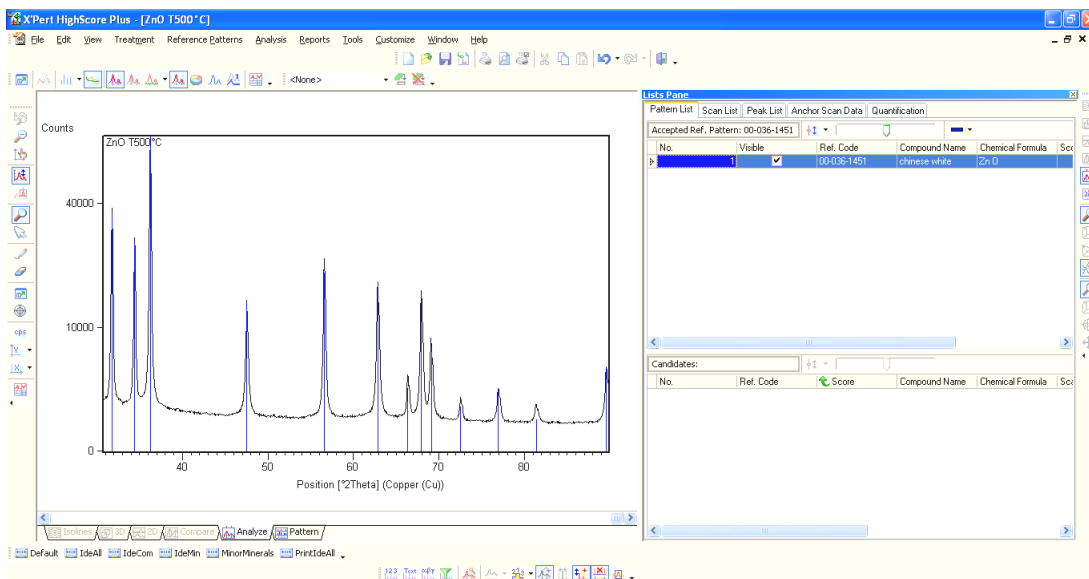
Las condiciones de medición para los difractogramas tanto de las muestras de óxido de zinc dopados con cobalto, como de los materiales precursores, se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Condiciones de medición para los difractogramas.

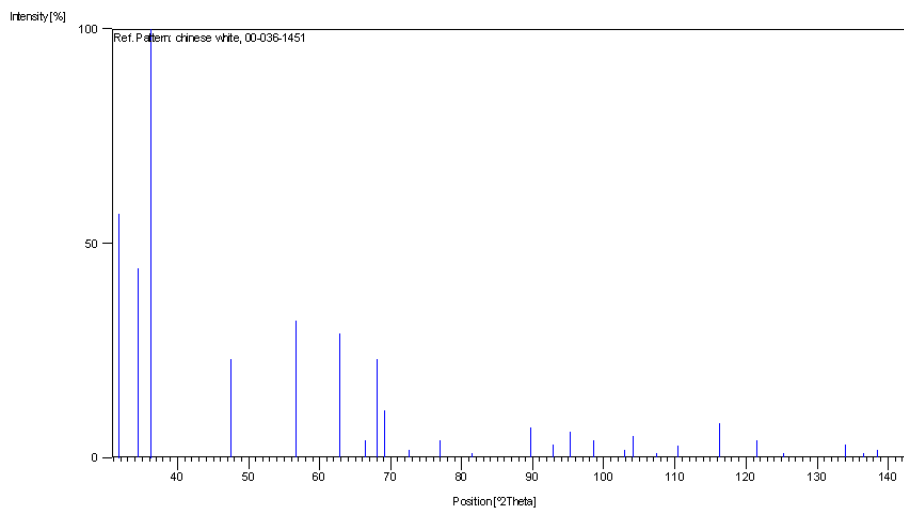
Parámetros	Valores
Posición inicial [$^{\circ}2\theta$]	10,0231
Posición final [$^{\circ}2\theta$]	89,9731
Tamaño de paso [$^{\circ}2\theta$]	0,0260
Tiempo de paso de barrido [s]	18,6860
Temperatura de medición [$^{\circ}C$]	25,00
Ánodo	<i>Cu</i>
$K\alpha_1$ [Å]	1,54060
$K\alpha_2$ [Å]	1,54443
$K\beta$ [Å]	1,39225
$K\alpha_2/K\alpha_1$	0,50000

2.5.2. Identificación de fases

La identificación de fases se realizó usando el programa X'Pert HighScore Plus 2.2 [14], teniendo en cuenta la base de datos PDF-2 2004 [15]. La Figura 2.10(a) muestra la interfaz gráfica del programa utilizado para la identificación de las fases de los materiales sintetizados. En la Figura 2.10(b) se muestra el patrón de difracción utilizado, la PDF-Card 36-1451. Aquí se muestran las congruencias existentes entre el patrón de difracción de la base de datos y todas las muestras sintetizadas.



(a) X'Pert HighScore Plus 2.2.



(b) PDF-Card 36-1451.

Figura 2.10. (a) Interfaz gráfica del programa X'Pert HighScore [14] en la que se muestra un difractograma del óxido de zinc. (b) Patrón de difracción perteneciente a la base de datos de la JCPDS [15] tomado para la identificación de los materiales sintetizados.

2.5.3. Orientación preferencial cristalina

Para la determinación de la orientación preferencial cristalina de los tres picos más intensos en los materiales sintetizados, se calcula la relación de intensidades experimentales, cuyos valores se obtuvieron usando el programa X Powder v. 2010 [16].

2.5.4. Refinamiento Rietveld

El programa usado para realiza el refinamiento Rietveld fue el FULLPROF [17]. Con este programa se obtuvieron directamente los valores de los parámetros de red a y c , así como el volumen de celda (V). En la Tabla 2.6 se muestran los parámetros introducidos en el programa. La notación $2b$ para el Zn/Co y el O corresponden a la notación de Wyckoff.

Tabla 2.6. Condiciones de medición para los difractogramas.

Parámetros	Valores	Ref.
Intervalo [$^{\circ}2\theta$]	10–90	
$a = b$ [Å]	3,2498	[15]
c [Å]	5,2090	[15]
V [Å ³]	47,662	[15]
Zn/Co	1/3, 2/3,0	[18]
O	1/3, 2/3, u (0,875)	[18]

2.5.5. Cálculo del ancho integral

El valor del ancho integral para un pico de difracción dado como el de la Figura 1.15(b), se calcula con la siguiente expresión [19]

$$I_{int} = \text{Área del rectángulo equivalente} = \beta \cdot I_{\text{máx}} \quad (2-26)$$

Donde I_{int} es el valor de la intensidad integrada (este valor lo encontramos por integración numérica, usando el programa Microcal Origin 6.0). Finalmente:

$$\beta = \frac{1}{I_{\text{máx}}} I_{int} \quad (2-27)$$

Con la ecuación (2-27) podemos entonces calcular el valor del ancho integral para los picos de difracción seleccionados y también para el patrón de calibración. El valor de $I_{\text{máx real}}$ se toma del valor máximo de la intensidad del pico de difracción (que se toma de la función máximo de Microsoft Excel) [19]. La Tabla 2.7 registra los valores del ancho integral obtenidos.

El ancho integral para los picos de difracción de todas las muestras se denominó β_m , mientras que el ancho integral para la corrección instrumental es β_{instr} . Este valor se obtiene del patrón de calibración del difractómetro, que en este caso fue el silicio (Si) y, a través de las ecuaciones (2-26) y (2-27) explicadas anteriormente se llega a $\beta_{instr} = 0,0487$.

Tabla 2.7. Ancho integral en función de los planos cristalográficos para todas las muestras.

Muestra	Ancho integral β_m						
	Planos cristalográficos						
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
ZCo0500	0,2198	0,2234	0,2612	0,3706	0,2975	0,3203	0,2877
ZCo0550	0,2142	0,2094	0,2289	0,2692	0,2496	0,2885	0,2557
ZCo0600	0,2047	0,2096	0,2262	0,2839	0,2539	0,3031	0,2730
ZCo1500	0,2965	0,2740	0,3564	0,4557	0,4054	0,4580	0,3296
ZCo1550	0,2653	0,2521	0,3046	0,3972	0,3569	0,4023	0,3057
ZCo1600	0,2084	0,2060	0,2293	0,2665	0,2470	0,2934	0,2456
ZCo2500	0,2798	0,2640	0,3336	0,3976	0,3655	0,4064	0,3115
ZCo2550	0,2375	0,2396	0,2837	0,3534	0,3409	0,3866	0,2993
ZCo2600	0,2051	0,2016	0,2129	0,2698	0,2444	0,2843	0,2459
ZCo3500	0,2745	0,2594	0,3200	0,4312	0,3655	0,4399	0,3169
ZCo3550	0,2375	0,2396	0,2837	0,3594	0,3409	0,3832	0,3000
ZCo3600	0,2101	0,2054	0,2203	0,2652	0,2697	0,2773	0,2375
ZCo4500	0,2580	0,2449	0,2979	0,3350	0,3173	0,3917	0,2844
ZCo4550	0,2156	0,2116	0,2463	0,2947	0,3035	0,3231	0,2613
ZCo4600	0,2036	0,1997	0,2065	0,2631	0,2651	0,2830	0,2312
ZCo5500	0,2722	0,2380	0,3086	0,3520	0,3472	0,4154	0,2707
ZCo5550	0,2347	0,2179	0,2578	0,2906	0,3087	0,3435	0,2644
ZCo5600	0,1716	0,1891	0,1969	0,2487	0,2247	0,2604	0,2366

2.6. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron tomados en el intervalo de número de ondas de 200–1200 cm^{-1} a temperatura ambiente usando un microscopio confocal de alta resolución LabRAM HR Horiba Jobin Yvon –con una radiación monocromática de 473 nm y potencia de láser de 22 mW . Las características de operación del microscopio fueron las siguientes: filtro D06, holder 300, slit 200, objetivo X10. El patrón de calibración fue el silicio (520 cm^{-1}).

2.7. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

El equipo usado para las mediciones fue un espectrómetro Bruker ESP 300. Los espectros EPR fueron registrados a distintas temperatura T_k . Para el enfriamiento se usó nitrógeno líquido. Los

parámetros de medición para cada una de las muestras se registran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Parámetros experimentales EPR para las muestras.

Parámetro experimental	Valor
Campo central [G]	3300
Ancho de barrido [G]	6000
T_k [K]	95, 105, 115, 125, 135, 145, 155, 165, 175, 185, 195, 220, 250, 300
Amplitud de modulación [G]	10,486
Frecuencia de modulación [KHz]	100
Ganancia [$\times 10^4$]	4,0
Frecuencia microondas [GHz]	9,44
Potencia microondas [mW]	20
Resolución	4096

La intensidad de una línea de EPR fue evaluada como la doble integral de la señal, usando el programa Origin 6.0 [20].

Referencias

- [1] Cochran, W. G., Cox, G. Diseños experimentales. Editorial Trillas, 1995.
- [2] Rubinson, K. A., Rubinson, J. F. Análisis instrumental. Prentice Hall, 2001.
- [3] Millar, J. N., Millar, J. C. Estadística y quimiometría para química analítica. Prentice Hall, 2002.
- [4] Lakshmi, K. Y., Srinivas, K., Sreedhar, B., Raja, M. M., Vithal, M., Reddy, V. P. Structural, optical and magnetic properties of nanocrystalline $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ -based diluted magnetic semiconductors. *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 749.
- [5] Wei, X., Chen, D., Tang, W. Preparation and characterization of the spinel oxide $ZnCo_2O_4$ obtained by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 103 (2007) 54.
- [6] Shaheen, W., Selim, M. Thermal characterization and catalytic properties of the $ZnO - Co_3O_4/Al_2O_3$ system. *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 417.
- [7] Acosta Humánez, M. F. Síntesis y caracterización de un óxido de lantano tipo perovskita mediante el método sol-gel. Universidad de Córdoba, 2009.

-
- [8] Chang, R. Química. McGraw Hill, 2002.
- [9] Aljawfi, R. N., Mollah, S. Properties of *Co/Ni* codoped *ZnO* based nanocrystalline DMS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (2011) 3126.
- [10] Basolo, F., Johnson, R. Química de los compuestos de coordinación. Reverté S.A., 1980.
- [11] Gaudon, M., Toulemonde, O., Demourgues, A. Green coloration of *Co*-doped *ZnO* explained from structural refinement and bond considerations. *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 10996.
- [12] Sadiq, M. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Ed. Marcel Dekker Inc., 1992.
- [13] Dickerson, R. E. Principios de Química. Ed. Reverté S. A., 1992.
- [14] Phillips Analytical B. V. X'Pert HighScore 2.2. 2005.
- [15] International Centre for Diffraction Data. PDF-2 Database. 2004.
- [16] Martin, J. D. X Powder. 2010.
- [17] Martínez Lozano, G. Tesis de maestría. Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos tipo hidrotalcita de cobalto. Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [18] Rodríguez-Carvajal, J. Fullprof Suite software: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements for X-ray and/or neutron data. 2012.
- [19] Singh, J., Hudson, M. S. L., Pandey, S. K., Tiwari, R. S., Srivastava, O. N. Structural and hydrogenation studies of *ZnO* and *Mg* doped *ZnO* nanowires. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 3748.
- [20] Acosta-Humánez, F., Cogollo-Pitalúa, R., Almanza, O. Electron paramagnetic resonance in $Zn_{1-x}Co_xO$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 329 (2013) 39.

3. Resultados y análisis

3.1. Análisis químico: espectroscopía de absorción atómica

En la Tabla 3.1 se muestran los pesos necesarios de muestras de cada compuesto sintetizado ($Zn_{1-x}Co_xO$) que fueron usados para la determinación de las concentraciones de cobalto y zinc usando espectroscopía de absorción atómica. La muestra sin dopar no contiene cobalto, aun cuando se midió por ser muestra control. Las concentraciones medidas de cobalto $[Co]$ y zinc $[Zn]$, en cada una de las muestras, se registran en la Tabla 3.1. Estas cantidades fueron convertidas en relación molar (x) de dopado a través de la ecuación:

$$x = \frac{1}{1 + 1,0223(\eta_{Zn}/\eta_{Co})} \quad (3-1)$$

Aquí se ha tenido en cuenta que las mediciones se realizaron en el mismo espectrómetro de absorción atómica y que las cantidades de muestra, $Wg m_1$ y $Wg m_2$ fueron las mismas. η_{Zn} y η_{Co} son las moles de zinc y cobalto respectivamente y la razón entre ellas puede calcularse a partir de:

$$\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Co}} = \left(\frac{58,933g/mol}{65,409g/mol} \right) \left(\frac{Wg m_2}{Wg m_1} \right) \left(\frac{[Zn]}{[Co]} \right) = d \left(\frac{[Zn]}{[Co]} \right) \quad (3-2)$$

Donde d es un factor que tiene en cuenta los pesos de la muestra utilizadas en las determinaciones de zinc y cobalto, por absorción atómica. El factor d está en función de los pesos de los metales, por lo que se debe hacer la conversión al peso de los precursores (nitratos metálicos en nuestro caso) e incluir la corrección de la pureza de los reactivos; así tenemos que:

$$d = \frac{58,933g/mol Co \cdot [291,02g/mol Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / 58,933g/mol Co] \cdot 98\%}{65,409g/mol Zn \cdot [297,49g/mol Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / 65,409g/mol Zn] \cdot 98\%} \cdot \frac{Wgm_2}{Wgm_1} \quad (3-3)$$

En la Tabla 3.1 se registran las moles de cobalto y zinc teóricas y obtenidas por absorción atómica, utilizando la ecuación (3-1). El grado de dopado real está cerca de los valores teóricos o nominales, lo que nos indica que el proceso de síntesis es fiable y efectivo en el proceso de dopado de ZnO con iones magnéticos.

Tabla 3.1. Pesos utilizados en la determinación de cobalto y zinc, así como la concentración de los metales para todas las muestras. $Wg\ m$ es el peso de la muestra utilizada, en gramos. $[Co]$ $[mg/g]$ y $[Zn]$ $[mg/g]$ son las cantidades de Co y Zn encontradas, en miligramos, en la muestra.

Muestra	$Wg\ m$ [g]	$[Co]$ $[mg/g]$	$[Zn]$ $[mg/g]$	Relación molar x nominal	Relación molar x experimental encontrada
ZCo1500	0,289	8,95	983,41	0,01	0,00975
ZCo1550	0,393	9,09	998,80	0,01	0,00975
ZCo1600	0,398	8,97	985,61	0,01	0,00975
ZCo2500	0,193	17,24	937,59	0,02	0,0195
ZCo2550	0,267	16,60	902,78	0,02	0,0195
ZCo2600	0,292	16,67	906,59	0,02	0,0195
ZCo3500	0,151	25,72	922,99	0,03	0,0293
ZCo3550	0,197	24,64	884,24	0,03	0,0293
ZCo3600	0,216	25,98	932,32	0,03	0,0293
ZCo4500	0,181	33,29	886,75	0,04	0,0390
ZCo4550	0,247	30,38	809,24	0,04	0,0390
ZCo4600	0,329	27,16	723,47	0,04	0,0390
ZCo5500	0,190	41,58	876,83	0,05	0,0488
ZCo5550	0,242	38,35	808,72	0,05	0,0488
ZCo5600	0,271	40,27	849,21	0,05	0,0488

3.2. Microscopía electrónica de barrido ambiental

Las micrografías tomadas a la muestra de óxido de zinc no dopada y calcinada a $600^{\circ}C$, (ZCo0600) se muestran en la Figura 3.1. Una morfología granular típica de este óxido y aglomerados con dimensiones mayores a $50\ \mu m$ es observada.

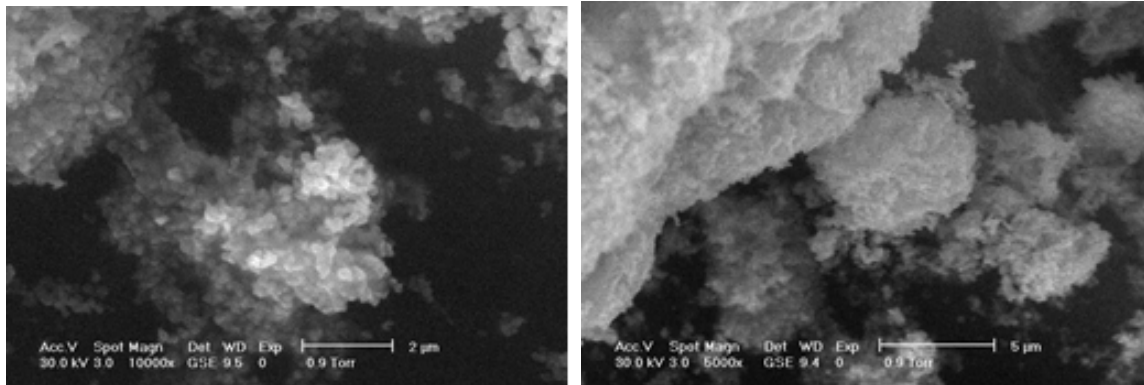
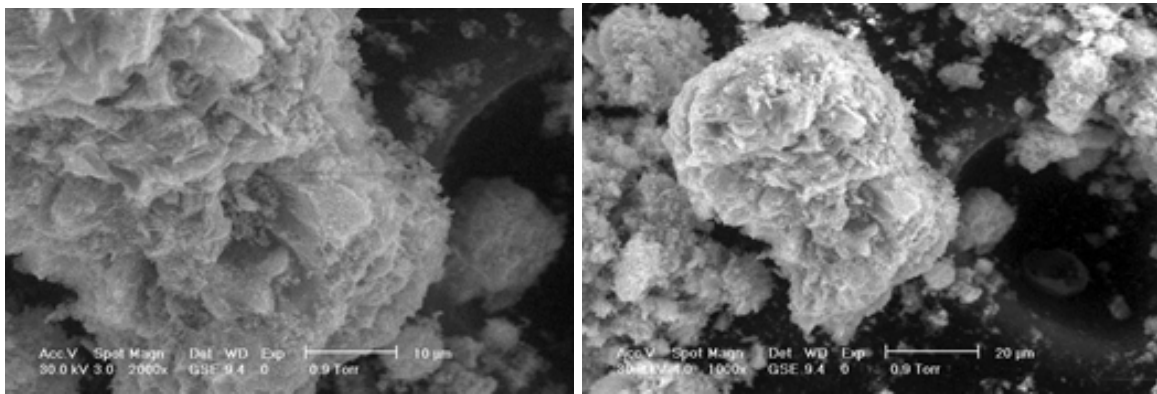
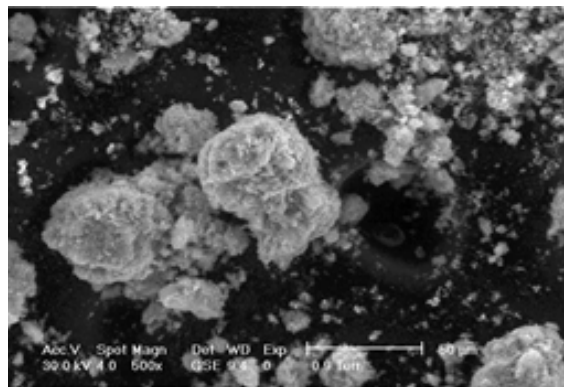
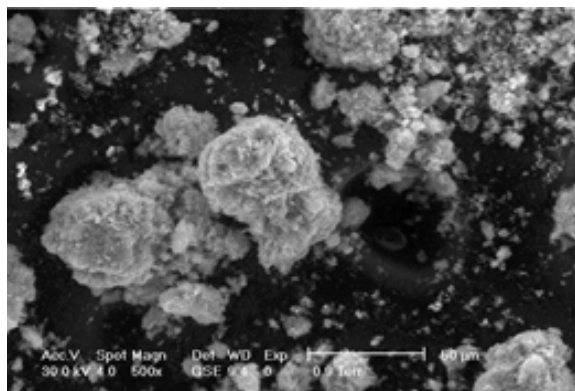
(a) 10000X, 2 μm .(b) 5000X, 5 μm .(c) 2000X, 10 μm .(d) 1000X, 20 μm .(e) 500X, 50 μm .

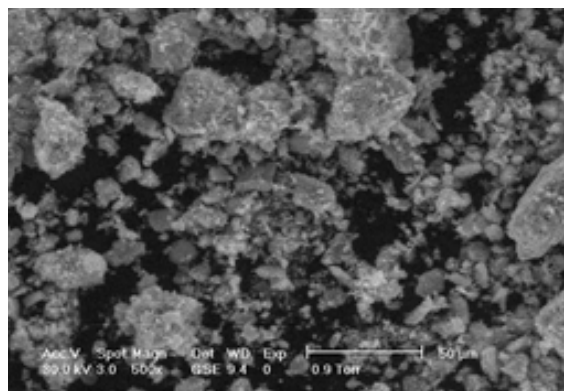
Figura 3.1. Micrografías ESEM para la muestra de óxido de zinc sin cobalto calcinado a 600 °C, ZCo0600.

Micrografías tomadas a los materiales dopados se muestran en la Figura 3.2. Sigue observándose una morfología granular, porosa y de aglomerados. Todas las muestras presentan aglomerados con tamaño medio entre 20 y 30 μm y la estructura porosa puede ser debido a la cantidad de gases (CO_2 , NO_2 , H_2O) expulsados producto de las reacciones químicas producidas durante la

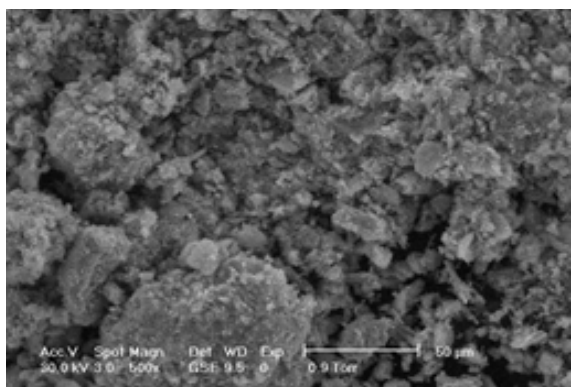
combustión/oxidación de los materiales precursores [1].



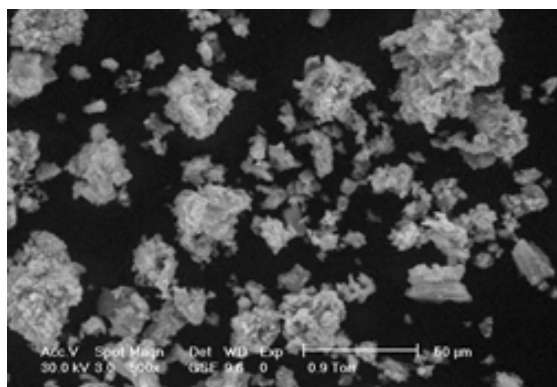
(a) 10000X, 2 μm .



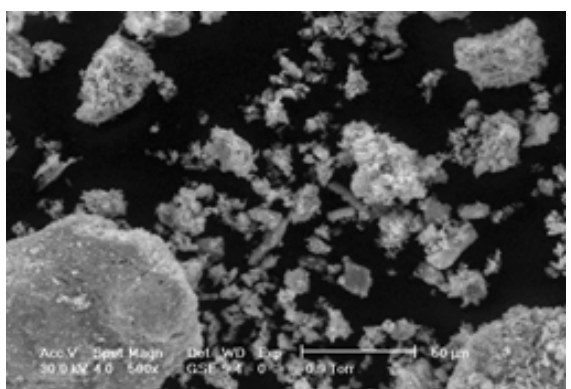
(b) 5000X, 5 μm .



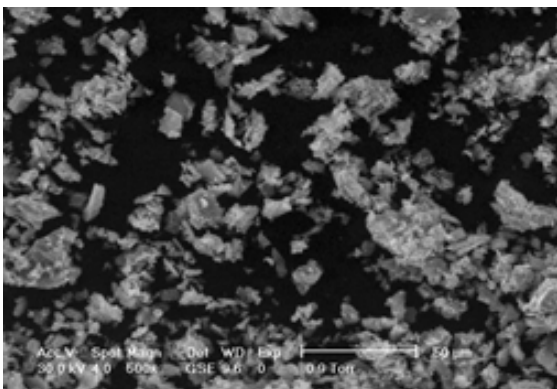
(c) 2000X, 10 μm .



(d) 1000X, 20 μm .



(e) 500X, 50 μm .



(f) 500X, 50 μm .

Figura 3.2. Micrográficas ESEM para la variación de x a la misma temperatura de calcinación ($T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$), con aumento 500X, profundidad 50 μm .

3.3. Difracción de rayos X

3.3.1. Identificación de fases

En la Figura 3.3(a) se muestra el difractograma representativo de los materiales precursores utilizados para sintetizar el ZnO (muestra CitZCo0130, precursor del óxido de zinc sin dopar) el cual fue secada a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos patrones corresponden a material orgánico producto de la reacción entre el ácido cítrico y los nitratos metálicos en la ruta citrato descrita en la Sección 2.2. Al incluir el cobalto, los difractogramas de los materiales contienen ahora picos de difracción provenientes tanto de los precursores como del cobalto haciendo el difractograma un poco más complejo. Los espectros pueden ser observados en la Figura 3.3(a).

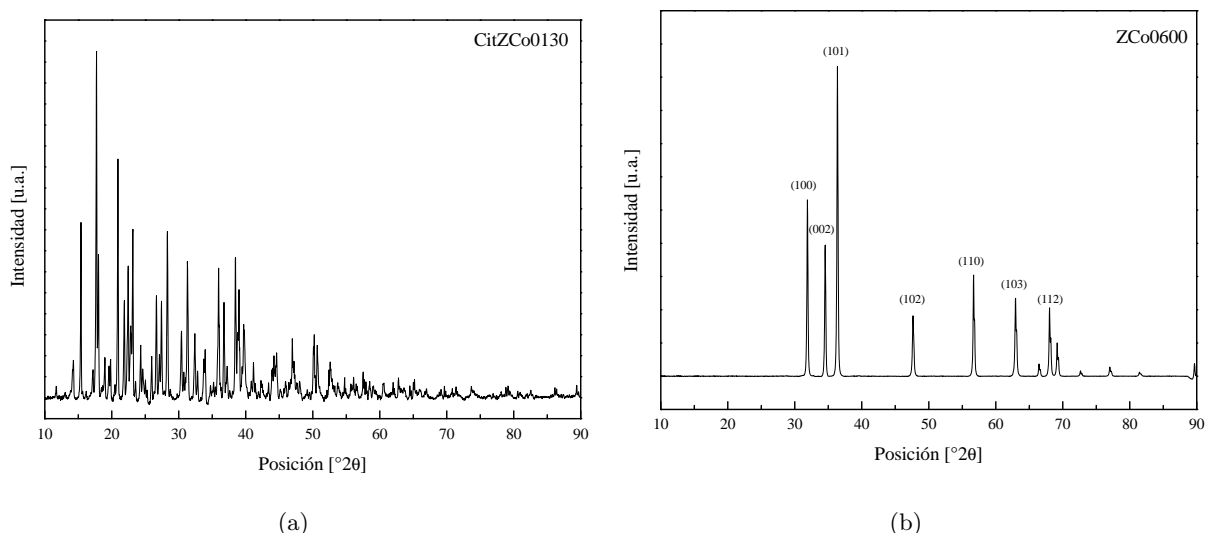


Figura 3.3. (a) Difractograma representativo de los materiales precursores. (b) Difractograma de rayos X de la muestra ZnO .

La Figura 3.3(b) muestra el perfil de difracción de rayos X para el óxido de zinc sin dopar, calcinado a la temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver adicionalmente la Tabla 2.1). Los picos de difracción, que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) estuvieron de acuerdo con la estructura hexagonal tipo wurtzita típica del ZnO (JCPDS 36–1451 [2]) y están presentes en todos los materiales sintetizados independiente de la temperatura de calcinación (ver Figura 3.3(a)). Esto quiere decir que la estructura cristalina está formada desde $T_c = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; sin embargo, la cristalinidad de este compuesto se hace mayor al aumentar la temperatura de calcinación ya que la intensidad de los picos de difracción son mayores cuando la T_c aumenta. Así pues es mejor producir muestras de ZnO , de alta calidad cristalina, a una temperatura de calcinación de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, si ese fuera el objetivo, pero para otros efectos basta con calcinar las muestras a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de igual forma se obtiene ZnO . En aplicaciones del ZnO como fotocatalizador, esta T_c podría ser suficiente

lo que ahorraría costos de producción. Es de notar que el pico de difracción asociado con el plano (101) es el más intenso, lo que indica un favorecimiento de crecimiento del *ZnO* en esta dirección y que puede ser debido al método de síntesis utilizado (ver Sección 3.3.2). Se ha reportado que para películas delgadas el plano más intenso corresponde a la reflexión (002) [3–5].

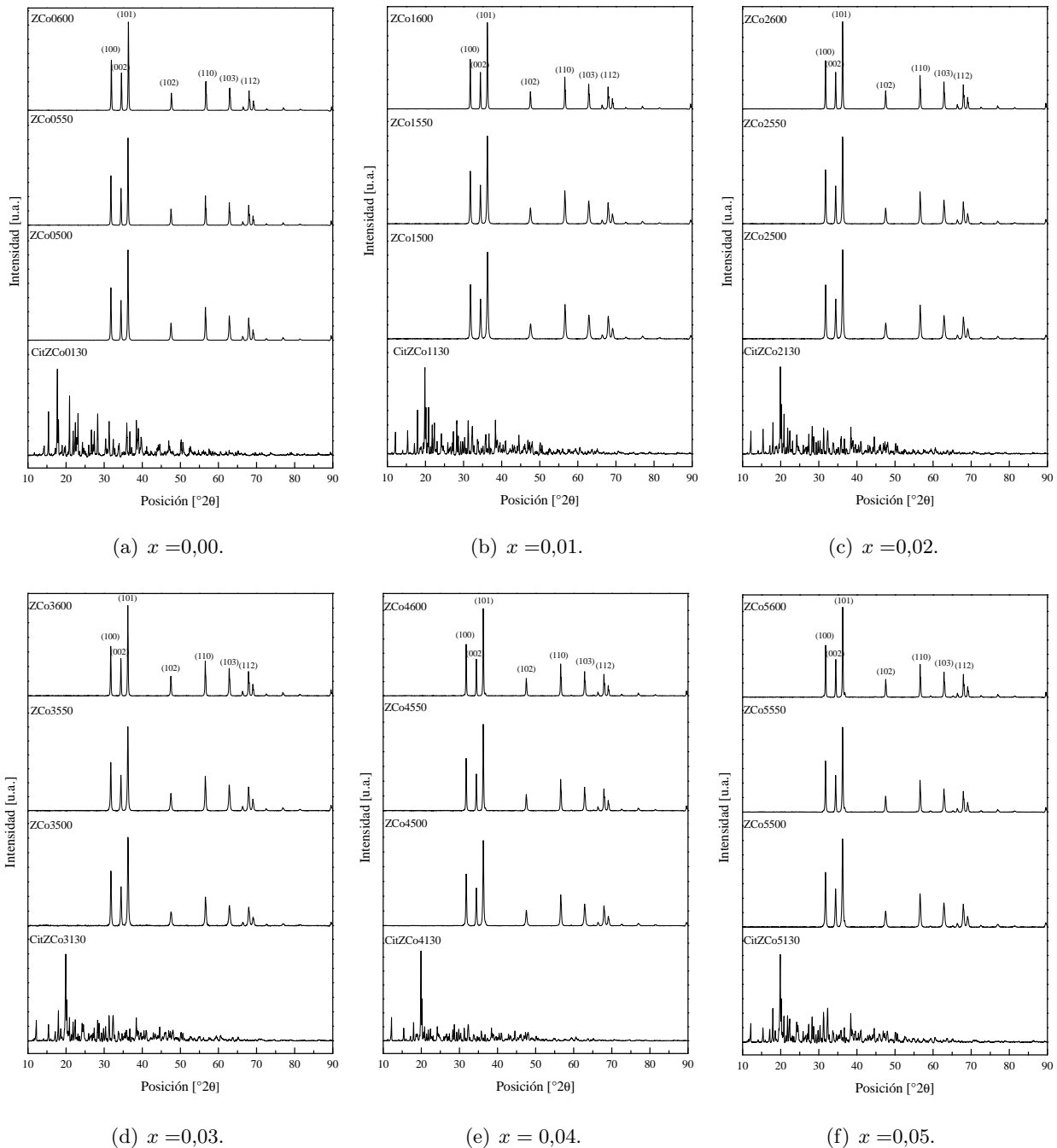


Figura 3.4. Difractogramas de las muestras estudiadas en este trabajo, en función de la temperatura de calcinación y el dopado con *Co*.

La Figura 3.4 muestra los difractogramas en función de la temperatura de calcinación T_c para todos los valores de x ($0 \leq x \leq 0,05$). Al igual que el caso del ZnO puro, hay una evolución estructural de los materiales (más cristalinos) al realizarse la transformación de los citratos metálicos (el material precursor, ver ecuaciones (2-20) y (2-21)) al óxido de zinc dopado y sin dopar, por efecto de la temperatura. Nuevamente los picos de difracción, que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) estuvieron de acuerdo con la estructura hexagonal tipo wurtzita típica del ZnO (JCPDS 36–1451 [2]). La intensidad de los picos de difracción aumenta con la temperatura de calcinación, debido a la sinterización, pero no es posible establecer una relación funcional entre la intensidad de los picos de difracción con el incremento en la cantidad de cobalto en el óxido de zinc [1]. No se observan fases adicionales por efecto del dopado de las muestras con el cobalto. Es decir el Co realmente entra en la estructura del ZnO y no se observan clústeres de Co aislados.

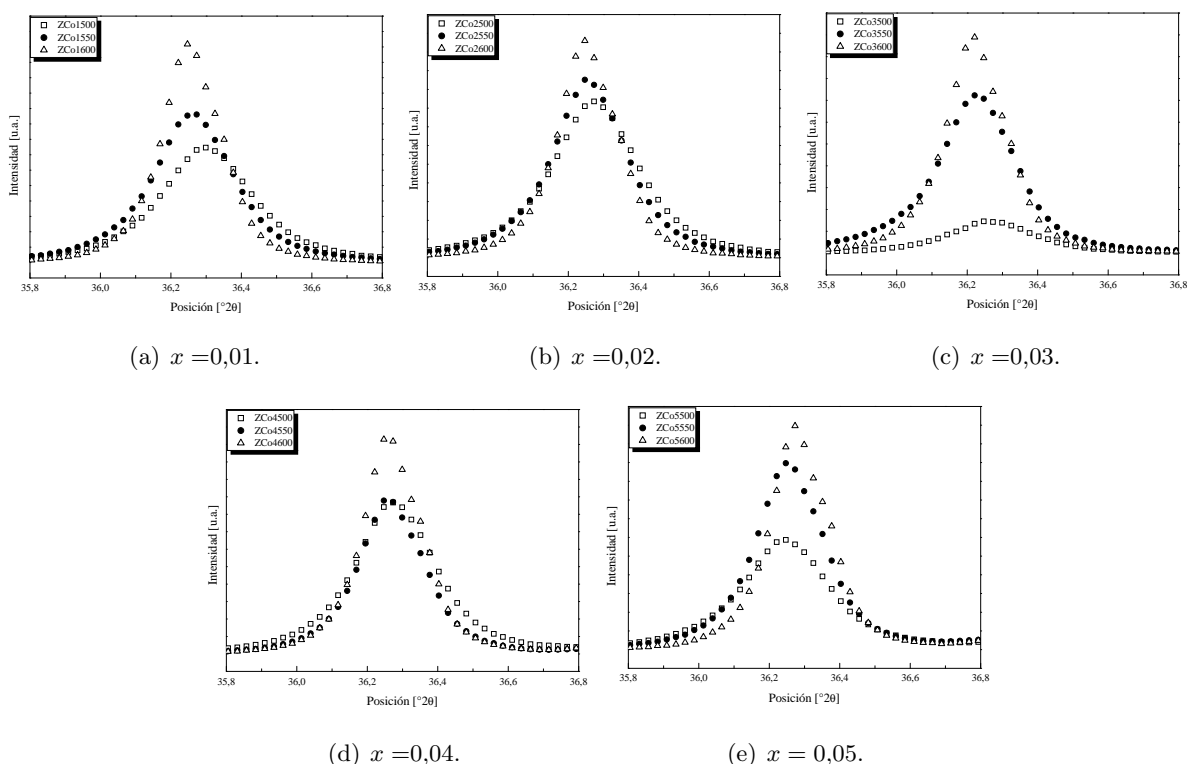


Figura 3.5. Desplazamiento del plano (101) para todas las muestras en función de la temperatura de calcinación.

Para una relación molar de dopado fija, lo que sí es posible observar en las muestras, hasta un valor de $x = 0,03$ es un ligero desplazamiento hacia menores valores de 2θ del plano (101), el cual es el más intenso, a medida que la temperatura de calcinación aumenta (ver Figura 3.5.) Para $x = 0,04$ el corrimiento del pico no es apreciable y para $x = 0,05$ el corrimiento es en dirección 2θ contraria al observado para x menores. Lo anterior sugiere un posible cambio en las dimensiones

de la estructura cristalina por efecto de la temperatura de calcinación, para una relación molar de dopado dada, pero en ningún momento cambio estructural.

Si lo que se mantiene fijo es la temperatura de calcinación y observamos el comportamiento del mismo pico de difracción (101), para todas las muestras, en función de la cantidad de cobalto introducido se obtienen figuras como las mostradas abajo, para las tres temperaturas de calcinación estudiadas.

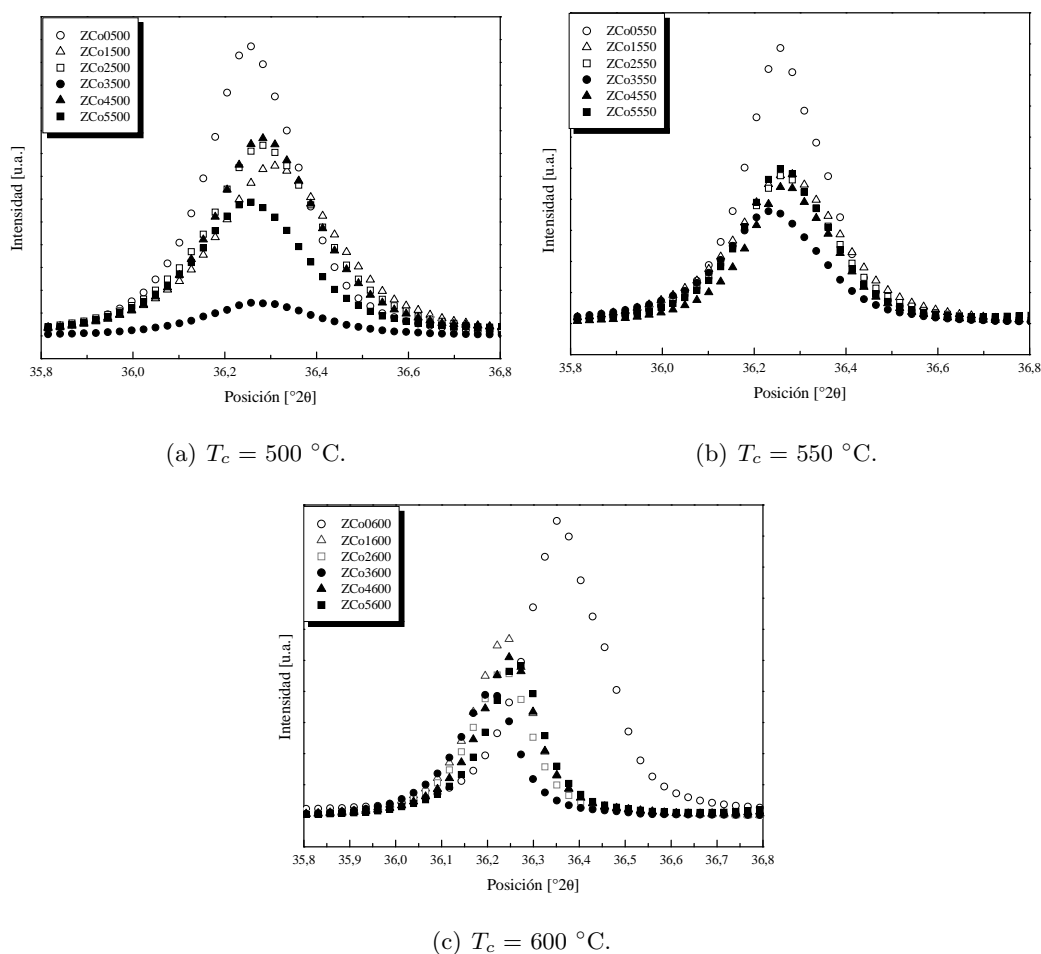


Figura 3.6. Plano (101) para todas las muestras dopadas en función del dopado.

Para el caso de $T_c = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.6(a)) y $T_c = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.6(b)) el desplazamiento del pico (101) es menor que $2\theta = 0,1^\circ$ respecto a la muestra de óxido de zinc sin dopar a las mismas temperaturas. No ocurre lo mismo cuando la T_c es de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.6(c)) se observa un desplazamiento considerable del pico de difracción de todas las muestras dopadas con respecto al óxido de zinc ZCo0600, así como la disminución de la intensidad de tales picos. Este cambio en el desplazamiento corresponde a las microtensiones de los materiales y a la sustitución de algunos

iones Zn^{2+} con los iones Co^{2+} debido a la diferencia entre los radios iónicos de los dos metales.

3.3.2. Orientación preferencial cristalina

La orientación del crecimiento preferencial fue determinado usando un coeficiente textural $TC(hkl)$. Este factor es calculado usando la siguiente expresión [3]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3-4)$$

Donde $I(hkl)$ es la intensidad relativa medida del plano (hkl), $I_0(hkl)$ es la intensidad relativa estándar del plano (hkl) tomado a partir de la base de datos JCPDS, N es el número de reflexiones presentes en el difractograma, las cuales son 7 como se pueden observar en la Figura 3.4 y n es el número de picos de difracción usados, que para este caso son 3. Para una muestra que presenta cristalitas orientados al azar el valor de $TC(hkl)$ es igual a 1, mientras que si este valor se incrementa, mayor es la abundancia de los cristales orientados en una dirección (hkl) particular [3]. Los datos de $TC(hkl)$ para los tres picos de difracción principales (100), (002) y (101) se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores de crecimiento preferencial para todas las muestras sintetizadas.

Muestras	Planos			Muestras	Planos		
	(100)	(002)	(101)		(100)	(002)	(101)
ZCo0500	2,370	2,341	2,289	ZCo1500	2,463	2,343	2,194
ZCo0550	2,376	2,335	2,289	ZCo1550	2,378	2,362	2,259
ZCo0600	2,314	2,289	2,398	ZCo1600	2,397	2,248	2,355
Muestras	Planos			Muestras	Planos		
	(100)	(002)	(101)		(100)	(002)	(101)
ZCo2500	2,413	2,369	2,218	ZCo3500	2,430	2,336	2,234
ZCo2550	2,473	2,289	2,238	ZCo3550	2,422	2,315	2,263
ZCo2600	2,367	2,313	2,320	ZCo3600	2,351	2,298	2,351
Muestras	Planos			Muestras	Planos		
	(100)	(002)	(101)		(100)	(002)	(101)
ZCo4500	2,413	2,369	2,218	ZCo5500	2,470	2,363	2,166
ZCo4550	2,396	2,328	2,276	ZCo5550	2,448	2,302	2,250
ZCo4600	2,378	2,284	2,337	ZCo5600	2,424	2,235	2,341

Orientación preferencial en función de la temperatura de calcinación

Para los valores del óxido de zinc sin dopar, se observa que a temperaturas de 500 y 550 °C el plano con mayor preferencia de crecimiento en la muestra es el plano (100), pero a $T_c = 600$ °C el de mayor preferencia es el plano (101). Esto abre luces sobre la elección de una T_c de calcinación dependiendo del objetivo o interés de uso de las muestras. Obviamente es mejor realizar mayores estudios soportados por análisis estadísticos.

Orientación preferencial en función del dopado x

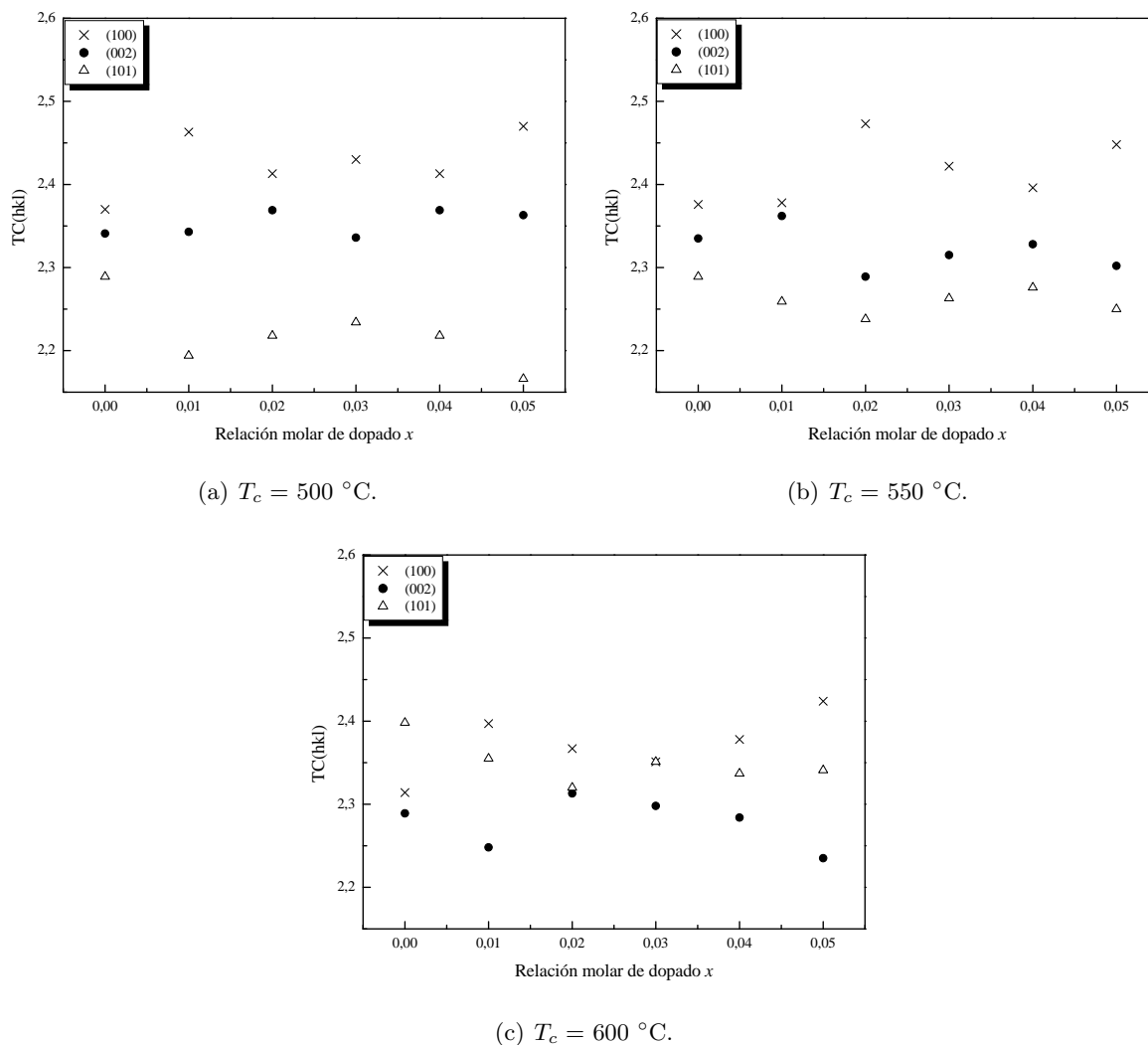


Figura 3.7. Orientación preferencial de los planos (100), (002) y (101) para todas las muestras en función del dopado x .

Una alternativa visual a la Tabla 3.2 son las Figuras 3.7. En ninguna de las muestras se observa una clara tendencia de crecimiento preferencial en función de la concentración de cobalto, pero lo

que sí cabe resaltar es que el plano (100) es el de mayor preferencia de crecimiento a cualquier temperatura de calcinación y a cualquier concentración de Co distinta de cero. A la temperatura $T_c = 600$ °C el plano (101) es de mayor preferencia de crecimiento para la muestra de ZnO puro, a diferencia de todas las muestras.

3.3.3. Estructura cristalina: parámetros de red

El refinamiento Rietveld es un método basado en mínimos cuadrados y en el que los patrones de difracción medidos son comparados con los difractogramas teóricos [6,7].

La Figura 3.8 muestra el análisis Rietveld para las muestras de óxido de zinc producidas, en el que se presentan el difractograma experimental y el calculado para estas muestras. El residuo o diferencia entre las intensidades simuladas por Rietveld y medidas, también es presentado.

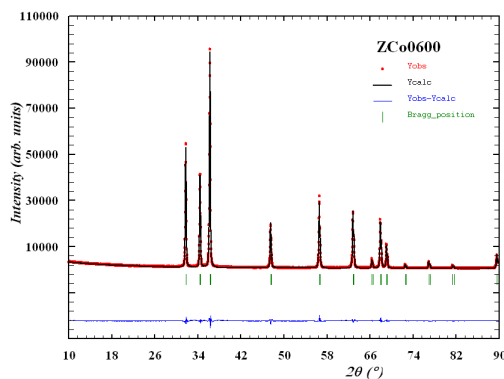
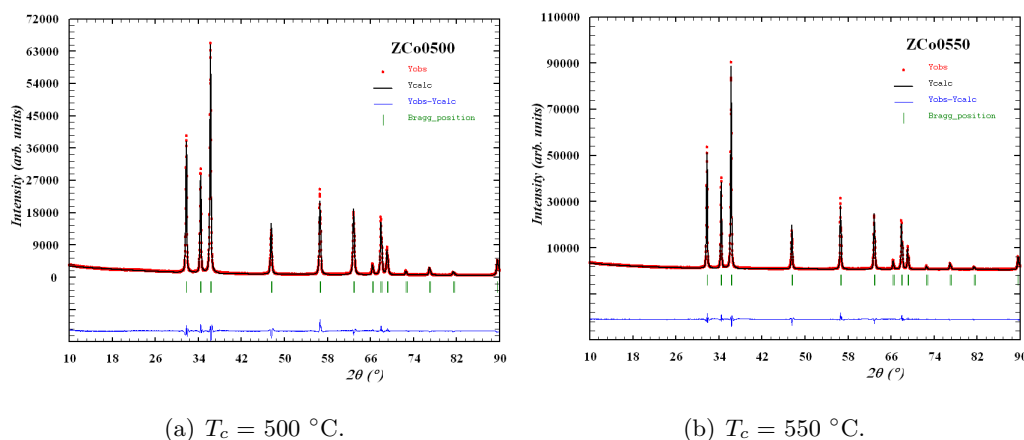


Figura 3.8. Gráficas del refinamiento Rietveld para las muestras de óxido de zinc (ZCo0500, ZCo0550 y ZCo0600).

La calidad del ajuste está expresada normalmente con los parámetros R_p , R_{wp} , R_e y χ^2 , que se muestran en la Tabla 3.3. En principio, en un refinamiento estructural correcto los valores de R_{wp} y R_e deberían tener valores similares; no obstante, en la práctica R_{wp} es siempre algo mayor que R_e . Esto también se ve reflejado para todos los refinamientos de las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto y las muestras de óxido de zinc tomadas como comparación. Para un caso ideal, χ^2 debería ser próximo a la unidad. Cuando los datos experimentales se obtienen con un tiempo de conteo excesivo y un tamaño de paso muy pequeño (como fue nuestro caso, ver Sección 2.5), los errores no estarán determinados por la estadística de los datos, por lo que el valor de R_e será pequeño y χ^2 será mayor que 1. Son casos habituales, entre los refinamientos, valores entre 5 y 20, para χ^2 [8]. Así pues, podemos decir que el ajuste entre los difractogramas experimentales y los modelos para cada una de las muestras en estudio fue satisfactorio.

Tabla 3.3. Parámetros de red (a , c y u), relación c/a , volumen de celda, grado de distorsión R y parámetros de refinamiento (R_p , R_{wp} , R_e y χ^2) para cada uno de los materiales sintetizados.

Muestra	a (Å)	c (Å)	u	c/a	V (Å ³)	R	R _p	R _{wp}	R _e	χ ²
ZCo0500	3,2509	5,2090	0,37983	1,60233	47,6746	1,01914	10,6	9,87	3,56	7,678
ZCo0550	3,2507	5,2081	0,37986	1,60215	47,6613	1,01925	9,16	9,45	3,34	8,035
ZCo0600	3,2516	5,2093	0,37987	1,60207	47,6992	1,01930	8,34	8,7	3,29	6,982
ZCo1500	3,2513	5,2099	0,37982	1,60241	47,6960	1,01909	12,0	10,8	4,03	7,200
ZCo1550	3,2507	5,2084	0,37984	1,60224	47,6646	1,01919	10,3	9,27	3,85	5,813
ZCo1600	3,2511	5,2074	0,37993	1,60173	47,6673	1,01952	7,59	6,77	3,72	3,308
ZCo2500	3,2494	5,2060	0,37986	1,60214	47,6045	1,01926	13,4	11,4	4,07	7,874
ZCo2550	3,2496	5,2056	0,37990	1,60192	47,6062	1,01940	13,8	11,1	4,06	7,455
ZCo2600	3,2512	5,2071	0,37995	1,60159	47,6660	1,01961	8,54	6,93	4,16	2,772
ZCo3500	3,2500	5,2070	0,37986	1,60215	47,6307	1,01925	18,4	15,1	10,1	2,256
ZCo3550	3,2499	5,2057	0,37992	1,60180	47,6151	1,01947	12,0	10,7	3,87	7,583
ZCo3600	3,2505	5,2056	0,37997	1,60148	47,6335	1,01968	7,68	6,9	3,75	3,377
ZCo4500	3,2498	5,2057	0,37991	1,60185	47,6128	1,01944	16,2	12,0	4,33	7,672
ZCo4550	3,2509	5,2065	0,37996	1,60156	47,6528	1,01963	14,5	10,2	4,74	4,651
ZCo4600	3,2514	5,2068	0,37998	1,60140	47,6702	1,01973	6,66	5,91	3,42	2,992
ZCo5500	3,2516	5,2093	0,37987	1,60207	47,6978	1,01930	12,1	9,27	4,75	3,814
ZCo5550	3,2503	5,2065	0,37991	1,60185	47,6336	1,01944	11,9	9,19	4,31	4,554
ZCo5600	3,2514	5,2078	0,37993	1,60171	47,6785	1,01953	7,67	6,33	3,70	2,932

Los parámetros de red a , c y u , la relación axial c/a , el volumen de celda V y el grado de distorsión R se presentan en la Tabla 3.3. Los valores de estos parámetros se encuentran dentro de los valores reportados para la estructura wurtzita del óxido de zinc. Dado que el radio iónico del Co^{2+} de alto espín en coordinación tetraédrica es $0,58 \text{ \AA}$ y es muy cercano al valor del ión Zn^{2+} en la misma configuración ($0,60 \text{ \AA}$), es de esperarse que el parámetro de red no varíe significativamente si el Co está realmente reemplazando al zinc y no está formando pequeños clústeres. Esto ya fue dicho arriba cuando se estudiaron los patrones experimentales de difracción y se notó una única estructura tipo wurtzita.

Parámetros de estructura en función de la temperatura de calcinación

Al observar los datos de los parámetros de red a y c podemos ver que no hay una correlación entre estos valores y la temperatura de calcinación, aunque se mantiene la estructura tipo wurtzita, como puede verse a partir de los difractogramas. La relación axial c/a disminuye ligeramente a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, indicando una pequeña distorsión de la estructura wurtzita del óxido de zinc por efecto de esta variable. Si comparamos los valores de c/a obtenidos para todas las muestras con el valor de la relación c/a para una estructura hcp ideal ($c/a = 1,633$; Anexo A), existe una desviación de la estructura hcp por efecto del incremento de la temperatura de calcinación. En una estructura cristalina wurtzita ideal, la relación axial c/a y el parámetro u (el cual es una medida de la cantidad por la cual cada átomo se desplaza con respecto al siguiente eje c [9]) están correlacionados a través de la relación $u \cdot c/a = (3/8)^{1/2}$, donde $u = 3/8$ para un cristal ideal. Los cristales de óxido de zinc se desvían de este comportamiento ideal cambiando estos dos valores. Esta desviación ocurre de tal manera que las distancias en el tetraedro se mantienen casi constantes en la red cristalina. Al incrementar la temperatura de calcinación, el parámetro u se incrementó, debido quizás al efecto térmico generado y disminuyó la relación c/a .

Con respecto al volumen de la celda, no hay un efecto significativo de la temperatura de calcinación sobre éste, ya que no hay una tendencia clara de los parámetros a y c con el cual podemos obtener dicho volumen. El grado de distorsión de la celda R hexagonal, respecto a una estructura ideal, está dado por [10]:

$$R = \frac{2a\sqrt{2/3}}{c} \quad (3-5)$$

Al observar los datos de la Tabla 3.3, vemos que el valor del grado de distorsión R se incrementa a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, siendo las muestras con mayor distorsión las que fueron calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Este resultado es consistente con el resultado de la relación axial c/a .

Todo lo anterior implica que la red estos materiales cambia ligeramente de dimensiones pero nunca de estructura cristalina.

Parámetros de estructura en función del dopado

Al observar los datos de la 3.3, podemos decir que no hay una clara dependencia de los parámetros de red a y c con el dopado de cobalto a temperaturas de $T_c = 500$ y 550 °C. Esto deja ver poca expansión o contracción de la celda unitaria tipo wurtzita cuando el Co es introducido en la estructura. La poca variación en el volumen de celda corrobora dicha información. Quizás la ligera influencia se ve reflejada para el dopado de cobalto entre $x = 0,01$ y $x = 0,03$ y a temperatura de calcinación de 600 °C. Aquí se observa una disminución de los parámetros de red a y c contracción de ambos ejes, indicando que la distorsión en la estructura tipo wurtzita puede ser debido a pequeños cambios en el tetraedro $(Zn, Co)O_4$.

3.3.4. Tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer

El tamaño de cristal promedio fue estimado a partir de la ecuación de Scherrer (ver ecuación (1-63))

$$D_s = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

El ancho del pico de Bragg es una combinación de los efectos dependientes del difractómetro y la muestra, Para desacoplar estas contribuciones, es necesario tomar un patrón de difracción de un material estándar (el que se usó en este caso fue el silicio) para determinar el ancho de pico instrumental β_{instr} (ver Sección 2.5.4). El ancho integral correspondiente a los planos de difracción para cada una de las muestras (β_m) se calcularon usando las relaciones

$$\beta_L = \beta_m - \beta_{instr} \quad (3-6)$$

$$\beta_G = \left[(\beta_m)^2 - (\beta_{instr})^2 \right]^{1/2} \quad (3-7)$$

Donde β_L y β_G son las correcciones instrumentales para los perfiles Lorentziano y Gaussiano respectivamente. De acuerdo a trabajos previos, el uso de la ecuación (3-7) hace alusión al hecho de que por su definición matemática, el ancho integral es equivalente a la ecuación de Williamson–Hall en su forma cuadrática, como se muestra en la ecuación (1-72). Luego, es posible aplicar la corrección Gaussiana en la ecuación de Scherrer ya que las microtensiones también aportan a β [11,12].

Un perfil de la curva tipo Lorentziano–Gaussiano es la metodología más completa para realizar la

evaluación del tamaño de cristal y las microtensiones, porque tiene en cuenta ambas contribuciones (Lorentzianas y Gaussianas) al ensanchamiento del perfil de difracción. El ancho integral de la curva con este perfil (β_{LG}) está dado en la ecuación (3-8) [11].

$$\beta_{LG} = \beta_m \left[1 - \left(\frac{\beta_{instr}}{\beta_m} \right)^2 \right] \quad (3-8)$$

Ahora, dada la forma de los picos de difracción obtenidos, podemos reordenar la ecuación de Scherrer, ecuación (1-63), para obtener el tamaño medio de cristal D_s usando varios picos de difracción:

$$\cos \theta = \frac{K\lambda}{D_s} \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (3-9)$$

Aquí se graficó $\cos \theta$ versus $1/\beta$ para cada uno de los picos de difracción de los nanomateriales en estudio. Por ajuste lineal de los datos, el tamaño de cristal promedio D_s se calculó a partir de la pendiente. La Tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos.

Para saber la contribución al ensanchamiento del pico de difracción que es debido tanto el tamaño de cristal como a las microtensiones, recurrimos al parámetro de mezcla η [13]. Este nos da información cuantitativa del grado de afinidad que la forma del pico de difracción tiene con los perfiles Lorentziano y Gaussiano. Para un pico de difracción, si $\eta = 1$ el pico es puramente Lorentziano y si $\eta = 0$ el pico es puramente Gaussiano. Si sólo es tenido en cuenta el tamaño de cristal η puede escribirse como:

$$\eta = \frac{D_{S-LG} - D_{S-G}}{D_{S-L} - D_{S-G}} \quad (3-10)$$

Donde los valores de D son el tamaño medio de cristal teniendo en cuenta cada uno de los perfiles (Tabla 3.4). Así pues, a partir de la Tabla 3.4 podemos inferir que, en forma general, el perfil que mejor modela el efecto del ensanchamiento de los picos de difracción es el gaussiano, por lo que podemos decir que el mayor efecto se da por las microtensiones presentes en el material, aun cuando también está un poco influenciado por el tamaño de cristal en menor medida. La muestra con $x = 0,02$ y $T_c = 500$ °C (ZCo2500) mostró que el único efecto sobre el pico de difracción se produce por el tamaño de cristal.

Tamaño de cristal en función de la temperatura de calcinación

Al observar los datos del tamaño de cristal por el perfil Gaussiano (Tabla 3.4) para las muestras de óxido de zinc ($x = 0,00$) el tamaño de cristal promedio es menor cuando la temperatura de

Tabla 3.4. Tamaño promedio de cristal por la ecuación de Scherrer usando los perfiles de difracción Lorentziano (D_{S-L}), Gaussiano (D_{S-G}) y Lorentziano–Gaussiano (D_{S-LG}); parámetro de mezcla (η), tamaño promedio de cristal (D_{WH-G}) y microtensiones (ε_G) usando la ecuación de Williamson–Hall en perfil Gaussiano.

Muestra	D_{S-L} [nm]	D_{S-G} [nm]	D_{S-LG} [nm]	η	D_{WH-G}	ε_G
ZCo0500	43,05	30,85	32,30	0,119	47,39	8,37
ZCo0550	26,47	17,96	19,09	0,133	54,45	6,47
ZCo0600	32,17	21,87	23,23	0,132	57,25	8,93
ZCo1500	41,66	31,95	32,86	0,094	35,87	10,56
ZCo1550	37,63	28,03	29,02	0,103	41,29	9,98
ZCo1600	30,72	19,60	22,14	0,228	55,18	6,49
ZCo2500	37,05	27,77	37,05	1,000	38,29	8,04
ZCo2550	36,10	26,15	27,27	0,113	46,73	11,29
ZCo2600	32,16	21,66	23,07	0,134	57,40	7,03
ZCo3500	40,11	30,37	31,33	0,099	39,56	11,24
ZCo3550	36,60	26,52	27,65	0,112	46,36	11,12
ZCo3600	31,94	21,60	22,97	0,132	54,89	6,00
ZCo4500	35,13	25,69	26,72	0,109	43,66	8,54
ZCo4550	37,70	26,08	27,55	0,127	52,95	9,04
ZCo4600	37,40	25,15	26,81	0,136	57,96	7,10
ZCo5500	55,33	40,21	41,89	0,111	41,98	8,95
ZCo5550	34,70	24,38	25,64	0,122	50,38	8,84
ZCo5600	42,26	26,87	29,21	0,152	65,95	7,70

calcinación fue 550°C. Para las muestras dopadas hay una tendencia a disminuir el tamaño de cristal con la temperatura de calcinación y en general podemos decir que el menor tamaño medio de cristal, D_{S-G} , se obtuvo en muestras calcinadas a 600 °C.

Tamaño de cristal en función de x

En la Figura 3.9 se muestra el tamaño de cristal promedio, calculado por la ecuación de Scherrer y perfil Gaussiano en función del dopado. Para $T_c = 500$ °C (Figura 3.9(a)), no se observa una tendencia regular del tamaño medio de cristal con el porcentaje de dopado. Para las muestras calcinadas a 550 °C, Figura 3.9(b), las muestras dopadas tienen mayor valor del tamaño de cristal que la muestra de óxido de zinc no dopada ($x = 0,00$). Para estos últimos D_{S-G} tiende a disminuir cuando la cantidad de cobalto aumenta. Si observamos al ZnO puro podríamos decir que la relación

entre D_{S-G} y x es casi lineal disminuyendo D_{S-G} cuando x aumenta. Lo contrario ocurre cuando T_c es $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.9(c)).

El tamaño medio de cristal disminuyó apreciablemente cuando se introdujo un 1 % de Co en la estructura, sin embargo se aprecia un ligero incremento del tamaño medio de cristal para valores mayores de dopado [14].

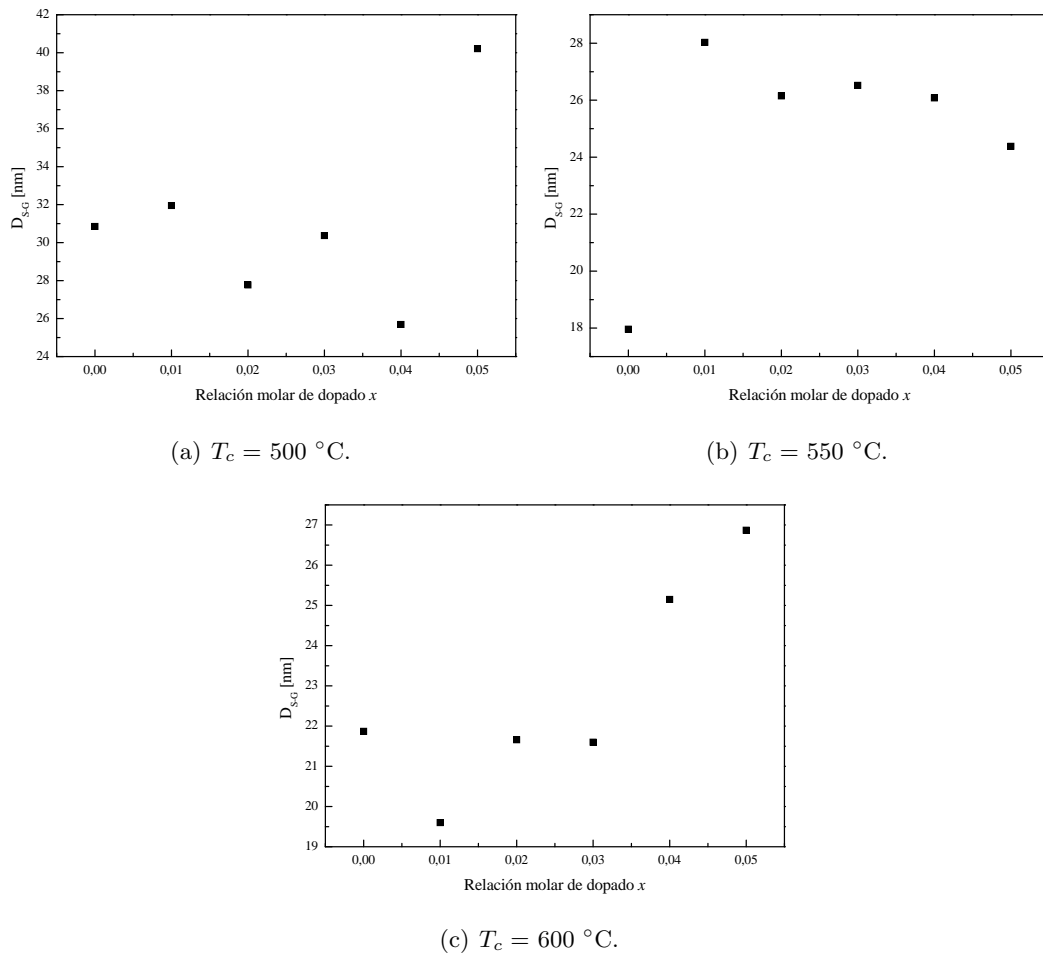


Figura 3.9. Tamaño de cristal para el perfil Gaussiano en función del dopado x .

3.3.5. Tamaño de cristal y microtensiones: ecuación de Williamson–Hall

El tamaño medio de cristal también fue evaluado utilizando la ecuación (1-72). En la Tabla 3.4 el valor del tamaño de cristal por la ecuación de Williamson–Hall, perfil Gaussiano es mayor que el calculado por la ecuación de Scherrer (ver Tabla 3.4), debido a que en WH el tamaño de cristal varía en $\tan\theta$ donde se incluyen las microtensiones, mientras que con Scherrer la relación varía con $1/\cos\theta$. Esta diferencia fundamental permite una separación del ancho de las reflexiones cuando

las componentes del tamaño de cristal y microtensiones ocurren simultáneamente [15].

La tendencia del D_{WH-G} con la T_c es contraria a lo que se observa cuando el tamaño de cristal fue evaluado usando la ecuación de Scherrer. Esto ha sido un problema observado por todos los investigadores que determinan tamaños de cristal. Es por ello que siempre se define el uso de uno de los modelos. Aquí se ha publicado los valores de D usando el modelo de Scherrer [14].

La ventaja del modelo de WH es la aparición de datos de microtensiones. Aun cuando no se observan tendencias entre ε_G y x , cuantificarlos es de mucha ayuda si ellos pueden asociarse a defectos intergranos o cristalinos.

3.4. Espectroscopía Raman

El óxido de zinc con estructura tipo wurtzita pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 con dos fórmulas unitarias en la celda primitiva, posee 4 átomos por celda unidad y cada átomo de zinc está coordinado tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno y viceversa (ver Figura 1.4(c)). Los fonones ópticos en el punto Γ de la zona de Brillouin muestra la representación irreducible [16,17].

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad (3-11)$$

Las reglas de selección indican que los modos $A_1 + E_1 + 2E_2$ son activos en Raman, $A_1 + E_1$ son activos en el infrarrojo y el modo B_1 es silencioso (prohibido tanto para Raman como para infrarrojo). El carácter iónico del enlace $Zn-O$ es responsable del gran desdoblamiento de los modos polares (A_1 y E_1) en los modos óptico longitudinal (LO) y óptico transversal (TO). Esto se debe al campo eléctrico macroscópico asociado con los modos de vibración transversales [18]. La banda asociada con el modo E_1 (LO) se debe a la presencia de defectos tales como vacancias de oxígeno e intersticios de zinc [16,17]. El modo de baja frecuencia E_2 es asociado con la vibración de la subred del Zn , mientras el modo de alta frecuencia E_2 involucra sólo a los átomos de oxígeno [19,20]. En la Figura 3.10 se muestra el espectro Raman para la muestra de óxido de zinc calcinada a 550 °C donde se observan los modos vibracionales. En la Tabla 3.5 se registran los modos vibracionales del óxido de zinc —que están presentes en las muestras estudiadas.

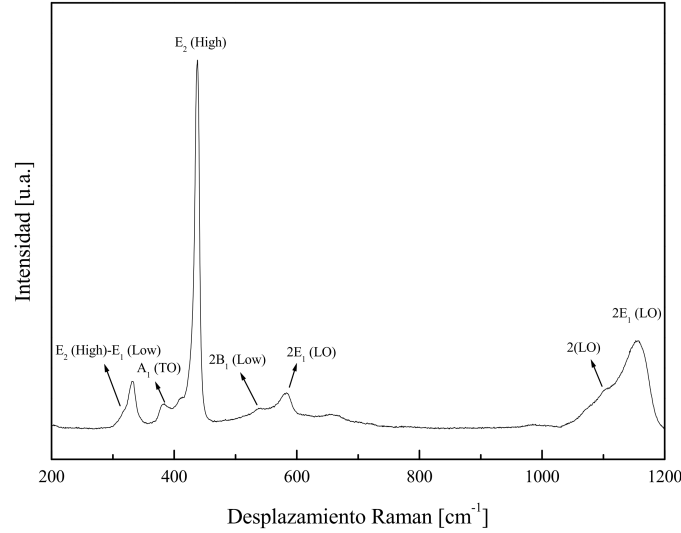


Figura 3.10. Espectro Raman en la cual se muestran los modos vibracionales asociados (muestra ZCo0550).

Tabla 3.5. Modos vibracionales asociados al óxido de zinc presentes en los materiales sintetizados.

Modo vibracional	Desp. Raman [cm ⁻¹]	Características	Ref.
$E_2(\text{high}) - E_1(\text{Low})$	332	Asignado al espectro Raman de segundo orden derivados de la zona límite del ZnO hexagonal	[1,18]
$A_1(\text{TO})$	383	Asignado al movimiento simétrico de flexión de los átomos de oxígeno	[19,20]
$E_2(\text{High})$	437	Modo de alta frecuencia E_2 asociado a la estructura de cristal de wurtzita. Modo asociado al movimiento de los átomos de oxígeno	[21]
$2B_1(\text{Low})$	551	Modo silencioso, asociado a los defectos de la red tales como vacancias de oxígeno e intersticios de zinc	[21]
$2E_1(\text{LO})$	583	Defectos debido a las vacancias de zinc o portadores libres	[21]
$2(\text{LO})$	1156	Fonón óptico longitudinal asociado con el modo Raman activo de segundo orden	[1,22]

Tanto Samanta *et al.* [22] como Sudakar *et al.* [23] reportaron que la espectroscopía Raman de los materiales pueden revelar la presencia de fases secundarias debido al dopado, asociados a la presencia de modos vibracionales adicionales, aunque éstas no hayan sido detectadas por difracción

de rayos X debido al límite de detección de la técnica, a pesar de esta posibilidad, como se muestra en la Figuras 3.11 y 3.14, no se observaron modos vibracionales asociados a fases secundarias, lo que indica que la sustitución de cobalto por zinc en este caso sólo introduce tensiones, es decir, los resultados por espectroscopía Raman indican que la estructura tipo wurtzita del óxido de zinc ha sido dopada con átomos de cobalto en las posiciones de los iones zinc [19]. Así pues, el pequeño desorden estructural observado en DRX puede ser generado debido a los iones de cobalto sustituidos en los sitios tetraédricos y octaédricos pertenecientes a la estructura tipo wurtzita del óxido de zinc. La configuración energética favorece la sustitución del Zn por el Co en los sitios tetraédricos, pero algunos iones de cobalto pueden ocupar el centro del octaedro. Esto indica que se puede establecer el enlace $O - Co - O$. Por lo tanto, existe un acoplamiento entre los orbitales d del cobalto (Co^{2+} , $3d$) con la mezcla covalente de los seis orbitales aniónicos vecinos (O^{2-} , $2p$), como también ha sido reportado por Shi *et al.* [24].

3.4.1. Espectros Raman en función de la temperatura de calcinación

La Figura 3.11 muestra los espectros Raman en función de la temperatura de calcinación. En el caso de las muestras que no contienen cobalto (Figura 3.11(a)) se muestran todos los modos vibracionales descritos en la Tabla 3.5. Existe una pequeña banda ($\sim 660\text{ cm}^{-1}$) asociada con el modo de dispersión multifonónica $2[E_2(High) - E_2(Low)]$ [25]. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación, se incrementa el modo asociado a las vacancias (modo $2B_1(Low)$ en 551 cm^{-1}).

Para la concentración de $x = 0,01$ como se observa en la Figura 3.11(b), los resultados indicaron que a mayor temperatura la intensidad de los picos es mayor sugiriendo que los iones de cobalto son sustituidos en la estructura con el menor desorden estructural. Sin embargo también ha aumentado el pico asociado a las vacancias.

En la Figura 3.11(c)–(f) se observan los espectros para las otras muestras dopadas. Los modos vibracionales $E_2(High)$ y $[E_2(High) - E_2(Low)]$ se han disminuido con el incremento de T_c . Se observa un traslapamiento de las bandas $2B_1(LO)$ y $2E_1(LO)$ formando una gran banda. Esto puede ser debido al gran número de vacancias formadas cuando la concentración de Co y la temperatura aumentan. El modo $2E_1(LO)$ que se encuentra entre 1100 y 1200 cm^{-1} se mantiene para todas las muestras. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación, las bandas se hacen más ruidosas y anchas.

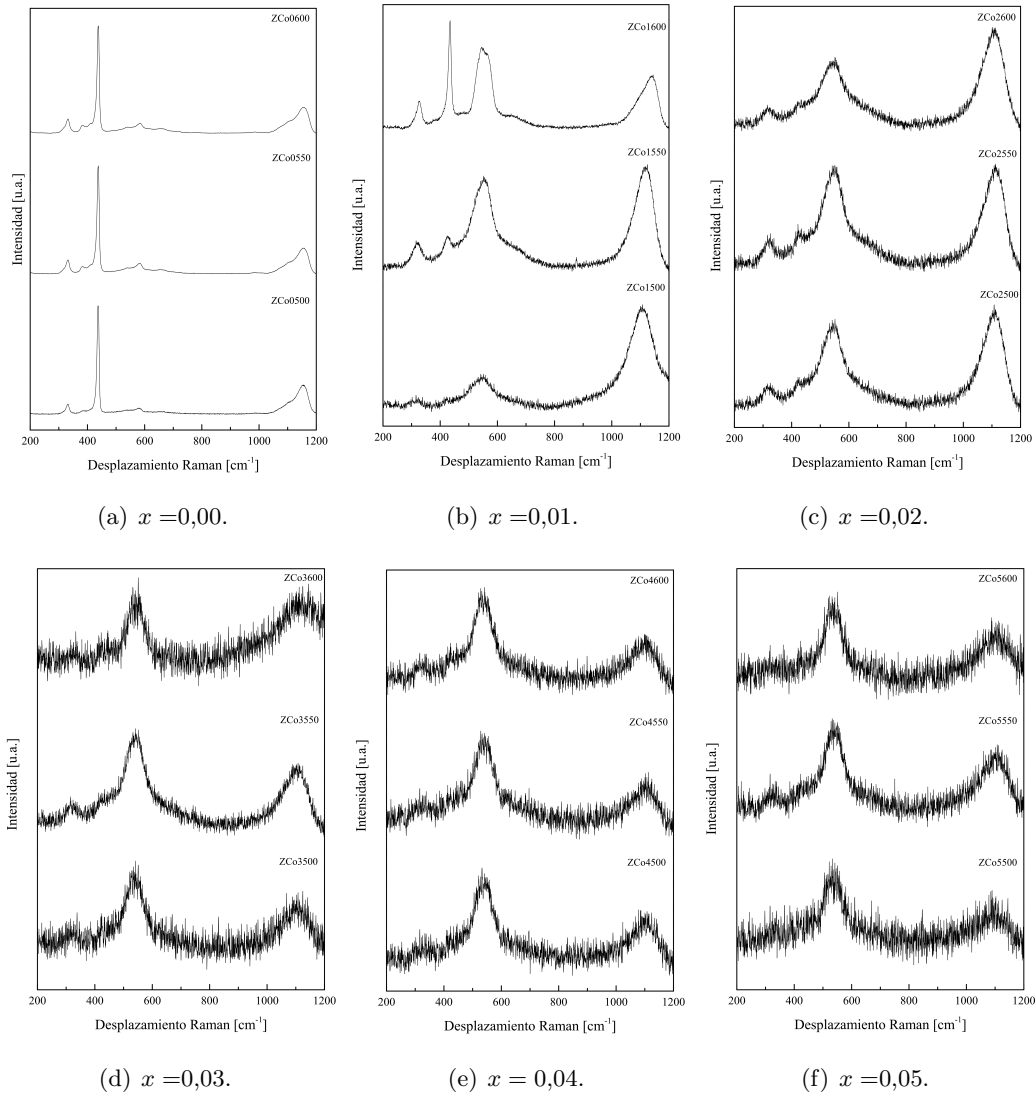


Figura 3.11. Espectros Raman en función de la temperatura de calcinación T_c .

La intensidad normalizada de los picos Raman (I_N^C) evaluada con las expresiones matemáticas de abajo, están ilustradas en las Figuras 3.12 y 3.13 [26]. Los valores obtenidos se registraron en la Tabla 3.6.

$$I_N^{ZnO, x} = \frac{\sum_i^n I_i^{x, T_c}}{\sum_i^n I_i^{ZnO, x=0,00}} \quad (3-12)$$

$$I_N^C = \frac{I_{N, \text{pico Raman}}^{ZnO}}{I_{N, \text{pico Raman}}^{ZnO, T_c}} \quad (3-13)$$

Los picos significativos escogidos fueron los encontrados en 437, 578 y 1156 cm^{-1} . $I_N^{ZnO, x}$ es la

intensidad normalizada para la relación molar x , es la intensidad normalizada para las temperaturas de calcinación usadas y $I_i^{ZnO,x=0,00}$ es la intensidad normalizada para la la relación molar de $x = 0,00$ (óxido de zinc sin dopar) [27].

Tabla 3.6. Valores de las intensidades relativas de las bandas 550 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} asociadas con defectos.

Muestra	$I_C^N \sim 550 \text{ cm}^{-1}$	$I_C^N \sim 1160 \text{ cm}^{-1}$
ZCo0500	0,02	1
ZCo0550	0,40	1
ZCo0600	1,00	0
ZCo0500	0,1976	0,6179
ZCo0550	0,5362	0,5135
ZCo0600	0,9565	0,2346
ZCo0500	0,4021	0,4555
ZCo0550	0,5646	0,4957
ZCo0600	0,9618	0,5811
ZCo0500	0,5562	0,3362
ZCo0550	0,6147	0,3494
ZCo0600	0,9326	0,7219
ZCo0500	0,6016	0,1631
ZCo0550	0,7240	0,1016
ZCo0600	0,9774	0,7219
ZCo0500	0,6086	0,1478
ZCo0550	0,6368	0,0890
ZCo0600	0,9696	0,5394

De la Figura 3.12 se puede observar un incremento de la intensidad normalizada del pico a 550 cm^{-1} a medida que se incrementa el dopado, hasta un valor asintótico cuando el nivel de dopado supera el 4 %. Esto es observado para las temperaturas de calcinación de 500 y 550 °C. La muestra calcinada a 600 °C presenta la menor intensidad normalizada indicando una mayor cantidad de defectos pero casi independiente del nivel de dopado de las muestras.

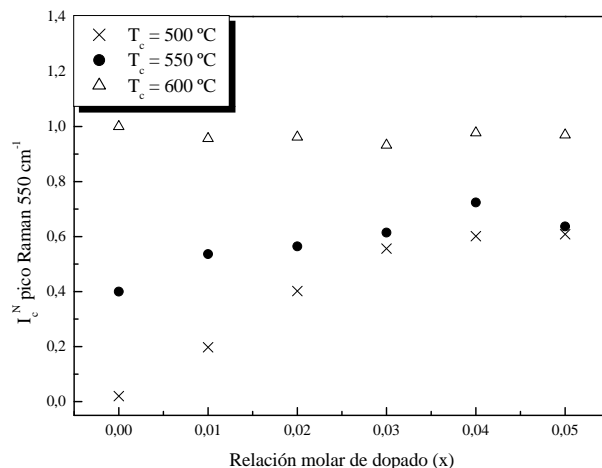


Figura 3.12. Intensidad normalizada para el pico Raman a ~ 550 cm^{-1} en función del dopado x .

En la Figura 3.13 se muestra la intensidad normalizada para el pico Raman a ~ 1160 cm^{-1} en función de la relación molar de dopado. Para las temperaturas de calcinación 500 °C y 550 °C se observa una disminución de la intensidad normalizada hasta la relación molar $x = 0,04$ y $x = 0,05$. A la temperatura $T_c = 600$ °C se muestra un incremento de la intensidad normalizada a medida que se aumenta la concentración de cobalto. Aquí, es claro que a la temperatura de calcinación de 600 °C se observa la mayor cantidad de defectos, y que éstos a su vez se ven influenciados por el dopado con cobalto.

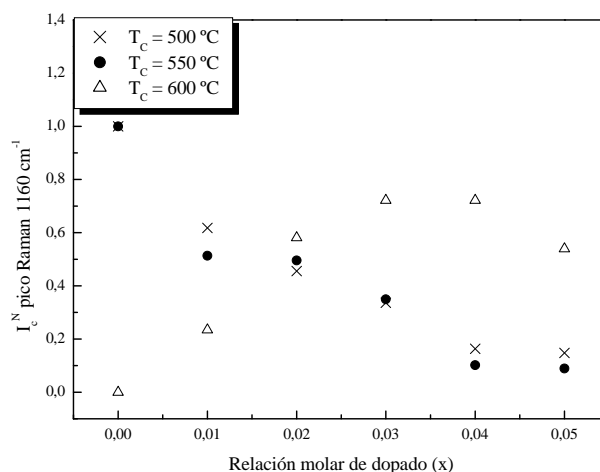


Figura 3.13. Intensidad normalizada para el pico Raman a ~ 1160 cm^{-1} en función del dopado x .

3.4.2. Espectros Raman en función del dopado

La Figura 3.14 muestra los espectros Raman en función del dopado. Al aumentar la concentración de cobalto, ha desaparecido casi por completo el pico principal $E_2(High)$ (437 cm^{-1}), el cual ha

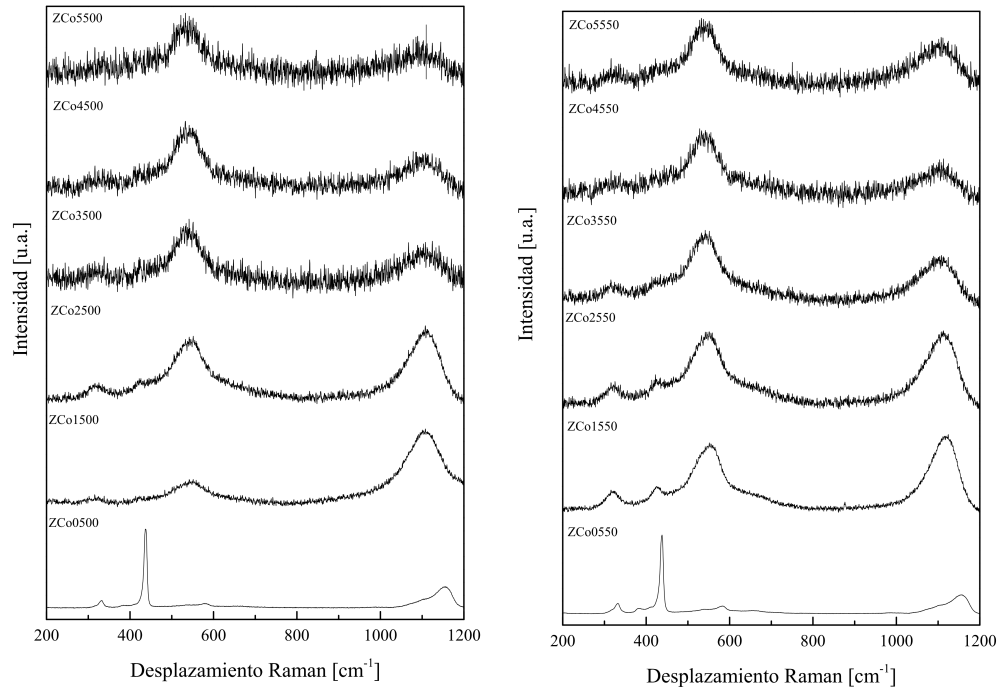
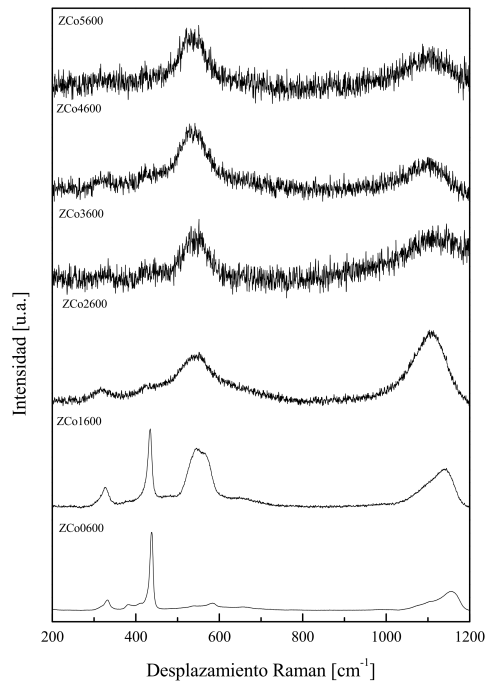
(a) $T_c = 500$ °C.(b) $T_c = 550$ °C.(c) $T_c = 600$ °C.

Figura 3.14. Espectros Raman para todos los materiales en estudio en función del dopado con cobalto.

sido asociado al modo vibracional de alta frecuencia característica de la estructura wurtzita (ver Tabla 3.5). Lo anterior probablemente se deba a la ruptura de la simetría cristalina traslacional por la incorporación del cobalto y otros defectos sin que eso signifique que haya desaparecido la estructura wurtzita [25]. El modo en 551 cm^{-1} ha sido asociado a la presencia de cobalto. Los otros modos corresponden a fonones ópticos del ZnO . Esto implica que a medida que se aumenta la sustitución de átomos de zinc por átomos de cobalto, aumentó la cantidad de defectos. Los picos Raman de 300 a 500 cm^{-1} desaparecen debido al desorden inducido por el dopado con Co . Cuando los iones Co^{2+} sustituyen a los iones Zn^{2+} , se crean nuevos defectos en la red cristalina del ZnO , tales como vacancias de oxígeno e intersticios de zinc. Por lo tanto, la aparición de la banda en 551 cm^{-1} puede ser usada para caracterizar los iones Co^{2+} dopados en la red cristalina del ZnO . Además, la concentración de esos defectos aumentó con el incremento de la concentración de Co . Un cambio similar en la intensidad de los picos en el intervalo medido también fue reportado para películas delgadas del ZnO dopado con cobalto, el cual fue atribuido a la banda de defectos inducidos [27]. Con el incremento del nivel de dopado, los defectos en la red cristalina son activados y amplificados.

3.5. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

3.5.1. Espectros EPR

El espectro EPR del ión Co^{2+} sustitucional en el ZnO es descrito con un Hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} \cdot S_z H_z + \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + D \left[S_z^2 - \left(\frac{1}{3} \right) S(S+1) \right] \quad (3-14)$$

Este Hamiltoniano cumple con el hecho de que un campo ligando del oxígeno de fuerza intermedia divide el término del estado fundamental del ión Co^{2+} ($3d^7, S = 3/2$) en un singlete (4A_2) y dos tripletes ($^4T_1, ^4T_2$). En una coordinación tetraédrica, tal como los iones de Co^{2+} sustitucionalmente dopados en el ZnO , el singlete permanece más bajo en energía y el espín corresponde al espín del electrón $S = 3/2$. Debido a la distorsión del campo cristalino en la estructura hexagonal del ZnO , el Hamiltoniano es completado con un factor a campo cero (desdoblamiento a campo cero) D [28], como se observa en la ecuación (3-14).

La Figura 3.15 muestra la señal EPR característica del ión de cobalto(II) en polvo, aislado o no formando clúster. La señal presenta dos picos de absorción asociados al ión Co^{2+} con factor de Landé, g , anisotrópico en simetría axial. El pico ubicado alrededor de 3000 Gauss tiene asociado un $g_{\parallel} = 2.20$ y el pico más intenso tiene asociado un $g_{\perp} = 4.41$. No se observan picos de EPR asociados al Co formando otros tipos de compuestos, que podrían ser subproductos de la síntesis, como el

Co_3O_4 o el CoO . La señal EPR del Co_3O_4 suele ser ancha y alrededor de $g \approx 2$, mientras que el CoO presenta una señal isotrópica alrededor de $g \approx 4.33$ [28,29]. Todas las muestras estudiadas presentaron este patrón de espectro, excepto la muestra de ZnO puro, como es obvio, ya que no contiene cobalto.

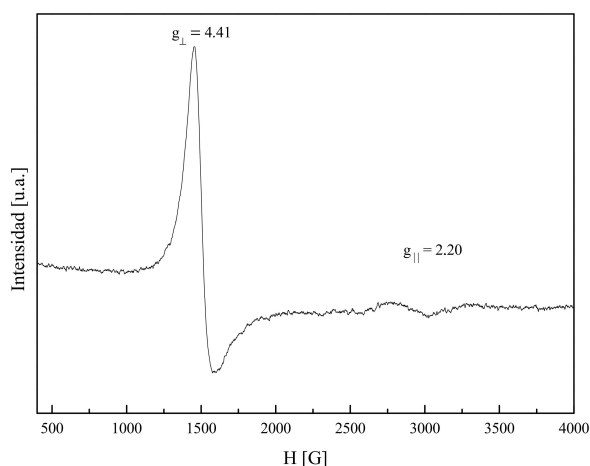


Figura 3.15. Espectro EPR donde se muestran las señales características del Co^{2+} dopado en el óxido de zinc (Muestra ZCo1600).

Espectros EPR en función de la temperatura de calcinación T_c

En la Figura 3.16 se muestran los espectros EPR de las muestras calcinadas a distintas temperaturas, para distintos valores de dopado, x . Para las muestras de óxido de zinc sin dopar (Figura 3.16(a)) se observan señales EPR con valores g entre 1.96 y 2.04. La muestra calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ presenta tres señales con valores g de $g = 1.96$, $g = 2.00$ y $g = 2.04$. Algunos autores han asignado estas señales a la presencia de vacancias de oxígeno ($g = 1.96$) [30,31] y vacancias e intersticios de zinc ($g = 2.00$, $g = 2.04$) [32]. Otros autores como Stehr *et al.* han asociado estas tres señales a donores superficiales (*shallow donors*), con una ligera anisotropía debido a la estructura cristalina del ZnO [33]. Aquí se piensa más en la teoría de vacancias pues como puede verse en el espectro EPR de la muestra calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ la concentración y tipo de defectos se han reducido con respecto a los valores obtenidos cuando la T_c fue de $500\text{ }^\circ\text{C}$, quedando la presencia del defecto asociado a vacancias de zinc. Cuando la temperatura de calcinación fue de $600\text{ }^\circ\text{C}$ los defectos o vacancias pudieron haber disminuido hasta un límite inferior al de detección por EPR. Quizás su concentración es muy baja para EPR pero no para espectroscopía Raman, como ya se mostró en un apartado anterior. Si las señales hubiesen sido asociadas a donores superficiales no habría razón aparente para desaparecer cuando la T_c incrementó. Las vacancias están presentes en todas las muestras dopadas, calcinadas a T_c por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$, y sólo se observan a esta última

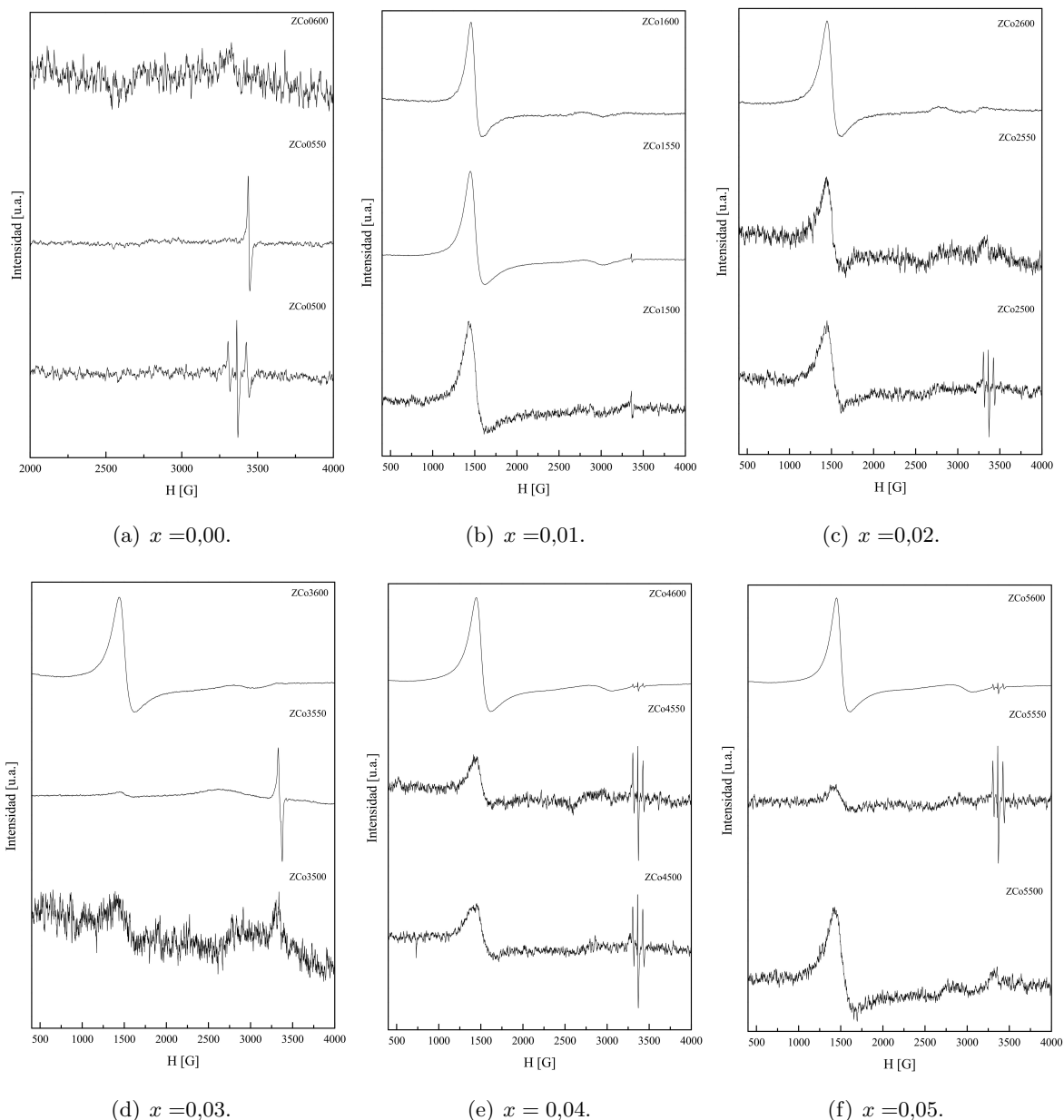


Figura 3.16. Espectros EPR en función de la temperatura de calcinación.

temperatura cuando la concentración de cobalto fue superior o igual a 4 %. Todas las muestras donde están presente las vacancias tienen en común que el tamaño medio de cristal es superior a 24 nm [14]. Así pues podríamos sugerir que las mejores muestras de ZnO se obtienen a una T_c de 600 °C, pues ellas tienen la menor cantidad de defectos por vacancias y el tamaño medio de cristal es menor. Estas vacancias son las que le dan al ZnO dopado el potencial uso como catalizadores o agentes reductores [14]. Los espectros de EPR de las muestras calcinadas a 600 °C muestran la

presencia de Co del cual ya se habló al comienzo de la Sección 3.5.1. Esto no es apreciable en todas las muestras calcinadas a temperaturas de 500 °C o de 550 °C. Por ejemplo la muestra con $x = 0,03$ tiene su señal debida al cobalto muy pequeño, lo cual puede ser indicio de que a temperaturas de calcinación inferiores a 600 °C el cobalto no se ha introducido en la estructura de ZnO . Lo anterior ratifica que las mejores muestras de ZnO y las dopadas se obtienen a una T_c de 600 °C.

3.5.2. Simulación de espectros EPR

El Hamiltoniano usado para la simulación fue el siguiente [34]:

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} \cdot S_z H_z + \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + A \cdot S \cdot I + D \left[S_z^2 - \left(\frac{1}{3} \right) S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (3-15)$$

Donde μ_B es el magnetón de Bohr, H es la intensidad del campo magnético, A es el tensor hiperfino (cuyo valor en todos los casos es cero), D es el parámetro del desdoblamiento a campo cero para la simetría axial y E el parámetro del desdoblamiento a campo cero para la simetría rómbica, este último también fue cero para todas las muestras debido a que no se muestran señales de Co en esta simetría [28]. Luego, la ecuación (3-15) está expresada como se encuentra en la ecuación (3-14):

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} S_z H_z + \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + D \left[S_z^2 - \left(\frac{1}{3} \right) S(S+1) \right]$$

La Tabla 3.7 presenta los parámetros de la simulación en todas las muestras para una temperatura de medición T de 105 K. Los valores de $g(x)$ y $g(y)$ son iguales a g_{\parallel} , $g(z)$ es igual a g_{\perp} y S el espín efectivo, igual a 3/2. Es importante notar que el valor del parámetro D es constante, lo cual implica que los iones Co^{2+} están en la misma simetría local axial independientemente de la concentración de éstos en el óxido de zinc [14]. El parámetro número de θ ($No.\theta$) corresponde al número de pasos en la coordenada latitud. El número de ϕ ($No.\phi$) es el parámetro que indica el número de pasos en longitud. Estos parámetros se tomaron en cuenta debido a que se tiene simetría axial, por lo que se usó el modelo de simetría esférica, específico para simulación de espectros EPR de polvos [14,36]. Estos valores no fueron cambiados en la simulación de los espectros asociados a las muestras. Los valores de $x[G] = y[G]$, $z[G]$ corresponden al ancho pico a pico (ΔH_{pp}) de las señales con valores de $g_{\perp} = 4.41$ y $g_{\parallel} = 2.20$. respectivamente.

El parámetro L/G es un parámetro de forma [37,38] que indica cuánto contribuye una forma de línea, Lorentziana (homogénea) o Gaussiana (inhomogénea), en la forma de la línea de resonancia. Un valor de $L/G = 0$ corresponde a una forma de línea puramente Lorentziana y $L/G = 1$ a una línea puramente Gaussiana.

$$\text{Forma de línea} = (1 - x)\text{Lorentziano} + x\text{Gaussiano} \quad (3-16)$$

Tabla 3.7. Parámetros de simulación obtenidos. Los espectros simulados corresponden a los registrados en todas las muestras estudiadas y medidos a $T = 105 K$.

Muestra	Parámetros de Hamiltoniano (H)						Parámetros de forma (S)				
	$g(x)$	$g(y)$	$g(z)$	S	D	No. θ	No. ϕ	L/G	x[G]	y[G]	z[G]
ZCo1500	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,80	206,1	206,1	202,3
ZCo1550	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	180,9	180,9	241,2
ZCo1600	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	147,4	147,4	202,7
ZCo2500	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,80	232,0	232,0	225,5
ZCo2550	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	195,9	195,9	230,7
ZCo2600	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	186,1	186,1	269,3
ZCo3500	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	225,3	225,3	414,3
ZCo3550	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	210,6	210,6	463,8
ZCo3600	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	188,9	188,9	248,8
ZCo4500	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	261,9	261,9	262,2
ZCo4550	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	261,9	261,9	272,7
ZCo4600	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	179,7	179,7	285,7
ZCo5500	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	291,2	291,2	375,0
ZCo5550	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,90	320,2	320,2	409,5
ZCo5600	4,41	4,41	2,20	3/2	30	100	1	0,80	175,1	175,1	248,8

De la Tabla 3.7 se observa que los valores de esta razón son próximos a 1, indicando una forma de línea más Gaussiana que Lorentziana. Esta forma de línea es típica de ensanchamiento inhomogéneo y una de las posibles causas es que el campo cristalino local que actúa sobre diferentes grupos de espines no sea homogéneo. En ese caso la resonancia no tiene lugar en el mismo valor de campo para todos los grupos de espines, sino que cada uno da una línea más o menos desplazada y lo que se observa es la envolvente de todas ellas. La inhomogeneidad del campo puede ser debido a distorsiones de la simetría axial pero en ningún caso a simetrías diferentes toda vez que el parámetro que da cuenta de esto, D , fue constante. Esta posible deformación local también fue la responsable de las pequeñas variaciones en los parámetros de red observados por DRX y la aparición de defectos vistos por Raman. Las diferencias en el campo cristalino local causan una estructura fina no resuelta. Otras posibles causas son las interacciones dipolares entre espines con diferentes frecuencias de Larmor (cambia el campo magnético local) o interacción hiperfina no resuelta [38]. Esta última no sería nuestro caso toda vez que el valor de A en nuestro ajuste fue igual a 0 en todas

las simulaciones. Las inhomogeneidades pudieron haber sido introducidas dadas las condiciones de síntesis y por la introducción del cobalto en la estructura cristalina del óxido de zinc que pudo generar un desorden estructural que ocasionara que la forma de línea para todas las muestras fuese inhomogéneo.

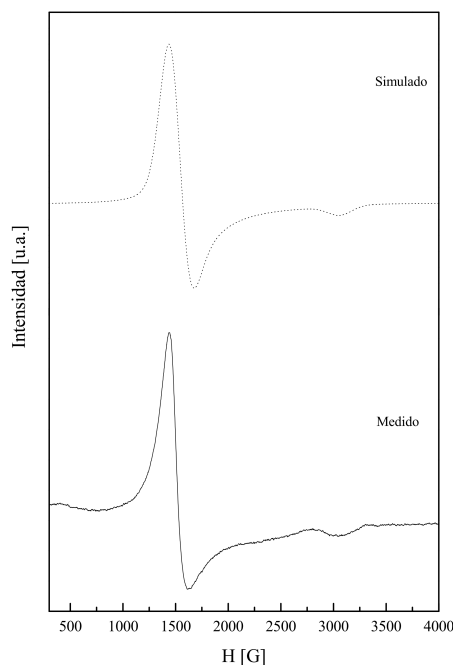


Figura 3.17. Comparación del espectro EPR medido con el simulado para la muestra ZCo3600.

La Figura 3.17 muestra la comparación entre el espectro EPR obtenido experimentalmente y su correspondiente simulación. El ajuste es bueno.

3.5.3. Ancho pico a pico (ΔH_{pp}) en función de la temperatura T

La Figura 3.18 muestra la dependencia del ancho pico a pico de la señal EPR ubicada en $g = 4.41$ con la temperatura de medición, para todas las muestras estudiadas. El rápido decrecimiento de $\Delta H_{pp}(T)$ puede ser explicado por la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación espín-red de los iones de cobalto (II), el cual se hace mayor a temperaturas menores. Este comportamiento es observado incluso a bajos valores de dopado x [39]. Por debajo de 130 K se observa una región con valores ΔH_{pp} casi independiente de la temperatura. Esta región tiene la forma de un “plateau” y tiene claramente un origen magnético, como ya fue reportado por Raita *et al.* [40]. Este comportamiento de $\Delta H_{pp}(T)$ Vs. T fue interpretado como la ausencia de cualquier acomplamiento anti-ferromagnético entre los iones Co^{2+} [39,40] pues de lo contrario se hubiese esperado que el ancho pico a pico ΔH_{pp} incrementara cuando la temperatura disminuyera, como consecuencia de las fluctuaciones de iones de metales de transición acoplados antiferromagnéticamente. Algunos au-

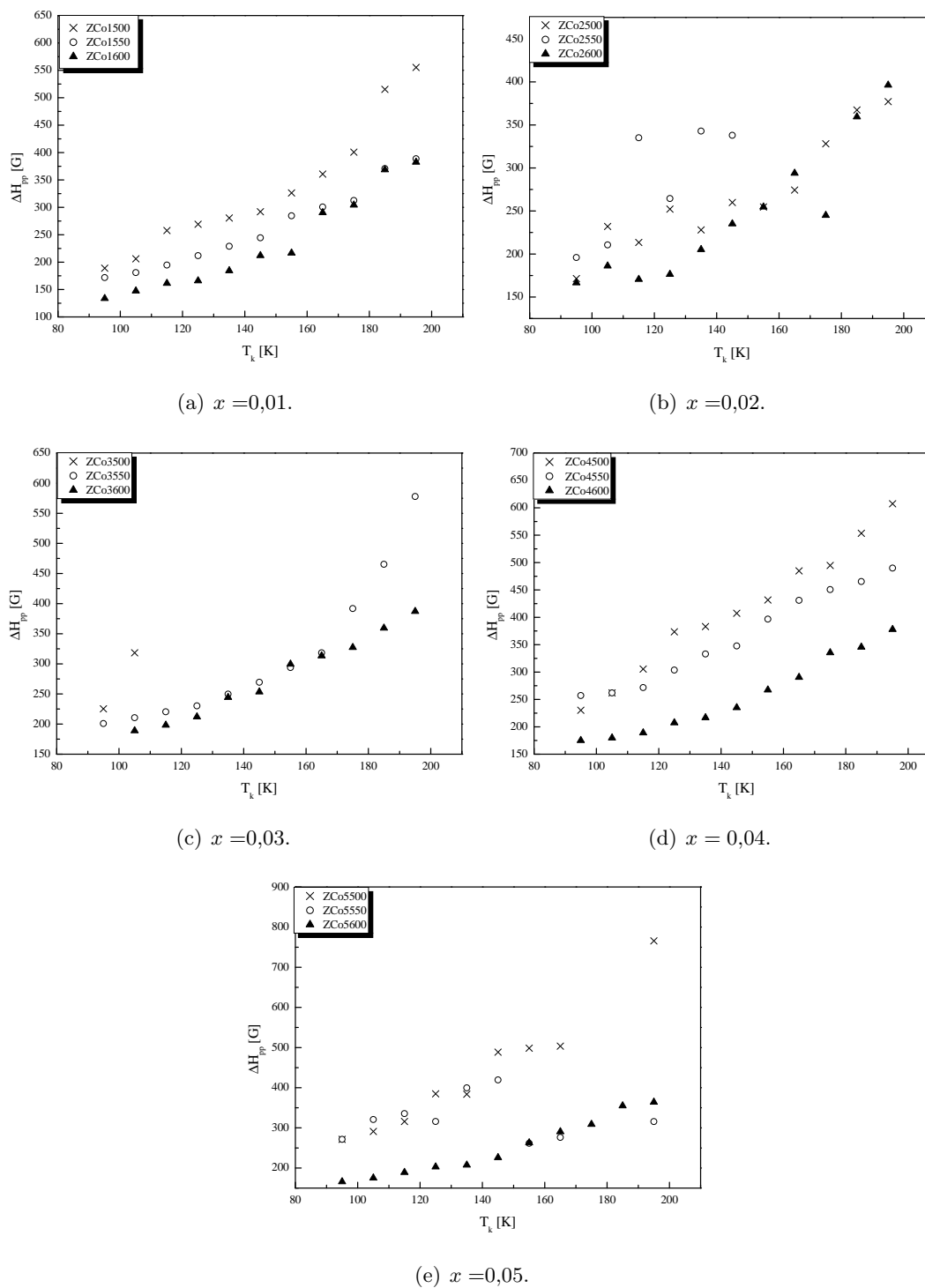


Figura 3.18. Dependencia del ancho pico a pico de la señal EPR ubicada en $g = 4.41$ con la temperatura para todas las muestras estudiadas.

tores han observado este “plateau” por debajo de 60 K , en muestras preparadas por otros métodos de síntesis [14]. De la Figura 3.18 también es posible observar el efecto de la temperatura de calcinación sobre el ancho pico a pico de la señal EPR ubicada en $g = 4.41$. A temperaturas mayores el ancho pico a pico es menor indicando un tiempo de relajación mayor, como posible consecuencia de una mejor estructura cristalina y de iones Co más diluidos. La mejor estructura cristalina ya fue observada por DRX a temperaturas mayores y más diluido ya fue comentado cuando la señal EPR era mayor en muestras calcinadas a 600 °C .

Ancho pico a pico (ΔH_{pp}) para los valores de x

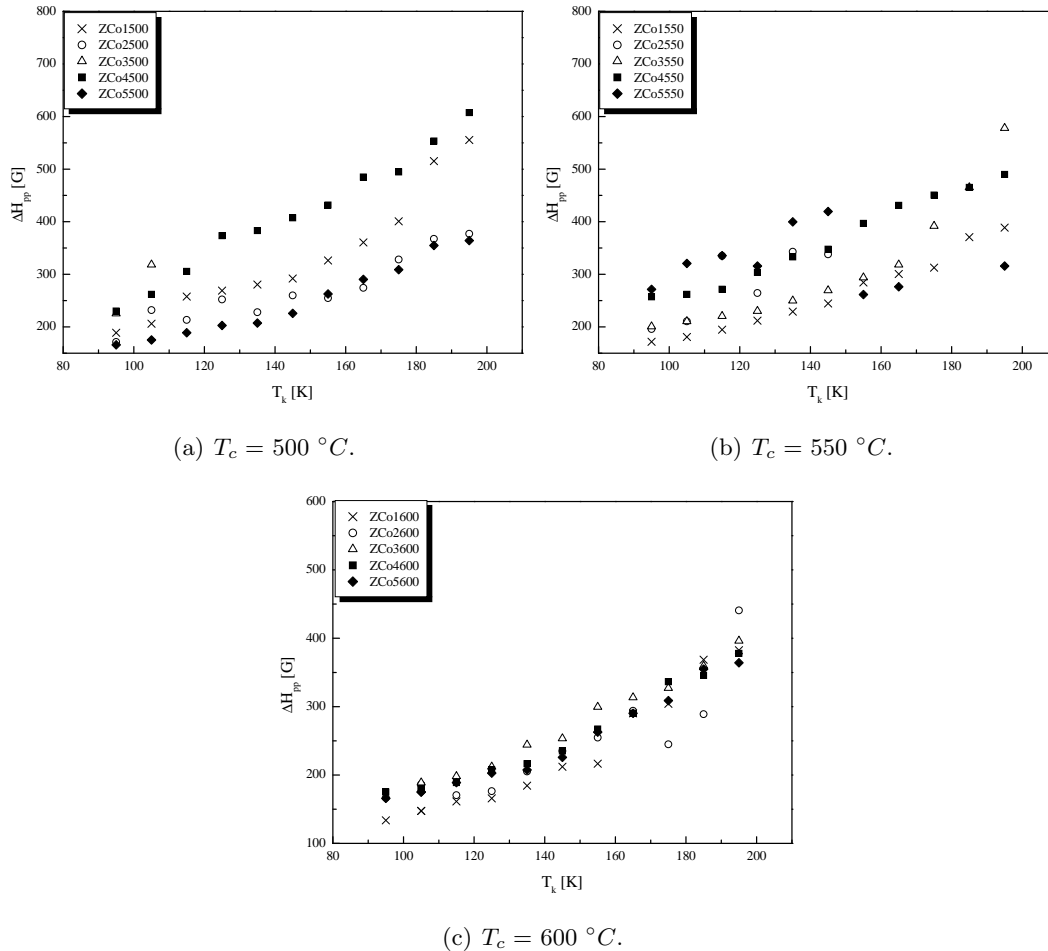


Figura 3.19. Dependencia del ancho pico-pico de la señal EPR con $g = 4.41$ con la temperatura en función del dopado de cobalto x .

La Figura 3.19 muestra los anchos pico a pico en función de la temperatura de medición y para cada valor del dopado x . Se observa que el ΔH_{pp} de las muestras calcinadas a 500 °C y 550 °C difiere mucho entre muestras con distintos valores de dopado, a una temperatura específica. No ocurre lo

mismo para muestras calcinadas a 600 °C indicando, nuevamente, que estas muestras son las de mejor calidad estructural y de comportamiento magnético estable. ΔH_{pp} para cuando $T_c = 600$ °C, fue casi independiente del valor de x , al menos para los valores aquí estudiados. Esto sugiere la tenencia de mecanismos de relajación de espín casi constantes en las muestras a una T específica.

3.5.4. Comportamiento magnético: Temperatura de Curie

La intensidad de la línea ubicada en $g = 4.41$ fue calculada como se dijo en la Sección 2.7. La dependencia del inverso de la intensidad integral ($1/I_{int}$) de la señal EPR con la temperatura se muestra en la Figura 3.20 para la muestra calcinada a 600 °C. la relación funcional entre estas dos variables, establecida a partir de la figura, se puede escribir como [40,41]:

$$I_{int}(T) = \frac{C(x)}{T - \theta(x)} \quad (3-17)$$

Donde C es la constante de Curie, que a su vez expresa la proporcionalidad entre la intensidad I_{int} y la susceptibilidad magnética χ ; θ es la temperatura de Curie–Weiss. El valor numérico de θ se obtiene por extrapolación de cada una de las curvas de la Figura 3.20 y los valores están registrados en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Valores de la temperatura de Curie–Weiss para todas las muestras que contienen cobalto.

Muestra	θ [K]
ZCo1500	39,58
ZCo1550	56,03
ZCo1600	10,89
ZCo2500	56,30
ZCo2550	39,80
ZCo2600	40,37
ZCo3500	–
ZCo3550	64,36
ZCo3600	84,02
ZCo4500	26,01
ZCo4550	47,65
ZCo4600	69,59
ZCo5500	26,76
ZCo5550	68,32
ZCo5600	71,95

Los valores positivos para θ indican que los iones de cobalto están acoplados ferromagnéticamente [14,41]. Esto ayuda a dilucidar el tipo de acoplamiento entre iones de *Co* en estos materiales toda vez que muchos autores han reportado propiedades magnéticas distintas [42–48]. Así por ejemplo, algunos han reportado ferromagnetismo a temperatura ambiente [46,47], mientras que otros han reportado la ausencia de ferromagnetismo [43,45], incluso algunos han reportado la existencia de antiferromagnetismo [48]. Este trabajo establece que el tipo de acoplamiento es ferromagnético.

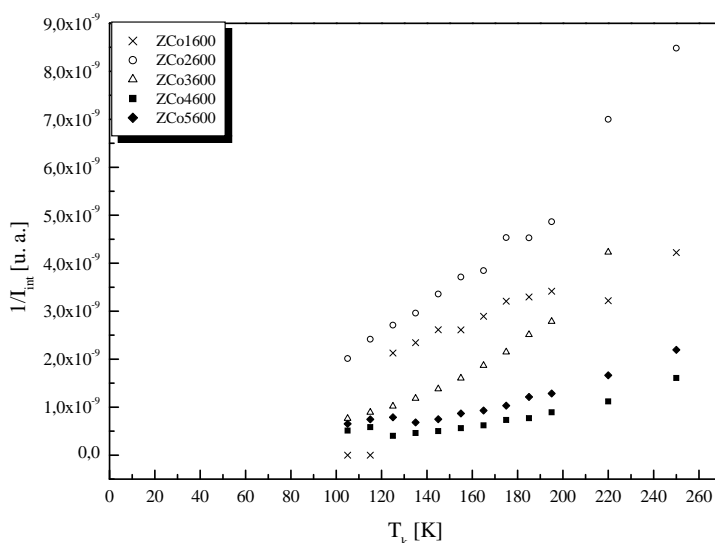


Figura 3.20. Inverso de la intensidad ($1/I_{int}$) de la línea EPR en función de la temperatura para las muestras calcinadas a $T_c = 600$ °C.

Referencias

- [1] Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Rao, J. L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B. M., Chakradhar, R. P. S. Combustion synthesis, characterization and Raman studies of *ZnO* nanopowders. *Spectrochimica Acta Part A*, 81 (2011), 53.
- [2] International Centre for diffraction Data. PDF–2 Database. 2004.
- [3] Caglar, Y. Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped *ZnO*: Structural, optical and electrical studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181.
- [4] Benramache, S., Temam, H. B., Arif, A., Guettaf, A. Correlation between the structural and optical properties of *Co* doped *ZnO* thin films prepared at different film thickness. *Optik*, 125 (2014) 1816.
- [5] Zhang, L., Ye, Z., Lu, B., Lu, J., Zhang, Y., Zhu, L., Huang, J., Zhang, W., Huang, J., Jiang,

- J., Wu, K., Xie, Z. Ferromagnetism induced by donor-related defects in *Co*-doped *ZnO* thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2149.
- [6] Young, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 2002.
- [7] Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969) 65.
- [8] Esteve, V., ed. *El método de Rietveld*. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.
- [9] Coleman, V. A., Jagadish, C. Basic properties and applications of *ZnO*. In Jagadish, C., Pearton, S., eds., *Zinc oxide bulk. Thin films and nanostructures*. Elsevier, 2006.
- [10] Gaudon, M., Toulemonde, O., Demourgues, A. Green Coloration of *Co*-Doped *ZnO* explained from structural refinement and bond considerations. *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 10996.
- [11] Zhang, Z., Zhou, F., Lavernia, E. J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A (2003) 1349.
- [12] Rogers, K. D., Daniels, P. An x-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23 (2002) 2577.
- [13] Martínez Lozano, G. Tesis de maestría. Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrocalcita de cobalto. Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [14] Acosta-Humánez, F., Cogollo-Pitalúa, R., Almanza, O. Electron paramagnetic resonance in $Zn_{1-x}Co_xO$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 329 (2013) 39.
- [15] Zak, A. K., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., Yousefi, R. X-ray analysis of *ZnO* nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid state Sciences*, 13 (2011) 251.
- [16] Zhong, H., Wang, X., Cheng, Z., Li, W., Xu, W., Lu, W. Effect on Mn^{+} ion implantation on the Raman spectra of *ZnO*. *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 103905.
- [17] Damen, T. C., Porto, S. P. S., Tell, B. Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*, 142 (1966) 570.
- [18] Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Shamsa, M., Balandin, A. A. Micro-Raman investigation of optical phonons in *ZnO* nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 124313.

- [19] Chang, Y. Q., Wang, P. W., Ni, S. L., Long, Y., Li, X. D. Influence of *Co* content on Raman and photoluminescence spectra of *Co* doped *ZnO* nanowires. *Journal of Materials Science and technology*, 28 (2012) 313.
- [20] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons, 2008.
- [21] Xu, X., Cao, C. Structure and ferromagnetic properties of *Co*-doped *ZnO* powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009) 2216.
- [22] Samanta, K., Bhattacharya, P., Katiyar, R. S., Iwamoto, W., Pagliuso, P. G., Rettori, C. Raman scattering studies in dilute magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Co_xO$. *Physical Review B*, 73 (2006) 245213.
- [23] Sudakar, C., Kharel, P., Lawes, G., Suryanarayanan, R., Naik, R., Naik, V. M. Raman spectroscopic studies of oxygen defects in *Co*-doped *ZnO* films exhibiting room-temperature ferromagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007) 026212.
- [24] Shi, T., Xiao, Z., Yin, Z., Li, X., Wang, Y., He, H., Wang, J., Yan, W., Wei, S. The role of *Zn* interstitials in cobalt-doped *ZnO* diluted magnetic semiconductors. *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 211905.
- [25] Sánchez Zeferino, R., Barboza Flores, M., Pal, U. Photoluminescence and Raman scattering in *Ag*-doped *ZnO* nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 014308.
- [26] Guzmán-Embús, D. A., Orrego Cardozo, M., Vargas-Hernández, C. Genomic DNA characterization of pork spleen by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 194704.
- [27] Acosta-Humánez, F., Vargas-Hernández, C., Almanza, O. Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01-0.05$) samples. *Superficies y Vacío*, 27 (2014) 43.
- [28] Xu, X., Cao, C., Su, L., Liu, G., Qu, W., Yu, Y. Preparation, characterization and photocatalytic activity of *Co*-doped *ZnO*. *Journal of alloys and compounds*, 497 (2010) 373.
- [29] Lommens, P., Loncke, F., Smet, P. F., Callens, F., Poelman, D., Vrielinck, H., Hens, Z. Dopant incorporation in colloidal quantum dots: a case study on Co^{2+} doped *ZnO*. *Chem. Mater.*, 19 (2007) 5576.
- [30] Mabbs, F. E., Collison, D. *Electron paramagnetic resonance of *d* transition metal compounds*. Elsevier, 1992.

- [31] Vlasenko, L. S. Magnetic Resonance studies of intrinsic defects in *ZnO*: oxygen vacancy. *Applied Magnetic Resonance*, 39 (2010) 103.
- [32] Janotti, A., Van de Walle, C. G. Native point defects in *ZnO*. *Physical Review B*, 76 (2007) 165202.
- [33] Vlasenko, L. S., Watkins, G. D. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in *ZnO* by 2.5 MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. *Physical Review B*, 72 (2005) 035203.
- [34] Stehr, J. E., Meyer, B. K., Hofmann, D. M. Magnetic resonance of impurities, intrinsic defects and dopants in *ZnO*. *Applied Magnetic Resonance*, 39 (2010) 137.
- [35] Weil, J. A., Bolton, J. R. *Electron paramagnetic resonance*. John Wiley and Sons, 2007.
- [36] Bruker Corporation. *WIN–EPR Simfonia User’s Manual*. Bruker Corporation, 1995.
- [37] Poole, C. P. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. Courier Dover Publications, 1983.
- [38] López, F. J. *Espectroscopía de resonancia magnética*. Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [39] Sati, P., Stepanov, A., Pashchenko, V. Exchange broadening of EPR line in *ZnO : Co*. *Low Temperature Physics*, 33 (2007) 1222.
- [40] Raita, O., Popa, A., Toloman, D., Stan, M., Darabont, A., Giurgiu, L. Co^{2+} ions in *ZnO* powders as seen by magnetic resonance. *Applied Magnetic Resonance*, 40 (2011) 245.
- [41] Mauger, A. No intrinsic ferromagnetism in transition metal–doped *ZnO*. *Applied Magnetic Resonance*, 39 (2010) 3.
- [42] Kolesnik, S., Dabrowski, B., Mais, J. Magnetism in transition metal substituted *ZnO*. *Physica Status Solidi C*, 4 (2004) 900.
- [43] Lawes, G., Risbud, A. S., Ramirez, A. P., Seshadri, R. Absence of ferromagnetism in *Co* and *Mn* substituted polycrystalline *ZnO* *Physical review B*, 71 (2005) 045201.
- [44] Risbud, A. S., Spaldin, N. A., Chen, Z. Q., Stemmer, S., Seshadri, R. Magnetism in polycrystalline cobalt–substituted zinc oxide. *Physical Review B*, 63 (2003) 202502.
- [45] Bouloudenine, M., Viart, N., Colis, S., Kortus, J., Dinia, A. Antiferromagnetism in bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 082501.

-
- [46] Song, C., Geng, K. W., Zeng, F., Xang, X. B., Shen, Y. X.; Pan, F., Xie, Y. N., Liu, T., Zhou, H. T., Fan, Z. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: *Co*-doped *ZnO*. *Physical Review B*, 73 (2006) 024405.
- [47] Sati, P., Hayn, R., Kuzian, R., Régnier, S., Schäfer, S., Stepanov, A., Morhain, C., Deparis, C., Laügt, M., Goiran, M., Golacki, Z. Magnetic Anisotropy of Co^{2+} as signature of intrinsic ferromagnetism in *ZnO : Co*. *Physical Review Letters*, 96 (2006) 017203.
- [48] Can, M. M., Firat, T., Özcan, S. Dominancy of antiferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ diluted magnetic semiconductors. *Journal of Material Science*, 46 (2011) 1830.

4. Conclusiones

- Se han sintetizado nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto por el método sol-gel usando como materiales precursores los nitratos de zinc y cobalto así como el ácido cítrico como agente acomplejante. El intervalo de dopado x se varió desde 0,01 hasta 0,05 (incluyendo el óxido de zinc como comparación) y las muestras fueron calcinadas a tres temperaturas distintas $T_c = 500, 550$ y 600 °C. La coloración de las muestras, blanca para el ZnO y verdes para las muestras dopadas pueden ser indicio la sustitución de átomos de cobalto por zinc en la estructura cristalina.
- El análisis químico por espectroscopía atómica (AAS) nos permitió obtener las concentraciones de los metales presentes en las muestras producidas. Se mostró que la cantidad real, medida, del metal dopante (Co) está acorde con la cantidad nominal de dopado, teórica, para todas las muestras
- La morfología de las muestras a $T_c = 600$ °C fue observada mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Las muestras tienden a formar aglomerados cuyo tamaño no depende de la concentración de Co ni de la temperatura de calcinación de las muestras. La presencia de poros en los aglomerados evidenció la formación de gases producto de la reacción de preparación de cada material en estudio.
- La difracción de rayos X nos permitió identificar la formación de la estructura tipo wurtzita del óxido de zinc, el cual no cambió al realizar el dopado con cobalto. La introducción de cobalto ocasionó disminución de la cristalinidad y desplazamiento de los picos de difracción. La orientación preferencial cristalina de cada uno de los materiales sintetizados mostró que dadas las condiciones de preparación, el plano (100) es el de mayor preferencia de crecimiento a cualquier valor de T_c y a cualquier valor de x distinto de cero, aunque el plano (101) es el más intenso. Los parámetros de red se encontraron dentro de lo reportado en la literatura. Se evidenció la deformación de la estructura hexagonal tipo wurtzita por la sustitución de átomos de cobalto en la red cristalina a medida que se incrementa la temperatura de calcinación y el incremento del dopado x . Dado que el radio iónico del Co^{2+} en coordinación tetraédrica es $0,58$ Å y es muy cercano al valor del ión Zn^{2+} en la misma configuración ($0,60$ Å), se notó que el parámetro de red no varió significativamente si el Co está realmente reemplazando al

zinc en la estructura tipo wurtzita y que no está formando pequeños clústeres.

- El tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer mostró que las muestras producidas presentan tamaño nanométrico. El ajuste de los patrones de difracción se logra mejor si las formas de los picos de difracción son ajustados a un perfil de difracción tipo Gaussiano. Esto es consecuencia de la existencia en el material de microtensiones, aun cuando también está un poco influenciado, en menor medida, por el tamaño de cristal.
- Al estudiar el tamaño de cristal por la ecuación de Williamson–Hall usando el ajuste Gaussiano nos indicó que las muestras también presentaron cristales de tamaño nanométrico y que existieron microtensiones asociadas a las pequeñas variaciones en la red hexagonal del óxido de zinc.
- Dados los difractogramas, valores de orientación preferencial cristalina, tamaño de cristal y microtensiones, las mejores muestras, estructurales, se obtienen cuando se sintetizan a $T_c = 600$ °C.
- A partir de espectroscopía Raman se pudo observar que no existen modos adicionales atribuibles a fases secundarias. La única fase detectada es la de $Zn_{1-x}O_x$.
- La sustitución de cobalto introdujo desorden estructural local y tensiones, cuando son colocados en el centro del tetraedro formado por iones oxígeno en la estructura del ZnO . Se pudo establecer que la concentración de los defectos incrementa cuando la relación molar de dopado x aumenta. Las muestras con mayor cantidad de distorsiones locales o defectos fueron las preparadas a la temperatura de calcinación de 600 °C.
- A través de la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica se pudo identificar la presencia de defectos asociados con vacancias de Zn y Oxígeno en la estructura del óxido de zinc. Al incluir cobalto en las muestras, se observó la formación de señales características de iones Co^{2+} . Las vacancias están presentes en todas las muestras dopadas, calcinadas a la temperatura de calcinación por debajo de 600 °C, y sólo se observan a esta última temperatura cuando la concentración de cobalto fue superior o igual a 4 %. Todas las muestras donde están presentes las vacancias tienen en común que el tamaño medio de cristal es superior a 24 nm.
- Usando la simulación de los espectros EPR se pudo comprobar que para todas las muestras dopadas, los iones Co^{2+} están inmersos en la misma simetría axial local, independientemente de la concentración de cobalto.
- Las líneas de EPR obtenidas en todos materiales preparados presentan ensanchamiento inhomogéneo. Las inhomogeneidades pudieron haber sido introducidas dadas las condiciones de

síntesis y por la introducción del cobalto en la estructura cristalina del óxido de zinc, que pudo generar un desorden estructural local.

- El rápido decrecimiento del ancho pico a pico (ΔH_{pp}) puede ser explicado por la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación espín-red de los iones de cobalto (II), el cual se hace mayor a temperaturas menores.
- La temperatura de Curie–Weiss (θ), la cual brinda información acerca del comportamiento magnético, presenta valores positivos, indicando que los iones de cobalto están acoplados ferromagnéticamente.
- Las mejores muestras sintetizadas del ZnO y $Zn_{1-x}Co_xO$ son aquellas calcinadas a $T_c = 600$ °C. Las muestras dopadas a esta temperatura de calcinación presentan comportamiento magnético estable.

Anexos

A. Determinación de la relación c/a para una celda hexagonal

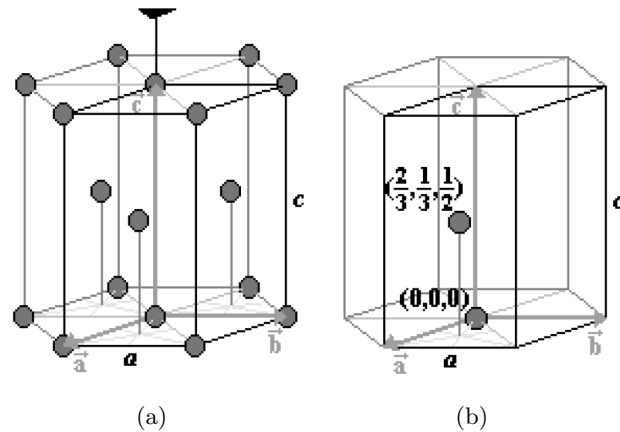


Figura A.1. (a) Celda unitaria convencional de una estructura hcp definida por los vectores base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . (b) Posiciones de los dos átomos en la celda unitaria hexagonal de la estructura hcp. Las coordenadas están expresadas en unidades de a y c .

El prisma hexagonal representa una celda unitaria convencional que tiene los mismos puntos de simetría como en una estructura hcp infinita. En este caso, el eje de rotación mayor es triple. La celda unitaria hexagonal definida por los vectores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} (Figura A.1(a)) pueden reproducir toda la estructura hcp, como en el caso de una hexagonal simple, pero en esta estructura existen dos átomos. Las posiciones de los dos átomos dentro de la celda hexagonal están dadas en la Figura A.1(b).

Ahora nos dispondremos a calcular la relación c/a en el caso ideal que consideremos a los átomos como esferas que tocan a sus vecinos más cercanos. La Figura A.2 muestra la celda unitaria para este caso, Los átomos marcados como 1, 2 y 3 (los cuales se encuentran en la base) y los marcados como 5, 6 y 7 (que están en la parte de arriba de la celda) son los vecinos más cercanos del átomo marcado como 4, y están en contacto con éste. De igual manera, los átomos marcados como 1, 2 y 3 están en contacto entre sí. Como la distancia entre los centros de las esferas 1 y 2 es a , entonces es también la distancia entre los centros de las esferas 1, 2 o 3 y el centro de la esfera 4. Para obtener

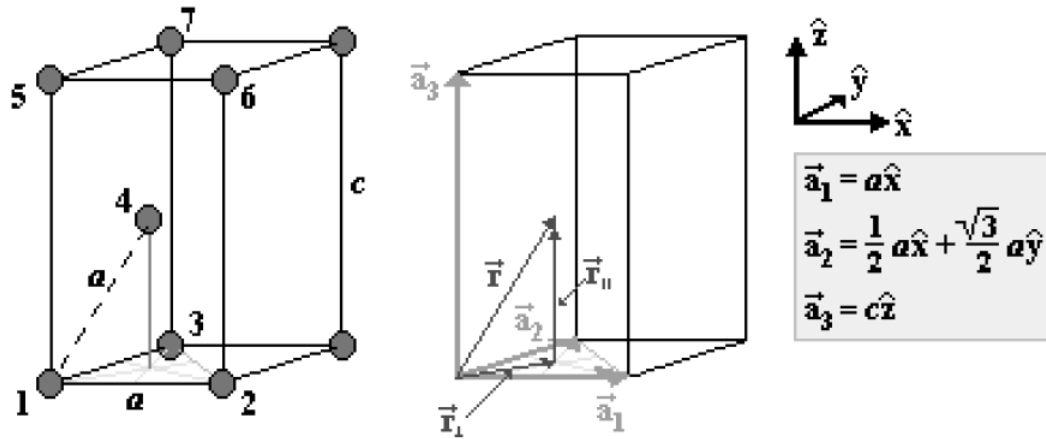


Figura A.2. 6 de los 12 vecinos más cercanos del átomo 4 localizado en el vértice de la celda unitaria hexagonal, El vector \vec{r} da la posición del átomo marcado como 4.

la relación c/a , primero se debe derivar las expresiones para \vec{r}_{\parallel} y \vec{r}_{\perp} que son las componentes de posición del vector \vec{r} del centro del átomo marcado como 4 en la Figura A.2.

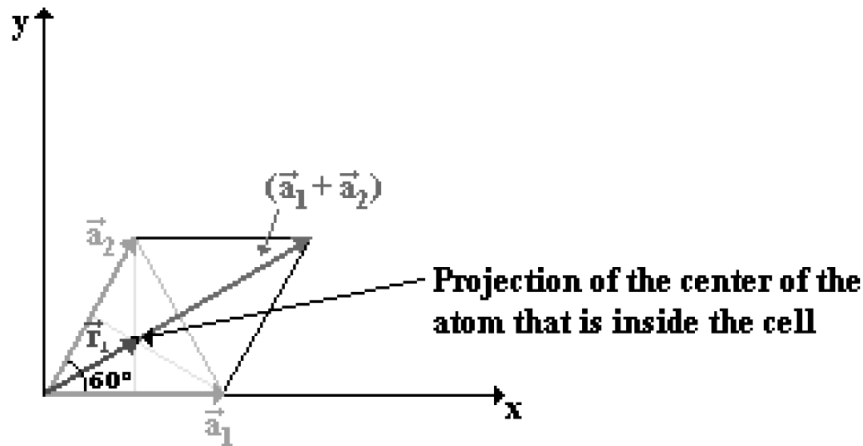


Figura A.3. La base de la celda unitaria mostrada en la Figura A.2.

En la Figura A.3 se muestra el plano de la base rómbica de la celda unitaria hexagonal que contiene al vector \vec{r} . Este vector puede ser expresado como una combinación lineal de los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . Los vectores \vec{r}_{\parallel} y \vec{r}_{\perp} pueden ser escritos como

$$\begin{cases} \vec{r}_{\parallel} = \frac{1}{2}\vec{a}_3 \\ \vec{r}_{\perp} = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \end{cases}, \text{ donde } \begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases} \quad (\text{A-1})$$

Luego, puede ser expresado en términos de vectores ortogonales como

$$\begin{cases} \vec{r}_{\parallel} = \frac{1}{2}c\hat{z} \\ \vec{r}_{\perp} = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\hat{y} \end{cases} \quad (\text{A-2})$$

Finalmente, de la ecuación (A-2) se obtiene el vector \vec{r} :

$$\vec{r} = \vec{r}_{\perp} + \vec{r}_{\parallel} = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\hat{y} + \frac{1}{2}c\hat{z} \quad (\text{A-3})$$

Dado que el vector \vec{r} es a (la distancia entre los átomos 1 y 4), tenemos

$$|\vec{r}| = a = \sqrt{\frac{1}{4}a^2 + \frac{3}{36}a^2 + \frac{1}{4}c^2} \quad (\text{A-4})$$

$$a = \sqrt{\frac{3}{9}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$$

$$a^2 = \frac{3}{9}a^2 + \frac{1}{4}c^2$$

$$\frac{24}{9} = \left(\frac{c}{a}\right)^2$$

$$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633 = \frac{c}{a} \quad (\text{A-5})$$

Por lo que el valor de la relación c/a para una estructura ideal hcp es 1,633.

B. Difracción de rayos X: Factores que afectan la intensidad de los picos de difracción

Los diferentes factores que afectan las intensidades difractadas, en el método de polvo, pueden agruparse en la siguiente expresión

$$I_{hkl} = j \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} F_{hkl}^2 A(\theta) \quad (\text{B-1})$$

B.1. Factor de multiplicidad

De acuerdo a la ley de Bragg, con radiación monocromática, todos los planos de un mismo espaciamiento d reflejan al mismo ángulo θ . Así, planos diferentes pueden contribuir a un mismo pico. Esto se tiene en cuenta introduciendo el factor de multiplicidad. En la técnica de difracción de polvo el valor de j depende solamente de la simetría del cristal, en general j es un entero mayor o igual a 1.

B.2. Factor de polarización

La radiación emitida por el tubo de rayos X es no-polarizada, después de ser difractada adquiere una polarización parcial; este porcentaje de polarización depende del ángulo de difracción 2θ . A partir de un análisis teórico, Thomson demostró que la energía total del haz dispersado es proporcional al factor $(1 + \cos^2(2\theta))/2$. Este factor es válido sólo en el caso en que el haz incidente sea no-polarizado y es independiente del método de medición.

B.3. Factor de Lorentz

A menos que se use un cristal monocromador, el haz incidente no será estrictamente monocromático. Además, el haz no es estrictamente paralelo, es ligeramente divergente. Esta característica contribuye para que algunos planos cristalinos tengan una oportunidad extra de reflejar en virtud de su orientación y del tiempo en que están en esa posición. Para un haz policromático la intensidad es proporcional a $1/\sin^2 \theta$, este es llamado factor de Lorentz policromático. El factor de Lorentz

monocromático, aplicado al método de difracción de polvo fue calculado por primera vez por Debye y Scherrer:

$$\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{B-2})$$

B.4. Factor de estructura

Una estructura cristalina consiste en la repetición de una celda unidad con un grupo de átomos asociados a cada nodo de la red. Los efectos del nodo sobre las intensidades difractadas por una familia de planos (hkl) , son tenidos en cuenta en el factor de estructura F_{hkl} , y la intensidad difractada es proporcional a $|F_{hkl}|^2$. Este es definido como el cociente entre la amplitud dispersada por la familia de planos (hkl) y la amplitud dispersada por un electrón; y puede expresarse como:

$$F_{hkl} = \sum_{N,j} f_{Nj} \exp [2\pi i (hx_{N,j} + ky_{N,j} + lz_{N,j})] \exp [-M_j] \quad (\text{B-3})$$

Donde $f_{N,j}$ es la función de *scattering* del átomo j en la celda N ; x,y,z es la posición del mismo y $\exp[-M_j]$ es la temperatura.

B.4.1. Factor de scattering atómico

Los átomos poseen un tamaño finito, que es del orden de la longitud de onda de los rayos X usados en el estudio de difracción. Además, los electrones se extienden a lo largo del volumen del átomo, de lo cual resulta que no todos ellos pueden dispersar en fase. La diferencia de fase lleva a una interferencia parcial y a un decrecimiento neto en la amplitud dispersada por el átomo, de modo que la eficiencia del scattering es una función del ángulo de Bragg θ y disminuye con $\sin \theta/\lambda$. La eficiencia de cooperación entre el *scattering* de los electrones de un átomo es expresada por el factor de *scattering* atómico f_0 que se define como el cociente entre la amplitud dispersada por un átomo en reposo y la dispersada por un electrón. A $\theta = 0$, f_0 es igual al número atómico Z , pero decrece rápidamente con $\sin \theta/\lambda$. Matemáticamente, f_0 puede expresarse como

$$f_0 = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (\text{B-4})$$

Donde $k = 4\pi \sin \theta/\lambda$ y λ es la longitud de onda de los rayos X. La cantidad $U(r)dr$ puede interpretarse como la probabilidad de hallar al electrón a una distancia entre r y $r + dr$ del centro del átomo esférico, de modo que

$$\int_0^{\omega} U(r) dr = Z \quad (\text{B-5})$$

B.4.2. Factor de temperatura

Debye y Waller entre otros estudiaron el efecto de la temperatura sobre las intensidades difractadas. Encontraron que es necesaria una corrección a las intensidades difractadas debido a las vibraciones térmicas de los átomos alrededor de las posiciones de equilibrio. Las vibraciones térmicas de los átomos provocan una disminución en las intensidades de las reflexiones, la cual es mayor en la región de altos ángulos y hace necesario introducir el factor $\exp[-M]$ en la expresión de la intensidad. Donde $M = 2B \sin 2\theta/\lambda^2$, en el cual

$$B = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \quad (\text{B-6})$$

y donde m_a es la masa del átomo, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, y $x = \Phi/T$, donde Φ es la temperatura de Debye del cristal (expresada en K). $\Phi(x)$ es la función de Debye,

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{\exp(y) - 1} \quad (\text{B-7})$$

El factor de temperatura en la forma de Debye se aplica estrictamente sólo a cristales cúbicos que contienen un sólo tipo de átomo. En un cristal con más de un tipo de átomo, cada especie tiene su propio factor de temperatura, complicando la aplicación del factor. Sin embargo, se ha encontrado que la fórmula de Debye–Waller describe los efectos de temperatura con bastante precisión para cristales cúbicos a temperaturas no demasiado altas. Para cristales con simetría más baja que la cúbica, y aun para algunos cristales cúbicos, se hace necesario aplicar un factor de temperatura anisotrópico. En un gran número de casos, particularmente en el campo de difracción de polvo, el factor de temperatura puede ser despreciado sin serios inconvenientes en el estudio. El efecto de despreciarlo causa que las intensidades calculadas o los factores de estructura disminuyan más lento que los valores observados, en la región de altos ángulos.

B.4.3. Factor de absorción

En todas las técnicas de difracción, el haz incidente y el difractado que atraviesan el cristal son parcialmente absorbidos, de modo que el haz difractado tiene una menor intensidad. Esto se tiene en cuenta en la expresión de la intensidad introduciendo el factor de absorción $A(\theta)$, el cual depende del ángulo de difracción θ y del coeficiente de absorción μ de la muestra.

C. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica: Factor g de Landé

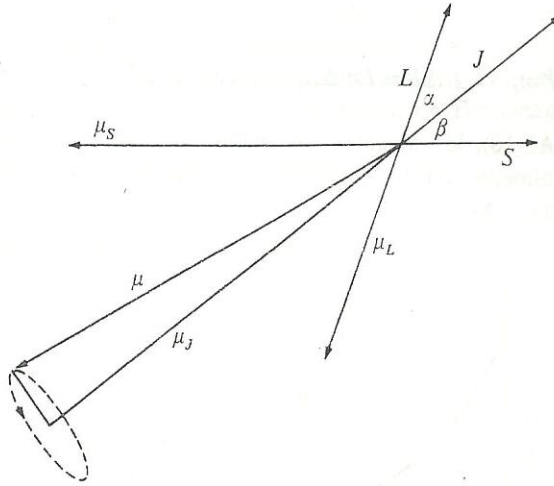


Figura C.1. Diagrama de Russel–Saunders.

En la Figura C.1 se muestra el esquema de Russel–Saunders, en la que el momento magnético resultante μ no se sitúa encima de J , sino que precesa a su alrededor.

Las magnitudes de S , L y J son respectivamente $[S(S+1)]^{1/2}\hbar$, $[L(L+1)]^{1/2}\hbar$ y $[J(J+1)]^{1/2}\hbar$. Los momentos magnéticos vienen dados por

$$\mu_S = -g\beta\hbar\sqrt{S(S+1)} = -2\beta\hbar\sqrt{S(S+1)} \quad (\text{C-1})$$

$$\mu_L = -g_L\beta\hbar\sqrt{L(L+1)} = -\beta\hbar\sqrt{L(L+1)} \quad (\text{C-2})$$

$$\mu_J = -g_J\beta\hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (\text{C-3})$$

Ahora, de la Figura C.1 se tiene que

$$\mu_J = \mu_L \cos \alpha + \mu_S \cos \beta \quad (\text{C-4})$$

Reemplazando (C-1), (C-2) y (C-3) en (C-4)

$$-g_J \beta \hbar \sqrt{J(J+1)} = -\beta \hbar \sqrt{L(L+1)} \cos \alpha + \left(-2\beta \hbar \sqrt{S(S+1)} \cos \beta \right) \quad (\text{C-5})$$

$$g_J \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{L(L+1)} \cos \alpha + 2\sqrt{S(S+1)} \cos \beta \quad (\text{C-6})$$

De la ley del coseno, se tiene que

$$\cos \alpha = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}} \quad (\text{C-7})$$

$$\cos \beta = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}} \quad (\text{C-8})$$

Por lo que, si sustituimos las ecuaciones (C-7) y (C-8) en (C-6) obtenemos el factor de Landé:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{C-9})$$

D. Artículos publicados y participaciones en eventos

D.1. Artículos publicados

- Acosta–Humáñez, F., Cogollo–Pitalúa, R., Almanza, O. Electron paramagnetic resonance in $Zn_{1-x}Co_xO$. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 329 (2013) 39–42.
- Acosta–Humáñez, F., C. Vargas–Hernández, Almanza, O. Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01–0.05$) samples. *Superficies y Vacío*. 27 (2014) 43.

D.2. Participación en eventos

- Acosta–Humáñez, Almanza, O. Estudio por Resonancia Paramagnética Electrónica de Nanopartículas de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,01–0,05$) sintetizadas por el método sol–gel. X Escuela Nacional de Física de Materia Condensada. Universidad Nacional de Colombia–Sede Manizales. 9–12 de octubre de 2012.
- Acosta–Humáñez, F., Vargas–Hernández, C., Almanza, O. Estudio estructural, morfológico y vibracional de nanopartículas de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,01–0,05$) sintetizadas por el método sol–gel. X Escuela Nacional de Física de Materia Condensada. Universidad Nacional de Colombia–Sede Manizales. 9–12 de octubre de 2012.
- F. Acosta–Humáñez, Almanza, O. Estudio por difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto sintetizadas por el método sol–gel. VI Encuentro Regional de Física. Universidad de La Guajira. 20–22 de marzo de 2013.
- Acosta–Humáñez, F., Almanza, O. Efecto del dopado con cobalto en la estructura tipo wurtzita del ZnO, sintetizado por el método sol–gel. XXV Congreso Nacional de Física. Armenia, Centro de Convenciones del Quindío, 25–29 de agosto de 2013.

- Acosta–Humánez, F. Almanza, O. Resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto. XXV Congreso Nacional de Física. Armenia, Centro de Convenciones del Quindío, 25–29 de agosto de 2013.
- Acosta–Humánez, F. Almanza, O. Estudio por difracción de rayos X y resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc tipo wurtzita sintetizadas por el método sol–gel. VIII Simposio Colombiano de Catálisis, VIII SICCAT–VI Simposio de Química Aplicada, SIQUIA 2013. Armenia, Centro de Convenciones del Quindío, 11–13 de septiembre de 2013.