



Artículo de investigación

Caracterización estructural y magnética de semiconductores magnéticos diluidos $Zn(1-x)Ni(x)O$ sinterizados mediante reacción sólida por microondas

Structural and magnetic characterization of dilute magnetic semiconductors
 $Zn(1-x)Ni(x)O$ sintered through solid reaction by microwave

Keibys Eduardo Colmenares^a, Juan Manuel Martín García^a

^aUniversidad de Los Andes, Venezuela.

Recibido: 03-09-2021

Aceptado: 25-11-2021

Resumen

Actualmente, los semiconductores con propiedades magnéticas representan materiales de interés científico por sus potenciales aplicaciones dentro del campo de la espintrónica, dado el ferromagnetismo que ellos pueden exhibir a temperatura ambiente. En este contexto, contribuyendo con la ampliación de las metodologías tradicionales en la preparación de materiales, se sinterizaron semiconductores magnéticos diluidos basados en ZnO dopado con Ni al 3% y 5% a través del método de reacción sólida con calentamiento por microondas, con el objetivo de investigar el comportamiento estructural y magnético de las muestras con el porcentaje del dopante. Según el refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X, los ejemplares cristalizaron en estructura hexagonal wurtzita, con variaciones en los parámetros de red causadas por la incorporación de Ni en sitios propios del Zn . Las medidas de magnetización en función del campo y de la temperatura revelaron la presencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente e histéresis térmica. Los análisis FTIR reflejan pequeños cambios en los perfiles de las bandas de absorción correspondientes al ZnO , producto de la presencia de Ni en su red. Los resultados encontrados indican que el proceso de sinterización empleado, permite obtener de forma rápida semiconductores magnéticos de naturaleza nanométrica con buena calidad cristalina.

Palabras clave: semiconductores magnéticos diluidos, síntesis por microondas, dopante, ferromagnetismo.

Código UNESCO: 2211.25 - Semiconductores.

Abstract

Currently, semiconductors with magnetic properties represent materials of scientific interest due to their potential applications within the field of spintronics, given the ferromagnetism that they can exhibit at room temperature. In this context, contributing with enlargement of traditional methodologies in the preparation of materials, diluted magnetic semiconductors based on Ni -doped ZnO at 3% and 5% were sintered through of solid reaction method with microwave heating, with the objective of investigating the behavior structural and magnetic of the samples with the dopant percentage. According to the Rietveld refinement of the X-ray diffractograms, the specimens crystallized in wurtzite hexagonal structure, with variations in the lattice parameters caused by the incorporation of Ni in own sites of the Zn . Magnetization measurements as a function of field and temperature revealed the presence of ferromagnetism at room temperature and thermal hysteresis. The FTIR analyzes reflect small changes in the profiles of the absorption bands corresponding to ZnO , a product of the presence of Ni in its network. The results found indicate that the sintering process used, makes it possible to quickly obtain magnetic semiconductors of a nanometric nature with good crystalline quality.

Keywords: diluted magnetic semiconductors, synthesis by microwave, dopant, ferromagnetism.

UNESCO Code: 2211.25 - Semiconductors.

1. Introducción

Los semiconductores continúan siendo materiales esenciales en numerosas áreas de las ciencias debido a sus múltiples aplicaciones. Entre ellos, el óxido de zinc (ZnO) es un compuesto binario II-VI de relevancia tecnológica, que ha ganado interés dentro del campo de la investigación por las propiedades que lo caracterizan, entre las cuales podemos señalar amplia banda prohibida directa (~3,3 eV a temperatura ambiente), fuerte energía de enlace excitónica (60 meV) y buena transparencia óptica en el rango visible [1-2]. Después de las predicciones teóricas de ferromagnetismo a temperatura ambiente en semiconductores basados en óxido de zinc [3-4], el ZnO ha sido dopado con pequeños porcentajes de metales de transición (Mn, Co, Ni, Cr y Fe, entre otros) para generar semiconductores magnéticos diluidos (SMD) [5-6] con propiedades ópticas particulares y temperaturas de Curie altas, ampliando de esta manera los potenciales usos del ZnO.

En un SMD una fracción de los cationes pertenecientes al material matriz no magnético (en este caso, ZnO), es reemplazada de forma aleatoria por los iones magnéticos del dopante, tal que el material resultante exhibe ferromagnetismo [7]. Como lo señalan Marquina *et al.* [6], la sustitución catiónica por iones magnéticos, afecta la estructura electrónica del compuesto matriz a causa del fuerte acoplamiento de los orbitales $3d$ de los cationes magnéticos y los orbitales p de los aniones vecinos. Por estos motivos, el ZnO dopado con Ni y otros metales de transición, se presenta hoy día como un semiconductor con prometedoras aplicaciones en campos como la espintrónica y optoelectrónica [8].

El proceso de síntesis es un factor que resulta determinante en las propiedades de los SMD. Una ruta empleada habitualmente en la elaboración de semiconductores es el método estándar de reacción sólida, que a pesar de su éxito, presenta desventajas asociadas con el elevado consumo de energía, uso de altas temperaturas de reacción y las elevadas presiones de vapor alcanzadas por diferentes sustancias a altas temperaturas, razón por la cual se ha puesto particular atención en desarrollar novedosos métodos de síntesis, que permitan obtener nanomateriales de buena calidad con propiedades semiconductoras y magnéticas simultáneas en tiempos relativamente cortos. Entre las nuevas alternativas de síntesis están las técnicas que usan radiación de microondas, los procesos solvotérmicos, rutinas de sinterización y los métodos de sol-gel [9].

Particularmente, la síntesis asistida por microondas destaca como un método de química rápida (*fast chemistry*) por su considerable reducción del tiempo de reacción, aunado a beneficios como buen rendimiento, ahorro energético, procedimientos económicos y respeto al medio ambiente [10]. Inclusive, según Hayes [11], las reacciones químicas conducidas térmicamente pueden ser aceleradas por microondas, ya sea con el uso de sofisticados sistemas de microondas diseñados para procesos de síntesis o mediante hornos de microondas domésticos adaptados. Todo esto hace que la sinterización de semiconductores a partir de precursores sólidos, empleando radiación de microondas como forma de calentamiento, figure como una ruta con metodología sencilla para la elaboración de dichos materiales.

Glaspell *et al.* [12] determinaron la formación de una fase predominante y un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, en muestras de ZnO dopado con Ni al 5% sintetizadas en un horno de microondas convencional (posible sustitución catiónica). Asimismo, Srinet *et al.* [13] estudiaron semiconductores de la forma $Zn_{1-x}Ni_xO$ preparados por reacción sólida, reportando la incorporación de iones Ni en sitios pertenecientes al Zn en la red del ZnO, con una solubilidad de 4%, observando rastros de NiO en el semiconductor contentivo de 6% de Ni. Muestras de óxido de zinc dopado con níquel fueron sinterizadas por el método de reacción en estado sólido y caracterizadas por Soumya y Pradyumnan [14], quienes manifiestan que los iones de dopante agregados pasaron a formar parte de la red del ZnO, tal que, los ejemplares obtenidos cristalizaron en estructura hexagonal con grupo espacial $P6_3mc$, sin la presencia de fases secundarias.

En el presente artículo se han estudiado las características estructurales y el comportamiento magnético de SMD constituidos por ZnO dopado con Ni, identificados con la fórmula química

$Zn_{1-x}Ni_xO$, con concentraciones x de Ni iguales a 0,03 (3%) y 0,05 (5%), los cuales fueron sinterizados mediante reacción sólida por calentamiento con microondas. Para el análisis estructural se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld de los difractogramas obtenidos y estimación del tamaño cristalino promedio usando el ancho a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) y la ecuación de Scherrer [15-16]. Medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado ($M-H$), así como en función de la temperatura ($M-T$) bajo las rutinas *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC), fueron hechas para deducir la respuesta magnética exhibida por los ejemplares. Como técnica complementaria de análisis, medidas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) fueron registradas; los espectros FTIR aportan información sobre los constituyentes elementales de una muestra al brindar referencia sobre los enlaces químicos y la estructura molecular [17-18], motivo por el cual pueden contribuir en la caracterización estructural de los sólidos [19-22].

2. Desarrollo

2.1 Parte experimental

a. Proceso de sinterización

Para la preparación de los semiconductores se utilizó un horno de microondas doméstico de 1000 W de potencia máxima y 2,45 GHz de frecuencia, adaptado dentro de su cavidad con una caja térmicamente aislante hecha de alúmina (portamuestra), donde se introdujeron las pastillas a sinterizar, similar a los ajustes hechos por otros investigadores [23]. Como sensor térmico se usó una termocupla tipo K ubicada cerca de la muestra, acoplada a un medidor/controlador digital de temperatura Love Controls de la serie 1600. En la figura 1.a se presenta un esquema gráfico del montaje experimental utilizado.

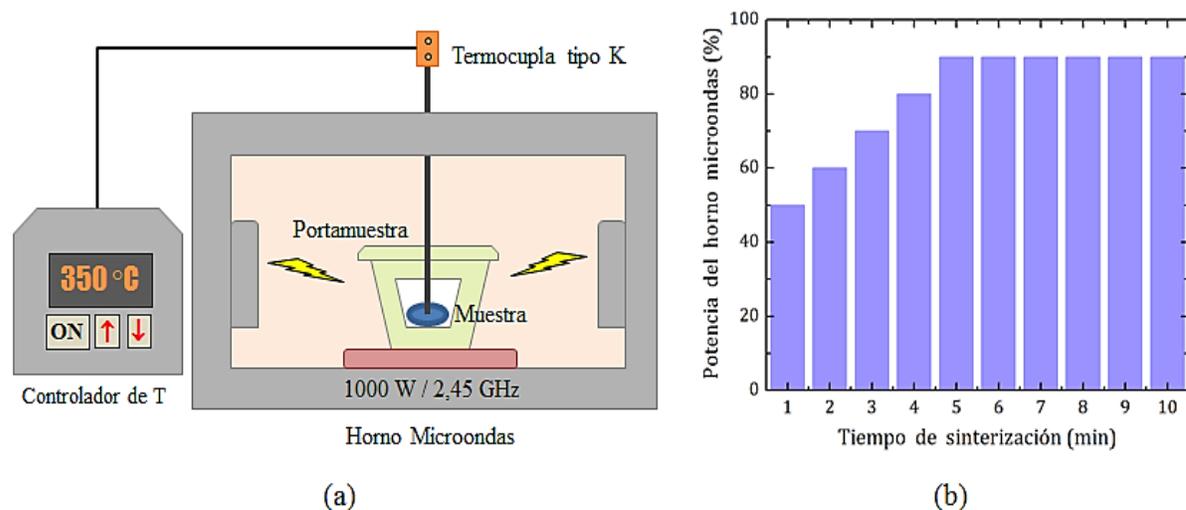


Fig. 1. (a) Montaje experimental empleado para sinterizar los semiconductores $Zn_{1-x}Ni_xO$. (b) Variación de la potencia del horno microondas durante el proceso de sinterización.

El primer paso para obtener los ejemplares $Zn_{1-x}Ni_xO$, consistió en realizar los cálculos estequiométricos necesarios para conseguir muestras de 1 g de masa con las composiciones nominales $x = 0,03$ y $x = 0,05$, partiendo de ZnO y Ni como precursores. Seguidamente, los polvos ZnO y Ni (pureza > 99,9%) en las relaciones de masa determinadas para cada semiconductor, se sometieron a un

proceso de molienda en un mortero de ágata durante 30 minutos, para conseguir una mezcla homogénea de ellos. Luego, las mezclas de los reactivos fueron tratadas térmicamente a 600°C en una atmósfera de aire durante 12 horas, utilizando un horno eléctrico de cerámica, para eliminar humedad y posibles contaminantes atmosféricos. Completado el paso anterior, un nuevo proceso de molienda de 30 minutos fue desarrollado, seguido de la compactación en pastillas de los constituyentes a través de la aplicación de 4500 psi de presión ($\cong 6,7$ toneladas métricas). Finalmente, las pastillas fueron puestas dentro del horno de microondas para su sinterización, aplicando a las mismas ciclos de radiación de 1 min hasta completar un tiempo total de 10 min. La potencia del horno fue gradualmente aumentada desde 50% hasta 90% de su capacidad máxima durante los primeros cinco ciclos, en intervalos de 10%, para continuar operando el aparato al 90% de su potencia durante los ciclos restantes (figura 1.b). A lo largo del proceso de sinterización, se controló que la temperatura de reacción no excediera 950°C. Por último, las muestras fueron pulverizadas y almacenadas en envases sellados para su posterior análisis.

b. Toma de datos

Los patrones de difracción de rayos X se registraron en el rango 2θ comprendido entre 20° y 80°, con un paso de 0,02°, usando radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a través de un difractómetro de sobremesa Rigaku, modelo MiniFlex II (cuarta generación), con fuente de rayos X monocromática operada a 30 kV y 15 mA (450 vatios de potencia). Con el programa X'Pert HighScore Plus se procesaron los archivos de extensión .raw arrojados por el difractómetro, que posteriormente se indexaron y refinaron con FullProf.

Para la toma de los datos referentes a la respuesta magnética de los semiconductores, fue utilizada una plataforma PPMS (*Physical Property Measurement System*) VersaLab de Quantum Design, dispuesta en la opción de magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Las mediciones de la magnetización específica en función del campo aplicado ($M-H$) se hicieron a diferentes temperaturas (50, 100, 200 y 300 K) dentro del rango comprendido entre 0 Oe y ± 30 kOe. Asimismo, el registro de magnetización versus temperatura ($M-T$) se llevó a cabo en el intervalo 50-330 K para valores del campo externo iguales a 500 Oe y 5000 Oe, bajo las rutinas ZFC y FC.

En la adquisición de los espectros IR, se empleó un espectrómetro FTIR Alpha de Bruker, con principio de medida según ATR (*Attenuated Total Reflection*) de cristal de diamante, operado en modo de absorbancia en el intervalo 4000-290 cm^{-1} . Los valores obtenidos fueron graficados con OriginPro 8 para su respectivo análisis. Todas las mediciones acá señaladas se realizaron en el Campus La Nubia de la Universidad Nacional de Colombia (UNAL), ubicado en Manizales.

2.2 Resultados y discusión

a. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción registrados con sus respectivos ajustes Rietveld, se dan a conocer en la figura 2. Como se puede apreciar, los difractogramas pertenecientes a las muestras dopadas con Ni son muy similares al patrón DRX generado por el ZnO, indicativo de que parte del níquel añadido como dopante se incorporó a la red del óxido de zinc, integrándose a la misma. Los máximos de difracción de la fase predominante $Zn_{1-x}Ni_xO$ indexaron en la estructura hexagonal tipo wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$, propia del ZnO (PDF 01-079-0206, ICSD 065120).

El refinamiento Rietveld revela una ligera disminución de las constantes de red con el aumento del porcentaje de dopante (ver cuadro 1), debido a la sustitución de iones Zn^{2+} por iones Ni^{2+} en la red del ZnO y a la diferencia de tamaño entre sus radios iónicos (0,55 Å para el Ni^{2+} y 0,60 Å para el Zn^{2+} [24]). No obstante, la incorporación del Ni no generó cambios en la magnitud del cociente c/a , señalando que la relación de proporcionalidad entre a y c no fue alterada con la adición del dopante,

además de que la celda elemental no experimentó deformaciones con la sustitución catiónica. El desplazamiento de los máximos de difracción hacia valores más grandes de 2θ asociado a la disminución de las constantes de red, se puede observar en el inserto de la figura 2, donde hemos considerado la reflexión de Bragg (101).

El tamaño promedio de los dominios cristalinos ($\bar{\tau}$) para cada muestra se determinó utilizando los tres máximos más intensos de los difractogramas, productos de la radiación $K\alpha_1$. El perfil de los mismos se ajustó de forma individual con el programa X'Pert HighScore Plus, lo cual permitió estimar para cada máximo su ensanchamiento a media altura y la posición angular con buena precisión. De esta manera, a través de la ecuación de Scherrer [15-16],

$$\tau = \frac{K\lambda}{FW_S \cos \theta}, \quad (1)$$

se calcularon las dimensiones métricas de τ . En esta relación, $FW_S = FWHM - FW_I$ representa el ensanchamiento del máximo por efectos del tamaño cristalino, FW_I el ensanchamiento por causas instrumentales, K es el llamado factor de forma que usualmente toma un valor de 0,9 [25], λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados y θ el ángulo de Bragg del máximo seleccionado. Los valores así conseguidos para $\bar{\tau}$, establecen que los polvos $Zn_{1-x}Ni_xO$ que se sinterizaron presentan tendencia nanocristalina; la adición de Ni y el proceso de preparación condujo a la formación de cristales de menor tamaño en las muestras dopadas, respecto de los dominios cristalinos del material matriz, como se puede apreciar en el cuadro 1. El ensanchamiento de los máximos por la contribución instrumental fue corregido usando una muestra patrón de Si, junto con datos reportados como estándares para el Si [26] y ZnO [27].

Los perfiles de los patrones de difracción de los especímenes $Zn_{1-x}Ni_xO$, reflejan la presencia de una fase cristalina secundaria correspondiente a óxido níqueloso. En los difractogramas se pueden distinguir los máximos (111) y (200) del NiO, identificados con el símbolo *, cuyas intensidades se incrementaron levemente con la cantidad de níquel agregada al ZnO. El ajuste Rietveld señala que el NiO presente cristalizó en estructura cúbica, con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y constante de red $a \cong 4,17 \text{ \AA}$, en conformidad con lo expuesto por Thomassen (amcsd 0017306) [28]. Estos resultados son indicativo de que una fracción del Ni introducido como dopante no se incorporó a la estructura cristalina del ZnO, sino que se segregó dentro del material matriz reaccionando con el oxígeno para formar NiO, estableciendo una solubilidad inferior a 3% para el Ni, conforme con lo precisado por otros investigadores [13, 29-31].

El factor de ocupación normalizado (Occ) de los iones Zn^{2+} y O^{2-} se determinó mediante la siguiente relación:

$$Occ = \frac{\text{ocupación química} \times \text{multiplicidad de la posición especial}}{\text{multiplicidad de la posición general del grupo espacial}}. \quad (2)$$

Por lo tanto, como la posición de Wyckoff establecida para los iones fue 2b (multiplicidad 2), y la posición general del grupo espacial $P6_3mc$ tiene multiplicidad 12, aplicando la ecuación (2) se obtuvo un valor de 1/6 para Occ. Los valores alcanzados por los factores de ajuste R y χ^2 , evidencian la buena calidad de los refinamientos estructurales; en este sentido, χ^2 se ubicó dentro del rango 1,16-1,23. Las magnitudes de R y χ^2 , al igual que la de los parámetros atómicos y de temperatura, se presentan de forma resumida en el cuadro 1.

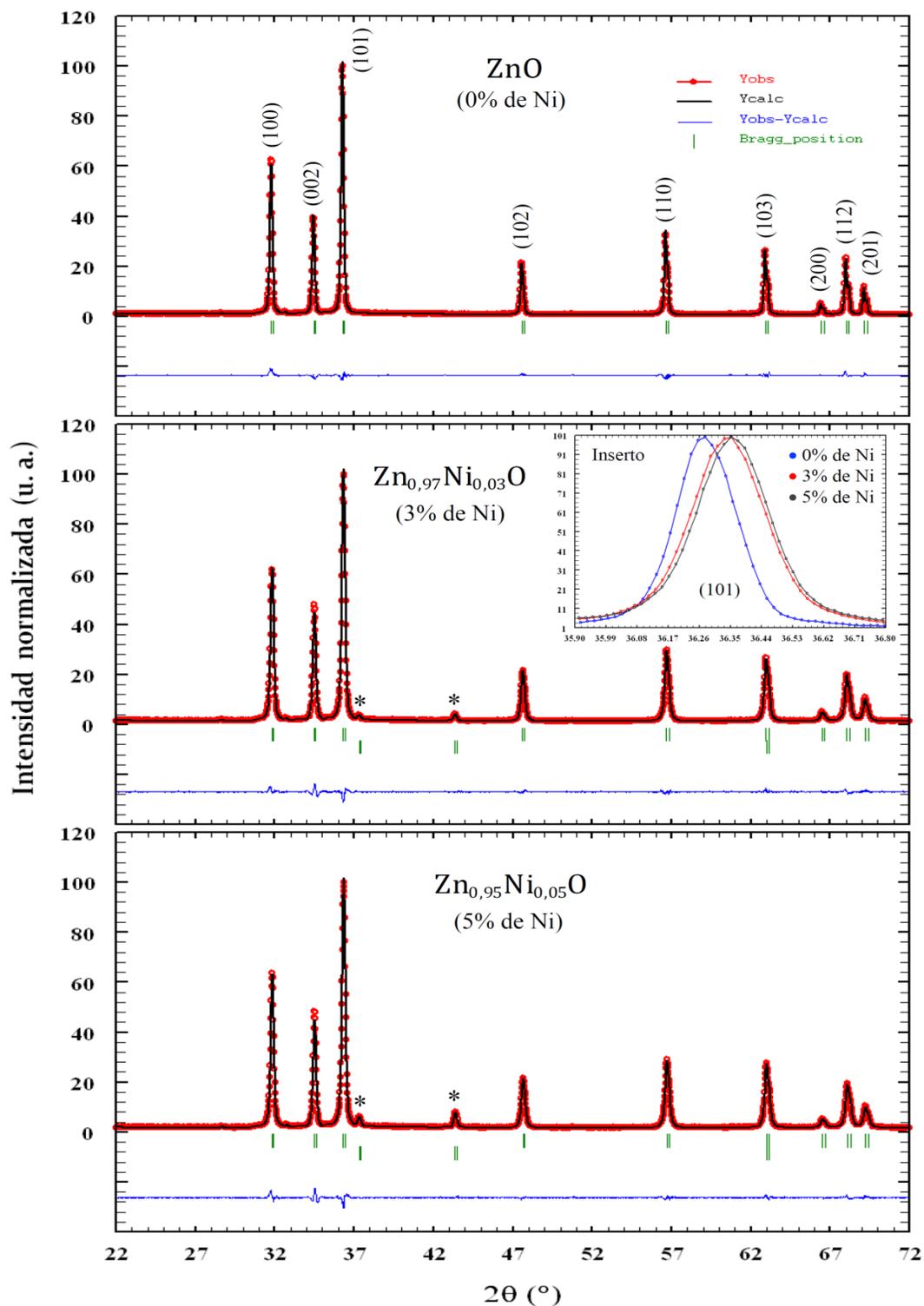


Fig. 2. Refinamiento Rietveld de los difractogramas correspondientes al ZnO y $Zn_{1-x}Ni_xO$. El inserto muestra el desplazamiento de los máximos de difracción inducido por el dopante.

De acuerdo con el cociente entre el volumen cristalino medio (\bar{v}^3) y el de la celda elemental (V) de cada muestra, \bar{v}^3/V , el semiconductor con la concentración de Ni $x = 0,03$, es quien presenta en promedio el menor número de celdas unitarias por dominio cristalino, seguido en orden ascendente por su similar dopado al 5% y posteriormente por el ZnO.

Cuadro 1. Resultados estructurales conseguidos mediante el refinamiento Rietveld.

Sistema cristalino Hexagonal									
Estructura tipo Wurtzita									
Grupo espacial $P6_3mc$ (N° 186)									
$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$									
% de Ni	Parámetros de red				Factores de ajuste				\bar{v} (nm)
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	
0 ^a	3,2475	5,2020	47,5106	1,6018	4,21	5,65	5,09	1,23	126
3	3,2451	5,1983	47,4074	1,6019	3,88	5,27	4,89	1,16	76
5	3,2436	5,1957	47,3411	1,6018	3,67	4,82	4,46	1,17	81
% de Ni	Factores atómicos ^b					Factores térmicos anisotrópicos (Å ²)			
	Atom	x	y	z	Occ	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}
0	Zn	1/3	2/3	0	1/6	0,0827	0,0827	0,0368	0,0413
	O	1/3	2/3	0,3802	1/6	0,0646	0,0646	0,0050	0,0323
3	Zn (Ni)	1/3	2/3	0	1/6	0,0768	0,0768	0,0257	0,0384
	O	1/3	2/3	0,3843	1/6	0,0555	0,0555	0,0050	0,0277
5	Zn (Ni)	1/3	2/3	0	1/6	0,0773	0,0773	0,0285	0,0387
	O	1/3	2/3	0,3858	1/6	0,0682	0,0682	0,0050	0,0341

^a 0% de Ni hace referencia al ZnO usado como material matriz.

^b Posición de Wyckoff= 2b.

b. Propiedades magnéticas

Las medidas M versus H de las muestras $Zn_{1-x}Ni_xO$ se dan a conocer en la figura 3. Para las diversas temperaturas a las que se registraron los datos, las curvas $M(H)$ indican que los semiconductores responden esencialmente con un ordenamiento ferromagnético para valores no muy elevados de H , lo que ocasionó un rápido crecimiento de M e histéresis magnética por debajo de 5 kOe, inclusive a temperatura ambiente, con magnetizaciones remanentes (M_R) y campos coercitivos (H_C) que disminuyeron con el aumento de T . Los insertos a y b representan una imagen aumentada de las gráficas $M(H)$ a 300 K, que confirman la presencia de histéresis magnética a dicha temperatura. Por su parte, la magnetización máxima ($M_{m\acute{a}x}$) lograda por los ejemplares fue prácticamente independiente de la temperatura de medición. No obstante, la magnitud de $M_{m\acute{a}x}$ se duplicó cuando el porcentaje de Ni aumentó de 3% a 5%, dejando por sentado que la respuesta ferromagnética se vio favorecida por la concentración del dopante. En el cuadro 2 se listan los valores alcanzados por los parámetros $M_{m\acute{a}x}$, M_R y H_C en cada una de las mediciones M contra H .

Posterior al punto de magnetización máxima, la magnitud de M disminuyó ligeramente de forma lineal en todas las gráficas obtenidas conforme el valor del campo magnético aplicado continuó aumentando hasta 30 kOe, evidenciando la presencia de una contribución diamagnética que contrarrestó a la magnetización generada por el ferromagnetismo existente. El diamagnetismo señalado puede

atribuirse al ZnO, ya que el referido óxido se reporta en la literatura [30-35] como un material diamagnético.

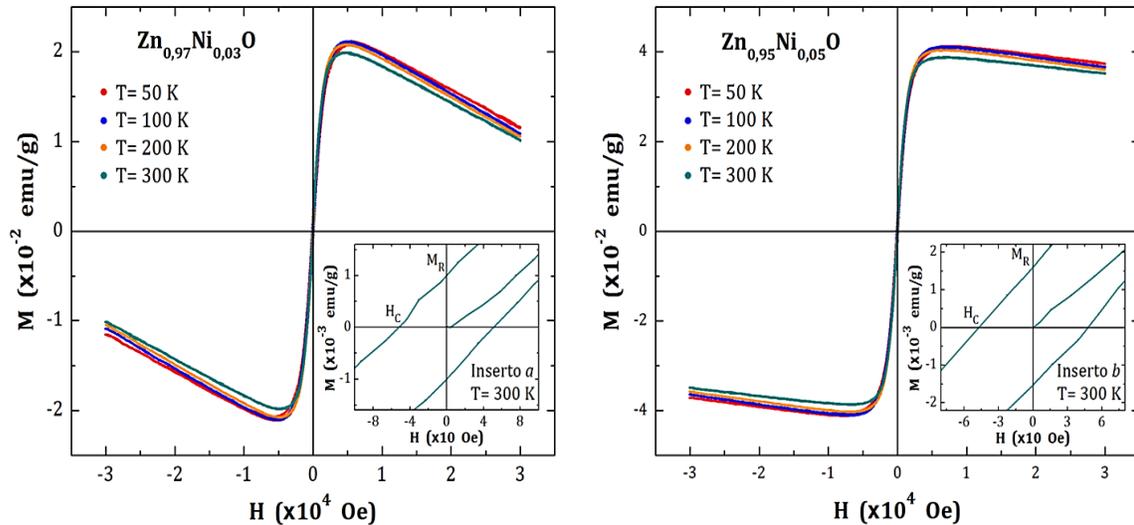


Fig. 3. Curvas $M(H)$ de las muestras $Zn_{1-x}Ni_xO$. Izquierda, ejemplar dopado al 3%; derecha, semiconductor dopado al 5%. Insertos *a* y *b*, magnificación de los ciclos de histéresis a 300 K.

La fase secundaria de monóxido de níquel que se determinó mediante difracción de rayos X, posiblemente genera parte del ferromagnetismo dividido en las curvas $M(H)$. Pequeñas partículas de NiO con alta relación superficie/volumen dispersas por todo el material, pueden presentar efectos magnéticos en sus superficies generados por la baja coordinación de los espines allí presentes, producto de las pequeñas dimensiones que las partículas poseen [36-38]. El ordenamiento colineal parcial inducido por el campo sobre espines pertenecientes a las subredes antiferromagnéticas del NiO, así como la magnetización causada por la rotación de espines no compensados que interactúan con el campo H , son dos factores que también pueden contribuir a la respuesta ferromagnética observada en las muestras $Zn_{1-x}Ni_xO$ [39-40].

Cuadro 2. Valores de $M_{m\acute{a}x}$, M_R y H_c de los semiconductores $Zn_{1-x}Ni_xO$.

% de Ni	T (K)	$M_{m\acute{a}x}$ ($\times 10^{-2}$ emu/g)	M_R ($\times 10^{-4}$ emu/g)	H_c ($\times 10$ Oe)
3	50	2,1	17,4	12,0
	100	2,1	14,6	10,2
	200	2,0	12,1	7,3
	300	1,9	10,1	5,5
5	50	4,1	27,1	10,1
	100	4,1	24,4	8,8
	200	4,0	19,5	6,2
	300	3,8	16,0	4,7

Las mediciones de la magnetización en función de la temperatura demuestran la existencia de irreversibilidad térmica, según se muestra en la figura 4. La bifurcación entre las gráficas ZFC y FC

bajo la acción del campo H de 500 Oe, empieza a T ambiente en ambas muestras contentivas de Ni, y continúa aumentando con la disminución de la temperatura hasta alcanzar 50 K. Cuando el campo aplicado se incrementó hasta 5 kOe, la temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) tomó respectivamente los valores de 205 K y 210 K en los especímenes con 3% y 5% de Ni. Así mismo, bajo el campo más intenso las curvas ZFC y FC del semiconductor $Zn_{0,97}Ni_{0,03}O$ presentaron máximos de magnetización en 128 K y 104 K (ver inserto a de la figura 4), en tanto que, en el ejemplar $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ sólo se aprecia un máximo de magnetización alrededor de 122 K en la curva ZFC y saturación magnética por debajo de 72 K en su compañera FC (ver inserto b de la figura 4).

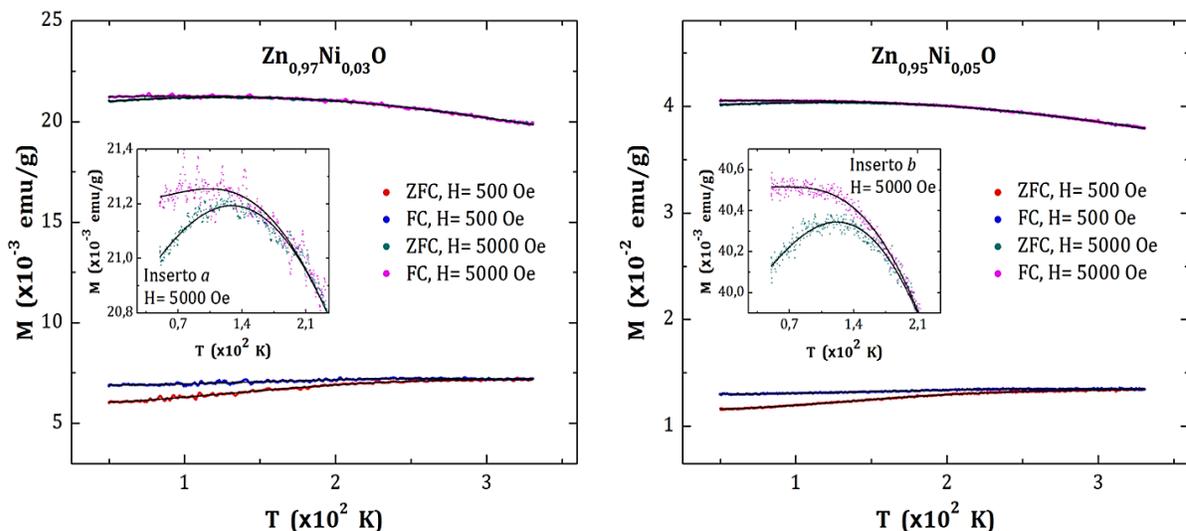


Fig. 4. Curvas $M(T)$ de los semiconductores $Zn_{1-x}Ni_xO$. Izquierda, muestra dopada al 3%; derecha, ejemplar dopado al 5%. Insertos a y b, máximos de las curvas ZFC-FC a 5 kOe.

El comportamiento percibido en los resultados $M-T$ corrobora la respuesta ferromagnética determinada en las medidas $M-H$; los valores de magnetización registrados en las gráficas M contra T para la muestra con la concentración más alta de Ni, son casi el doble de los alcanzados por su similar dopado al 3%, producto del ordenamiento ferromagnético presente. Sin embargo, la tendencia de las curvas ZFC-FC guarda cierta similitud con los rasgos que exhibe un sistema superparamagnético, por lo cual no se descarta que en los semiconductores $Zn_{1-x}Ni_xO$ también exista una pequeña contribución superparamagnética, generada por nanopartículas de la fase secundaria NiO, de tal manera que los máximos observados en 128 K y 122 K pudieran estar relacionados con temperaturas de bloqueo, en correspondencia con lo señalado por [36-37, 39].

c. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Ante la radiación infrarroja, todos los semiconductores mostraron una respuesta vibracional muy similar. Los espectros FTIR presentan una intensa y ancha banda de absorción en el intervalo $600 - 290 \text{ cm}^{-1}$, sin otras bandas apreciables a simple vista en todo el rango espectral de medida, como se puede divisar en la figura 5. Esta predominante banda es característica de la estructura wurtzita del ZnO [13, 19, 41], correspondiente a modos vibracionales de estiramiento de los enlaces Zn-O [17, 42-45]. Una imagen aumentada revela la presencia de dos pequeñas bandas de absorción ubicadas en las posiciones 690 cm^{-1} y 873 cm^{-1} (ver inserto de la figura 5), las cuales se pueden atribuir a frecuencias vibratorias metal-oxígeno en el ZnO y estados de defectos presentes en el material matriz, respectivamente [17, 41, 45-46].

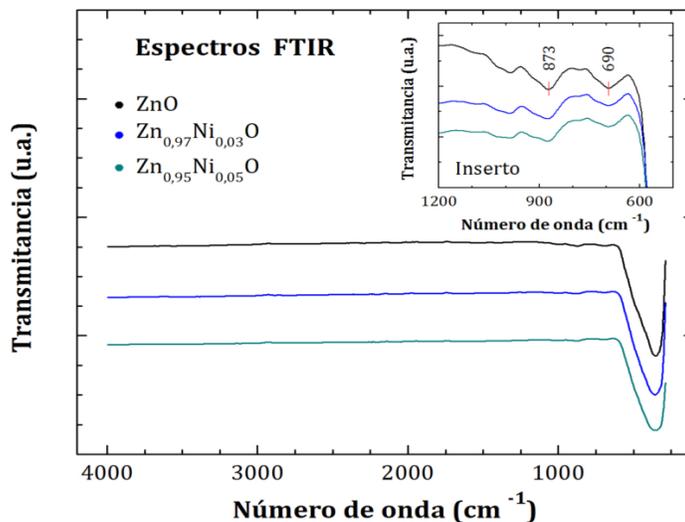


Fig. 5. Espectros FTIR del ZnO y las muestras $Zn_{1-x}Ni_xO$. El inserto es una imagen ampliada de algunos rasgos importantes observados en los espectros.

La adición de Ni generó variaciones en las intensidades y formas de las bandas señaladas, indicio de que la red del óxido de zinc fue perturbada por la presencia del níquel en su entorno. La sustitución de Zn^{2+} por Ni^{2+} produjo la formación de enlaces Zn-O-Ni-O, así como un posible aumento en la densidad de estados de defectos producto de eventuales microdeformaciones debidas a la diferencia entre los radios iónicos de ambos cationes, en consistencia con lo establecido por Dasari *et al.* [21]. A la par, la fase secundaria de NiO también pudo haber contribuido al ensanchamiento de la banda más intensa de los espectros, esto debido a que el monóxido de níquel absorbe radiación IR en 425 cm^{-1} [47-48]. Finalmente, la presencia de especies contaminantes asociadas con C o con grupos OH no se distingue en los espectros registrados.

3. Conclusiones

El método de reacción sólida mediante calentamiento por microondas, fue empleado con éxito en la sinterización de semiconductores magnéticos diluidos con la fórmula química $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,03$ y $0,05$). Los análisis estructurales a través del ajuste Rietveld de los difractogramas de rayos X, precisaron disminución de las constantes de red con la adición de Ni, lo que confirma la sustitución de iones Zn^{2+} por Ni^{2+} en los sitios correspondientes al zinc dentro de la estructura wurtzita del ZnO. Las medidas DRX también indicaron que una fracción del Ni introducido como dopante, reaccionó con el oxígeno para formar la fase secundaria NiO. La aplicación de la ecuación de Scherrer permitió determinar que las muestras dopadas presentan tendencia nanométrica, con dominios cristalinos cercanos a 80 nm en promedio. Las mediciones magnéticas señalaron la presencia de pequeños ciclos de histéresis en las curvas $M(H)$, que manifiestan la existencia de ferromagnetismo en los ejemplares $Zn_{1-x}Ni_xO$, incluso a temperatura ambiente; según los resultados $M(T)$, la concentración de Ni favoreció al ordenamiento ferromagnético. Los espectros FTIR mostraron una intensa y amplia banda de absorción en el intervalo $600 - 290\text{ cm}^{-1}$, adicional a dos pequeñas bandas IR en 873 cm^{-1} y 690 cm^{-1} , todas asociadas al ZnO, cuyas magnitudes variaron levemente con el incremento de níquel, producto de su incorporación en la red del ZnO y la segregación de NiO, en consistencia con los resultados DRX.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen al Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales, Laboratorio de Física del Plasma y Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia, Campus La Nubia, Manizales, así como al Centro de Estudios Avanzados en Óptica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, por el apoyo logístico brindado para el desarrollo de la investigación.

Referencias

- [1] S. Saleem; M. Hasnain Jameel; N. Akhtar; N. Nazir; A. Ali; A. Zaman; A. Rehman; S. Butt; F. Sultana; M. Mushtaq; J. Hui Zeng; M. Amami; K. Althubeiti. Modification in structural, optical, morphological, and electrical properties of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) by metal (Ni, Co) dopants for electronic device applications. Arab. J. Chem., 15(1), 2022. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103518>
- [2] O. Jaimes; I. Rincón; H. Peña-Pedraza. Método de la correlación en un cristal de ZnO. Ciencia en Desarrollo, 9(2):57-67, 2018. <http://www.scielo.org.co/pdf/cide/v9n2/0121-7488-cide-9-02-57.pdf>
- [3] T. Dietl; H. Ohno; F. Matsukura; J. Cibert; D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science, 287(5455):1019-1022, 2000. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
- [4] K. Sato; H. Katayama-Yoshida. Electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide. Physica B, 308-310: 904-907, 2001. [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(01\)00834-1](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(01)00834-1)
- [5] H. Ohno. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. Science, 281(5379):951-956, 1998. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
- [6] J. Marquina; J. Martín; J. Luengo; F. Vera; L. Roa; G. E. Delgado; F. Rodríguez. Structural refinement, photoluminescence and Raman spectroscopy of Wurtzite Mn-doped ZnO pellets. Rev. Mex. Fis., 63(1):32-39, 2017.
- [7] S. Ning; P. Zhan; Q. Xie; W. Wang; Z. Zhang. Defects-Driven Ferromagnetism in Undoped Dilute Magnetic Oxides: A Review. J. Mater. Sci. Technol., 31(10):969-978, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.08.011>
- [8] W. Wang; S. Hui; F. Zhang; X. Wang; S. Zhang; J. Yan; W. Zhang. Fabrication and Study on Magnetic-Optical Properties of Ni-Doped ZnO Nanorod Arrays. Micromachines, 10(9):622, 2019. <https://doi.org/10.3390/mi10090622>
- [9] S. Álvarez; J. Contreras; J. M. Delgado. Síntesis solvotérmica y caracterización de nanocristales de Cu₂SnS₃ y Cu₂SnSe₃. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1(3):941-946, 2009.
- [10] J. Prado-Gonjal; E. Morán. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. An. Quím., 107(2):129-136, 2011. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3674454>
- [11] B. L. Hayes. Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing. U.S.A., 2002.
- [12] G. Glaspell; P. Dutta; A. Manivannan. A Room-Temperature and Microwave Synthesis of M-Doped ZnO (M = Co, Cr, Fe, Mn & Ni). J. Clust. Sci., 16(4):523-536, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10876-005-0024-y>
- [13] G. Srinet; R. Kumar; V. Sajal. Effects of Ni doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO. Ceramics International, 39(7):7557-7561, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.008>
- [14] C. Soumya; P. Pradyumnan. Synthesis and Characterizations of Nickel doped Zinc oxide. AIP Conference Proceedings 2287, 020032, 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0029876>
- [15] P. Scherrer. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 2:96-100, 1918. <https://www.digizeitschriften.de/dms/img/?PPN=GDZPPN002505045>
- [16] B. E. Warren. X-ray diffraction. Dover Publications, New York, 1990.

- [17] R. Gopalakrishnan; S. Muthukumar. Nanostructure, optical and photoluminescence properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoclusters by co-precipitation method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 24(4):1069-1080, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0882-7>
- [18] P. Zhang; X. Li; Q. Zhao; S. Liu. Synthesis and optical property of one-dimensional spinel $ZnMn_2O_4$ nanorods. *Nanoscale Res. Lett.*, 6(1):1-8, 2011. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-323>
- [19] S. Husain; F. Rahman; N. Ali; P. A. Alvi. Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals. *J. Optoelectron. Eng.*, 1(1):28-32, 2013. <http://pubs.sciepub.com/joe/1/1/5/>
- [20] R. Elilarassi; G. Chandrasekaran. Synthesis and optical properties of Ni-doped zinc oxide nanoparticles for optoelectronic applications. *Optoelectron. Lett.*, 6(1):6-10, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11801-010-9236-y>
- [21] M. P. Dasari; U. Godavarti; V. Mote. Structural, morphological, magnetic and electrical properties of Ni-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Process. Appl. Ceram.*, 12(2):100-110, 2018. <https://doi.org/10.2298/PAC1802100D>
- [22] F. Arévalo; R. Saavedra; M. Paulraj. Optical characterization of semiconductor materials by using FTIR-PAS. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 134:1-5, 2008. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/134/1/012019>
- [23] M. L. Fall; H. S. Shulman; W. J. Walker; L. A. Wolfe. Sintering Wear Parts with Microwave Heating. En N. P. Bansal y J. P. Singh (Ed.). *Processing and Synthesis of Cermics, Glasses, and Composites VI. The American Ceramic Society, United State of America*, 2002. <https://doi.org/10.1002/9781118380826.ch1>
- [24] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32:751-767, 1976. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
- [25] H. P. Klug y L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (2^a ed., pp. 656 et seq.). John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [26] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures* (2a. ed., Vol. 1). Interscience Publishers, New York, 1963.
- [27] K. Kihara; G. Donnay. Anharmonic thermal vibrations in ZnO. *Can. Mineral.*, 23:647-654, 1985. https://rruff.info/doclib/cm/vol23/CM23_647.pdf
- [28] L. Thomassen. An X-Ray Investigation of the System Cr_2O_3-NiO . *J. Am. Chem. Soc.*, 62(5):1134-1135, 1940. <https://doi.org/10.1021/ja01862a037>
- [29] G. Bulun; A. Ekicibil; S. K. Cetin; S. Demirdis; A. Coskun; K. Kiymac. Elaboration of the structural and physical characteristics: Ni-doped ZnO bulk samples prepared by solid state reactions. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 13(3):231-236, 2011. <https://www.researchgate.net/publication/283815115>
- [30] A. Ekicibil; G. Bulun; S. K. Çetin; Z. Dikmen; Ö. Orhun; T. Fırat; K. Kıymaç. Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) Prepared by Solid-State Reactions. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 25:435-440, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1280-8>
- [31] J. Mohapatra; D. K. Mishra; S. K. Kamilla; V. R. R. Medicherla; D. M. Phase; V. Berma; S. K. Singh. Ni-doped ZnO: Studies on structural and magnetic properties. *Phys. Status Solidi B*, 248(6):1352-1359, 2011. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046513>
- [32] P. Sebayang; S. F. Hulu; Nasruddin; D. Aryanto; C. Kurniawan; A. Subhan; T. Sudiro; M. Ginting. Structure, magnetic, and electrical properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ material. *AIP Conference Proceedings*, 1862(1):030050-1-030050-5, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4991154>
- [33] K. Tanaka; K. Fukui; S. Murai; K. Fujita. Mechanical milling-induced room-temperature ferromagnetic phase in MnO_2-ZnO system. *Appl. Phys. Lett.*, 89(5):052501-1-052501-3, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2234269>
- [34] K. P. Bhatti; S. Chaudhary; D. K. Pandya; S. C. Kashyap. On the room-temperature ferromagnetism in $(ZnO)_{0.98}(MnO_2)_{0.02}$. *Solid State Commun.*, 136(7):384-388, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.09.002>

- [35] M. Shatnawi; A. M. Alsmadi; I. Bsoul; B. Salameh; M. Mathai; G. Alnawashi; G. M. Alzoubi; F. Al-Dweri; M. S. Bawa'aneh. Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles. *Results Phys.*, 6:1064-1071, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.041>
- [36] A. Jafari; S. Jahromi; K. Boustani; B. Goh; N. Huang. Evolution of structural and magnetic properties of nickel oxide nanoparticles: Influence of annealing ambient and temperature. *J. Magn. Magn. Mater.*, 469:383-390, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.005>
- [37] M. P. Proença; C. T. Sousa; A. M. Pereira; P. B. Tavares; J. Ventura; M. Vazquez; J. P. Araujo. Size and surface effects on the magnetic properties of NiO nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(20):9561-9567, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1cp00036e>
- [38] K. Karthik; G. K. Selvan; M. Kanagaraj; S. Arumugam; N. V. Jaya. Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method. *J. Alloys Compd.*, 509(1):181-184, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.033>
- [39] L. Néel. Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 252(26):4075-4080, 1961. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02878431/document>
- [40] M. A. Peck; Y. Huh; R. Skomski; R. Zhang; P. Kharel; M. D. Allison; D. J. Sellmyer; M. A. Langell. Magnetic properties of NiO and (Ni, Zn)O nanoclusters. *J. Appl. Phys.*, 109(7):07B518-1-07B518-3, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3556953>
- [41] Z. N. Kayani; M. Iqbal; S. Riaz; R. Zia; S. Naseem. Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method. *Mater. Sci.-Poland*, 33(3):515-520, 2015. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0085>
- [42] G. Srinet; R. Kumar; V. Sajal. Optical and magnetic properties of Mn doped ZnO samples prepared by solid state route. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 25(7):3052-3056, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1982-3>
- [43] R. Elilarassi; G. Chandrasekaran. Synthesis, Structural and Magnetic Characterization of Ni-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor. *Am. J. Mater. Sci.*, 2(1):46-50, 2012. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20120201.09>
- [44] Z. A. Fattah. Synthesis and characterization of nickel doped zinc oxide nanoparticles by sol-gel method. *IJESRT*, 5(7):418-429, 2016. <https://doi.org/10.5281/zenodo.56998>
- [45] D. Veer; Rammeharsingh; H. Kumar. Effect of Dopant Concentration on Structural, Optical and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ Nanocomposites. *Chem. Sci. Trans.*, 7(3):464-476, 2018. <https://doi.org/10.7598/cst2018.1507>
- [46] T. Mălăeru; J. Neamțu; C. Morari; G. Sbarcea. Structural and magnetic properties of nanocrystalline powders of Ni - doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by sol-gel method. *Rev. Roum. Chim.*, 57(9-10):857-862, 2012. <http://web.icf.ro/rrch/>
- [47] B. Nandapure; S. Kondawar; A. Chaudhari; D. Jamkar. Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles with wide band gap energy prepared via chemical precipitation method. *IJCESR*, 6(1):438-441, 2019. <http://troindia.in/journal/ijcesr/vol6iss1part3/438-441.pdf>
- [48] A. D. Khalaji. Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles Via Solid-State Thermal Decomposition of Nickel(II) Schiff Base Complexes [Ni(salophen)] and [Ni(Me-salophen)]. *J. Clust. Sci.*, 24(1):209-215, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10876-012-0540-5>

Sobre los autores

Keibys Eduardo Colmenares

Licenciado en Física, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. Estudiante de Maestría en Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. Profesor de Física en la Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Cátedra de Fisicoquímica en la Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

Correo electrónico: colmenares.keibys@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4888-6624>

Juan Manuel Martín García

Licenciado en Física, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. Magister Scientiarum en Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas-Venezuela. Doctor en Física, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. Profesor Titular jubilado de la Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad de Los Andes.

Correo electrónico: jmmartin1508@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0085-7576>

Forma de citar:

K.E. Colmenares y J.M. Martín García. Caracterización estructural y magnética de semiconductores magnéticos diluidos $Zn(1-x)Ni(x)O$ sinterizados mediante reacción sólida por microondas. *Publicaciones en Ciencias y Tecnología*. 15(1): 27-40, 2021. <https://revistas.uclave.org/index.php/pcyt>