PELÍCULAS DE ZnO IMPURIFICADAS CON Mn USANDO LA TÉCNICA SILAR

C. Vargas- Hernández[1], F. N. Jiménez-García[1,2], J. F. Jurado [1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 501-506

PELÍCULAS DE ZnO IMPURIFICADAS CON Mn USANDO LA TÉCNICA SILAR

C. Vargas- Hernández[1], F. N. Jiménez-García[1,2], J. F. Jurado [1]*

1: Departamento de Física y Química, Propiedades Ópticas de Materiales POM, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

2: Departamento de Física y Matemática, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia

** E-mail: cvargash@unal.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se presentan resultados obtenidos al impurificar películas de *ZnO* con *Mn (ZnMnO)* crecidas sobre sustratos de vidrio mediante la técnica SILAR. Para las películas de *ZnO* se usó una solución de $ZnCl_2$, *0.1M*, NH_4OH (28-29%) y 100 ciclos de deposito. Para el *ZnMnO* se empleó una solución de $ZnCl_2$ y $MnCl_2$ y 150 ciclos. La cristalinidad de las películas así como las fases presentes se estudiaron por Difracción de rayos-X (DRX) encontrándose que las películas son de naturaleza policristalina y presentan estructura wurzite en fase hexagonal. La película de *ZnMnO* antes del recocido muestra la presencia de hidróxidos de zinc, después del recocido se observa evolución de los picos (200) y (101) del *ZnO*, sugiriendo que estaban presentes pero eran traslapados por los picos de $Zn(OH)_2$. Por espectrofotometría UV-Visible se determinó la energía de la brecha prohibida de las muestras encontrándose un corrimiento a valores más altos cuando hay impurificación con *Mn*. Mediante el análisis por Microscopia RAMAN (μ-Raman) en la película de *ZnMnO* antes del recocido se encontraron hidroxióxidos de Manganeso *MnO(OH)* cuya intensidad se hacen menor después del tratamiento térmico y se favorecen en intensidad los modos asignados a *ZnO*.

Palabras Claves: *ZnMnO, SILAR, Oxido de Zinc, Microscopía Raman, UV-Visible*

Abstract

Results obtained through doping *ZnO* films grown on glass substrates with Mn, using the Silar technique are presented. A solution of $ZnCl_2$, 0.1M, NH_4OH (28-29%) was used for the *ZnO* films over 100 deposit cycles. A solution of $ZnCl_2$ and $MnCl_2$ was used for the *ZnMnO* films over 150 deposit cycles. The films' crystallinity, as well as the phases they presented, were analyzed through x-ray diffraction (XRD), which found that the films were polycrystalline in nature and with a hexagonal wurtzite structure. The *ZnMnO* film displayed zinc hydroxides prior to annealing. After annealing, evolution of (200) and (101) peaks of ZnO was observed suggesting that they were present but were overlapped by $Zn(OH)_2$ peaks. The band gap energy was obtained through UV-Visible spectrophotometry which revealed a shift towards higher values for the Mn-doped sample. Vibration modes associated with Manganese oxide-hydroxide *MnO(OH)* were found in the pre-annealing *ZnMnO* film through Raman microscopy ((μ-Raman). These become less intense after heat treatment while *ZnO* modes intensity is favored.

Keywords*: ZnMnO, SILAR, Zinc Oxide, Raman Microscopy,UV-Visible.*

1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores magnéticamente diluidos impurificados con metales de transición son importantes por sus aplicaciones tecnológicas y además porque brindan la posibilidad de manipular tanto el espin como la carga de los electrones. Esta combinación promete mejoras en la funcionalidad de memorias, detectores, emisores de luz y la potencialidad de ser usados en dispositivos espintrónicos. Se ha estudiado teóricamente la posibilidad de hallar ferromagnetismo en semiconductores impurificados con metales de transición [1]. Estos resultados teóricos han estimulado la incorporación de *Mn* en *ZnO* tanto en el material en polvo y en bloque como en películas delgadas. La síntesis de películas delgadas de *ZnO* impurificadas con *Mn (ZnMnO)* se ha realizado por diversas técnicas como MBE [2-4], MOCVD [5-7], magnetron sputtering [8-10], láser pulsado (PLD)

[11-14] y sol-gel [15-18]. Aunque el límite del equilibrio de solubilidad del *Mn* en *ZnO* es solo del 13% [19] hay reporte de impurificación con concentraciones más altas, como en la técnica sol-gel que se reportan impurificación de hasta 15% [18] y por deposito por PLD hasta del 35% [14]. La impurificación del *ZnO* en polvo con altas cantidades de *Mn* puede generar fases tipo espinela así como otras formas de compuestos de manganeso [20]. Otras técnicas vía solución para depositar e impurificar películas de *ZnO* con elementos tales como; Cd, *Cu* y *Ni,* son: Baño Químico y SILAR (Successive ion layer absorption and reaction). Estos procesos son económicos, simples y efectivos. En estos procedimientos la dificultad para impurificar con *Mn* películas *de ZnO* se presenta en la formación de complejos de manganeso, ya que ante la presencia de pequeñas cantidades de agentes complejantes como amoniaco o hidróxido de amonio se da la precipitación de hidróxidos de manganeso. En este estudio se presentan los resultados obtenidos al impurificar películas de *ZnO* con *Mn* por la técnica SILAR empleando una solución con 16,7% en peso de *Mn*. Los compuestos de *ZnO* y *ZnMnO* fueron estudiadas por DRX, μ-Raman y UV-Visible.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

ZnO y de *ZnMnO* fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica SILAR. Para el caso de ZnO se usó como solución precursora $ZnCl_2$, *0,1M*, hidróxido de amonio NH_4OH (28-29%) en relación molar 1:10 a temperatura ambiente. Los sustratos se prepararon previamente tal como se reporta en las referencias [22, 29]. El substrato se sumerge secuencialmente en la solución precursora y en agua destilada, desionizada y a temperatura de 93ºC. Este ciclo se repitió 100 veces. Para *ZnMnO* se utilizó el siguiente proceso: Una primera solución de $ZnCl_2$ 0,1 M y $MnCl_2$ 0,1 M sin acomplejar para evitar la precipitación de hidróxidos de manganeso y una segunda solución de agua con cinco gotas de NH_4OH. Para el crecimiento de las películas se realizaron 150 ciclos, manteniendo las dos soluciones a temperatura de 70ºC. Posterior las películas se enjuagaron en agua destilada y se secaron en un flujo de aire a temperatura ambiente por 1 hora. Para favorecer la cristalinidad de los compuestos, se recurre al recocido a una temperatura 200ºC por 15 minutos. Los cambios que se presentan en las películas se determinaron mediante las técnicas de DRX, μ-Raman. Los difractogramas DRX se realizaron empleando un Rigaku Miniflex II en el rango de 15-80 grados con una radiación CuK (λ =1.540562) a temperatura ambiente. La absorción óptica fue obtenida con un espectrofotómetro Perkin - Elmer UV-Vis de doble haz a temperatura ambiente en el rango de 300 - 500 nm. Para las mediciones Raman se utilizó un microscopio μ-Raman Confocal LabRamHR Horiba Jobin Yvon de alta resolución con una fuente de radiación monocromática de 473 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la impurificación de películas de *ZnO* con *Mn* en solución acuosa pueden darse además del reemplazo de iones de *Zn* con *Mn*, la formación de otros compuestos tales como óxidos de manganeso MnO_2, hidroxióxidos de manganeso *MnO(OH)* y hidróxidos de manganeso $Mn(OH)_2$. La presencia de estos compuestos dentro de la estructura de las películas puede evidenciarse mediante técnicas como: μ-Raman y DRX las cuales permiten, identificar modos normales de vibración característicos de cada una de las fases y determinar la cristalinidad, respectivamente. Por espectrofotometría UV-visible se determina la energía de la brecha prohibida (E_g) de las muestras en estudio.

3.1 Microscopía Raman

ZnO presenta una estructura hexagonal con grupo de simetría *C3v(P6₃mc)* en el cual existen modos de vibración determinados por teoría de grupos tales como: A_1, E_1, $2E_2$, $2B_1$, que son fonones ópticos, con A_1 y E_1 simétricos Raman e infrarrojo activos. El modo E_2 es solo Raman Activo, el B_1 es prohibido para Raman e Infrarrojo []. Por microscopía Raman se encontraron modos de vibración para las películas de ZnO sin recocido alrededor de: 332 y 437 cm^{-1} asignados a *E_2(M)*, *E_2(*high*)*, otro en 580 cm^{-1}correspondiente a *A_1(LO)* correlacionado con vacancias de oxigeno, y otros dos en 980 y 1100 cm^{-1} debido a *2TO*, *A_1.E_2 (Acoust. Comb)*, estos modos fueron reportados y analizados en trabajos previos [22]. Después del recocido se observa que los modo en *E_2(M) y* E_2(high) se hacen mas intensos y aparecen otros modos en 380. 410 y 1150 cm^{-1} asociados con *A_1(TO)*, *E_1(TO)*, y *E_1(2LO)* respectivamente que evidencian una mejor calidad cristalina de las películas con el tratamiento térmico.

En la figura 1 se muestra el espectro Raman para la película de *ZnMnO* antes del recocido, se evidencian

dos picos de baja intensidad localizados en 437 y 1100 cm^{-1} relacionados con los modos de vibración *E_2(high)* y *$A_1.E_2$ (Acoust. Comb)* respectivamente correspondientes a *ZnO,* debido posiblemente a sustituciones parciales de Zn por Mn. Los picos indicados con (*) y ubicados en 212, 256, 400, 551 y 729 cm^{-1} están asociados a la presencia de fases de *MnO(OH)* [23]. La formación de este compuesto se presenta debido al hidróxido de amonio del agua que al entrar en contacto con el *Mn* de la solución precursora precipita como hidróxido de Manganeso, éste por la presencia de los iones OH^- del agua caliente pasa a formar hidroxióxido de Manganeso, las reacciones pueden escribirse así:

$$MnCl_2 + NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$$
$$Mn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow MnO(OH) + H_2O \quad (1)$$

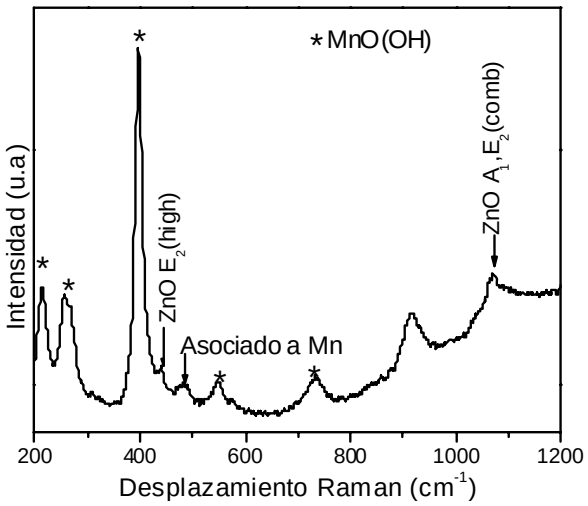


Figura 1. Espectro Raman de la película de ZnMnO antes del recocido.

Con el proceso de recocido se logró reducir fases de *MnO(OH),* tal como se muestra en la figura 2 donde se evidencia un hombro alrededor de 400 cm^{-1} asociado a esta fase que permanece aunque con menor intensidad. Se observan además modos en 437, 566 y 1100 cm^{-1}, esto debido al incremento de la cristalinidad del *ZnO*. Adicional a los antes mencionado se observa un pico cerca de 480 cm^{-1}, el cual esta asociado a un modo vibracional local (LVM) relacionado con el ion manganeso [24]. Se considera que al evaporarse agua, posiblemente los iones de Mn se acomodan en la estructura, lo que se justifica por la banda ancha entre 500 y 600 cm^{-1}. Esta banda posee un pico alrededor de 525 cm^{-1} y es indicativo del reemplazo de iones de *Zn* por iones de *Mn* dentro de la estructura. En trabajos previos se han observado modos adicionales para diferentes dopantes cerca de este valor y sugieren que esos modos están relacionados con defectos inducidos que pueden ser usados como un indicador de la incorporación de dopante en la matriz huésped [25]. Algunos autores sugieren que cuando iones Mn^{2+} sustituyen iones Zn^{2+} se crean nuevos defectos en la red o se activan defectos intrínsecos [26]. Este último pico ha sido reportado al impurificar *ZnO* con *Mn* por técnicas como MOCVD [5,7], chemical transport method [27] y CVD [24]. El otro pico alrededor de 566 cm^{-1} corresponde a vacancias de oxigeno en la estructura hexagonal de *ZnO* y se encuentra desplazado respecto a la muestra sin impurificar (Ver figura 3) que se localizaba en 580 cm^{-1}. Este corrimiento ha sido reportado por otros autores quienes afirman que el modo A_1(LO) se ve beneficiado del acoplamiento con el modo local de *Mn* situado en 525 cm^{-1} [5] .

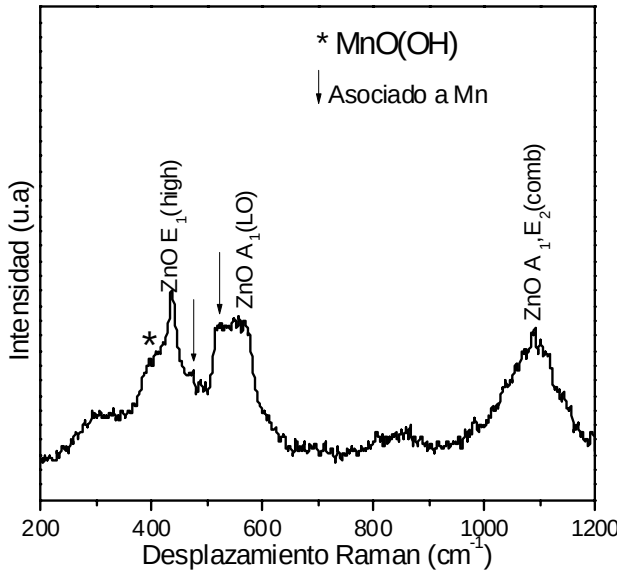


Figura 2. Espectro Raman de la película de ZnMnO después del recocido.

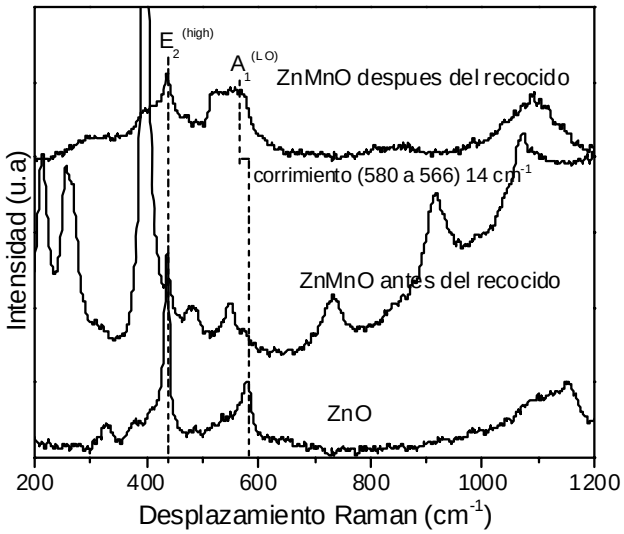


Figura 3. Espectro Raman de las películas de *ZnO* y *ZnMnO* antes y después del recocido.

3.2 Difracción de Rayos X

En la figura 4 se muestran los espectros de DRX para las películas de *ZnO* y *ZnMnO* antes y después del recocido. De la figura 4a. se observa que la película de *ZnMnO* antes del recocido tiene presencia de hidróxidos de zinc así como de *ZnO* en fase hexagonal. Se observa además un pico correspondiente a *MnO(OH)* localizado en 37º, la presencia de este compuesto ha sido confirmada por los espectros Raman. Después del recocido (Fig. 4b.) los picos de $Zn(OH)_2$ desaparecen considerablemente como era de esperarse ya que por encima de 125ºC dichos hidróxidos sufren cambios por la liberación de agua y se transforman en *ZnO*. Se observa la evolución de los picos (200) y (101) de *ZnO* que no se apreciaban en la muestra sin recocer, se sugiere que estaban presentes pero eran traslapados por los picos de $Zn(OH)_2$. En ambos difractogramas también se observa un pico ancho alrededor de 23º, no es clara la asignación de este pico que ha sido reportado en otros trabajos de *ZnO* impurificado con litio [28].

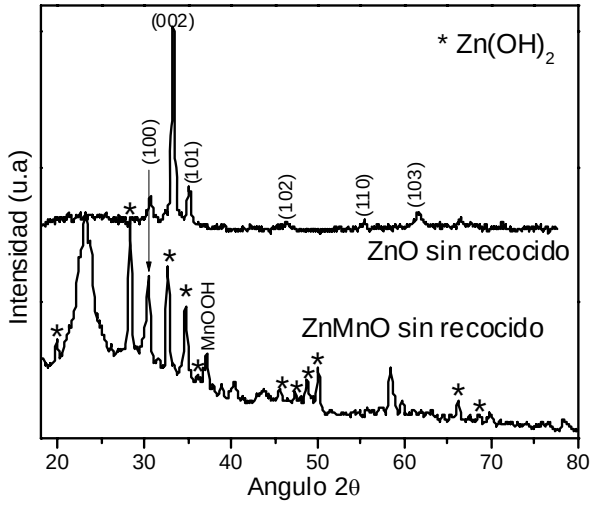


Figura 4.a. Difractogramas de rayos X de las películas de *ZnO* y *ZnMnO* antes del recocido.

3.3 Absorción Óptica

En la figura 5 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas después del recocido. De estos espectros se observa que el porcentaje de transmitancia es mayor para la película no impurificada y disminuye para la película impurificada con *Mn*. Al calcular el coeficiente de absorción α y graficar α^2 vs $h\omega$ (energía del fotón), por extrapolación de la dependencia lineal de $(\alpha h\omega)^2$ vs $h\omega$ hasta la intersección con el eje de energía, se obtiene E_g. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 1. Para la E_g de las películas antes del recocido se encontró un valor menor en la muestra impurificada respecto a la no impurificada.

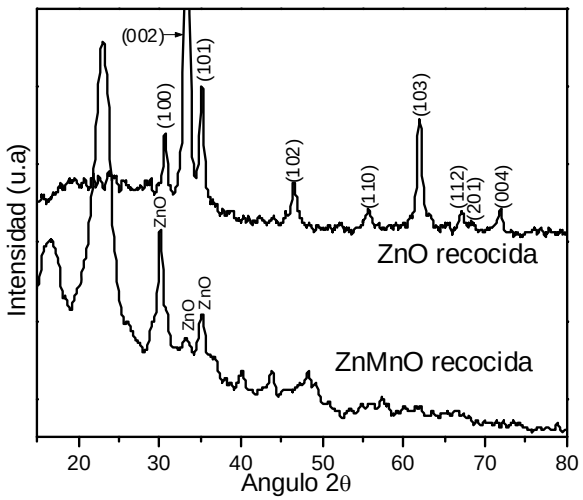


Figura 4.b. Difractogramas de rayos X de las películas de *ZnO* y *ZnMnO* después del recocido.

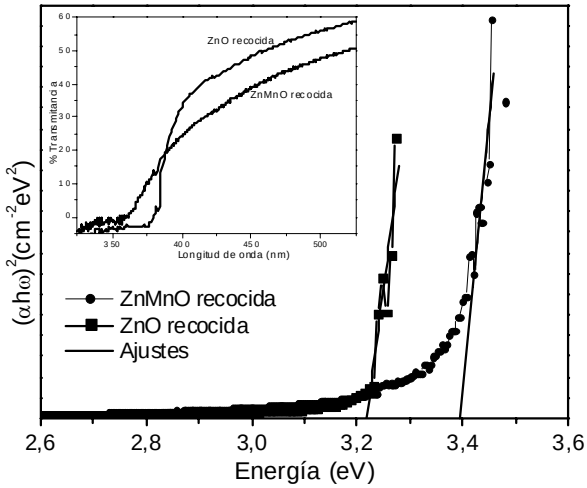


Figura 5. Espectros de transmitancia de las películas de *ZnO* y *ZnMnO* después del recocido.

Tabla 1. Valores de la energía de la brecha prohibida para las muestran de *ZnO* y *ZnMnO* antes y después del recocido.

Muestra	*Energía de la brecha prohibida antes del recocido (eV).*	*Energía de la brecha prohibida después del recocido (eV).*
ZnO	3,40	3,22
ZnMnO	3,31	3,38

Esta diferencia probablemente se debe a la presencia de hidroxióxidos de manganeso en la película lo cual ha sido corroborado por DRX y μ-Raman. Después del recocido se observa una disminución de E_g para la muestra de *ZnO* como se ha mostrado en trabajos anteriores [29]. Para la muestra impurificada se observa un aumento de E_g debido a

la sustitución de iones *Mn* en la estructura ZnO. Trabajos anteriores muestran que los valores de E_g para películas sin impurificar depositas por PLD es de 3,27 eV y llega a 3,52 eV en el caso de impurificaciones con 25% Mn. [12, 30]. El resultado obtenido en este trabajo concuerda con estos reportes ya que la muestra ha sido impurificada en una solución que contiene un 16,7% de *Mn* y la E_g obtenida es mayor al de la muestra no impurificada. Este aumento de la energía con la concentración de la impurificación puede atribuirse a la interacción de intercambio sp-d entre la banda de electrones y el espin localizado de los iones metálicos de transición [12].

4. CONCLUSIONES

Mediante el procedimiento SILAR se logró obtener películas de *ZnO* sobre vidrio impurificadas con *Mn*. Las películas de *ZnMnO* obtenidas presentan fase hexagonal, su cristalinidad mejora con el tratamiento térmico ya que los hidróxidos de zinc depositados en las películas van transformándose en *ZnO* y los iones de manganeso se acomoda en la estructura. De acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía Raman se infiere que hay una incorporación substitucional de iones de manganeso en los sitos del zinc dentro de la red. El corrimiento de los espectros de transmitancia hacia valores menores de longitud de onda se debe a la incorporación de iones manganeso. Este trabajo es un primer paso en la incorporación de iones manganeso en la estructura de películas de *ZnO* por la técnica SILAR.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] T.Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.

[2] Wei Xu, Yingxue Zhou, Xinyi Zhang, Dongliang Chen, Yaning Xie, Tao Liu, Wensheng Yan, Shiqiang Wei. *Solid State Communications* 141 (2007) 374–377.

[3] A.C. Mofor, F. Reuss, A. El-Shaer, R. Kling, E. Schlenker, A. Bakin, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrech, W. Schoch, W. Limmer, J. Eisenmenger, T. Mueller, A. Huebel, G. Denninger, P. Ziemann, A.Waag, *Appl. Phys*. A 88, 161–166 (2007).

[4] A. Che Mofor, A. El-Shaer, A. Bakin, H.-H. Wehmann, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrecht, W. Schoch, N. Izyumskaya, V. Avrutin, J. Stoemenos, A. Waag. *Superlattices and Microstructures* 39 (2006) 381–386.

[5] E. Chikoidze,_, Y. Dumont, H.J. von Bardeleben, J. Gleize, F. Jomard, E. Rzepka, D. Ferrand, O. Gorochov. *Appl. Phys. A* 88 167-171 (2007).

[6] E. Chikoidze,_, Y. Dumont, H.J. von Bardeleben, J. Gleize, O. Gorochov. J*ournal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) e181–e184.

[7] J. Gleize, E. Chikoidze, Y. Dumont, E. Rzepka ,O. Gorochov. *Superlattices an Microstructures* 42 (2007) 242-245.

[8] Sejoon Lee, Hye Sung Lee, Sun Jae Hwang, Yoon Shon, Deuk Young Kim, E.K.Kim. *Journal of Crystal Growwth* 286 (2006) 223-227.

[9] Sejoon Lee 1, Seung-Woong Lee, Yoon Shon, Deuk Young Kim. *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 40–44.

[10] Sejoon Lee, Yoon Shon, Deuk Young Kim. *Thin Solid Films* 516 (2008) 4889–4893.

[11] K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) e711–e713.

[12] S.K. Mandal, T.K. Nath. *Thin Solid Films* 515 (2006) 2535–2541.

[13] W.Y.Shim, K.A.Jeon, K.I.Lee, S.Y. Lee, M.H.Jung and W.Y.Lee. *Journal of Electronic Materials*, Vol 35. No. 4. (2006).

[14] T.Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3366.

[15] Wen Chen, Jing Wang,_, Min-rui Wang. *Vacuum* 81 (2007) 894–898.

[16] Jing wang, Wen Chen, Min-rui Wang. *Journal of Alloys and Compound*s 449 (2008) 44-47.

[17] G. Srinivasan, J. Kumar, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 1841–1846.

[18] J.H. Li, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, B.S. Li, Y.M. Lu, Y.C. Liu, X.W. Fan. *Journal of Luminescence* 122–123 (2007) 352–354.

[19] C. H. Bates. W.B.White and R. Roy. J. Inorg. Nucl. Chem 28, 397 (1966).

[20] J.F. Fernández, A.C. Caballero, M. Villegas, S.J. Khatib, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, J.L. Costa-Kramer, E. Lopez-Ponce, M.S. Martín-Gonzáles, F. Briones, A. Quesada, M. García,

A. Hernando. *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 3017-3025.

[21] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Phys. Rev. 142 (1966) 570.

[22] C. Vargas-Hernández, F. N. Jiménez-García, J. F. Jurado. Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes, *Microelectron.. J* (2008), doi:10.1016/j.mejo.2008.01.056

[23] Michael Scott S101187. Disponible en internet: <http://rruff.info/manganite/display =default/R060827l>.

[24] D. Shuang, J.B. Wang, X.L.Zhong, H.L.Yan. *Materials Science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 97–102.

[25] C. Bundesman, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, *Appl- Phys. Lett.* 83 (2003) 1974.

[26] J.Alaria, P. Turek, M. Bernard, M. Bouloudenine, A. Berbadj, N. Brihi, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia. *Chemical Physics Letters* 415 (2005) 337-341.

[27] W. Gebicki, K. Osuch, C. Jastrzebski, Z. Golacki, M. Godlewski. *Superlattices and Microstructures* 38 (2005) 428–438.

[28] Galal A. Mohamed, A.B. Abd El-Moiz, M. Rashad. *Physica B* 370 (2005) 158–167.

[29] C. Vargas-Hernández, F. N. Jiménez-García, J. F. jurado. XRD, μ-Raman and optical absorption investigations of ZnO deposited by SILAR method. *Microelectron. J* (2008), doi:10.1016/j.mejo.2008.01.057.

[30] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett*. 75 (1999) 3366.