SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DEL SISTEMA Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄

Por

Rolando Pedro Guzmán Blas

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS en Física

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ 2005

Aprobado por:

Marahaj Tomar, Ph.D. Presidente, Comité Graduado

Dorial Castellanos, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

Hector Jimenez, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

Jayanta Banerjee, Ph.D. Representante de Estudios Graduados

Félix Fernández, Ph.D. Director de Departamento Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

ABSTRACT

Zno is a wide band gap semiconductor ($E_g=3.6eV$) with direct transition, thus magnetic ion substituted ZnO could be useful for spin-based applications. With this motivation, I investigated $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ including synthesis by a solution route (sol-gel) and thin films by spin coating. The structural analysis was performed by XRD and Raman spectroscopy, and the magnetic behavior was investigated by Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) for various compositions ($0 \le x \le 1$).

For all the compositions ($0 \le x \le 1$), the material was a single-phase polycrystalline for powders and films. The structural characterization suggests cubic spinel for the compositions x=0 and x=1. For other compositions ($0 \le x \le 1$), the structure was orthorhombic spinel.

For magnetic behavior at room temperature, the SQUID measurements showed that the material could be ferrimagnetic for x=0, as well as could be superparamagnetic for x=0.2 and x=0.4, and ferrimagnetic for x=0.5 and x=0.7.

In the future, thin films could be investigated for practical device applications.

RESUMEN

El ZnO es un semiconductor con un amplio ancho de banda (3.6 eV) con transición directa, así sustituyendo un ion magnético en el ZnO podría ser útil para aplicaciones basados en el spin. Con esta motivación, yo investigué $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ incluyendo la síntesis por la ruta de solución (sol-gel) y películas delgadas por "spin coating". El análisis estructural fue hecho por XRD y espectroscopia Raman, y el comportamiento magnético fue hecho por SQUID para diferentes composiciones ($0 \le x \le 1$).

Para todas las composiciones ($0 \le x \le 1$), el material presentó una fase simple policristalina tanto para polvo como películas. El análisis estructural sugirió una espinel cúbica para las composiciones x=0 y x=1. Para las otras composiciones ($0 \le x \le 1$), la estructura fue espinel ortorrómbica.

Para el comportamiento magnético a temperatura ambiente, la mediciones en SQUID mostraron que el material podría ser ferrimagnético para x=0, así como podría ser superparamagnético para x=0.2 y x=0.4, y fue ferrimagnético para x=0.5 y x=0.7.

En el futuro, las películas delgadas serian investigadas para aplicaciones en dispositivos.

DEDICATORIA

A Dios que siempre me protege y me ama

y me da luz suficiente para aprender todo aquello

que necesito experimentar y conocer.

Al hermanito Javier por la confianza que en mi tuvo

para verme crecer y triunfar.

A mis padres Franklin y Esmerida, y hermanos,

a este lindo país Puerto Rico,

y en especial a la paciencia y confianza de mi amada Nancy.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Departamento de Defensa (DoD), al Departamento de Energía (DoE) y al Departamento de Física-UPRM por el apoyo académico y económico en mis estudios e investigación.

Agradezco al Dr. Marahaj S. Tomar por su apoyo intelectual y científico en el desarrollo y culminación de la investigación.

Agradezco a todas las personas que me facilitaron el uso de instrumentos y equipos para realizar las mediciones y así culminar la investigación.

Agradezco a los hermanos Ernesto y Nora por el apoyo espiritual que me brindaron desde Perú en todo momento.

Agradezco a todos mis compañeros de estudios, en especial a Ricardo Melgarejo, Arturo Hidalgo, María Salazar y Sandra Dussan quienes me apoyaron desde mi llegada a Puerto Rico.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLASviii
LISTA DE FIGURASix
CAPITULO I:1
1. INTRODUCCION1
2. MOTIVACION2
CAPITULO II:
3. FUNDAMENTO TEORICO
3.1. Definición de conceptos básicos3
3.1.1. Inducción magnética y magnetización3
3.1.2. Densidad de flujo (Φ)4
3.1.3. Susceptibilidad y Permeabilidad5
3.1.4. Curva de histéresis7
3.2. Ferritas
3.2.1. Ferritas cúbicas8
3.3. ZnFe ₂ O ₄ 10
3.4. CoFe ₂ O ₄ 11
CAPITULO III13
4. MATERIALES Y METODOS13
4.1. Elaboración de las soluciones precursoras13
4.2. Preparación de polvos y películas delgadas14

4.2.1. Preparación de muestras en forma de polvo15
4.2.2. Preparación de películas sobre substratos15
4.3. Caracterización de productos16
CAPITULO IV
5. RESULTADOS Y DISCUSION
5.1. Análisis del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ empleando la difracción de rayos X18
5.2. Estudio del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ aplicando la espectroscopia Raman24
5.3. Estudio de la magnetización del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ 29
5.4. Imágenes de AFM del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ 36
CAPITULO V40
6. CONCLUSIONES40
7. RECOMENDACIÓN41
REFERENCIAS42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Valores del tamaño de grano y de la concentración de Co de los polvos	
del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	.19
Tabla 2: Valores del tamaño de grano y de la concentración de Co de las películas	
del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	.22

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de materiales magnéticos	5
Figura 2: Curvas de magnetización de los materiales magnéticos	6
Figura 3: Curva de histéresis	7
Figura 4: Esquema de la estructura de espinel mostrando sus sitios octaédrico (A) y	
tetraédrico (B)	9
Figura 5: Diagrama del método de sol-gel	14
Figura 6: Esquema de la elaboración de las películas delgadas	. 15
Figura 7: Difracción de rayos X de los polvos del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	18
Figura 8: Gráfica del tamaño de grano versus concentración de Co (valor de x)	
en polvo para el sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	20
Figura 9: Difracción de rayos X de películas sobre Pt para el sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	
producidos a 750°C	21
Figura 10: Gráfica del tamaño de grano versus concentración de Co de películas	
del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	22
Figura 11. Espectroscopia Raman del polvo del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	25
Figura 12. Espectroscopia Raman de las películas a 750°C del sistema	
Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	27
Figura 13: Gráfica de la concentración de Co versus FWHM de las películas	
del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	28
Figura 14: Curva de magnetización del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ para x=0	
a la temperatura de 300K	30

Figura 15: Curva de magnetización del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ para x=0.2
a la temperatura de 300K
Figura 16: Curva de magnetización del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ para x=0.4
a la temperatura de 300K
Figura 17: Curva de magnetización del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ para x=0.5
a la temperatura de 300K
Figura 18: Curva de magnetización del sistema Zn _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ para x=0.7
a la temperatura de 300K
Figura 19: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0
cuyo tamaño de imagen es 5µm
Figura 20: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.2
cuyo tamaño de imagen es 5µm
Figura 21: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.4
cuyo tamaño de imagen es 5µm
Figura 22: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.5
cuyo tamaño de imagen es 5µm
Figura 23: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.7
cuyo tamaño de imagen es 5µm
Figura 24: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=1.0
cuyo tamaño de imagen es 5µm
- -

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales magnéticos son importantes para la tecnología. Un tipo de ellos son las ferritas que han sido ampliamente usados. El desarrollo en técnicas de síntesis ha permitido el interés en el estudio de estos materiales [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Así mismo, existe gran interés en la preparación de películas de ferritas aplicando los diferentes métodos [1, 7, 8, 9] para estudiar las propiedades físicas y expandir sus aplicaciones.

Tipos de ferritas son ZnFe₂O₄, CoFe₂O₄ donde se han realizado diferentes estudios de sus propiedades físicas [1, 3, 10,11,12] utilizando diferentes instrumentos como el difractómetro de rayos X [2,3,6,12,13,14,15,], el espectrómetro Raman [1,15], el espectrómetro Mössbauer [3,4,12,13,14,16,17], el espectrómetro magneto-óptico de Kerr [10,18,19], SQUID [4,20], AFM [2,7], TEM [5,13,6,7],SEM [5,12,14,15], el magnetómetro VSM(Vibrating Sample Magnetometry) [2,3,4,12,13].

Las películas de ferrita son de particular interés por sus aplicaciones en alta frecuencia debido a su baja conductividad, así como a su baja perdida de corriente comparada con las películas de aleaciones metálicas, y su altas magnetizaciones de saturación y temperaturas de Curie[7]. Actualmente, los componentes de ferrita en forma de cerámico se emplean en dispositivos discretos en las frecuencias de microondas, pero no son compatibles con el diseño del circuito. Para los dispositivos magnetostáticos de longitud de onda corta y los usos acústicos de la microonda, las películas delgadas son necesarias para reducir la atenuación de la onda

1

debido a que se dispersa en los límites de grano. El crecimiento acertado de las ferritas en forma de película delgada es un paso importante hacia su incorporación futura como inductores y filtros, por ejemplo, en los circuitos integrados que funcionan en las frecuencias de microondas.

En la presente investigación se estudió la síntesis del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ (polvo y películas delgadas), así como su caracterización estructural (XRD y Raman) y magnética (SQUID), para diferentes valores de "X" en el rango entre 0 y 1.

La síntesis del material se llevó a cabo mediante el método de sol-gel, donde una parte de la solución precursora fue depositada sobre substratos adecuados mediante la técnica de *"spin coating"* y la parte restante de dicha solución se utilizó para la elaboración del material en forma de polvo.

2. MOTIVACIÓN

El motivo principal del presente trabajo es sintetizar el sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ reemplazando zinc (II) por cobalto (II) usando el método de sol-gel y depositar películas con la técnica de *"spin coating"*. Con este trabajo se pretende desarrollar nuevos materiales magnéticos para aplicaciones tecnológicas, utilizando métodos y técnicas de bajo costo y relativa simplicidad, aunque muchos grupos han utilizado una variedad de técnicas de crecimiento de películas.

Otro motivo importante de esta investigación es estudiar el efecto de la variación de los parámetros de composición (valor de x) del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄, en el comportamiento estructural y magnético a temperatura ambiente.

CAPÍTULO II

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Definición de conceptos básicos.

3.1.1. Inducción magnética y magnetización

Cuando un **campo magnético**, **H**, es aplicado a un material, la respuesta del material es llamado **inducción magnética B.** La relación entre **B** y **H** es una propiedad del material. En algunos materiales (y en el espacio vacío) **B** es una función lineal de **H** pero en general es mucho mas complicado, y algunas veces no fácil de evaluar.

La relación entre **B** y **H** es (c.g.s.):

B=H+4 π **M** (1)

y en S.I. es:

 $B=\mu_0(H+M)$ (2)

donde **M** es la magnetización del medio y μ_0 es la permeabilidad del espacio libre.

La magnetización es definida como el momento magnético por unidad de volumen,

 $\mathbf{M}=\mathbf{m}/\mathbf{V} \qquad (3)$

M es una propiedad del material, y depende de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas constituyentes y como estos momentos dipolares actúan entre ellos [22,25].

3.1.2. Densidad de flujo (Φ)

La inducción magnética, **B**, es lo mismo como la densidad del flujo (Φ), dentro del medio. Así como en un material, B= Φ /A, por analogía con H= Φ /A en el espacio libre. En general, la densidad de flujo en el interior de un material es diferente que en el exterior. En realidad, los materiales magnéticos pueden ser clasificados basados en la diferencia entre su flujo interno y externo.

Si el flujo magnético interior es mucho menor que el flujo magnético exterior entonces el material es conocido como diamagnético. Ejemplos de materiales diamagnéticos son el bismuto y el grafito. Estos materiales tienden a excluir el campo magnético desde su interior. Su momento dipolar es cero. Si el flujo magnético interior es levemente mayor que el flujo exterior entonces el material puede ser paramagnético (Na, Al) o antiferromagnético (MnO, FeO). En materiales paramagnéticos y antiferromagnéticos, los átomos o iones constituyentes tienen momento magnético dipolar. En paramagnéticos, estos momentos dipolares son aleatoriamente orientados, y en los antiferromagnéticos, ellos son ordenados antiparalelos uno del otro. Finalmente, si el flujo magnético interior es mucho grande que el flujo exterior entonces el material es ferromagnético o ferrimagnetico. La figura 1 muestra los diferentes tipos de materiales magnéticos.

En ferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos de los átomos tienden a alinearse en la misma dirección. Los ferrimagnéticos son parecidos a los antiferromagnéticos, donde los dipolos se alienan antiparalelamente, sin embargo algunos de los momentos dipolares son mas grandes que los otros, así el material tiene un momento magnético total neto. Los ferromagnéticos y ferrimagnéticos tienden a concentrar el flujo magnético en sus interiores [22,23].

4



Figura 1: Tipos de materiales magnéticos

3.1.3. Susceptibilidad y Permeabilidad.

La razón de M y H es llamado susceptibilidad

La susceptibilidad indica como responde un material a un campo magnético aplicado.

La razón de B y H es llamado permeabilidad

$$\mu = \mathbf{B}/\mathbf{H} \tag{5}$$

La permeabilidad indica cuan permeable es el material al campo magnético. Un material que concentra una gran cantidad de densidad de flujo en su interior tiene una alta permeabilidad. La relación entre la permeabilidad y la susceptibilidad es:

$$\mu = 1 + 4\pi \chi \quad (c.g.s.) \qquad (6)$$
$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (S.I.) \qquad (7)$$

donde μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre [22, 23,24].

La gráfica de M o B versus H son llamados curvas de magnetización, y son característicos del tipo de material, como se muestra en la figura 2.



a. Curva de magnetización para dia-,para- y antiferromagnético

b. Curva de magnetización para ferri- y ferromagnetismo

Figura 2: Curvas de magnetización de los materiales magnéticos

En la figura 2(a) se observa que grandes campos son necesarios para causar pequeños cambios en la magnetización y cuando el campo es retirado ya no hay magnetización. Para los diamagnéticos, la pendiente de la curva M-H es negativa, y la permeabilidad es ligeramente menor que uno. Para los para- y antiferromagnéticos la pendiente es positiva y la susceptibilidad y permeabilidad correspondientes son pequeños y positivas, y ligeramente más grande que la unidad.

En la figura 2(b) se observa que con pequeños campos aplicados se obtiene magnetización de gran magnitud y que la magnetización se satura sobre un cierto campo aplicado. Un incremento en el campo causa un pequeño incremento en la magnetización. La susceptibilidad y la permeabilidad son valores grandes y positivos, así como son funciones del campo aplicado [23].

3.1.4. Curva de histéresis.

Es la gráfica de B versus H o M versus H trazada por la magnetización y desmagnetización de un material ferro o ferrimagnetico.



Figura 3: Curva de histéresis

La figura 3 muestra la curva de histéresis donde se observa los puntos: B_s es la inducción normal o de saturación, B_r es la inducción residual o rententividad o remanente, H_c es la coercitividad donde la inducción es cero. Dependiendo del valor de la coercitividad, los materiales ferromagnéticos se clasifican en duros o blandos. Un material duro necesita un campo intenso para reducir su inducción a cero. Un material blando es fácilmente saturado pero también fácilmente desmagnetizado. Los materiales magnéticos duros y blandos tienen aplicaciones complementarias. Las aplicaciones particulares de los materiales ferrimagnéticos y ferromagnéticos es determinado en gran parte de las características mostradas por sus curvas de histéresis [22, 23, 24,25].

3.2. Ferritas

Las ferritas son los ferrimagnéticos más importantes tecnológicamente. Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos y son eléctricamente aislantes. Y debido a ello se utilizan en situaciones donde la conductividad eléctrica es perjudicial como muestran la mayoría de los materiales ferromagnéticos. Por ejemplo se utilizan extensamente en alta frecuencia, porque un campo de corriente alterna no induce corrientes parásitas indeseables en un material aislante.

Hay dos tipos comunes de ferritas con simetrías estructurales diferentes que son: las ferritas cúbicas y las ferritas hexagonales [22].

3.2.1. Ferritas cúbicas

Las ferritas cúbicas tienen la fórmula general **MO.Fe₂O₃**, donde M es un ion divalente, tales como Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Mg²⁺. Las ferritas cúbicas se cristalizan en una estructura de espinel [14,16]. Los aniones de oxígeno están empaquetados en un arreglo FCC tal que hay dos

clases de espacios entre los aniones – los sitios coordinados tetraédricos (o A), y los sitios coordinados octaédricos (o B). Los cationes ocupan los espacios, aunque no todos los espacios son ocupados. La figura 4 muestra la estructura de espinel de la ferrita cúbica. La estructura de espinel ideal esta caracterizado por dos parámetros, la constante de red "a" y el parámetro de oxígeno "u" [16]. En la estructura de espinel ideal, el parámetro de oxígeno u=3/8=0.375. Sin embargo, en muchos espineles u≠0.375 las cuales cambian a una distorsión trigonal de octaedros de oxígenos rodeando al sitio B a lo largo de {111} mientras que los sitios A permanecen en simetría cúbica.



Figura 4: Esquema de la estructura de espinel mostrando sus sitios octaédrico (A) y tetraédrico (B)

En la estructura de espinel normal, los iones divalentes M²⁺ están en los sitios A, y los iones de Fe³⁺ ocupan los sitios B. Ejemplos de tales ferritas incluye a ZnO.Fe₂O₃ y CdO.Fe₂O₃, los cuales son paramagnéticos. En el espinel inverso, los iones divalentes ocupan algunos de los

sitios B, y los iones de Fe³⁺ están divididos igualmente entre los sitios A y B. Ejemplos de ellos son las ferritas de Hierro, de Cobalto y de Níquel, todos ellos son ferrimagnéticos. Los momentos de espines de todos los iones de Fe³⁺ en los sitios octaedros están alineados paralelos a los otros, pero dirigidos opuestamente a los momentos de los espines de los iones Fe³⁺ ocupando los sitios tetraedros. Entonces los momentos magnéticos de todos los iones Fe³⁺ se cancelan y no hacen una contribución neta a la magnetización del sólido. Sin embargo todos los iones divalentes tienen sus momentos alineados paralelos a los otros, y este momento total es responsable de la magnetización neta. Así la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada del producto de los momentos de espín neto, de cada catión divalente y de la concentración de los cationes divalentes. Las ferritas cúbicas son blandas, y así son fácilmente magnetizados y desmagnetizados. Combinando con su alta permeabilidad y su magnetización de saturación, y baja conductividad eléctrica, esto los hace particularmente apropiados como corazas para las bobinas de inducción que funcionan en altas frecuencias. Su alta permeabilidad concentra la densidad del flujo dentro de la bobina y realza la inductancia, y su alta resistividad eléctrica reduce la formación de las corrientes parásitas indeseables.

3.3. ZnFe₂O₄

ZnFe₂O₄ es uno de los óxidos binarios de ferrita con la estructura de espinel, y es paramagnético a temperatura ambiente [22], también ha sido estudiado como ferrimagnético [1, 4,17], otros lo han estudiado como antiferromagnético por debajo de 10K [26].

La fórmula estructural es generalmente escrito como (ZnFe)_x[ZnFe]_{2-x}O₄, donde los paréntesis y los corchetes denotan los lugares de coordinación del tetraedro (A) y octaedro(B), respectivamente , y donde x representa el grado de inversión definida como la fracción de los

sitios (A) ocupados por Fe³⁺. La temperatura y el tratamiento mecánico generalmente influyen en el desorden de los iones Zn y Fe sobre los sitios del tetraedro y octaedro [4,27], lo cual conduce a una variación significante en la estructura.

Los rayos X (difracción) indican que $ZnFe_2O_4$ se cristaliza en una estructura cúbica con un parámetro de celda unitaria de a=8.4416À y parámetro de oxígeno u=0.3845 [16]. La muestra de $ZnFe_2O_4$ tiene cierto grado de desorden de iones de Fe y Zn sobre los sitios tetraedrales y octaedrales con un parámetro de inversión de x= 0.10 [28].

El espinel ZnFe₂O₄ tiene una estructura cúbica que pertenece al grupo espacial O⁷_h(Fd3m). Aunque la celda unitaria llena contiene 56 átomos, la celda de Bravais más pequeña consiste de 14 átomos; consecuentemente, el análisis del factor del grupo predice los siguientes modos en el espinel ZnFe₂O₄ [1]:

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}$$
(8)

Hay cinco modos activos Raman de primer orden (A_{1g}+Eg+3F_{2g}), y todos estos modos fueron observados en condiciones normales.

3.4. CoFe₂O₄

Como un candidato importante para usar en grabaciones de medio magnético y magneto-óptico, el espinel CoFe₂O₄, un óxido binario de ferrita con alta coercitividad, saturación de magnetización moderada, así mismo con una gran estabilidad química y dureza mecánica, ha sido extensivamente estudiado [7, 29,46].

CoFe₂O₄ es predominantemente un espinel inverso con la fórmula:

$$Co_xFe_{1-x}(Co_{1-x}Fe_{1+x})O_4 \text{ (con } x \rightarrow 0)$$

donde x es el factor de distribución del catión el cual describe la fracción de los sitios tetraédricos ocupados por los cationes Co²⁺ [15]. Como es bien conocido, la anisotropía uniaxial con una razón alta de remanencia, la cual hace al espinel CoFe₂O₄ un prometedor material magnético permanente, puede ser inducido por un recocido magnético [30]. Varios modelos han sido propuestos incluyendo el modelo de migración de ión, en la cual la distribución de los cationes ha cambiado; por ejemplo los iones de Co migran de los sitios octaédricos a los sitios tetraédricos mientras que los hierros migran de los sitios tetraédricos a los sitos octaédricos. Sin embargo, el mecanismo gobernante de la formación de la anisotropía uniaxial todavía necesita más investigación. La migración del ion en el espinel CoFe₂O₄ ha sido estudiada experimentalmente por espectroscopia Mössbauer [31].

El CoFe₂O₄ tiene una estructura de espinel inversa cúbica con grupo espacial $O_{h}^{7}(Fd3m)$, la cual da 39 modos normales [15]:

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}$$
(9)

donde los 5 modos ópticos son activos Raman (A_{1g}+Eg+3F_{2g}) y cuatro son activos infrarrojos (4F_{1u}).

En las fórmulas 8 y 9 las letras de los sumandos y los subíndices tienen los siguientes significados:

- A: simétrico con respecto al eje principal de simetría.
- B: antisimétrico con respecto al eje principal de simetría.
- E: vibraciones doblemente degeneradas.
- F: vibraciones triplemente degeneradas.

g y u: simétrico o antisimétrico con respecto a un centro de simetría.

1 y 2: simétrico o antisimétrico con respecto a un eje de rotación o eje de rotación-reflexión.

CAPÍTULO III

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Elaboración de las soluciones precursoras

La síntesis de los materiales se llevó a cabo empleando el método de sol-gel. En la elaboración de las soluciones precursoras se usaron los siguientes reactivos:

Acetato de zinc (II),ACS, 98%-101% [Zn(OOCCH3)2 ·2 H2O]

Acetato de cobalto (II) tetrahidratado,98+% [Co(OOCCH3)2 4 H2O]

Acetilacetonato de hierro (III), 99% [Fe(CH 3COCHCOCH3)3],

como fuentes de zinc, cobalto y hierro respectivamente.

El solvente que se utilizó para la preparación de las diferentes soluciones fue ácido 2etilhexanoico 99% [CH3(CH2)3CH(C2H5)CO2H]. Los pesos estequiométricos de los reactivos en la composición deseada se disolvió en proporciones adecuadas de acuerdo al siguiente procedimiento:

 $De Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4 \text{ se tiene (1-x)}.Zn \rightarrow A \qquad x.Co \rightarrow B \qquad 2.Fe \rightarrow C; \text{ donde}$

$$A = \frac{(1-x).Zn}{(1-x).Zn + x.Co + 2.Fe}G$$
 (10)

$$B = \frac{x.Co}{(1-x).Zn + x.Co + 2.Fe}G$$
(11)

$$C = \frac{2.Fe}{(1-x).Zn + x.Co + 2.Fe}G$$
 (12)

Donde A, B y C son las cantidades en gramos de Zinc, Cobalto, Hierro respectivamente y "G" es la cantidad de la composición del material a preparar.

4.2. Preparación de polvos y películas delgadas

Los procedimientos involucrados se resumen en el siguiente diagrama de flujos:



Figura 5: Diagrama del método de sol-gel

4.2.1. Preparación de muestras en forma de polvo

Las soluciones fueron mezcladas en caliente y sometidas a reflujo. Una solución homogénea fue obtenida. Una parte de la solución se secó en un plato caliente, revolviendo constantemente hasta obtener el polvo correspondiente. El polvo fue molido en un mortero de ágata y tratado térmicamente a las temperaturas de 750°C y 850°C por 4 horas para estudiar la fase deseada.

4.2.2. Preparación de películas sobre substratos

Parte de la solución preparada se calentó a una temperatura aproximada de 250 °C hasta obtener una solución suficientemente viscosa para la deposición de las películas delgadas (ver Fig. 6).



Figura 6: Esquema de la elaboración de las películas delgadas

Los substratos se limpiaron física y químicamente, es decir, se lavaron con acetona posteriormente con agua destilada deionizada y luego se calentaron a una temperatura aproximada de 300 °C. El tipo de substrato elegido para la deposición de las películas fue de Pt/SiO2, este tipo de substrato se eligió porque es el usado como estándar en la fabricación directa de múltiples componentes electrónicos de diferentes tipos (semiconductores, ferroeléctricos, dieléctricos). Las películas se fabricaron usando la técnica del "*spin coating*" a 5000 RPM (ver Fig. 6) y se trataron térmicamente a temperatura de 750°C por una hora para permitir la formación del material sobre los substratos.

4.3. Caracterización de productos

Ambos tipos de muestras, es decir, películas delgadas y muestras en forma de polvo, se caracterizaron usando:

- Difracción de rayos X a temperatura ambiente (300 K). Los análisis de las muestras en polvo y de las películas delgadas se realizaron en un difractómetro marca *Siemens*, modelo D5000 (Línea CuKα).
- Se aplicó espectroscopia Raman a las muestras de polvo y a las películas delgadas usando para el análisis un espectrómetro "*Jobin Yvon T64000 triple monochrometer*", un microscopio óptico con objetivo de 80X para enfocar el haz de luz hasta la muestra donde alcanzaba un diámetro de aproximadamente 2 μm, un láser "*Coherent INNOVA 99*" de Ar+ (λ=514.5 nm) fue usado como fuente de excitación de radiación.
- El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras en polvo se realizó mediante un magnetómetro tipo SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device") Quantum Design MPMS ("Magnetic Property Measurement System") Modelo 5S. El

MPMS es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la magnetización (*M*) y susceptibilidad (χ) de pequeñas muestras experimentales sobre un amplio rango de temperaturas (de 1.7 K a 300 K habitualmente) y campos magnéticos (de 5 T a –5 T usualmente).

CAPÍTULO IV

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Análisis del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ empleando la difracción de rayos X



Figura 7: Difracción de rayos X de los polvos del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ Las muestras de polvo de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8,

0.9 y 1.0 tratadas térmicamente a 750°C durante cuatro horas fueron analizadas por difracción de

rayos X a la temperatura de 300K. La figura 7 muestra el patrón de difracción de Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ preparadas a 750°C, en la que se observó que el material se cristaliza en una estructura de espinel [4,15]. Esta gráfica mostró que no existe ningún cambio significativo entre los picos de rayos X en este material y los reportados en otras investigaciones [4,6, 15].

En la figura 7 se observaron seis picos en ángulos 20 de 29.9°, 35.2°, 53.3° y 56.7°, correspondiendo a los planos (220), (311), (400), (422) y (511) de los policristalinos $CoFe_2O_4$ [15,32] y ZnFe₂O₄ [4,6]; la apariencia de estos picos de difracción demuestra que la fase simple del policristalino Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ puede ser formada por el método de sol-gel. Así mismo, se observó que existen dos picos de ángulos 20 en 32.8° y 54.1° correspondiendo a los planos (104) y (116) de Fe₂O₃ que se encuentran dispersadas en Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ [6]. También se observó que al aumentar la concentración de Co, los picos se desplazan ligeramente hacia la derecha y los picos decrecen en tamaño.

Aplicando la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño de grano para los diferentes valores de concentración de Co (valor de x)[33], el cual se muestra en el siguiente cuadro:

Tabla 1: Valores del tamaño de grano y de la concentración de Co de los polvos del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄

X(Co)	0.0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.75	0.8	0.9	1.0
D(nm)	36.41	47.87	55.26	48.41	47.37	46.75	46.74	47.14	49.88	49.98	55.17	48.5	39.49

Al graficar lo valores de la tabla 1 se obtuvo la figura 8, en la cual se observó que el grano crece desde un valor de 36.41 nm para x=0 hasta un valor de 55.26 nm para x=0.2; a

continuación disminuyó hasta un valor de 46.74 nm para x=0.5; luego comenzó aumentar hasta un valor de 55.17 nm para x=0.8 y finalmente disminuyó hasta un valor mínimo de 39.49 nm para x=1.



Figura 8: Gráfica del tamaño de grano versus concentración de Co (valor de x) en polvo para el sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄

La figura 9 muestra el patrón de difracción de rayos X para películas delgadas del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ que fueron depositas en substratos de Pt/TiO2/SiO2/Si, se observó que

las películas son policristalinas mostrando sus picos predominantes (311), (220), (511). Así mismo ya no muestra los picos de Fe_2O_3 . El cual nos indica que no hay rastros de Fe_2O_3 dispersados en las películas como se halló en las muestras de polvo.



Figura 9: Difracción de rayos X de películas sobre Pt para el sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ producidos a 750°C.

Aplicando la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño de grano para los diferentes valores de concentración de Co (valor de x)[33], el cual se muestra en el siguiente cuadro:

Tabla 2: Valores del tamaño de grano y de la concentración de Co de las películas del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

X(Co)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
T(nm)	36.17	56.84	54.7	51.34	62.30	72.87	51.70	66.51	44.17	71.41	30.18

Al graficar el tamaño de grano versus la concentración se obtuvo la figura 10 donde se observó que el tamaño de grano estaba disperso entre 30.18 nm que es para x=1.0 y 72.70 nm que es para x=0.5. Al compararlo con el tamaño de grano de las muestras de polvo del mismo sistema se observó que difieren.



Figura 10: Gráfica del tamaño de grano versus concentración de Co de películas del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Según Seung Wha y otros [3] determinaron el tamaño de grano para x=0,0.1, 0.3, 0.5, 0.9 y 1 aplicando el método de Scherrer, siendo los valores entre 10 y 75 nm para polvos. En la cual los valores obtenidos en este trabajo se hallan dentro de dicho intervalo tanto para películas como para polvos, aunque no coinciden cuando indican que el tamaño de grano se incrementa con el incremento del contenido de Zinc. Así mismo, J. Ding y otros en el caso cuando x=1 que es la ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), hallaron que el tamaño de grano esta entre 40 y 70 nm pero depositados en sustratos de silicio [12]. Cuando x=0 que es ferrita de zinc (ZnFe₂O₄), S.A. Oliver y H.H. Hamdeh determinaron un tamaño de grano de 39 nm para el polvo [17]. También G.F. Goya y R.H. Rechenberg obtuvieron un valor de 36 nm[34].

Según V. Sepelak y K. Tkacova [35], en la estructura de espinel, la intensidad de (220) depende exclusivamente de los cationes ocupando los sitios (A). De otra manera, la intensidad de (222) depende de los cationes de los sitios (B) solamente. El cambio aparente en las intensidades de los picos (220) y (222) indica que la concentración de cationes de la posición (A) decrece y el número de cationes ocupando la posición (B) se incrementa, es decir, los cationes pasan adecuadamente de los sitios tetraédricos hacia los sitios octaédricos.

Así mismo, considerando las fórmulas estructurales según W. Fontjin y otros[18], siendo para ZnFe₂O₄ su fórmula estructural [Zn]^T[Fe]₂^oO₄ y para CoFe₂O₄ su fórmula estructural [Fe]^T[Co,Fe]^oO₄ ,se puede describir una posible explicación sobre la migración de los iones de Zn,Co y Fe cuando varia la composición en el sistema. Cuando se comienza a agregar Zn (o disminuir Co) al sistema, los iones de Zn comienzan a ocupar los lugares de los iones de Fe que se encuentran en los sitios tetraedrales y estos iones de Fe migran hacia los sitios octaedrales desplazando a los iones de Co, incrementando con ello los iones de Fe en los sitios octaedrales. De esta manera el sistema se transforma de una estructura espinel inversa a una estructura

espinel normal. Este proceso ocasiona que en los rayos X se observe que los picos aumenten de tamaño conforme se incrementa el Zn (o disminuye el Co) y que los picos se desplacen ligeramente, puesto que en la estructura lo que ocurre es que los iones de Zn reemplazan a los iones de Fe en los sitios tetraedrales y estos desplazan a los iones de Co de los sitios octaedrales.

También se observó al comparar la difracción de rayos-X entre polvo y película, todos los picos de las muestras de polvo coinciden con los picos de la muestras de películas, desapareciendo los picos de Fe₂O₃ en las películas. Estos resultados confirman que es posible sintetizar Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ mediante el método propuesto en esta investigación que es la de sol-gel y preparar películas mediante la técnica de "*spin coating*".

5.2. Estudio del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ aplicando la espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy poderosa, el cual ha sido frecuentemente usado para identificar las vibraciones microscópicas causadas por ligeras distorsiones estructurales; así es muy prometedor utilizar la espectroscopia Raman para que proporcione información adicional para reconciliar los desacuerdos estructurales existentes. Por esta razón los polvos como las películas de Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ fueron analizadas por espectroscopia Raman.

La figura 11 muestra la espectroscopia Raman de los polvos de Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para los valores de x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 a condiciones ambientales. De acuerdo a los estudios previos de T. Yu y otros [15], se asignó el modo Raman de alta frecuencia en 668cm⁻¹ al modo del sitio T, el cual refleja el efecto de la red local sobre la subred tetraédrica, y el pico en 463 cm⁻¹ al modo del sitio O, el cual refleja el efecto de la red local en la subred octaédrica. Esto es

consistente con el estudio Raman en Fe₃O₄ [36], en la cual el modo del sitio T esta en 670cm⁻¹, y en el NiFe₂O₄ [37], esta en 701cm⁻¹ y el modo del sitio O, en ambos esta en 585cm⁻¹.



Figura 11: Espectroscopia Raman del polvo del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄

Así mismo, en las espineles cúbicas incluyendo las ferritas, los modos sobre los 600cm⁻¹ corresponden al movimiento del oxígeno en el punto tetraédrico AO₄ [1]. Así el modo en 668cm⁻¹ puede ser razonablemente considerado como simetría A_{1g}. Los otros modos de frecuencias bajas, es decir 463 cm⁻¹ y 555 cm⁻¹ representan las características de los sitios octaédricos (BO₆);

por ello los tres modos 463, 555 y 668 cm⁻¹ para x=1 representan ampliamente dichas características.

De igual forma en la figura 11 se observó que la espectroscopia Raman de los polvos del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ son de un material de estructura ortorrómbica, tal como indicó A.E. Pantoja, H.J. Trodahl y R. G. Bucley [41] cuando estudió la espectroscopia Raman del ortorrómbico La_{1-x} Ca_xMnO₃, el cual presentaba anomalías en las curvas conforme se mostró en las curvas de los polvos del sistema en este trabajo así mismo el mecanismo de migración, explicado anteriormente, origina cierta inestabilidad en la estructura de espinel conforme se muestra en la espectroscopia Raman.

La figura 12 muestra la espectroscopia Raman de las películas de Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para los valores de x =0,0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9 y 1 medidos a la temperatura ambiente. Como se explicó en los párrafos anteriores relacionados a los polvos, en forma análoga se observó modos sobre los 689 cm⁻¹ los cuales corresponden al movimiento del oxígeno en el tetraedro AO₄, así mismo los modos 689 cm⁻¹ de x=1 y 631cm⁻¹ de x=0 pueden ser considerados de simetría A_{1g}. Los modos de bajas frecuencias 467 cm⁻¹ para x=1 y 501 cm⁻¹ para x=0 representan las características de los sitios octaédricos (BO₆)[1,37].



Figura 12: Espectroscopia Raman de las películas a 750°C del sistema Zn_{1- x}Co_xFe₂O₄

Así mismo en la figura 12 que muestra la espectroscopia Raman de la películas del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ se observó otros picos que son 225, 244, 288 y 351 cm⁻¹ que conforme se incrementa el contenido de cobalto los picos disminuyen en intensidad hasta x=0.2, luego desaparecen. De igual manera se observó un lomo en 1101cm⁻¹ para x=0 pero en x=0.1 se amortigua para que desaparezca en x=0.2. E n 1308 cm⁻¹ existe un pico para x=0, bruscamente disminuye hasta que desaparece en x=0.2. Esto indica que hay un cambio de fase entre x=0.2 y

x=0.3, conforme analizaron Zhongwu y otros al realizar el estudio de $CoFe_2O_4$ [1], donde indicaron que un mecanismo de transición contribuye a dicha fase de transformación, el cual el ion Fe⁺³ tiene una longitud de enlace mas grande que del promedio en el octaedro FeO₆, el cual podría originar la inestabilidad de la estructura de espinel cuando se incrementan el contenido de cobalto.



Figura 13: Gráfica de la concentración de Co versus FWHM de las películas del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

En la figura 13 se muestra la gráfica del ancho de los picos Raman (FWHM) de los sitios tetraedral y octaedral versus la concentración de x cuando se incrementa el cobalto de las películas de Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄. En la figura se observó que el ancho de los picos Raman del sitio

tetraedral se incrementa conforme se incrementa el cobalto; mientras que el ancho de los picos Raman del sitio octaedral decrece conforme se incrementa el cobalto. Considerando la migración del catión en el espinel, los iones Fe³⁺ del sitio tetraedral migran del sitio tetraedral al octaedral, desplazando el mismo número de iones de Co²⁺, esta migración de los cationes de Fe entre sitios puede romper el orden de los cationes e introducir un desorden en los sitios tetraedrales y octaedrales al mismo tiempo. Así mismo, el decremento en el ancho de los picos Raman en los sitios octaedrales nos indican que los sitios octaedrales pueden ser fuertemente afectados por un campo magnético externo, según indicaron Kim y otros [31], Liu y otros [38] y T. Yu y otros [15]. Por esta razón, cuando se incrementa la concentración de cobalto en el sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄, este se ve afectado por campos magnéticos externos si los son aplicados.

5.3. Estudio de la magnetización del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄

El estudio de las propiedades magnéticas de la muestras en estudio se realizó solamente midiendo la magnetización a la temperatura ambiente para los valores de x=0, 0.2, 0.4, 05, 0.7; cuyos rangos de campos magnéticos fueron de -60000 a 60000 Oe para x=0 y x=0.2, -20000 a 20000 Oe para x=0.4; y -1500 a 1500 Oe para x=0.5 y x=0.7.

La figura 14 muestra la curva de magnetización del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para x=0 a la temperatura de 300K, donde se observó que la curva de magnetización es casi una línea recta inclinada pero mostrando una coercitividad de 21.95 Oe.



Figura 14: Curva de magnetización del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0 a la temperatura de 300K

La figura 15 muestra la curva de magnetización del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para x=0.2 a la temperatura de 300K, donde se observó que la curva de magnetización es una línea sigmoidea y tiene una coercitividad de 2.29 Oe.





La figura 16 muestra la curva de magnetización del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para x=0.4 a la temperatura de 300K, donde se observó que la curva de magnetización es una línea sigmoidea y tiene una coercitividad de 3.63Oe.



Figura 16: Curva de magnetización del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.4 a la temperatura de 300K



Figura 17: Curva de magnetización del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.5 a la temperatura de 300K

La figura 17 muestra la curva de magnetización del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para x=0.5 a la temperatura de 300K, donde se observó que la curva de magnetización es una curva de histéresis y tiene una coercitividad de 69.02Oe



Figura 18: Curva de magnetización del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.7 a la temperatura de 300K

La figura 18 muestra la curva de magnetización del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ para x=0.7 a la temperatura de 300K, donde se observó que la curva de magnetización es una curva de histéresis y tiene una coercitividad de 68.92Oe.

En las figuras 14, 15, 16, 17, 18 se observó que las curvas de magnetización cambian conforme se incrementa la concentración de cobalto. Para x=0, que es Zn Fe₂O₄, según S.W. Lee y otros [3] reportaron que la temperatura de Néel es de 35 K y su comportamiento es paramagnético a la temperatura de 300 K. Pero analizando la figura 14, se observó que el material podría tener un comportamiento ferrimagnético. Esta aseveración se basa en que la

curva de magnetización muestra una coercitividad de 21.95 Oe lo que compara favorablemente con la medición hecha por Nakashima y otros [39] que es de 25 Oe a la temperatura de 300k.

De igual manera , según S.W. Lee y otros [3] para x=0.5, que es Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄, la temperatura de Néel es de 520 k y es un material ferrimagnético a 300 K; analizando la figura 17, se observó que la curva de magnetización es una curva de histéresis de un material ferrimagnético. Como también lo corroboraron K. Muraleedharan y otros [42], con la diferencia que la temperatura de Néel es aproximadamente 449 K.

En forma similar, según S. W. Lee y otros [3] para x=0.7, que es Zn_{0.3}Co_{0.7}Fe₂O₄, la temperatura de Néel es de 635 K y que el material es ferrimagnético a la temperatura de 300 K; analizando la figura 18, se observó que la curva de magnetización es una curva de histéresis de un material ferrimagnético, como también lo corroboró S.C. Brargava y P.K. Iyengar [43] al estudiarlo.

Para x=0.4 que es Zn_{0.6}Co_{0.4}Fe₂O₄, según G.A. Pettit y D.W. Forester [44] al realizar un estudio con espectroscopia Mössbauer observó que la temperatura de Néel es (322±5) K y cerca de esta temperatura la muestra tiene un comportamiento superparamagnético. Por eso, analizando la figura 16, se observó que la curva de magnetización podría ser de un material superparamagnético [45], aunque todavía falta realizar más estudios referentes a la magnetización para confirmarlo.

Finalmente, para x=0.2, que es Zn_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄, observando la figura 15 la curva de magnetización presenta las características de un material superparamagnético [39,40,45], puesto que tiene una coercitividad de 2.29Oe, aunque todavía falta realizar estudios sobre la magnetización del material para confirmar lo dicho.

35

5.4. Imágenes AFM del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O_{4.}



Figura 19: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0 cuyo tamaño de imagen es 5µm x 5µm.



Figura 20: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.2 cuyo tamaño de imagen es 5µm x 5µm.



Figura 21: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.4 cuyo tamaño de imagen es 5µm x 5µm.



Figura 22: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.4 cuyo tamaño de imagen es 5µm x 5µm.



Figura 23: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=0.7 cuyo tamaño de imagen es 5µm x 5µm.



Figura 24: Imagen de AFM de una película de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para x=1 cuyo tamaño de imagen es 5µm x 5µm.

Las figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24 mostraron imágenes de AFM de las películas depositadas sobre sustratos del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ cuyos valores de x fueron 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.7 y 1 respectivamente, para un mismo tamaño de imagen de 5µm x 5µm.

Para el valor de x=0.0 se observó que la mayor elevación es de 58.59 nm, para el valor de x=0.2 se observó que la mayor elevación es de 23.68 nm, para el valor de x=0.4 se observó que la mayor elevación es de 93.26 nm, para el valor de x=0.5 se observó que la mayor elevación es de 85.57 nm, para el valor de x=0.7 se observó que la mayor elevación es de 58.35 nm y para el valor de x=1.0 se observó que la mayor elevación es de 33.33 nm, siendo todas las imágenes tridimensionales. Aunque esto no es una indicación que halla un relación entre la concentración de Co y la elevación de la topografía.

Así mismo se observó que las imágenes muestran aproximadamente la misma rugosidad debido a que se observaron similares cantidades de granos a las dimensiones de 5x5 µm.

CAPÍTULO V

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos desarrollados en esta tesis se concluyó que:

6.1. Se sintetizó el sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ utilizando el método de sol-gel y se depositó las películas en sustratos utilizando la técnica de "*spin coating*", siendo confirmados por el análisis mediante rayos X de las muestras de polvo y de las películas delgadas a la temperatura ambiente, mostrando tener una fase policristalina y una estructura de espinel.

6.2. Se estudió el efecto de la variación de los parámetros de la composición (valor de x) en el comportamiento estructural del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄, concluyéndose que la estructura fue una estructura de espinel cúbica cuando x=0 y x=1, pero para los otros valores la estructura de espinel fue una ortorrómbica, siendo estos confirmados por el análisis de la espectroscopia Raman.

6.3. Se estudio el efecto de la variación de los parámetros de composición (valor de x) en el comportamiento magnético del sistema $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ a temperatura ambiente, concluyéndose que cuando x=0 la muestra podría ser un material ferrimagnético; cuando x=0.2 y x=0.4, las muestras podrían ser materiales superparamagnéticos y cuando x=0.5 y x=0.7, las muestras fueron materiales ferrimagnéticos.

7. RECOMENDACIÓN

7.1. Terminar el estudio de la magnetización para los otros valores del sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ a temperatura ambiente, así como estudiar la influencia de la variación de la temperatura en la magnetización.

7.2. Realizar un estudio morfológico al sistema Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄ utilizando los instrumentos como AFM y SEM.

7.3. Sintetizar y caracterizar sistemas similares al $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, tales como $Cd_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

REFERENCIAS

- Z. Wang, D. Schiferl, Y.Zhao, H. St. C. O'Neill. J. Physics & Chemistry of Solids. 2517-2523(2003).
- **2.** A. Lisfi & C.M. Williams. Journal of Applied Physics. 93(10) 8143-8145(2003).
- 3. S.W. Lee, Y.G.Ryu & K.J.Yang. Journal of Applied Physics. 91(10) 7610-7612(2002).
- **4.** H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver. Journal of Applied Physics. 81(4) 1851-1856(1997).
- Y.S. Cho, D.T. Hoelzer, V. L. Burdick & V.R.W. Amarakoon. Journal of Applied Physics. 85(8) 5220-5222(1999).
- 6. G.F.Goya & E.R. Leite. J. Phys.: Condens. Matter 15 641-651(2003).
- Y. Suzuki, R.B. van Dover, E. M. Gyorgy, J.M. Phillips & C.H. Chen. Applied Physics Letter. 68(5) 714-716(1996).
- P.C. Dorsey, P. Lubitz, D.B. Chrisey & J.S. Horwitz. Journal of Applied Physics. 78(8) 6338-6340(1996).
- C.M. Williams, D.B. Chrisey, P. Lubitz, K.S. Grabowski & C.M. Cotell. Journal of Applied Physics. 75(3) 1676-1680(1994).
- **10.** K.J. Kim, H.S. Lee, M.H. Lee & S. H. Lee. Journal of Applied Physics. 91(10) 9974-9977(2002).
- **11.** D.J. Singh, M. Gupta & R. Gupta. Journal of Applied Physics. 91(10) 7370-7372(2002).
- 12. J. Ding, Y J. Chen, Y. Chi & S. Wang. Applied Physics Letters. 77(22) 3621-3623(2000).
- 13. C.S. Kim, Y. S. Yi & K. Park. Journal of Applied Physics. 85(8)523-5225(1999).
- M.R. De Guire, R.C. O'Handley & G. Kalonje. Journal of Applied Physics. 65(18) 3167-3172.

- 15. T. Yu, Z.X. Shen, S. Shi & J. Ding. J. Phys.: Condens. Matter. 14 L613-L618(2002).
- **16.** W. Schiessl, W. Potzel et al. Physical Review B 53(14) 9143-9152(1996).
- **17.** S.A. Oliver, H.H. Hamdeh & J.C. Ho. Physical Review B. 60(5) 3400-3405(1999).
- W. F. J. Fontijn, P.J. van der Zaag & R. Metselaar. Journal of Applied Physics. 85(8) 5100-5105(1999).
- W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag & R. Metselaar. Journal of Applied Physics. 83(11) 6765-6767(1998).
- **20.** K. Kamazawa, Y. tsunoda, H. Kadowaski & K. Kohn. Physical Review B 68 024412-1-024412-9(2003).
- C.M. Williams, D.B. Chrisey, P. Lubitz, K.S. Grabowski & C. M. Cotell. Journal of Applied Physics. 75(30) 1676-1680(1994).
- Spaldin, N.A. Magnetic Materials: Fundamentals and Device Application. Cambridge University Press.Cambridge. 1-23, 42-88,107-122(2003).
- Campbell, P. Permanent Magnet Materials and their Application. Cambridge University Press, Cambridge. 1-23(1999).
- 24. Chih-Wen Chen. Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials. Dover Publications, INC. New York. 1-97(1986).
- Smith, W.F. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. 2da. Edición. Edit Mc Graw-Hill. 683-734(1993).
- 26. D. J. Singh, M. Gupta, R. Gupta. Physical Review B. 63 205102-1-205102-5(2001).
- E. Soignard, M. Somayagulu, H.K. Mao, J.J. Dong, O.F. Sankey. Solid State Commun. 120 237-242(2001).
- 28. H. S. C. O'Neill, Eur. J. Mineral. 4 571-580(1992).

- **29.** M.L. Kahn & Z. J. Zhang. Applied Physics Letters. 78(23) 3651-3653(2001).
- J. Ding, T. Reynolds, W. F. Miao, P.G. Mc Cormick & R.Street. Applied Physics Letters.
 65(24) 3135-3136(1994).
- **31.** C.S. Kim, S. W. Lee & S.I. Park. Journal Applied Physics. 79(8) 5428-5430(1996).
- 32. C. Liu, A. J. Rondinone & Z. J. Zhang. Pure Appl. Chem. 72 (1-2) 37-45(2000).
- **33.** H. Araki. The Rigaku Journal of Rigaku Corporation, Tokyo, Japan. Vol. 6(21). 34-42(1989).
- 34. G. F. Goya, H.R. Rechenberg, M. Chen & W.B. Yelon. Journal of Applied Physics. 87(11) 8005-8007(2000).
- **35.** V. Spelak & K. Tkacova. Acta Montanistica Slovaca Rocnik 2. Vol. 3 266-272(1997).
- 36. L.V. Gasparov, D.B. Tanner, D.B. Romero. Physical Review B. 62(12) 7939-7944(2000)
- Z.H. Zhou, J. M. Xue, J. Wang, H.S.O. Chan. Journal of Applied Physics. 91(9) 6015-6020(2002).
- **38.** J. M. Liu, T Yu, Q. Huang, J. Li, Z. X. Shen & C.K. Ong. J. Phys.: Condens. Matter. 14 L141-L147(2002).
- **39.** S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka & K. Hirao. J. Phys.: Condens. Matter 17 137-149(2005).
- **40.** J. Tejada, X. Zhang, E. Kroll, X. Bohigas. Journal of Applied Physics. 87(11). 8008-8012(2000).
- **41.** A. E. Pantoja, H. J. Trodahl, R.G. Buckley. J. Phys.: Condens Matter. 13 3741-3752(2001).
- **42.** K. Muraleedharan, J. K. Srivastava, V.R. Marathe y R. Vijayaraghavan. J. Phys. C: Solid State Phys. 18 5355-5359(1985).

- 43. S.C. Bhargava & P. K. Iyengar. Phys. State Solid B 53 359-368(1972).
- 44. G. A. Petit & D. W. Forester. Physical Review B. 4(11) 3912-3923(1971).
- 45. C.P. Bean and J. D. Livingston. Journal of Applied Physics. 30(4) 120S-129S(1959).
- **46.** M.S. Tomar, S.P. Singh, O. Perales-Perez, R.P. Guzmán, E. Calderon and C. Rinaldi-Ramos. Microelectronics Journal.36(3-6) 475-479(2005)