

PELÍCULAS DE ZnMnO CRECIDAS POR PLD: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Mn

ZnMnO FILMS GROWN BY PLD: EFFECT OF Mn CONCENTRATION

Jhoan S. Duque¹, Stefania Orozco¹, Henry Riascos²

¹ Ingeniería Física: Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.

² Departamento de Física: Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia

(Recibido: Noviembre/2015. Aceptado: Diciembre/2015)

Resumen

Se depositaron películas delgadas de ZnMnO por el método de Deposición por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de Silicio, variando la concentración de Mn en el rango entre 1 y 20 wt.%, manteniendo la presión del gas de trabajo y la temperatura del sustrato constantes, en 46 mTorr y temperatura ambiente respectivamente. Para observar el efecto de la concentración de Mn en las muestras crecidas se usaron las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia Raman. Del estudio de DRX se observa que todas las muestras preparadas en este trabajo tienen una estructura wurzita hexagonal y se presenta una ligera variación de los parámetros de red, entre 3.170 Å a 3.192 Å y 5.176 Å a 5.213 Å para las constantes a y c respectivamente. El análisis Raman corrobora la estructura wurzita de las muestras al observarse en todas ellas el modo óptico E_2 (High) típico de la estructura del ZnO. En general se observaron bandas localizadas en 100 cm^{-1} , 434 cm^{-1} y

570 cm^{-1} asociados con los modos de vibración E_2 (Low), E_2 (High) y E_1 (LO) respectivamente. El estudio estructural de las muestras permite establecer que no hubo cambio de fase respecto al ZnO debido a la incorporación del Mn.

Palabras clave: Películas delgadas, ZnMnO, Deposito por Láser Pulsado, Difracción de Rayos-X, Espectroscopia Raman.

Abstract

ZnO thin films were deposited by the method of pulsed laser deposition (PLD, for its acronym in English) on silicon substrates, varying the concentration of Mn in the range of 1 to 20 wt.%. The gas pressure work and substrate temperature were keeping constant, at 46 mTorr and room temperature respectively. In order to observe the effect of the Mn concentration in the grown samples, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy techniques were used. The XRD study shows that all samples prepared in this work have a hexagonal wurtzite structure with slight variation of the lattice parameters between 3.170 Å to 3.192 Å and 5.176 Å to 5.213 Å for the constants a and c respectively. All the samples display the optical mode E_2 (High) typical of the structure of ZnO, which supports the existence of the wurtzite structure. Generally bands located at 100 cm^{-1} , 434 cm^{-1} and 570 cm^{-1} associated with the vibration modes E_2 (Low), E_2 (High) and E_1 (LO) were observed respectively. There is no change of phase relative to ZnO due to the incorporation of Mn as determined from structural study of samples.

Keywords: Thin Films, Pulsed Laser Deposition, ZnMnO, X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy.

1. Introducción

El óxido de zinc es un material semiconductor que ha despertado gran interés en los investigadores de diversas áreas, especialmente por sus prometedoras aplicaciones en optoelectrónica, spintrónica y tecnologías del sensor. Las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de las películas delgadas de ZnO son mejoradas cuando estas son dopadas con metales de transición tales como

Cr, Mn, Fe, Co y Ni, dichos metales convencionalmente usados para dopar semiconductores de los grupos III-V y II-VI, dopar ZnO con dichos metales de transición ha recibido gran atención debido a que el ZnO tiene una cantidad muy grande de electrones y por lo tanto se espera una fuerte interacción entre la carga de los electrones de la banda de conducción y el espín del electrón de los iones magnéticos [1]. Entre las principales ventajas del ZnO están: Banda de energía (3.3 eV) a temperatura ambiente, es altamente transparentes en el rango visible del espectro ($\sim 96\%$) y su resistividad puede variar desde 10^{-4} a 10^{-6} [Ohm/cm]. Debido a estas y otras propiedades únicas del ZnO, lo hacen uno los materiales más prometedores en el desarrollo de dispositivos ópticos, ya que su propiedad de transparencia a la luz visible permite su utilización para el diseño de sensores [2]. En este trabajo reportamos las síntesis de películas de ZnMnO fabricadas mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) e investigamos el efecto de la concentración de los iones de Mn en los parámetros estructurales y las propiedades ópticas del ZnO; para ello se emplearon las técnicas de caracterización de difracción de Rayos-X (DRX) y espectroscopia Raman.

2. Detalles Experimentales

Las películas delgadas de ZnO dopadas con Mn fueron depositadas sobre sustratos de Silicio mediante la técnica de PLD (Figura 1), usando un láser Nd:YAG en su longitud de onda fundamental de 1064 nm, una duración de pulso de 9 ns y una tasa de repetición de 10 Hz, la fluencia del láser al momento de la deposición fue de 300 mJ. El haz del láser incide a ángulo 45° sobre la superficie de la muestra. Los blancos utilizados fueron de alta pureza ZnO (99.999 %) y Mn (99.999 %); se utilizaron muestras en el rango de composición de 1, 5, 10, 15 y 20 wt. % Mn. La ablación de las muestras se realizó al interior de una cámara de deposición stainless steel HV, la presión al interior de la cámara se mantuvo constante a 46 mTorr y a temperatura ambiente el sustrato. El análisis estructural de las películas delgadas se llevó a cabo usando un difractómetro Brucker D8, para la difracción de Rayos-X (DRX),

usando una línea $\text{Cu K}\alpha$ de 1.5418 \AA y el haz en incidencia rasante. La identificación de las fases cristalinas se realizó utilizando las tarjetas de bases de datos JCPDS (Smithy Jones (1992)) [3].

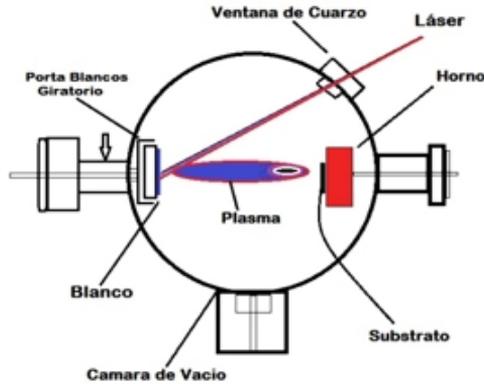


FIGURA 1. Esquema de depósito por láser pulsado.

3. Análisis de Resultados

3.1. Análisis de difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) para las diferentes concentraciones de Mn se muestran en la Figura 2. En la Figura se muestra el rango 2θ desde 30° a 68° , para evitar el pico de difracción, de alta intensidad del sustrato de $\text{Si}(100)$ en 69.9° . En general el patrón de difracción de todas las películas delgadas exhiben la presencia del pico característico de los planos (002) del ZnO ; además para todas las películas se observa la presencia exclusivamente de los picos de los planos de reflexión correspondientes a la estructura wurzita hexagonal del ZnO , indicando que ninguna fase secundaria se formó por la incorporación del Mn.

En el patrón de difracción de la muestra a una concentración de 1wt %, se evidencia un fuerte pico de intensidad producido por la reflexión del plano (002), esto muestra que las películas tienen una orientación preferente hacia el eje-c perpendicular a la superficie del sustrato y es indicio de la alta calidad cristalina de las películas delgadas. Con el aumento de la concentración de Mn de 1wt % a 20wt % se ve una reducción considerable en la intensidad del pico

(002), indicando el deterioro de la calidad cristalina de las películas y el crecimiento de las muestras sin una dirección preferencial.

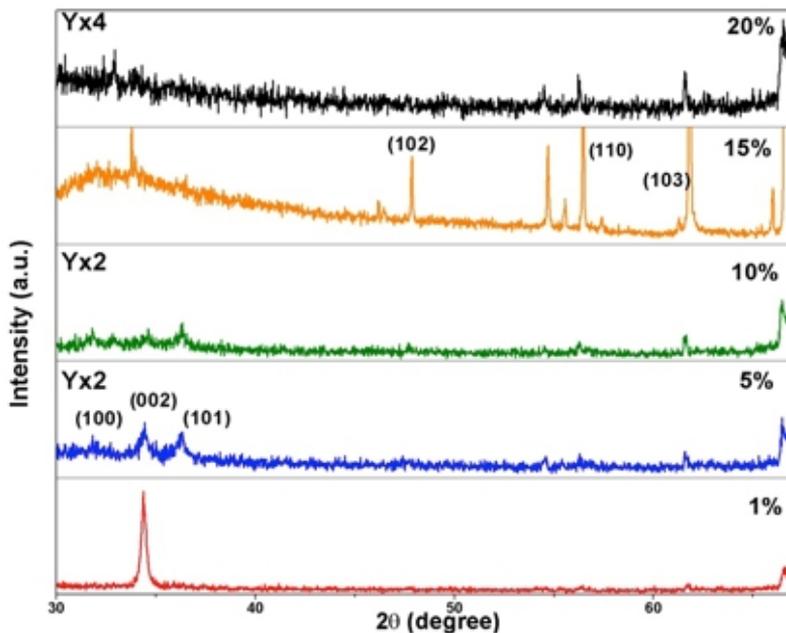


FIGURA 2. Patrón (DRX) de películas delgadas de ZnMnO obtenidas por PLD a diferentes concentraciones de Mn.

Además del pico (002), en las muestras con concentraciones 5 wt % y 10 wt % de Mn, aparecen los picos (100), (101), (102), (110), (103) con intensidades muy bajas; la presencia de estas reflexiones indica la naturaleza policristalina de las películas de ZnMnO. Estos picos son típicos de la fase wurtzita hexagonal de ZnO, es decir que no se encontró una fase secundaria en la red cristalina de ZnMnO con la incorporación del Mn en la red del óxido de zinc.

Los picos (102), (110), (103) son muy intensos en las muestras con concentración de 15wt % de Mn, mientras que para el 20wt % de Mn apenas se pueden identificar, debido a sus bajas intensidades. La aparición de estos picos, además de ser un indicativo de la baja calidad cristalina de las películas, indica la formación de estrés y la distorsión de la red. Esto último puede ser debido a que el radio de los iones de Mn^{2+} (0.66 Å) es mayor comparado con el radio

iónico del Zn^{2+} (0.6 Å).

Como se observa en la Figura 2, el ancho medio (FWHM) del pico (002) aumenta con el incremento del dopaje, lo que corrobora que la calidad cristalina de las películas disminuye con el incremento del dopaje. Este pico, (002), presenta un ligero corrimiento a ángulos mayores (2θ), con el aumento de la concentración, indicando una mayor sustitución de los iones Zn^{2+} (0.60 Å) por los de Mn^{2+} (0.66 Å), a menores concentraciones de Mn [4].

Conc. (Mn %)	(002) Posición	a (Å)	c (Å)	Tamaño del cristal (nm)	Estrés (Pa)
1	34.38	3.192(0.003)	5.213(0.024)	24.457(0.011)	-0.267(0.025)
5	34.43	3.188(0.009)	5.206(0.014)	24.656(0.013)	0.029(0.060)
10	34.63	3.170(0.007)	5.176(0.010)	23.114(0.011)	1.370(0.016)
15	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-

TABLA 1. Posición del pico (002), parámetros de red y tamaño del cristal, calculados del patrón DRX. Presión de 46 mTorr y temperatura ambiente.

En la Tabla 1 se muestran los valores calculados de los parámetros de red a y c, el estrés de las películas y el tamaño del cristalito. Los parámetros de red y el tamaño del cristalito fueron estimados para las diferentes concentraciones, usando la ecuación de Debye-Scherrer [5, 6]. Los parámetros de la red a y c, disminuyen cuando aumenta la concentración de Mn [7]. El estrés formado en las películas a lo largo del eje-c para la estructura cristalina hexagonal fueron calculados usando la Ecuación 1, donde c_{bulto} (=5.2067 Å) es la constante de red c para el ZnO en bulto, y $c_{\text{película}}$ es la constante c de las películas obtenidas cuyo valores fueron extraídos de los resultados de DRX.

$$\sigma = -233GPa \left[\frac{c_{\text{película}} - c_{\text{bulto}}}{c_{\text{bulto}}} \right] \quad (1)$$

El signo negativo en el estrés, Tabla 1, indica que las películas de ZnMnO están en un estado de estrés compresivo. Para el resto de las películas el estrés es positivo indicando que las películas están bajo estrés extensible es decir, presentan resistencia al estrés. Una de las razones por las que las películas presentan estrés, es la diferencia

entre el coeficiente de expansión térmica del sustrato y el material depositado.

3.2. Análisis Raman

La Figura 3 muestra los espectros Raman de las películas ZnMnO crecidas a diferentes concentraciones, manteniendo la temperatura del sustrato y la presión del gas de Oxígeno constantes. En estos espectros se observan picos en las posiciones 100cm^{-1} , 434cm^{-1} y 570cm^{-1} , asignados a los modos de vibración E_2 (High), E_2 (Low) y E_1 (LO) respectivamente. Estos modos ópticos son característicos de la estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc, lo que corrobora los resultados obtenidos en el análisis previo hecho por DRX.

Un pico ancho adicional aparece en 520cm^{-1} , este pico se asocia con la superposición de modos de vibración del Si y Mn. En los espectros raman obtenidos se puede ver que con el aumento de la concentración de Mn el ancho de la línea para el modo E_2 (High) aumenta mientras que su intensidad disminuye. La intensidad del pico E_2 (Low) es baja para todas las concentraciones de Mn. Para 1wt % se puede ver la presencia del modo E_1 (LO) en 574cm^{-1} , con el aumento de Mn este modo se traslapa con el modo del silicio en 520cm^{-1} .

La presencia del modo E_2 (High) en todos los espectros de las películas crecidas, indica que los átomos O son predominantes en la estructura Wurtzita del ZnO, dado que son más livianos que los átomos de Zn.

Las bandas asociadas a estos modos se muestran anchas, indicando la presencia de defectos en las películas delgadas, producidos por daños estructurales o debido al estrés residual formado en las películas producto de impurezas.

El modo E_2 (Low) está asociado con los modos de vibración no polares de los cationes de la subred del Zn. La intensidad de las líneas del modo E_1 (LO) cambia con el exceso de la oxidación del Zn en las películas, este modo es causado por defectos de las vacancias de O, y los átomos intersticiales de Zn [8].

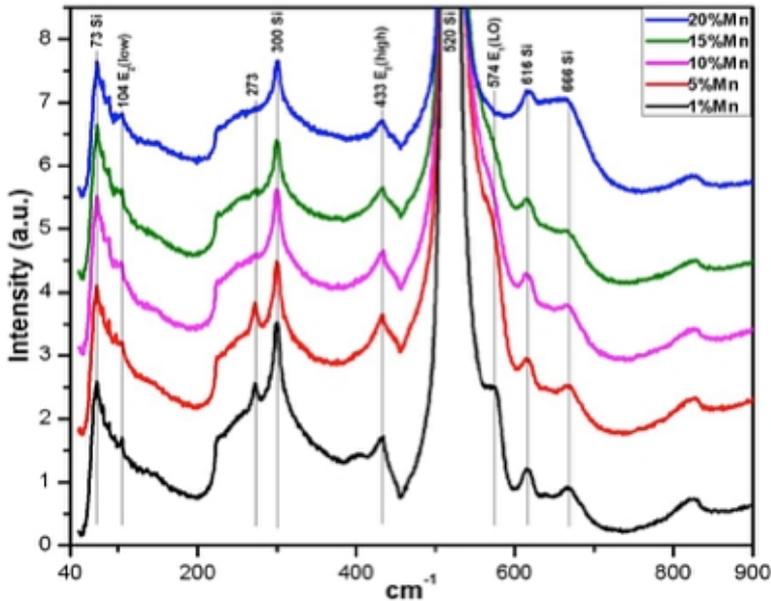


FIGURA 3. Espectro Raman de películas delgadas de ZnMnO obtenidas por PLD a diferentes concentraciones de Mn.

4. Conclusiones

Películas delgadas de ZnMnO con concentraciones entre 1wt% y 20wt% fueron obtenidas mediante la técnica de deposición por láser pulsado y fue estudiado el efecto de la incorporación de iones de Mn en la estructura del ZnO . Se encontró que con el incremento del dopaje se ve afectada la cristalinidad de las muestras, esto puede ser observado en el patrón de DRX en el que se ve claramente que al aumentar la concentración de Mn hay un incremento del ancho medio (FWHM) en los planos de reflexión. El espectro Raman obtenido permitió corroborar que con la incorporación de iones de Mn no se producen cambios de fase wurtzita hexagonal del ZnO . Los parámetros de red disminuyeron con la incorporación de iones de Mn ya que el radio iónico del Mn^{2+} (0.66 \AA) es mayor comparado con el radio de los iones de Zn^{2+} (0.60 \AA).

Referencias

- [1] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett* **78**, 958 (2001).
- [2] V. Khranovskyy, G. R. Yazdi, G. Lashkarev, A. Ulyashin, and R. Yakimova, *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science* **205**, 144 (2008).
- [3] S. Karamat, S. Mahmood, J. J. Lin, Z. Y. Pan, P. Lee, T. L. Tan, S. V. Springham, R. V. Ramanujan, and R. S. Rawat, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7285 (2008).
- [4] J. Elanchezhian, P. Bhuvana, N. Gopalakrishnan, A. Thamizhavel, and T. Balasubramanian, *Z. Naturforsch* **63a** (2008).
- [5] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, *Materials Toda* **10**, 40 (2007).
- [6] H. Riascos, S. Orozco, and J. Uzuriaga, *Procedia Materials Science* **9**, 523 (2015).
- [7] H.-J. M. Drouhin, J.-E. Wegrowe, and M. Razeghi, *Proc. SPIE 8100, Spintronics IV* **81001L** (2011), 10.1117/12.893266.
- [8] J. P. Atanas, R. A. Asmar, A. Khoury, and A. Foucaran, *Sensor and Actuators A: Physical* **127**, 49 (2006).