

CIENCIA 22(3), 131 - 137, 2014  
Maracaibo, Venezuela

## Propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del ZnO: Co preparado por el método sol gel autocombustión

*Aneely Carrero<sup>1,\*</sup>, Vicente Sagredo<sup>1</sup>, Chiara Pernechele<sup>2</sup> y Joulia Larionova<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de física, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela.

<sup>2</sup>Dipartamenti di Fisica, CNISM, Università di Parma. Parma A-1-43100, Italia.

<sup>3</sup>Université Montpellier 2 Place Eugène Bataillon Bat. 17 CC 1701 34095, Francia.

Recibido: 29-05-14 Aceptado: 04-07-14

### Resumen

Nanopartículas del sistema  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  fueron preparadas mediante el método sol-gel autocombustión, sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas fueron investigadas. Un estudio de la difracción de rayos-X mostró que el nanocompuesto cristalizó en una estructura hexagonal wurtzita. Medidas de microscopía electrónica de transmisión revelaron que el tamaño de las nanopartículas, en promedio es de 27 nm. Un estudio de espectros de absorción óptica sugieren que el  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ : Co presenta una absorción directa en el borde de banda a 1,85 eV a temperatura ambiente. Las medidas magnéticas mostraron que las nanopartículas poseen un comportamiento paramagnético con interacciones antiferromagnéticas entre las partículas.

**Palabras clave:** semiconductor magnético diluido, absorción óptica, propiedades magnéticas, nanopartículas, ley Curie-Weiss.

## Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles ZnO: Co, prepared by sol-gel self-combustion method

### Abstract

Nanoparticles of the system  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  were prepared by sol gel self-combustion method, the structural, optical and magnetic properties were investigated. X-ray diffraction study shows an hexagonal wurtzite structure for the doped compound. Transmission electron microscopy revealed an average size of 27 nm for the particles. Optical absorption spectra shows that the band energy of  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  powders is about 1,85 eV at room temperature. Magnetic data obtained from as grown powders indicated a paramagnetic behavior with antiferromagnetic interactions between particles.

**Keywords:** diluted magnetic semiconductors, optical properties, magnetic properties, nanoparticles, Curie-Weiss law.

\* Autor para la correspondencia: aneelyc@gmail.com

## Introducción

Uno de los temas de investigación relacionado con la electrónica de espín (espintrónica), se ha centrado en el estudio de los semiconductores magnéticos diluidos (SMD), los cuales se obtienen al dopar semiconductores tradicionales mediante una concentración controlada de elementos de transición. Estos sistemas semiconductores poseen gran potencial para combinar propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas, presentando además otras ventajas como la posibilidad de amplificar señales o de integrarse fácilmente en la tecnología de semiconductores (1). Estos estudios se han centrado en la investigación de compuestos semiconductores del tipo ZnO, GaN, TiO<sub>2</sub> o SnO<sub>2</sub> dopados con metales de transición, como por ejemplo Co, Ni o Mn. Estos sistemas de acuerdo a algunos resultados teóricos, deberían presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, los resultados reportados en la literatura aún no son concluyentes (1, 2).

En los últimos años se han reportado numerosos trabajos explorando las propiedades estructurales y magnéticas del ZnO dopado con Co compuestos preparados por múltiples métodos. Deka et al. (3) obtuvieron muestras nanométricas de Zn<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O ( $x=0-0,15$ ) mediante el método de autocombustión, observando la presencia de ferromagnetismo hasta temperaturas de alrededor de 750 K, sin embargo, en una publicación posterior (4) los mismos autores sugieren que dicho ferromagnetismo podría proceder de precipitados de Co metálico. Sin embargo, Mansieri et al. (5) reportaron comportamiento paramagnético en nanocristales de Zn<sub>(0,9)</sub>Co<sub>(0,1)</sub>O sintetizados mediante sales de acetato de Zn, Co y polivinil pirrolidona como precursores.

Finalmente, hay que mencionar que aún no se ha llegado a un consenso general acerca del carácter intrínseco del ferromagnetismo observado en el ZnO: Co. La dispersión de resultados debidos a distintos grupos, los

bajos momentos de saturación observados en la mayoría de los casos, y la posible existencia de precipitados de Co metálico han permitido sostener un escepticismo razonable hasta la fecha. Sin embargo, resultados publicados recientemente por los grupos de Coey (6, 7) y Gamelin (8, 9) permiten mantener una posición optimista.

## Materiales y métodos

Nanopartículas del sistema Zn<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O ( $x = 0,05$ ) se prepararon empleando el método sol gel autocombustión, utilizando como precursores, nitrato de zinc hexahidratado Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, nitrato de cobalto hexahidratado Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y como combustible ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>). Se disolvieron por separado, en agua destilada, cantidades de nitratos y de ácido cítrico a utilizar y se agitaron durante 20 min a temperatura ambiente para garantizar la disolución total, luego se mezclaron y se agitaron a 80°C durante 4 horas. Al observarse la formación del gel de inmediato se llevó a un horno, el cual se encontraba a una temperatura de 500°C en donde se produjo la combustión, luego de 1 hora se retiró del horno y se observaron polvos de color verde oscuro, los cuales deberían corresponder al óxido de zinc dopado con cobalto: ZnO: Co.

La estructura cristalina del compuesto se determinó utilizando un difractómetro con generador marca PHILIPS, modelo PW1250/25 automatizado, con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ). Para determinar los parámetros cristalinos del nanocompuesto ZnO: Co se utilizó el programa NBS-L. Las medidas de espectroscopia infrarrojo (FT-IR) revelaron la presencia de las moléculas presentes en este compuesto, para ello se empleó un espectrofotómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer. Para determinar el tamaño y forma de las partículas que conforman los nanocompuestos se tomaron imágenes de un microscopio electrónico de transmisión, FEI TECNAI T20. Para determinar el tamaño de las nanopartículas se uti-

lizó el programa IMAQ- Vision Builder. Para obtener la concentración real del átomo dopante fue necesario realizar medidas de EDS (espectroscopia de energía dispersiva), para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-2500 y un microanalizador thermo-Noran-Six. Las medidas ópticas se realizaron mediante un monocromador-fotomultiplicador SpectraPro-500 (Acton Research Co) automatizado. El comportamiento magnético en función de la temperatura y del campo magnético aplicado se obtuvo mediante un magnetómetro tipo SQUID de la marca Quantum Design MPMS-XL.

## Resultados y discusión

El difractograma que se muestra en la figura 1, corresponde a una muestra de ZnO dopada con Co. En este difractograma se muestra el resultado del indexado de los planos cristalinos correspondientes a determinados ángulos de difracción. Comparando el difractograma con el patrón de difracción del ZnO [10], se confirma que la muestra de ZnO: Co puede ser indexada en la estructura wurtzita del ZnO. Se puede notar además, que este compuesto no presenta una segunda fase, ya que no se observan máximos de difracción adicionales a la estructura del ZnO. Los parámetros de red determinados para la muestra de ZnO: Co son  $a = 3,253(1) \text{ \AA}$  y  $c = 5,220(4) \text{ \AA}$ , los cuales son valores muy cercanos a los reportados en la literatura para el ZnO, y son consistentes con lo reportado por otros autores para el ZnO: Co, garantizando que la muestra de ZnO: Co cristalizó en una estructura hexagonal wurtzita (5, 11). Los pequeños cambios en los parámetros estructurales del ZnO: Co con respecto al ZnO pueden ser comprendidos considerando que los radios iónicos son muy cercanos  $\text{Zn}^{2+} (0,60 \text{ \AA})$  y  $\text{Co}^{2+} (0,58 \text{ \AA})$ .

En el espectro FTIR para el compuesto dopado ZnO: Co que se muestra en la figura 2, se observa una banda de absorción que se encuentra situada en  $451 \text{ cm}^{-1}$  la cual re-

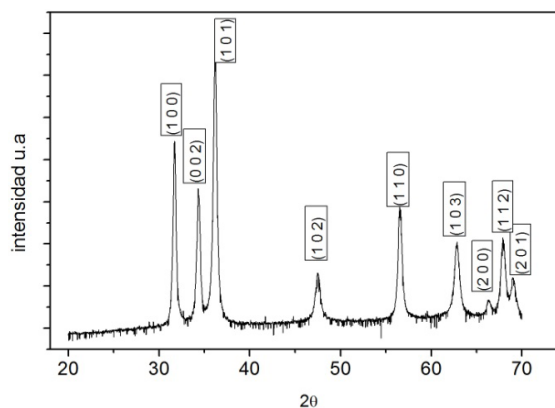


Figura 1. Difractograma del ZnO: Co.

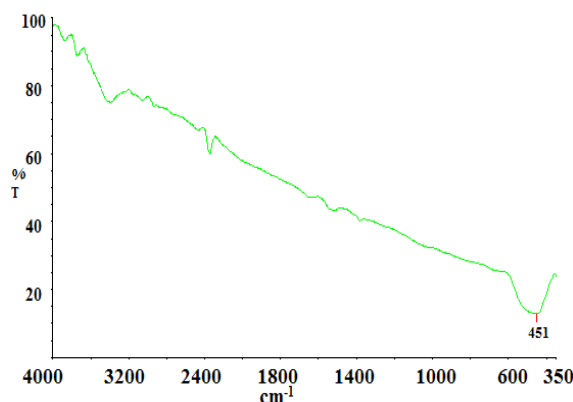


Figura 2. Espectro FTIR de ZnO: Co.

presenta la banda de energía de tensión de los enlaces metal-oxígeno, es decir, Zn-O-Co, en la muestra de ZnO: Co, lo cual revela, la estructura hexagonal wurtzita que posee este compuesto (5, 12, 13). Además se observan bandas de absorción en  $3570 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a modos de vibración de los enlaces O-H y en  $2400 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a absorciones para los enlaces de  $\text{CO}_2$ . El agua presente en las muestras puede ser consecuencia de que estos compuestos son higroscópicos, por lo que absorben fácilmente la humedad del ambiente (14, 15).

La morfología del nanocompuesto ZnO: Co se observa en la microscopía electrónica de transmisión (TEM) que se muestra en la figura 3. Ello permite hacer notar que existe una distribución importante de tamaños

de partículas, además que las partículas tienen forma mayoritariamente redondeada. Se puede observar además la presencia de conglomerados de partículas, debido posiblemente a una interacción magnética dipolar entre ellas. Mediante un estudio de tamaños se logró establecer que las nanopartículas de ZnO: Co presentan un tamaño promedio de partícula de 27 nm.

Con la finalidad de verificar la estequiometría del compuesto, se realizaron medidas de energía de espectroscopia dispersiva (EDS), ver figura 4. Allí se evidencia que la muestra de ZnO: Co solo contiene Zn, O y Co. Por lo que en este compuesto no se observan contaminantes, es decir, no se detectó ningún otro elemento con una concentración mayor al 1%. La concentración real del átomo dopante es de 5%.

Para verificar que el sistema ZnO: Co mantiene las características semiconductoras del ZnO, el cual es bien conocido como un semiconductor de brecha ancha, se utilizó la espectroscopia UV-vis. El valor de la brecha de energía se determinó realizando medidas de absorción óptica a temperatura ambiente. Ello nos permitió determinar el coeficiente de absorción definido como la atenuación de la intensidad de la luz ( $h\nu$ ) a lo largo de la dirección de propagación en función de la energía electromagnética usada en el experimento

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{I(h\nu)} \frac{dI(h\nu)}{dx}$$

Puede demostrarse que este coeficiente de absorción se puede expresar como:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m$$

donde  $m$  es un número que caracteriza a los procesos de transición entre banda y banda, sus valores pueden ser:  $1/2, 2, 3/2$  y  $3$  que corresponden a transiciones permitidas directas, permitidas indirectas, transiciones prohibidas directas e indirectas respectivamente.  $A$  es una constante que está relacionada

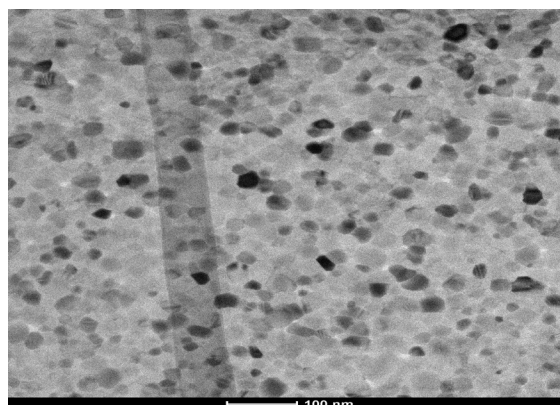


Figura 3. TEM ZnO: Co.

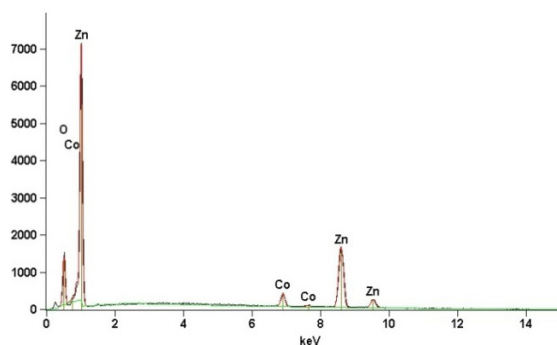


Figura 4. EDS para nanopartículas de ZnO: Co.

con las masas efectivas de los electrones y huecos del semiconductor, además depende del coeficiente de refracción del material en el rango de energía que se estudia.

Una vez determinado el coeficiente de absorción en el rango de energía (1-3, 5) eV se utilizó la relación siguiente que corresponde a transiciones directas entre banda y banda,

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

La figura 5, muestra el gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  la cual nos permite determinar la brecha directa de energía del compuesto dopado con Co, donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $\alpha$  el coeficiente de absorción,  $E_g$  la energía de la brecha y  $A$  es una constante (16). La brecha de energía fue obtenida extrapolando la

parte lineal de la curva a  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , como se muestra en la figura 5, obteniendo un valor de  $E_g = 1,85$  eV, el cual es consistente con valores previamente reportados. (5,17). Observando las figuras 5 y 6 se puede notar que la brecha de energía del compuesto dopado se ha movido a valores menores que la presentada por el ZnO sin dopar ( $E_g(\text{ZnO})=2,75$  eV) (18). El corrimiento del borde de banda presentado en el compuesto ZnO: Co que corresponde a una disminución de la brecha de energía del ZnO podría ser debido a un aumento de las interacciones de intercambio del tipo sp-d entre los electrones de banda y los electrones de los iones  $\text{Co}^{2+}$  en el compuesto dopado (19-23). Además se puede señalar que este cambio de  $E_g$  sugiere que los iones  $\text{Co}^{2+}$  se han incorporado a la red del ZnO (7).

Sin embargo, en la figura 5 se observan picos adicionales de absorción del compuesto dopado ZnO: Co. Estos picos, según diferentes investigadores son una evidencia de transiciones electrónicas entre los desdoblados niveles 3d de energía de los iones  $\text{Co}^{2+}$  que sustituyen los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en el compuesto ZnO. Estas transiciones d-d son posibles en los iones  $\text{Co}^{2+}$  con alta configuración de espín bajo la acción de un campo cristalino tetraedral (24-27).

El comportamiento de la magnetización del compuesto ZnO: Co, medida a bajo campo (50 Oe), en función de la temperatura  $M(T)$ , desde 5 a 300 K, mediante los protocolos FC y ZFC se muestra en la figura 7. Se puede notar en esta gráfica que dichas curvas, coinciden en todo el rango de temperatura, lo que sugiere que el ZnO: Co presentó una sola fase magnética.

Al analizar este comportamiento magnético obtenido para la muestra de ZnO: Co observamos que corresponde a un paramagneto, es decir debería cumplir la ley de Curie Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad [1]$$

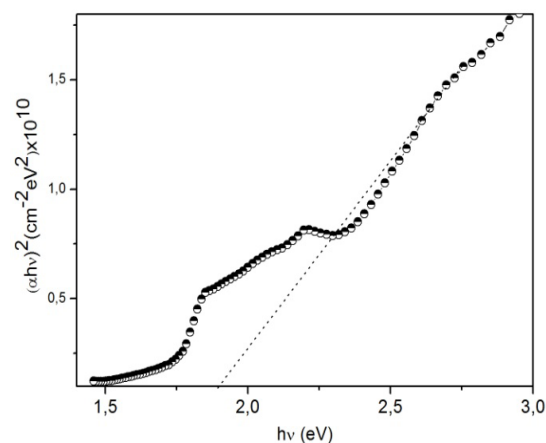


Figura 5.  $(\alpha h\nu)^2$  Vs  $(h\nu)$  para nanopartículas de ZnO: Co.

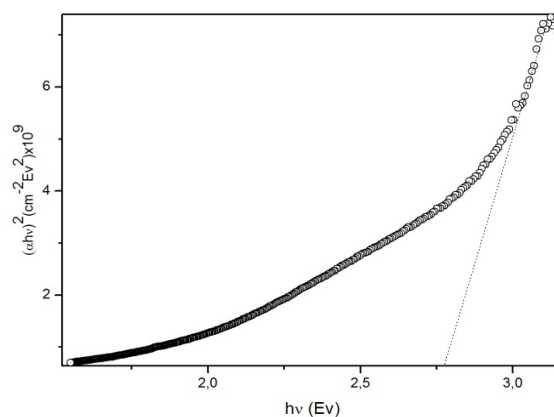


Figura 6.  $(\alpha h\nu)^2$  Vs  $(h\nu)$  para nanopartículas de ZnO.

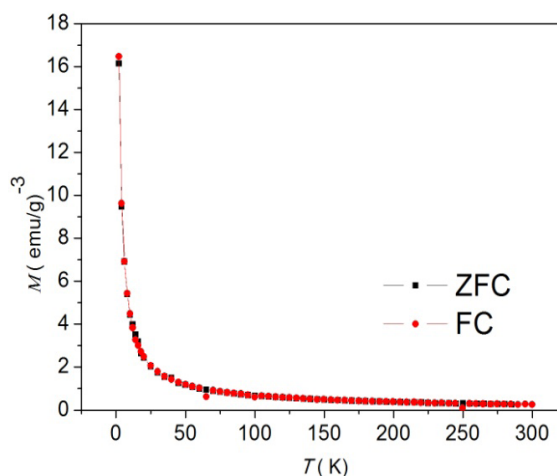


Figura 7. Curvas  $M(T)$  para el nanocompuesto ZnO: Co.

Para verificar ese comportamiento es conveniente escribir la relación anterior de la forma siguiente:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} \quad [2]$$

Por lo tanto ahora podemos graficar  $1/\chi$  Vs  $T$  en la región de altas temperaturas (50-300 K) lo cual se muestra en la figura 8, donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética definida como:  $M = \chi H$ , y  $H$  es el campo magnético aplicado.

En este gráfico se observa un comportamiento aproximadamente lineal lo cual nos permite reafirmar el cumplimiento de la ley de Curie Weiss.

Un ajuste lineal de la curva de la figura 8, nos permite calcular la constante  $C$  y la temperatura paramagnética de Curie  $\theta$ . Los valores de  $\theta$  y  $C$  corresponden a:  $\theta = -24$  K y  $C = 1,67 \times 10^{-3}$  K/(Oe g). Observamos que el valor de  $\theta$  es negativo, sugiriendo que existe una interacción predominantemente antiferromagnética (AFM) entre los átomos de Co.

De la siguiente expresión (3) una vez conocido el valor de la constante  $C$  del ajuste lineal anterior podemos obtener el momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  del Co en dicho compuesto, de acuerdo a:

$$C = \frac{xN_A\mu_{\text{eff}}^2}{3P_aK_B} \quad [3]$$

En esta relación:  $x$  es la concentración del catión  $\text{Co}^{2+}$ ;  $N_A$  el número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  átomos/mol);  $P_a$  el peso atómico y  $K_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-16}$  erg/K).

Realizando los cálculos necesarios se determinó el momento magnético efectivo del Co como:  $\mu_{\text{eff}} \cong 4,0$  magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), el cual es consistente con los valores experimentales que se han reportado para el  $\text{Co}^{2+}$ , recordando que el momento magnético efectivo teórico para  $\text{Co}^{2+}$  es  $3,87 \mu_B$  (18, 28, 29).

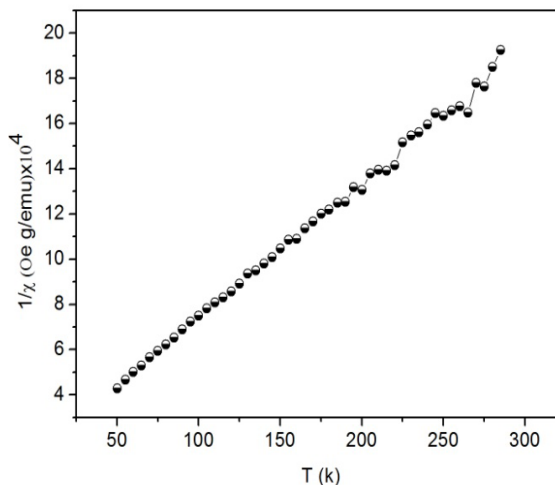


Figura 8. Gráfico de  $1/\chi$  en función de  $T$  para el ZnO: Co.

## Conclusiones

Nanopartículas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ( $x = 0,05$ ) fueron satisfactoriamente obtenidas por el método sol gel autocombustión. El análisis estructural mediante medidas de difracción de rayos-X y espectroscopia infrarrojo, indicó que los iones de  $\text{Co}^{+2}$  sustituyeron los iones de  $\text{Zn}^{+2}$ , formándose la estructura wurtzita característica del ZnO. El cambio de la brecha de energía hacia el rojo puede ser debido a un aumento de las interacciones de intercambio del tipo sp-d entre los electrones de banda y los electrones de los iones  $\text{Co}^{2+}$  en el compuesto dopado, ZnO: Co.

Se observó además que los nanocristales obtenidos se comportan como un nanosemiconductor paramagnético, con interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de Co.

## Agradecimientos

Se agradece a los profesores, Dr. Juan Martin, William Velásquez por la ayuda prestada.

A la Univ. De Parma, Italia y a la Univ. Montpellier II, Francia por la colaboración

con las medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión y las Medidas Magnéticas.

Los autores, agradecen al CDCHT-ULA por la ayuda prestada mediante el proyecto C-1658-09-05-A y el proyecto C-1893-14-05-EM.

### Referencias

- RUBI, D. Nuevos óxidos metálicos ferromagnéticos. Trabajo especial de grado. Univ. Autónoma de Barcelona. Barcelona, España. 1-251. 2006.
- DIELT T., OHNO H., MATSUKARA F., CIBERT J., FERRAND D. **Science** 287 (5455): 1019-1022. 2000.
- DEKA S., PASRICHA R., JOY P.A. **Chem. Mater** 16: 1168-1169. 2004.
- DEKA S., JOY P. **Solid State Commun** 134: 665-669. 2005.
- MAENSIERI S., LAOKUL P., PHOKA S. **JMMM**.305: 381-387. 2006.
- COEY J., VENKATESAN M., FITZGERALD C. **Nat Mater** 4: 173-179. 2005.
- VENKATESAN M., FITZGERALD C., LUNNEY J.G., COEY J.M.D. **Phys Rev Lett** 93 (17): 1772061- 1772064. 2004.
- SCHWARTZ D.A., GAMELIN D.R. **Adv Mater** 16 (23-24): 2115-2119. 2004.
- SCHWARTZ D.A., NOBERG N.S., GUYEN P.N., PARKER J.M., GAMELIN D.R. **J Am Chem Soc** 125 (43): 13205-13218. 2003.
- Powder diffraction file, 36-1451 for hexagonal Zinc Oxide, **JCPDS**, International Center for Diffraction Data. 1997.
- Powder diffraction file, 89-1397 for hexagonal Zinc oxide, **JCPDS**, International center for Diffraction Data. 2001.
- KWON Y.J., KIM K.H., LIM C.S., SHIM K.B. **J Ceram Proc Res** 3: 146-149. 2002
- SILVA R., ZANIQUELLI M. **Colloid and Surface** 198 (200): 551-558. 2002.
- WALDRON R.D. **Phys Rev** 99 (6): 1727-1734. 1955.
- COZZOLI P.D., CURRI M.L., AGOSTIANO A., LOMASCOLO L.G. **Phys J Chem B** 107 (20): 4756-4762. 2003.
- PANKOVE J. **Optical Processes in Semiconductors**. Dover publications Inc. New York (USA). 34-81. 1971.
- ELILARASSI R., CHANDRASEKARAN G. **Mater Chem and Phys** 123: 450-455. 2010.
- CARRERO A. Preparación y caracterización de nanopartículas del semiconductor ZnO dopado con Ni, Co. Tesis de Licenciatura en Física, Univ. Los Andes. Mérida, Venezuela. 2012.
- DIOURI J., LASCARAY J.P., EL AMRANI M. **Phys Rev B** 31(12): 7995-7999. 1985.
- BYLSMA R.B., BECKER W.M., KOSSUT J., DEBSKA U., YODER-SHORT D. **Phys Rev B** 33 (12): 8207-8215. 1986.
- LEE Y.R., RAMDAS A.K., AGGARWAL R.L. **Phys Rev B** 38 (15): 10600-10610.1988.
- KIM Y.D., COOPER S.L., KLEIN M.V., JONKER B.T. **Phys Rev B** 49 (3): 1732-1742. 1994.
- MADELUNG O. **Semiconductors Basic Data**. Springer. Berlin (Germany). 173-244. 1996.
- KOIDL P. **Phys Rev B** 15(5): 2493-2499. 1977.
- KIM K.J., PARK Y.R. **Appl Phys Lett** 81(8): 1420-1422. 2002.
- BOULLOUDENINE M., VIART N., COLIS S., DINIA A. **Chem Phys Lett** 397: 73-76. 2004.
- RAMACHANDRAN S., TIWARI A., NARAYAN J. **Appl Phys Lett** 84(25): 5255-5257. 2004.
- RAM SESHADRI. **Curr Opin Sol State Mater Sci** 9: 1-7. 2005.
- YIN S., XU M. X., YANG L., LIU J. F., ROSNER H., HAHN H., GLEITER H., SCHILD D., DOYLE S., LIU T., HU T.D. **Phys Rev B** 73: 2244081- 2244085. 2006.