

## EL SEMICONDUCTOR MAGNÉTICO DILUIDO $Zn_{1-x}Mn_xO$ : SINTERIZACIÓN Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL

B. Lenis, J. M. Caicedo, W. Lopera y M. E. Gómez  
*Grupo de Películas Delgadas, Dpto. Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali*

(Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado. 02 de Agos. 2007; Publicado 31 de Agos. 2007)

### RESUMEN

Se fabricaron blancos de óxido de cinc dopado con manganeso ( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ), usando diferentes concentraciones de manganeso,  $x=0.02, 0.05, 0.08$  y  $0.11$ . Se emplearon dos óxidos precursores en polvo; óxido de cinc ( $ZnO$ ) y dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ). Los precursores fueron pulverizados y mezclados. La reacción en estado sólido se llevó a cabo a una temperatura de  $673$  K durante  $8$  horas. Se formaron cuatro pastillas aplicando  $28$  MPa de presión, posteriormente fueron sinterizadas a  $873$  K y  $1173$  K durante  $13$  y  $7$  horas respectivamente haciendo templado a temperatura ambiente. La caracterización se realizó mediante difracción de rayos X dando como resultado la fase pura con los máximos de difracción correspondientes a la estructura tipo wurtzita.

**Palabras claves:**  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , Semiconductor Magnético Diluido, Difracción de rayos X

### ABSTRACT

Targets made of zinc oxide doped with Manganese ( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ), using different Manganese concentrations,  $x=0.02, 0.05, 0.08$  and  $0.11$  were fabricated. Two precursor powders oxides were used; zinc oxide ( $ZnO$ ) and manganese dioxide ( $MnO_2$ ). The precursors were pulverized and mixed. The solid state reaction has been carried out at  $673$  K of temperature during  $8$  hours. Four pellets were formed applying  $28$  MPa of pressure, later they were sintered at  $873$  K and  $1173$  K during  $7$  and  $13$  hours respectively doing quenching at room temperature. We characterize the samples by x-ray diffraction analysis. The results show a pure phase with the diffraction peaks corresponding to the wurtzite structure.

**Key Words:**  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , Diluted Magnetic semiconductors, X-Ray Diffraction.

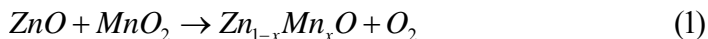
### 1. Introducción

El Oxido de Cinc ( $ZnO$ ) tiene muchas aplicaciones en dispositivos electrónicos tales como varistores, entre otros, el óxido de cinc dopado en concentraciones bajas de manganeso exhibe un interés particular en aplicaciones de espintrónica<sup>[6,7]</sup>. En los últimos años, después de que T. Dietl describiera el ferromagnetismo a alta  $T_c$ <sup>[1]</sup>, considerables trabajos han sido dedicados al estudio de Semiconductores Magnéticos Diluidos, debido a que esto sugiere que los grados de libertad del espín y de la carga pueden ser combinadas en este nuevo material<sup>[8,9]</sup>. Estos semiconductores son dopados con iones que tienen un espín neto, la interacción entre estos espines conduce a un estado ferromagnético a bajas temperaturas. Este tipo de materiales tienen una estructura de red similar a la del semiconductor sin dopar, por lo menos para el caso magnético diluido. Esta semejanza proporciona un buen parámetro de red entre los casos dopados y sin dopar<sup>[5]</sup>.

En la búsqueda de materiales magnéticos en forma de capa delgada a temperatura ambiente para aplicaciones en espintrónica Zener se ha predicho las posibles propiedades magnéticas en óxidos semiconductores dopados a bajas concentraciones de átomos magnéticos. Un ejemplo de ello es el sistema óxido de cinc dopado con manganeso  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Dentro de este contexto, en este trabajo se ha investigado una ruta de obtención de la aleación semiconductor diluida (SMD)  $Zn_{1-x}Mn_xO$  en bloque, mediante el empleo de óxidos precursores en polvo,  $ZnO$  y  $MnO_2$ .

## 2. Técnicas Experimentales

A partir de polvos precursores de  $ZnO$  y  $MnO_2$ , se prepararon blancos del sistema  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , la relación estequiométrica lo muestra la ecuación 1.



Se escogieron arbitrariamente concentraciones de dióxido de manganeso con valores de  $x = 0.02, 0.05, 0.08$  y  $0.11$  por ciento en peso y *con una humedad relativa de  $H_2O$  en un intervalo de  $[7.3117 - 10.896]\%$ \**, los cuales están en el rango que predice el modelo de zener.<sup>[1-3]</sup> Mediante síntesis cerámica estándar, se pulverizaron los polvos y se llevaron a una temperatura de calcinación de 673 K durante 8 horas <sup>[4]</sup> se maceró de nuevo, entonces se prensaron los polvos a 28 Mpa y se sinterizó cada blanco a una temperatura de 873 K y 1173 K por 13 y 7h respectivamente, haciendo templado a temperatura ambiente.

La identificación de las fases para cada blanco fue realizada mediante difracción de rayos X a los polvos, usando un difractómetro con radiación  $K-\alpha_1$  de Cu, un goniómetro de  $185^\circ$  y un barrido de ángulo  $2\theta$  de  $20^\circ - 80^\circ$  a un paso de  $0.08^\circ$ .

El método de dos puntas fue usado para medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

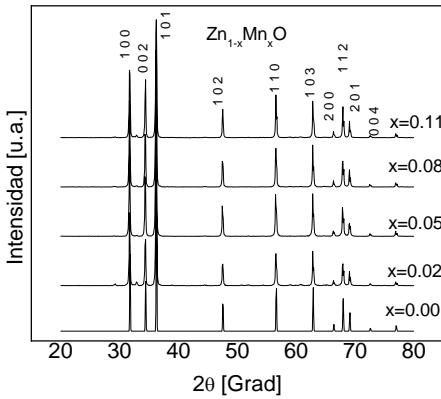
## 3. Resultados y Análisis

La Fig.1 muestra el patrón de difracción de rayos X del  $ZnO$  (simulado en el programa ICSD <sup>[10]</sup>) y polvos de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (experimental), se observa que la distribución de los picos a lo largo del  $2\theta$  es similar, por lo tanto por comparación directa, se puede asociar los planos de cada pico del  $ZnO$  <sup>[13]</sup> con los picos dados en  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

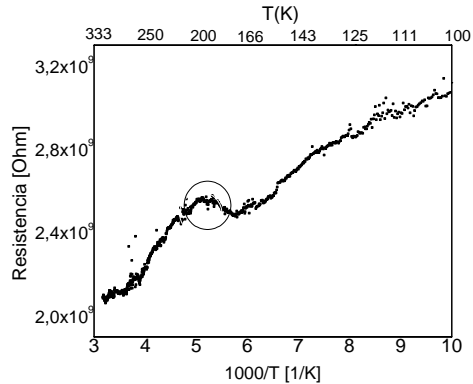
Se observa una orientación preferencial a lo largo de  $[1\ 0\ 1]$ , siguiendo por  $[1\ 0\ 0]$  y  $[0\ 0\ 2]$  entre otros picos con menor intensidad.

---

\* Medido mediante el método de Karl Fischer - KF



**Fig. 1** Patrón de difracción de rayos X a polvos del sistema  $Zn_{1-x}Mn_xO$  con concentraciones de manganeso de  $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.08$  y  $0.11$



**Fig. 2** Variación de la resistencia con el recíproco de la temperatura, para  $T < 300$  K.

Tenemos que para un semiconductor clásico, la disminución en la temperatura aumenta su resistividad, en la fig. 2, se observa el comportamiento de la resistencia en función del inverso de la temperatura para una muestra de  $ZnO:Mn$ , con 11% de Mn, donde se observa un “sobresalto” (hump) alrededor de 200K. Este comportamiento es observado en metales magnéticos y semiconductores magnéticos debido a fluctuaciones del espín en la interacción de intercambio. [11,12]

Las energías de activación  $E_a$  para cada región en la fig. 2 fueron calculadas, a partir de la ecuación 2. Siendo  $E_a \cong 4.9 \times 10^{-3}$  eV, para la región comprendida entre 100 K y 200 K, y  $E_a \cong 1.08 \times 10^{-2}$  eV para la región de mayor temperatura.

$$R = R_0 e^{E_a/kT} \tag{2}$$

#### 4. Conclusiones

Se lograron fabricar blancos de óxido de cinc dopado con manganeso ( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ), con concentraciones de manganeso entre  $x = 0.02$ , y  $x = 0.11$ . Los picos de la caracterización estructural usando difracción de rayos x coinciden muy bien con el difractograma simulado de ZnO [10], observando poca variación de los picos con la concentración de manganeso. La caracterización eléctrica del semiconductor magnético  $Zn_{1-x}Mn_xO$  en bloque presenta una alta resistencia a temperatura ambiente. La curva de resistencia en función de la temperatura, presenta un sobresalto (hump) que es característico en semiconductores magnéticos reportados en la literatura el cual es asociado a los portadores de dispersión por fluctuaciones del espín en la interacción de intercambio. [11,12]

#### Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por COLCIENCIAS dentro del marco del proyecto del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales – CENM 043-2005.

## REFERENCIAS

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matzukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287**, 1019–1022, (2000).
- [2] Seejon Lee, Hye Sung Lee, Doo Soo Kim and Deum Young Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, 1304–1307, (2004).
- [3] Seejon Lee, H.S. Lee, S.J. Hwang, Yoon Shon, T.W. KangDeuk Young Kim, E.K. Kim, *Materials Science and Engineering B* **126**, 300-305, (2006).
- [4] A.K. Pradhan, D. Hunter, Hai Zhang, J.B. dadson, S. Mohanty, T.M. Williams, K. Lord, R.R. Rakhimov, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger, Jun Zhang, D.J. Sellmyer, *Applied Surface Science* **252**, 1628-1633, (2005).
- [5] <http://www.ornl.gov/sci/cmsd/theory/dms/index.html>
- [6] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, Y. Matsumoto, T. Hasegawa and H. Koimuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824, (2001).
- [7] J.H. Kim, and W. K. Choo, *J. Korean Phys. Soc.* **42**, S258, (2003).
- [8] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. ESACI, *Phys Rev. Lett.* **63**, 1849, (1989).
- [9] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar and L.L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664, (1992).
- [10] K. Yoshio, A. Onodera, H. Satoh, Sakagami, ZnO – (P63MC), <http://icsd.ill.fr>, 2001
- [11] V.R. Shinde a, T.P. Gujar a, C.D. Lokhande a, R.S. Maneb, Sung-Hwan Hanb, *Mat. Chem and phys* **96**, 326 – 330, (2006).
- [12] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, *Phys. Rev B* **57**, R2037, (1998).