

Artículo de revisión

Estudio del semiconductor magnético ZnO dopado con Fe obtenido por aleamiento mecánico

Study of the magnetic semiconductor of the Fe-doped ZnO system obtained by mechanical alloy

✉ Ligia E. Zamora

Departamento de Física y Centro de Excelencia de Nuevos Materiales, CENM,
Universidad del Valle, Cali, Colombia

Artículo de posesión para admisión como miembro correspondiente a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

El sistema ZnO dopado con Fe presenta buenas propiedades como semiconductor magnético diluido para aplicaciones en espintrónica. En este artículo se hace una revisión de algunas propiedades estructurales y magnéticas del ZnO dopado con Fe. Inicialmente, se hace un resumen de los conceptos básicos para entender en qué consiste la espintrónica y sus posibles aplicaciones. Posteriormente, se presenta el estudio de dicho sistema mediante difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y magnetometría de muestra vibrante en muestras obtenidas por aleamiento mecánico en diferentes condiciones de preparación. En la primera se aumentó la concentración de Fe de 3 a 10 % en un tiempo de molienda de 36 horas y una relación entre el peso de las bolas y el peso de los elementos (relación de peso bolas-polvo, RPB) de 15:1. En este caso se probó que hubo una concentración límite de Fe, aproximadamente de 5 %, que se diluyó dentro de la red del ZnO; el resto del Fe apareció segregado en la muestra. En la segunda condición se fijó la concentración de Fe en 10 % y se variaron las horas de molienda. Se encontró que después de 24 horas, la muestra se consolidó, pero el Fe no se diluyó completamente dentro de la red de ZnO. Por último, usando una concentración de 10 % en Fe y aumentando la RPB se encontró que todos los átomos de Fe se diluyeron dentro de la fase de ZnO y no quedaron segregados de Fe en la muestra, lo que se explica porque al aumentar la relación RPB aumenta la energía.

Palabras clave: Espintrónica; Semiconductores magnéticos diluidos; Magnetorresistencia gigante.

Abstract

The Fe-Doped ZnO system has good properties as a diluted magnetic semiconductor for spintronic applications. In this article, a review of some structural and magnetic properties of Fe-Doped ZnO is presented. Initially, a summary of the basic concepts is made to understand the spintronics concepts and their possible applications and, subsequently, the study of the Fe-Doped ZnO in samples obtained by mechanical alloy under different preparation conditions. Characterizations were made by means of X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometry. The first preparation condition was an increase in the Fe concentration from 3 to 10 at % with 36 hours of milling time and a 15: 1 ball-to-powder weight ratio (BPR). In this case, there was a limited Fe concentration of approximately 5 % that was diluted into the ZnO matrix while the rest of Fe was segregated in the sample. For the second preparation condition, the Fe concentration was fixed at 10% and the milling time was varied. After 24 hours of milling, the sample was consolidated, but the Fe was not completely diluted into the ZnO matrix. Finally, using a 10% Fe concentration and increasing the BPR, all the Fe atoms were diluted in the ZnO phase without the presence of Fe segregates in the sample.

Keywords: Spintronics; Diluted magnetic semiconductors; Giant magnetoresistance.

Citación: Zamora, L.E. Estudio del semiconductor magnético ZnO dopado con Fe obtenido por aleamiento mecánico. Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. 44(172):716-728, julio-septiembre de 2020. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyfyn.1130>

Editor: Gabriel Téllez

Correspondencia:

Ligia E. Zamora;
ligiazamora@correounivalle.edu.co

Recibido: 17 de diciembre de 2019

Aceptado: 3 de junio de 2020

Publicado: 30 de septiembre de 2020



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

Introducción

La espintrónica es un campo de investigación relativamente nuevo cuya importancia ha ido creciendo debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. El objetivo básico de la espintrónica es el de descubrir nuevos fenómenos que involucren tanto la carga como el espín del electrón, así como explorar posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos. Se espera que estos dispositivos tengan nuevas funcionalidades y mejores rendimientos (**Wolf, et al., 2001**), por ejemplo, que con el uso del espín del electrón las memorias magnéticas o los computadores cuánticos incrementen su velocidad y su eficiencia y disminuyan el consumo de energía comparados con los dispositivos que solo utilizan la información eléctrica del electrón.

En la actualidad hay computadores que ya cuentan con materiales espintrónicos, por ejemplo, en las cabezas lectoras de los discos duros, ya que utilizan el fenómeno de la magnetorresistencia gigante (MRG). La espintrónica surge en 1988, precisamente con la publicación del primer artículo sobre MRG (**Baibich, et al., 1988**), merecedor del Premio Nobel de Física en el 2007 para Albert Fert y Peter Grünberg (**Binasch, et al., 1989**). La MRG utiliza el espín de los electrones en la conducción eléctrica en una multicapa magnética compuesta de capas ferromagnéticas y no magnéticas. Los experimentos originales se hicieron en multicapas de Fe/Cr en las que se reportó que un campo aplicado generaba una magnetorresistencia muy grande e inducía un acoplamiento antiparalelo entre las capas de Fe. Además, se habían publicado estudios teóricos sobre la utilización del espín y la corriente de los electrones (**Fert, et al., 1968**; **Loegel, et al., 1971**) antes del descubrimiento de la MRG.

Por otro lado, **Ohno (1998)** propuso un método para inducir magnetismo en materiales semiconductores. Un semiconductor, que no es magnético, se dopa con bajas concentraciones de átomos magnéticos (<10 %) dando lugar a los llamados semiconductores magnéticos diluidos (SMD). Estos SMD han suscitado un creciente interés debido a la posibilidad de obtener ferromagnetismo a temperatura ambiente y aplicarlos en dispositivos espintrónicos. El objetivo es conservar las propiedades eléctricas del semiconductor y, además, crear una interacción magnética entre los dopantes magnéticos. Posteriormente, se predijo teóricamente la existencia de magnetismo al dopar ZnO, que es un semiconductor, con Mn, que es un material magnético (**Dietl, et al., 2000**). A partir de esta publicación han aparecido varios estudios en los que el ZnO es dopado con diferentes átomos magnéticos, como Mn, Co, Cr y Ni (**Prellier, et al., 2003**; **Sharma, et al., 2004**; **Ahmed, 2017**; **Alsaad, 2014**; **Ghosh, et al., 2019**). También se ha investigado la posibilidad de dopar ZnO con átomos de Fe y se sabe que el ferromagnetismo que surge en estos sistemas depende de los diferentes métodos de preparación y de las concentraciones (**Karmakar, et al., 2007**; **Zhang, et al., 2007**; **Fan, et al., 2010**; **Lin, et al., 2007**; **Straumal, et al., 2013**; **Ramos, et al., 2014**; **Kumar, et al., 2014**; **Beltrán, et al., 2015**; **Zamora, et al., 2015**; **Casanova, et al., 2018**). Además de los estudios sobre su potencial eléctrico y magnético, también se han reportado estudios sobre el ZnO dopado con Fe en el campo de la óptica (**Elilarassi, et al., 2017**; **Beatriz, et al., 2019**; **Ghosh, et al., 2019**), específicamente para aplicaciones en espintrónica.

El presente artículo está organizado de la siguiente forma: primero, se hace una introducción sobre la espintrónica en la que se presentan las posibles aplicaciones y los conceptos básicos; segundo, se hace una breve presentación de la magnetorresistencia gigante (MRG); tercero, se hace una revisión de las teorías sobre magnetización en semiconductores magnéticos diluidos y, por último, se hace una revisión sobre el comportamiento de ZnO dopado con Fe utilizando la técnica del aleamiento mecánico, trabajo este realizado en la Universidad del Valle.

Fenómenos básicos en espintrónica

La principal motivación para investigar la espintrónica es aprovechar al espín del electrón teniendo en cuenta que la carga del electrón se utiliza en los equipos electrónicos, específicamente en los transistores, que son muy utilizados en los computadores.

Componentes de un computador

Componentes electrónicos

El procesador es una parte del computador compuesto por una gran cantidad de transistores. Hay dos aspectos importantes que deben considerarse con respecto a los transistores: primero, su tamaño, que se ha ido reduciendo con el paso de los años a la vez que su rendimiento es cada vez mayor. Desde el 2000, cuando tenían un tamaño de 180 nm, alcanzaron tamaños de 2,5 nm en el 2018 y se espera que en un futuro sean aún más pequeños (Matheson, 2018; Saracco, 2019; Webedia Branded Content Team, 2019), aunque, en la práctica, los computadores actuales utilizan transistores de 14 nm. El segundo aspecto es el conocido como la ley de Moore (Moore, 1965), la cual postula que el número de transistores que caben en un circuito integrado se dobla cada 18 meses; esta ley, inicialmente aplicada entre 1965 y 1975, sigue siendo representativa para la empresa Intel, cuyos representantes aseguran que se seguirá cumpliendo hasta el 2023, con la lógica reducción de costos. Un ejemplo del funcionamiento de esta ley es el procesador Intel Core i9 del 2017, el cual contenía 2.600 millones de transistores. El objetivo final en este campo es la reducción cada vez mayor del tamaño de los transistores y la consiguiente disminución del consumo de energía.

Componentes magnéticos

Además de los componentes eléctricos, un computador está compuesto por muchos elementos magnéticos: desde el disco duro hasta el ventilador del computador funcionan a partir de materiales magnéticos. Todo lo relativo a la grabación, la lectura y el almacenamiento de datos se hace por medios magnéticos. Con respecto a la grabación magnética, la primera propiedad que se busca es que la información guardada sea mucha y utilice poco espacio. La otra propiedad deseable es que la información se mantenga con los años y que no se borre fácilmente. El objetivo es que los componentes magnéticos sean cada vez más pequeños, que almacenen cada vez más información y que esta no se borre fácilmente. En la **tabla 1** se relacionan las ventajas de utilizar las componentes magnéticas y las componentes eléctricas en un computador.

Objetivo principal de la espintrónica

Los componentes eléctricos utilizan la carga del electrón, en tanto que los componentes magnéticos utilizan el espín del electrón. El objetivo principal de lo que se conoce como espintrónica es combinar lo mejor del aspecto eléctrico y del aspecto magnético del electrón de forma tal que se puedan obtener efectos novedosos y diferentes que los de la electrónica convencional. Se trata de usar el grado de libertad que tiene el espín en corrientes polarizadas buscando que el electrón utilice su carga y su espín al mismo tiempo para reducir el número de componentes necesarios en un computador. En otras palabras, tener en un solo componente la información magnética guardada y, además, que se mueva a la velocidad de la carga del electrón.

Conceptos físicos

Semiconductores

La conductividad eléctrica de diferentes materiales se puede explicar con base en la teoría de bandas, la cual describe la estructura electrónica como una estructura de bandas de energía. Esta teoría se basa en que los orbitales de un átomo se solapan, y cuando los átomos son muchos, se forman bandas continuas de energía: tenemos la banda de valencia (BV), ocupada por los electrones de valencia, los cuales no ayudan en la conducción, y la banda de conducción (BC), ocupada por los electrones libres responsables de la corriente (**Figura 1A**). Los materiales se clasifican según su resistividad en conductores, semiconductores y aislantes.

Los semiconductores son elementos que se comportan como conductores o aislantes dependiendo de diferentes condiciones externas como la temperatura y los campos eléctricos. En los semiconductores la BV y la BC se encuentran separadas por una barrera

Tabla 1. Ventajas de las propiedades magnéticas y eléctricas en los computadores

Propiedades magnéticas	Propiedades eléctricas
Memoria estable	Ancho de banda con aplicaciones de ingeniería
Alta temperatura de ordenamiento	Densidad de portadores
Transporte de espín	Puerta eléctrica
Base tecnológica para el grabado magnético.	Tecnología basada en electrónica
Se pueden desarrollar transistores basados en espín, interruptores y circuitos lógicos.	Crear controles propagando información en el espín en estructuras semiconductoras

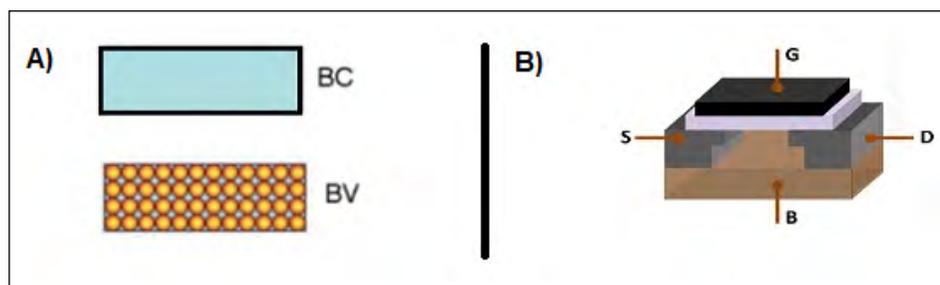


Figura 1. A). Población de las bandas de Valencia (BV) y Bandas de Conducción (BC) de un semiconductor. **B).** Estructura del MOSFET: puerta (G), sustrato (B), fuente (S) y drenador (D). El sustrato es el semiconductor.

de energía pequeña. En el estado aislante la BV se encuentra llena y la BC está vacía y se comporta como conductor cuando algunos electrones pasan a ella. Esta situación se puede alcanzar dopando el material con otro que ayude a reducir la barrera entre las bandas, y que algunos electrones puedan ubicarse en la BC; además, si se aplica una diferencia de potencial (V) aparece una corriente. Este es el principio fundamental para fabricar transistores que, como el que se muestra en la **figura 1 B**, se conocen como transistores MOSFET (*Metal-oxide-semiconductor Field-Effect Transistor*). El MOSFET es un dispositivo de cuatro terminales llamados fuente (S, de *Source*), drenador (D de *Drain*), puerta (G de *Gate*) y sustrato (B de *Bulk*) (**Quesada, et al., 2007**). Este tipo de transistor se utiliza para amplificar señales electrónicas y es muy común en la industria microelectrónica y en los computadores. En el transistor MOSFET hay una corriente entre S y D debida al voltaje, pero la puerta G permite o no el paso de dicha corriente. A cada estado se le asignan los valores de 0 y 1, es decir, una información binaria en la que 0 es el aislante y 1 el conductor. El conductor realiza muchas operaciones por segundo, pero la información es volátil, así que es necesario aplicar un voltaje para mantenerla almacenada en el dispositivo, lo que implica consumo de energía para obtener la información, y esto acarrea un costo.

Materiales magnéticos

El magnetismo de los materiales como el Fe se debe al espín de los electrones. Dependiendo de la manera como se acoplen los espines, los materiales magnéticos se clasifican en ferromagnéticos, antiferromagnéticos y otros. Los materiales ferromagnéticos con alta anisotropía magnética uniaxial (dirección preferencial de magnetización) tienen dos direcciones posibles de magnetización: para espines de $\frac{1}{2}$ valor estas son arriba o abajo, lo que ofrece la posibilidad de almacenamiento binario, 0 hacia arriba y 1 hacia abajo (**Figura 1S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1130/2805>). Un disco duro de computador graba la información y esta permanece guardada, en consecuencia, hay un bajo consumo de energía, pero la velocidad de grabado y de lectura es lenta.

Materiales espintrónicos

En los computadores, los semiconductores se encargan de organizar la información y los materiales magnéticos la almacenan. Los semiconductores magnéticos unen las dos propiedades en un solo dispositivo, de tal manera que sean rápidos, consuman poca energía y guarden la información. Al utilizar las dos propiedades, se almacena la información de forma permanente y rápida, lo que solo es posible si un mismo electrón es el responsable de la conducción (carga, q) y de la magnetización (espín, s). Si en un material magnético que genere corrientes polarizadas de espín (corriente de electrones), es decir, con el espín orientado en una dirección, se usa un filtro de espín (solo pasan corrientes en una dirección determinada de espín), ello permitiría tener la información magnética a través de una medida eléctrica, lo que implica que sería un proceso rápido.

Magnetorresistencia gigante (MRG)

La magnetorresistencia es la variación de la resistencia eléctrica cuando el sistema es sometido a un campo magnético. Esta fue descubierta en 1856, sin embargo, su efecto era tan solo del 5 %, pero este aumentó al 80 % cuando se descubrió la MRG (Baibich, *et al.*, 1988) (Figura 2A). La MRG es un efecto mecánico cuántico y se observa en estructuras de multicapas compuestas de películas delgadas que alternadamente son ferromagnéticas y no magnéticas (Figura 2B). Se manifiesta en forma de una disminución significativa de la resistencia eléctrica observada bajo la aplicación de un campo magnético externo. Cuando el campo es nulo, las dos capas ferromagnéticas adyacentes tienen una magnetización antiparalela, y con la aplicación de un campo magnético externo, las magnetizaciones respectivas de las dos capas se alinean y la resistencia de la multicapa cae de manera súbita. Los espines de los electrones de la sustancia no magnética se alinean paralela y antiparalelamente al campo magnético aplicado en igual número y, por lo tanto, sufren un cambio de difusión magnética en menor medida con respecto a las capas ferromagnéticas que se magnetizan de forma paralela. Este efecto se basa en la orientación del espín.

En el tratamiento físico de la MRG y de la espintrónica se trata de incluir “el grado de libertad del espín en corrientes polarizadas” para así obtener nuevas propiedades además de las ya conocidas en la electrónica normal (Fert & Campbell, 1968; Loegel & Gautier, 1971). Debido a la asimetría en la densidad de estados de los materiales ferromagnéticos, hay un estado del espín más abundante que otro, lo que resulta en distintas conductividades para los electrones de conducción según su espín (Figura 2S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1130/2806>). La conducción depende del estado del espín, lo cual lleva al “modelo de dos corrientes” para la conducción en ferromagnetos. Esta propiedad tiene muchas aplicaciones: sensores magnéticos para la industria automotriz, cabezas lectoras de los discos duros, en los que, además, se ha logrado aumentar la densidad de información almacenada.

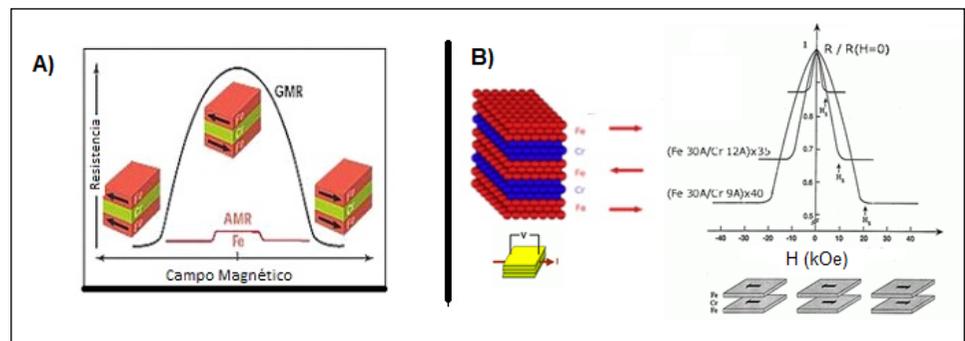


Figura 2. A) Variación de la resistencia en presencia de un campo magnético B) Orientación de espín en capas antiparalelas.

Espintrónica con semiconductores magnéticos

Los semiconductores magnéticos exhiben propiedades ferromagnéticas y de semiconducción que, al ser implementadas en diferentes dispositivos permitirían nuevos tipos de conducción. Los semiconductores magnéticos diluidos (SMD) se basan en semiconductores dopados con metales magnéticos (<10 %). En la **figura 3** se muestra un esquema representativo de una red semiconductora con iones magnéticos.

Teorías del magnetismo en los SMD

La primera contribución fue de **Onho** (1998), quien propuso dopar con una pequeña cantidad de átomos magnéticos la matriz de un semiconductor (**Figura 3**) para inducir, así, magnetismo en el semiconductor sin que cambie la estructura de bandas del semiconductor. Las impurezas magnéticas se encuentran en posiciones sustitucionales de la red del semiconductor, aisladas dentro de la matriz y separadas por largas distancias una de otra, de manera que no es posible una interacción ferromagnética directa entre átomos magnéticos en ausencia de campo. Pero hay una interacción indirecta entre las impurezas magnéticas a través de los electrones de conducción, el llamado mecanismo de **Zener** (1951). Puesto que los electrones tienen espín, la presencia de las impurezas magnéticas en la matriz semiconductora introduce un nuevo término de energía de intercambio en el sistema que es:

$$\Delta H = J_{pd} \sum_{ij} S_i \cdot s_j \quad (1)$$

donde S_i el espín de las impurezas magnéticas y s_j el espín de los electrones de conducción, J_{pd} es la energía de interacción entre el espín de los electrones de la banda de conducción que se forma a partir de orbitales p del semiconductor y los momentos magnéticos localizados del orbital d de la impureza magnética.

En ambos casos, los electrones de conducción del material están polarizados, por lo que, al aplicar una diferencia de potencial, se generan corrientes polarizadas en el espín, es decir, se crea un acoplamiento entre el estado magnético y las propiedades de conducción del material. Otro modelo es el *bond magnetic polaron* (BPM), propuesto por Torrence y después usado por Coey (**Torrace, et al., 1972; Coey, et al., 2005**) para explicar el ferromagnetismo de nitruros magnéticos diluidos por la acción de los electrones donadores superficiales en la formación de polarones magnéticos enlazados, los cuales se sobreponen para crear una banda de impureza espín-split. Los cálculos desarrollados por el grupo de Ohno predecían que la mayoría de los DMS presentarían temperaturas de Curie por debajo de la temperatura ambiente, pero que algunos compuestos sí podrían mostrar comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente (**Dietl, et al., 2000**). Según estos cálculos, el óxido

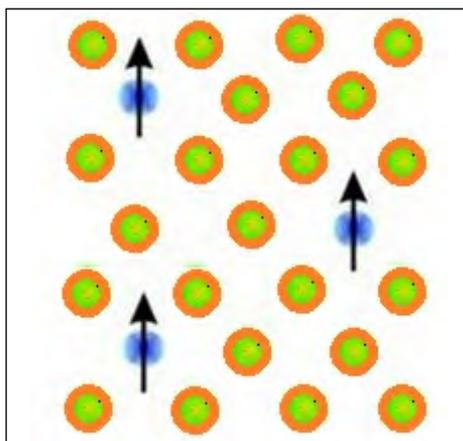


Figura 3. Iones magnéticos en una red semiconductora.

de zinc (ZnO) dopado con manganeso era el mejor candidato, ya que debería presentar una temperatura de Curie superior a los 400 K. A partir de esta predicción, se ha estudiado el semiconductor ZnO dopado con pequeñas cantidades de átomos magnéticos como Mn, Co, Cr y Ni con el objetivo de encontrar ferromagnetismo por encima de la temperatura ambiente (Ueda, *et al.*, 2001; Sharma, *et al.*, 2003). Las variaciones en los resultados indican que el ferromagnetismo del sistema depende mucho de la forma de preparación (Sharma, *et al.*, 2004; Ahmed, *et al.*, 2017). En los estudios de ZnO dopado con Fe por aleamiento mecánico (Debjani, *et al.*, 2007; Fan, *et al.*, 2010; Lin, *et al.*, 2010; Ramos, *et al.*, 2014; Beltrán, *et al.*, 2015; Zamora, *et al.*, 2015; Casanova, *et al.*, 2018), se ha evidenciado un comportamiento ferromagnético con temperatura de Curie por encima de la temperatura ambiente.

ZnO dopado con Fe preparado por aleamiento mecánico

En este apartado se presenta un resumen de los resultados obtenidos y publicados en el estudio del comportamiento estructural y magnético de ZnO dopado con Fe por aleamiento mecánico (Piamba, *et al.*, 2012; Zamora, *et al.*, 2015; Casanova, *et al.*, 2018). Se ensayaron tres rutas diferentes: 1) variando la concentración del dopante en porcentaje atómico; 2) dejando la concentración constante y variando el tiempo de molienda, y 3) dejando la concentración y el tiempo de molienda constantes y variando la RPB. Para la preparación de las muestras que fueron estudiadas se utilizaron polvos de alta pureza de ZnO y α -Fe, los cuales se mezclaron con la composición nominal deseada en porcentaje atómico y, posteriormente, aleados en un molino planetario de bolas. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectrometría Mössbauer (EM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Resultados y análisis

Variación de la concentración de Fe agregada a ZnO

El sistema estudiado fue el $\text{ZnO}_{1-x}\text{Fe}_x$, con $x = 0,03, 0,05$ y $0,1$ (3, 5 y 10 % de Fe, respectivamente). La relación entre el peso de bolas y el de elementos (RPB) fue de 15:1, con un tiempo de molienda de 36 horas. De los patrones de difracción de rayos-x (Figura 4A), y después de hacer los refinamientos con el método de Rietveld, se comprobó que el sistema con $x = 0,03$ presentaba la fase hexagonal wurtzita del ZnO, con parámetros de red de $a = 3.260 \text{ \AA}$ y $c = 5.200 \text{ \AA}$ y un tamaño medio de cristalito de $\sim 18 \text{ nm}$. Para $x = 0,05$ y $x = 0,10$, además de la wurtzita del ZnO, con parámetros de red similares a los de $x=0,03$, se obtuvo la fase de tipo bcc del α -Fe con un parámetro de red de $a = 2.885 \text{ \AA}$, y tamaños medios de cristalito de $\sim 93 \text{ nm}$ y $\sim 11 \text{ nm}$ para las muestras con $x = 0,05$ y $x = 0,10$, respectivamente. El espectro Mössbauer (Figura 4B) para $x = 0,03$ se ajustó con dos dobletes, el primero con valores de desvío isomérico de $\text{ISO} \sim 0,280 \text{ mm/s}$, desdoblamiento cuadrupolar de $\text{QUA} \sim 0,690 \text{ mm/s}$ y ancho de línea de $\Gamma \sim 0,52 \text{ mm/s}$, asociado al Fe^{3+} ; y el segundo con valores $\text{ISO} \sim 0,925 \text{ mm/s}$, $\text{QUA} \sim 1,52$, y Γ de $0,81 \text{ mm/s}$, asociado al Fe^{2+} , en concordancia con los parámetros reportados en la literatura (Murad & Cashion, 2004; Lin, *et al.*, 2007). Los espectros Mössbauer para las muestras con $x = 0,05$ y $x = 0,10$ se ajustaron con tres componentes, dos dobletes anchos y una distribución de campo. Los dos dobletes obtenidos para las muestras tuvieron parámetros Mössbauer medios muy similares a los obtenidos para la muestra con $x = 0,03$, por lo que correspondían a los sitios de Fe^{3+} y Fe^{2+} , y la distribución de campo se asoció al α -Fe. Este resultado con espectrometría Mössbauer está en concordancia con los resultados obtenidos mediante DRX. Los anchos de línea estuvieron por encima de $0,4 \text{ mm/s}$, lo que evidenció que esta muestra apareció desordenada como consecuencia del alto tiempo de molienda (36 horas) y por la distribución de los tamaños de los cristalitos. En todas las muestras se encontró Fe^{3+} y Fe^{2+} , a diferencia de los reportes de autores que han reportado que los iones de Zn^{2+} son sustituidos únicamente por Fe^{2+} (Zhang, *et al.*, 2007), y de otros que han reportado la sustitución del Fe únicamente como Fe^{3+} (Elilarassi, *et al.*, 2017). Los variados resultados reportados para el sistema ZnO dopado con Fe se deben a los diferentes procesos de

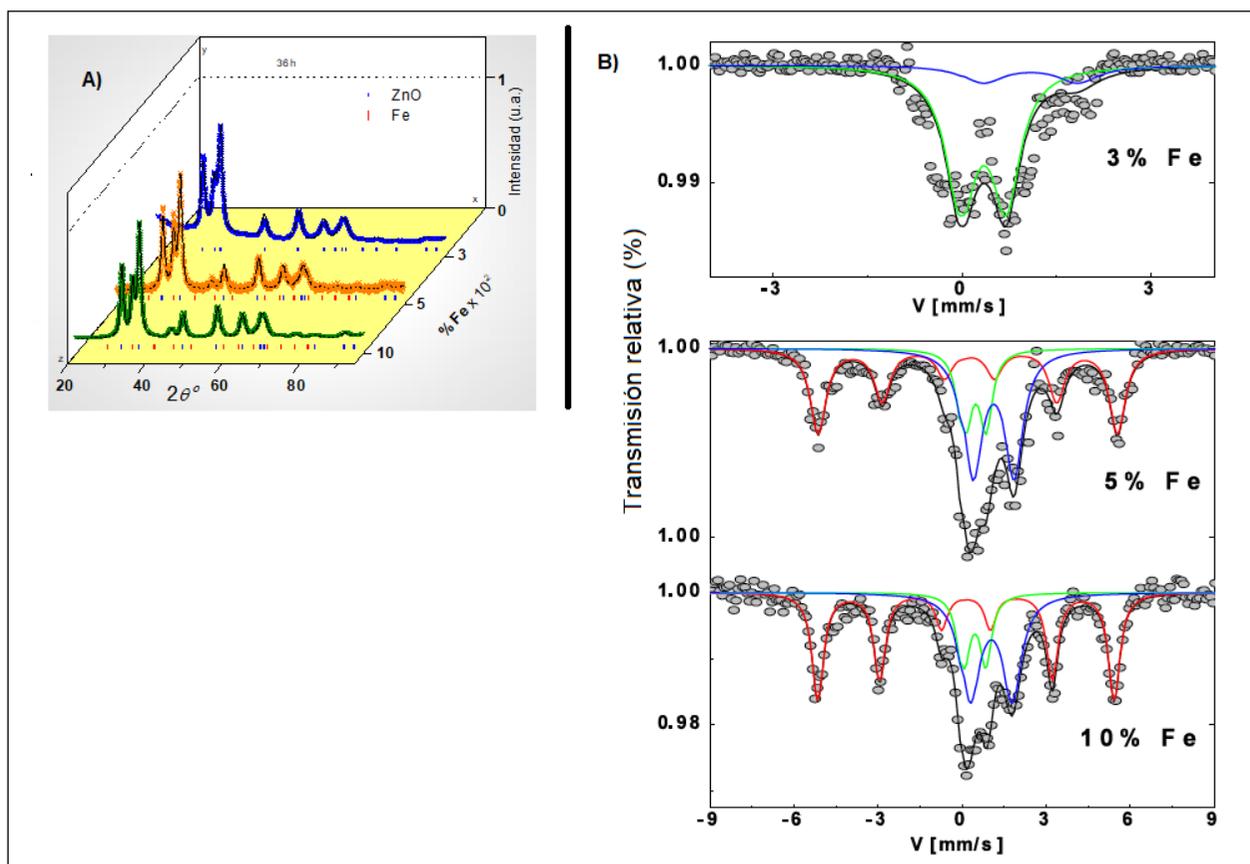


Figura 4. A) Espectros de rayos X para las muestras con $x=0.03$, 0.05 y 0.1 . B) Espectros Mössbauer para $x=0.03$, 0.05 y 0.1 (— α -Fe, — Fe^{3+} , — Fe^{2+})

preparación de las muestras, incluida la molienda mecánica, que tienen muchos parámetros que deben tenerse en cuenta. Para $x = 0,05$ y $0,10$ solo una parte de los átomos de Fe se introdujeron en la red de ZnO, los otros quedaron segregados dentro de la muestra. Los espectros Mössbauer para diferentes tiempos de molienda de este sistema fueron reportados por Zamora, *et al.* (2015) como se resume en la siguiente sección.

Variación de las horas de molienda y mantenimiento de la misma composición

En la segunda parte de la investigación se hizo la molienda con una concentración de 10 % de Fe y una relación RPB de 15:1 y se variaron las horas de molienda (6h, 12h, 24h, 36h y 99h). Tanto los patrones de rayos X como los espectros Mössbauer fueron similares a los mostrados en la figura 4 para $x = 0,1$ (Zamora, *et al.*, 2015). Después del refinamiento de los patrones de rayos X en todas las muestras se evidenciaron las estructuras wurtzita del ZnO y la bcc de la α -Fe.

Los espectros Mössbauer se ajustaron con tres componentes: una fase ferromagnética asociada con la α -Fe y dos sitios paramagnéticos asociados con los átomos de Fe que penetran dentro de la matriz de ZnO, comportándose como Fe^{3+} y Fe^{2+} , comportamiento similar al mostrado en la sección anterior para $x = 0,1$. Al analizar el comportamiento de las áreas espectrales en los ajustes de los espectros Mössbauer, se demostró que a medida que aumentan las horas de molienda, el área total de las fases paramagnéticas también lo hace, en tanto que el área de la fase magnética disminuye, lo que indica que el Fe se va introduciendo dentro de la matriz de ZnO; también se observó que a partir de 24 horas esta área ya no cambia, lo que indica que una molienda de más de 24 horas no permite que el Fe penetre más dentro de la ZnO.

En la **figura 5A** se muestran las medidas de ciclos de histéresis obtenidas por VSM. Al analizarlas, presentaron campos coercitivos típicos de materiales magnéticos semiblandos, que van desde 330 a 585 Oe. El campo coercitivo obtenido en las muestras utilizando un VSM fue mayor que el obtenido para el Fe, el cual fue menor de 12 Oe, lo que se explica por el tamaño nanométrico de los cristalitas que se obtuvieron como producto del proceso de molienda. Este tamaño hace que el número de dominios magnéticos dentro del grano sea menor, endureciendo así el material. Las medidas de resistencia en función de la temperatura se muestran en la **figura 5B**, con un comportamiento típico de un semiconductor, es decir, cuando el Fe sustituye al Zn la estructura de bandas no se modifica considerablemente y la banda de valencia continúa separada de la banda de conducción. Se puede decir que a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, los materiales son ferromagnéticos débiles y semiconductores.

Variación de la relación RPB

Teniendo en cuenta que al variar la concentración y las horas de molienda no se logró introducir todo el Fe dentro de la matriz de ZnO, se decidió variar la relación RPB, es decir, aumentar la energía sobre el sistema. Este estudio se realizó para $x = 0,1$ y 24 horas de molienda, en tanto que los valores de RPB escogidos fueron de 15:1, 20:1, 25:1 y 30:1. Todos los patrones de rayos X y los espectros Mössbauer para estas muestras fueron similares a los mostrados en la **figura 4**.

En los refinamientos de los patrones de rayos X se encontró que todas las muestras presentaban solamente la estructura wurtzita, excepto la de 15:1, a la cual fue necesario adicionar la estructura del Fe. El tamaño medio de los cristalitas encontrados estuvo alrededor de 100 Å. En la **figura 6** se presenta la estructura de la muestra aleada con una RPB de 30:1, la cual se obtuvo con el programa VESTA (Izumi, 2007). Para la obtención de la estructura con dicho programa, se utilizó la última iteración del refinamiento con el método Rietveld obtenida con el programa GSAS, la cual permite obtener las fracciones de ocupación de los sitios de Zn y O. En la **figura 6** se ve que el Zn tiene una franja triangular amarilla asociada con la posible ocupación por Fe, en tanto que no hay probabilidad de sustituir los oxígenos, aunque sus átomos presentan también una franja triangular clara que se asoció con sus vacancias. Esto también se explica porque los tamaños iónicos del Fe^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} son similares (77, 65 y 75 pm, respectivamente). Los átomos de Zn están rodeados por 4 átomos de oxígeno, con una estructura tetraédrica, y el Zn tiene una probabilidad del 10 % de ser ocupado por átomos de Fe según el resultado del refinamiento del patrón de difracción y en concordancia con la franja clara de sustitución del Zn por el Fe de la **figura 6**. Los iones O^{2-} tienen tamaños iónicos de 140 pm y, si fuesen sustituidos por iones de Fe, implicaría una gran disminución de los parámetros de red, lo cual no se observó mediante DRX.

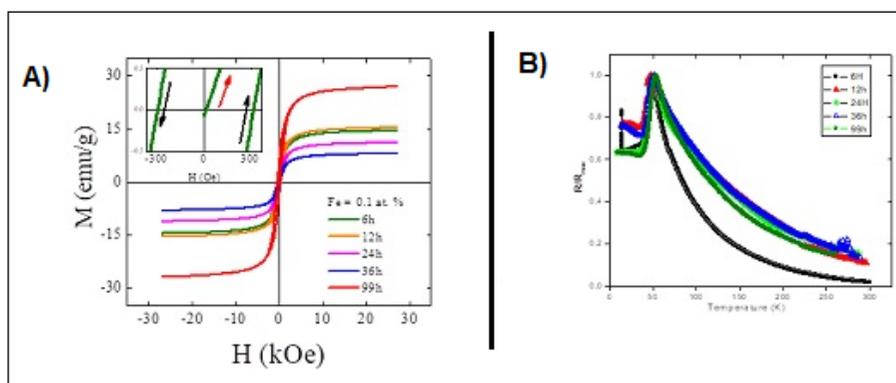


Figura 5. A) Ciclos de histéresis. **B)** Resistividad en función de la temperatura; para $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$, variando las horas de molienda.

Los espectros Mössbauer se ajustaron con dos dobletes correspondientes a Fe^{3+} y Fe^{2+} , excepto para la relación de 15:1, en la cual fue necesario un sextete adicional asociado con el Fe segregado dentro de la muestra, es decir, el Fe que no alcanzó a penetrar y disolverse en la matriz de ZnO. Al aumentar la RPB, se logró que todo el Fe se introdujera dentro de la matriz de ZnO. Las medidas de magnetización (VSM) revelaron un comportamiento magnético a temperatura ambiente. En la muestra con RPB de 15:1, el magnetismo se debió al Fe segregado, y en las otras muestras se adoptó el modelo de polarones para explicarlo. En este estudio, los difractogramas de rayos X y los espectros Mössbauer no se presentan, pero se reportan en *Casanova, et al.* (2018) y, además, son similares a los presentados en la **figura 4** para $x = 0,03$.

Sobre el modelo de polarones: en las muestras con $\text{RPB} \geq 20:1$, los átomos de Fe fueron solubles dentro de la matriz de ZnO. Además, esta observación sugiere que a temperatura ambiente los iones de Fe en la estructura de ZnO no presentan un orden magnético (son dobletes). En las medidas de VSM todas las muestras presentaron un comportamiento ferromagnético sin ninguna dependencia progresiva con el aumento de los valores de RPB. Las curvas M-H en las muestras con RPB igual o mayor a 20:1 parecen ser contrarias a los espectros Mössbauer. Este comportamiento es similar al reportado por varios autores (*Fan, et al.*, 2010; *Lin, et al.*, 2007; *Beltrán, et al.*, 2015; *Mishra, et al.*, 2010). El origen de esta discrepancia está aún sin resolver y se han propuesto varios modelos para explicar este comportamiento. *Lin, et al.* (2007) consideraron que la diferencia se explicaba por un proceso de relación espín-red y *Mishra & Das* (2010) propusieron que se debía al tiempo de escala de medida entre ambas técnicas (~ 100 s para magnetización y $\sim 10^{-8}$ s para espectroscopía Mössbauer). En muestras preparadas en películas delgadas el magnetismo se explica por la acumulación de Fe en las fronteras de grano (*Boris, et al.*, 2013; *Protasova, et al.*, 2014).

Después del refinamiento de los difractogramas con el método de Rietveld, se encontró que en todos ellos los sitios correspondientes a los átomos de O presentaban una fracción de ocupación menor a 1, lo que indica que existen vacancias de O, tal como lo ilustra la franja triangular clara de la **figura 6**; por ese motivo se propone el modelo para explicar el magnetismo ilustrado en la **figura 7**. Este modelo se postula con base en la propuesta del polarón magnético ligado (PML) hecha por *Torrace, et al.* (1972) utilizada luego por *Coy, et al.* (2005) para explicar el ferromagnetismo de nitruros magnéticos diluidos. En la **figura 7** se ilustra cómo los electrones de conducción ocupan los huecos del oxígeno y como los dos próximos vecinos de Fe son polarizados antiparalelamente a estos electrones de forma

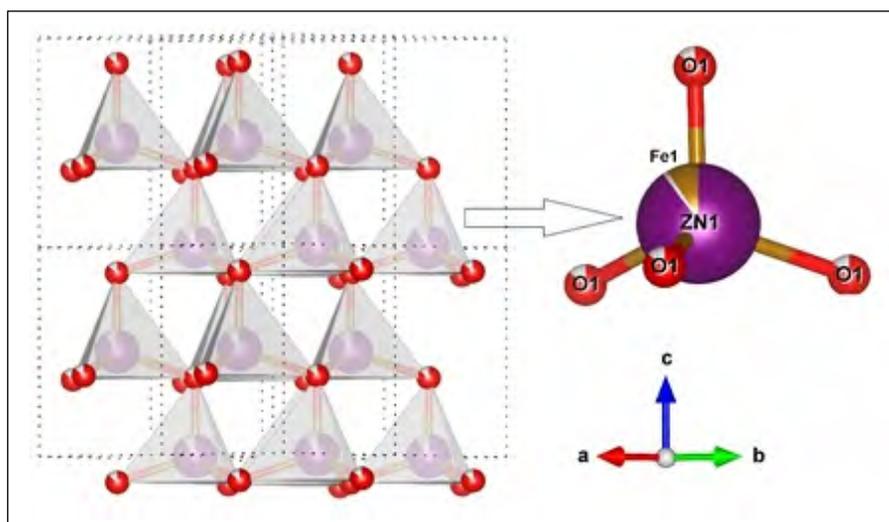


Figura 6. Diagrama esquemático de la estructura cristalina de $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}$ con RPB 30:1.

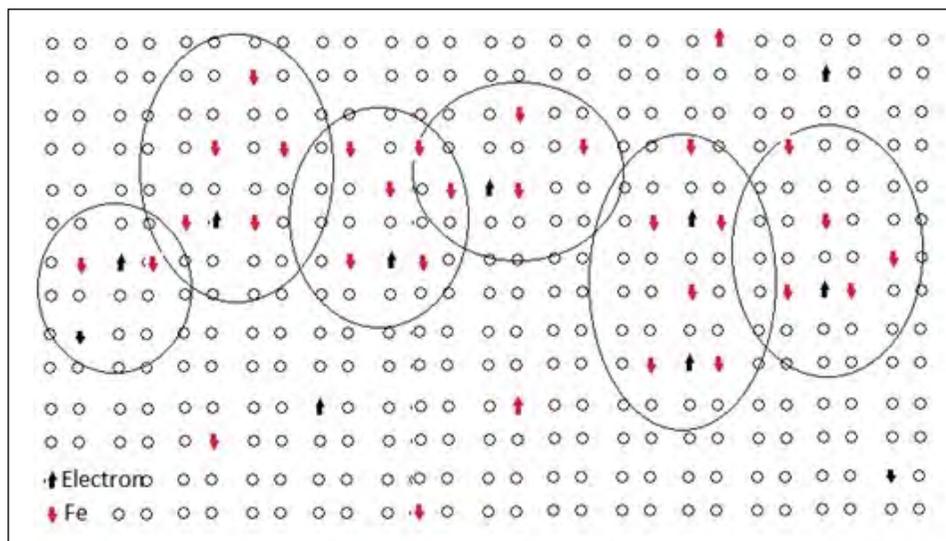


Figura 7. Dibujo esquemático de la percolación de los plasmones de diferentes tamaños.

que los espines de Fe se alinean paralelamente entre sí. Estos espines afectan su entorno y crean una región de influencia llamada polarón; además, debido al desorden inducido por la molienda, diferentes tipos y tamaños de polarones se forman y pueden percolar para producir un orden ferromagnético. El fenómeno colectivo se detecta mediante VSM, pero no con espectroscopía Mössbauer, ya que las medidas de magnetización detectan el momento magnético medio por unidad de volumen de los polarones, en tanto que la espectroscopía Mössbauer detecta la interacción local entre los momentos magnéticos de los átomos de Fe con el campo interno en su posición, el cual no existe debido a la gran separación entre los pares de átomos de Fe alineados por los electrones de conducción.

Conclusión

Con el objetivo de dopar materiales semiconductores con iones magnéticos, se estudió el sistema ZnO dopado con Fe utilizando aleamiento mecánico. Se concluye que el uso del aleamiento mecánico tiene muchas variables que deben tenerse en cuenta: la concentración del material dopante (Fe), las horas de molienda y la relación RPB. Todos los sistemas reportados en este artículo presentan comportamiento ferromagnético y semiconductor a temperatura ambiente. Con aleamiento mecánico solo se logró que los átomos de Fe se diluyeran dentro de la red de ZnO cuando se aumentó la energía de molienda, es decir, al aumentar la RPB. Para explicar el magnetismo en este sistema, se propuso un modelo de polarones. Todavía quedan muchas variables que deben considerarse para tener claro el origen del magnetismo y sus posibles aplicaciones. La explicación teórica del magnetismo en los semiconductores magnéticos diluidos sigue siendo un reto y, en la práctica, el almacenamiento de la información es importante; se necesitan sistemas magnéticos semiduros y, además, que la temperatura de Curie sea alta. Estos son los retos de la espintrónica que hay que seguir estudiando.

Material suplementario

Figura 1S. **A)** Eje fácil de magnetización (arriba y abajo). **B)** Disco duro y orientación de la magnetización. Vea la figura 1S en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1130/2805>

Figura 2S. **A)** Esquemas de bandas de un metal ferromagnético. **B)** La conductividad puede ser interpretada en dos canales independientes de cada espín. Vea la figura 2S en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1130/2806>

Agradecimientos

Agradezco a mis estudiantes Juan Carlos Paz, Jefferson Piamba y Angela Casanova, en cuyas tesis se expusieron los resultados. A Germán Pérez por la discusión de los resultados y su apoyo incondicional. Por último, agradezco el apoyo de la Universidad del Valle por la financiación del proyecto CI. 71181 y a Colciencias por la del proyecto 110671250407.

Contribución de autores

La autora hizo la revisión bibliográfica sobre los semiconductores magnéticos y sus posibles aplicaciones en espintrónica. Se expusieron los resultados obtenidos de la investigación realizada en la Universidad del Valle.

Conflicto de intereses

La autora manifiesta que no hubo ningún tipo de conflicto de intereses en el desarrollo de la investigación ni para la publicación de los resultados.

Referencias

- Ahmed, S.A. (2017). Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. *Results Phy.* **7**: 604. Doi: 10.1016/J.RINP.2017.01.018
- Alsaad, A. (2014). Structural, electronic and magnetic properties of Fe, Co, Mn-doped GaN and ZnO diluted magnetic semiconductors *Physica B.* **440**: 1-9. Doi: 10.1016/j.physb.2014.01.029
- Baibich, G M.N., Broto, J.M., Fert, A., van Dau, F.N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J. (1988). Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**: 2472. Doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472
- Beltrán, J. J., Barrero, C. A., Punnoose, A. (2015). Understanding the role of iron in the magnetism of Fe doped ZnO nanoparticles. *Phys. Chem.* **17**: 15284. Doi: 10.1039/C5CPO1408E
- Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B.* **39** (7): 4828-4830. Doi: 10.1103/PhysRevB.39.4828
- Casanova, A., Pérez-Alcázar, A., Aguirre, W.R., Salazar, D., Zamora, L.E. (2018). Effect of the Milling Conditions on the Properties of ZnO Doped with Fe. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* **31** (4): 4021-4028. Doi: 10.1007/s10948-018-4657-0
- Chandrasekaran, E.G. (2017). Optical, electrical and ferromagnetic studies of ZnO:Fe diluted magnetic semiconductor nanoparticles for *spintronic* applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **186**: 120-131R. Doi: 10.1016/j.saa.2017.05.065
- Coey, J. M. D., Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B. (2005). Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials.* **4**: 173-179. Doi: 10.1038/nmat1310
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D. (2000). Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science.* **287** (5455): 1019. Doi: 10.1126/science.287.5455.1019
- Fan, L., Dongmei, J., Xueming, M. (2010). The influence of annealing on the magnetism of Fe doped ZnO prepared by mechanical alloying. *Physica B: Condensed Matter.* **405** (6): 1466. Doi: 10.1016/J.PHYSB.2009.12.010
- Fert, A. & Campbell, I.A. (1968). Two-Current Conduction in Nickel. *Phys. Rev. Lett.* **21**: 1190. Doi:10.1103/PhysRevLett.21.1190
- Ghosh, S. S., Choubey, C., Sil, A. (2019). Photocatalytic response of Fe,Co, Ni doped ZnO-based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications. *Superlattices and Microstructures.* **125**: 271-280. Doi: 10.106/j.spmi.2018.10.028
- Ghosh, S.S., Choubey, C., Sil, A. (2019). Photocatalytic response of Fe, Co, Ni doped ZnO-based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications. *Superlattices and Microstructures.* **125**: 271-280. Doi: 10.2016/j-spmi.2018.10.028
- Izumi, F. & Momma, K. (2007). Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction. *Solid State Phenomena.* **130**: 15-20. Doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15
- Karmakar, D., Mandal, S.K., Kadam, R.M., Paulose, P.L., Rajarajan, A. K., Nath, T.K., Das, A.K., Dasgupta, I., Das, G.P. (2007). Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory. *Physical Review B.* **75**: 144404. Doi: 10.1103/PhysRevB.75.144404

- Lin, Y., Jiang, D., Lin, F., Shi, W., Ma, X.** (2007). Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. **436** (1-2): 30. Doi: 10.1016/j.jallcom.2006.07.011
- Loegel, B. & Gautier, F.** (1971). Origine de la resistivite dans le cobalt et ses alliages dilues. *J. Phys. Chem. Sol.* **32**: 2723. Doi: 10.1016/S0022-3697(71)80364-5
- Mishra, A.K. & Das, D.** (2010). Investigation on Fe-doped ZnO nanostructures prepared by a chemical route. *Materials Science and Engineering B*. **171** (5): 5-10. Doi: 10.1016/j.mseb.2010.03.045
- Moore, G.E.** (1965). Cramming more components onto integrated circuits *Electronics*. **38** (8): 19.
- Ohno, H.** (1998). Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*. **281**: 951. Doi: 10.1126/science.281.5379.951
- Quesada, A., García, M.A., Costa-Krämer, J.L., Fernández, J.F., Martín-González, M., Hernando, A.** (2007). Semiconductores magnéticos diluidos: materiales para la espintrónica. *Revista española de física*. **21** (1): 37-41
- Ramos, J.E., Montero-Muñoz, M., Coaquira, J.A.H., Rodríguez-Páez, J. E.** (2014). Evidence of a cluster glass-like behavior in Fe-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. **115**: 17E123. Doi: 10.1063/1.4864246
- Sharma, P., Gupta, A., Owens, F.J., Inoue, A., Rao, K.V.** (2004). Room temperature spintronic material Mn-doped ZnO revisited *J. Magn. Magn. Mater.* **282**: 115-121. Doi: 10.1016/J.JMMM.2004.04.028
- Sharma, P.A., Gupta, K.V., Rao, F.J., Owens, R., Sharma, R., Ahuja, J.M. Guillen, B., Johansson, B., Gehring, G.A.** (2003). Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nat. Mater.* **2**: 673. Doi: 10.1038/nmat984
- Simões, C.B., de Sousa e Silvaa, R.L., Banerjeea, B., Franco Jr., P.** (2019). Investigation of Fedoped room temperature dilute magnetic ZnO semiconductors. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **96**: 122-126 Doi: 10.1016/j.mssp.2019.02.021
- Torrance, J.B., Shafer, M.W., McGuire, T. R.** (1972). Bound Magnetic Polarons and the Insulator-Metal Transition in EuO. *Phys. Rev. Lett.* **29**: 1168. Doi: 10.1103/pHYsrEVIETT.29.1168
- Ueda, K., Tabata, H., Kawai, T.** (2001). Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films *Appl. Phys. Lett.* **79**: 988. Doi: 10.1063/1.1384478
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J. M., von. Molnár, S., Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A.Y., Treger, D. M.** (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*. **294**: 1488. Doi: 10.1126/science.1065389
- Zamora, L.E., Paz, J. C., Piamba, J. F., Tabares, J. A., Pérez-Alcázar, G. A.** (2015). A Mössbauer and magnetic study of ball milled Fe-doped ZnO Powders. *Hyperfine Interact.* **232**: 111-118. Doi: 10.1007/s10751-015-1155-7
- Zener, C.** (1951). Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. *Physical Review*. **81440**: 440-444. Doi: 10.1103/pHYsrEV.81.440