

# PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DEL SISTEMA

## Zn - Mn - Al - O

M.G. Furlani\*

Departamento de Física - Facultad de Ingeniería Química (FIQ) - Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2829 - (3000) Santa Fe - Argentina  
e-mail: mfurlani@fiq.unl.edu.ar

El ZnO, óxido de cinc, es un semiconductor con un amplio ancho de banda prohibida ( 3,4 eV ) y es transparente en la región visible del espectro electromagnético. Además el ZnO es un buen candidato para la obtención de un semiconductor magnético diluido (DMS) con propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente. Se fabricaron materiales por el método cerámico convencional de los sistemas Zn - Mn - O y Zn - Mn - Al - O, partiendo de los óxidos precursores en polvo ZnO, MnO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se presentarán la caracterización estructural que se realizó mediante difracción de rayos - X y espectroscopia Raman, la caracterización térmica que se llevó a cabo por TG-SDTA (Termogravimetría y Análisis térmico diferencial simple) y se correlacionará con el comportamiento magnético que se realizó por SQUID.

The ZnO, zinc oxide, is a semiconductor with a wide band width ( 3,4 eV ) and it is transparent in the visible region of the electromagnetic spectrum. ZnO is also a good candidate for the obtaining a diluted magnetic semiconductor (DMS) with ferromagnetics properties to room temperature. Materials were manufactured by the conventional ceramic method of the Zn - Mn - O and Zn - Mn - Al - O systems, starting from powdered precursor oxides ZnO, MnO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. They will be presented the structural characterization by means of diffraction of rays -X and Raman Espectroscopic, termic characterization by TG-SDTA and it will be correlated with the magnetic behavior that was carried out for SQUID.

### I. Introducción

Este trabajo se refiere al estudio de una clase de materiales, óxidos semiconductores, conocidos como semiconductores magnéticos diluidos y cuya sigla en inglés es DMS, que pueden presentarse como polvos, discos o en láminas delgadas. Las propiedades únicas de los filmes de estos óxidos semiconductores, que además son transparentes en el rango visible, los vuelven útiles para su uso en una gran variedad de dispositivos y aplicaciones en magneto óptica. Las láminas delgadas pueden obtenerse por diversos métodos de alto vacío tales como erosionado catódico de radio frecuencia, ablación láser y epitaxia por haces moleculares.

El novedoso uso al que estarán destinados estos materiales es en dispositivos espintrónicos. Convencionalmente los dispositivos electrónicos transportan cargas eléctricas mediante los pares hueco-electrón en los semiconductores como el silicio. El procesamiento de la información se realiza mediante circuitos que utilizan transistores y con el avance de la tecnología los dispositivos disminuyen de tamaño y aumentan la velocidad. De este modo el tamaño de un bit individual tiende a aproximarse a las dimensiones del átomo.

Por esta razón y para proporcionar multifuncionalidad a los dispositivos, se intenta combinar ambos el grado de libertad de la carga y del espín, para crear una nueva generación de dispositivos, más pequeños, más versátiles y más veloces. Emerge

así un campo llamado electrónica del espín o espintrónica.

Es posible encontrar en la bibliografía diversos estudios tanto teóricos como experimentales, que hacen referencia al ferromagnetismo a temperatura ambiente (RT FM) del óxido de cinc dopado con metales de transición tales como Mn, Co, Ni<sup>(1)</sup>.

El ZnO, óxido de cinc, es un semiconductor con un amplio ancho de banda prohibida (3,4 eV) y es transparente en la región visible del espectro electromagnético. Es un semiconductor intrínseco tipo n, característica que puede ser optimizada con la incorporación de aluminio (Al). En láminas delgadas, el mismo óxido, es usado como electrodo frontal en celdas solares y sensores de gases entre otras aplicaciones<sup>(2)</sup>. Además el óxido de cinc es un buen candidato para la obtención de un semiconductor magnético diluido (DMS) con propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente.

Desde la predicción de la existencia de semiconductores ferromagnéticos a temperatura ambiente (RT FM), por Dietl, T. y otros<sup>(3)</sup>, varios investigadores han informado la presencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente en sistemas compuestos por Zn - Mn - O, pero no existe información reciente con respecto al sistema Zn - Mn - Al - O. Además se han propuesto distintos mecanismos para explicar el orden magnético.

Recientemente, García, M.A. y otros<sup>(4)</sup> asociaron el ferromagnetismo en Mn - Zn - O con la coexistencia de

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>, conectados a través de un átomo de oxígeno, vía un mecanismo de doble-intercambio. La presencia de ZnO en las partículas de MnO<sub>2</sub> modifica la reducción cinética del manganeso y favorece la coexistencia de ambos estados de oxidación. El ferromagnetismo fue asociado con la interfase formada en el frente de difusión del Zn en el óxido de Mn; esto fue corroborado preparando multicapas de ZnO y MnO<sub>2</sub> que exhibió una magnetización de saturación dos órdenes de magnitud superior que las muestras a granel.

Según Sharma, P. y otros<sup>(5)</sup>, las muestras del sistema Zn - Mn - O procesadas a temperaturas más altas que 500 °C pierden su respuesta RT FM (ferromagnética a temperatura ambiente) debido a la segregación de racimos de manganeso (Mn) antiferromagnético.

El objetivo de este trabajo es investigar el comportamiento FM a 300K de los sistemas Zn - Al - O, Zn - Mn - O y Zn - Mn - Al - O obtenidos por la ruta cerámica convencional a partir de polvos de óxidos precursores ZnO, MnO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por tal motivo se realizó la caracterización estructural determinando las fases cristalinas presentes, la descomposición térmica, el análisis de los modos Raman y se midió la respuesta magnética. Un objetivo adicional es la utilización de dichos materiales en la obtención de láminas delgadas por el método de PLD (ablación láser).

## II. Procedimiento experimental

Diversos materiales, de los siguientes sistemas, Zn - Mn - O, Zn - Mn - Al - O y Zn - Al - O, fueron fabricados por la ruta cerámica tradicional con el método de baja temperatura de Sharma<sup>(5)</sup>. Los materiales iniciales fueron los óxidos puros en polvos, a saber, óxido de cinc (ZnO) de elevada pureza (>99,99%) con un diámetro medio, d<sub>50</sub>, de 2.30 μm, óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) con un d<sub>50</sub> de 2.80 μm y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En una primera etapa se calcinó el ZnO en un crisol de alúmina, a 950 °C, durante 8 h, a una velocidad de calentamiento de 3° C/min y se procedió a realizar las siguientes operaciones sucesivas: molienda con posterior secado y tamizado. La molienda se llevó a cabo en molino de atrición, usando bolas de 0.8mm de YTZP (zirconia) en medio acuoso. Como dispersante líquido se usó 0,2 % de Dolapix, debido a su bajo contenido de cenizas. Se denominó Muestra Previa 1 (MP1). Además se mezclaron polvos de óxido de cinc (ZnO) y de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de manera que la mezcla contenga un 3% en peso de aluminio. Se homogeneizó la mezcla en molino de atrición con posterior secado y tamizado y luego se calcinó en crisol de alúmina a 950 °C durante 8 h. Se realizó una molienda en molino de atrición, con posterior secado en estufa y tamizado. Se denominó Muestra Previa 2(MP2).

Posteriormente en una segunda etapa la MP2 se mezcló con emulsionantes (polivinil alcohol y polietilén glicol), se llevó a agitador rotatorio de paletas, y luego

de secado y tamizado se prensó en discos que fueron sinterizados en lámina de platino a 1300 °C, por 8 h., a una velocidad de calentamiento de 3° C/min. Se denominó Muestra 1(M1), que contiene óxido de cinc (ZnO) con un 3% en peso de aluminio (Al).

En una tercera etapa se prepararon las mezclas con un 2% y 5% atómico de manganeso (Mn). Se mezclaron polvos de la MP1 o de la MP2 con las cantidades correspondientes de polvo de dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>). La mezcla, se llevó a molino de atrición, con posterior secado y tamizado. Se calcinó en crisol de alúmina a 400 °C por 8 h. Se llevó a molino de atrición. Se mezclaron con emulsionantes y se agitó en agitador rotatorio de paletas con posterior secado y tamizado. Se prensó en discos a 1000 Kg/cm<sup>2</sup>, que fueron sinterizados sobre lámina de platino a 500°C durante 12 h., a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Se obtuvieron las Muestra 2 (M2) que contiene óxido de cinc (ZnO) con un 2% atómico de Mn; la Muestra 3 (M3) que contiene óxido de cinc (ZnO) con un 2% atómico de Mn y un 3% en peso de aluminio (Al) y la Muestra 4 (M4) que contiene óxido de cinc (ZnO) con un 5% atómico de Mn y un 3% en peso de aluminio (Al).

Se utilizó un Difractómetro Shimadzu XD D1 de difracción de rayos-X, con tubo de radiación de CuK<sub>α</sub> para la identificación de las fases cristalinas.

Se utilizó un Espectrómetro Raman Multicanal Jasco TRS-600-SZ-P; con láser de Ar<sup>+</sup> de λ = 514,5 nm, potencia incidente de 80 mW, resolución 4 cm<sup>-1</sup> y tiempo de exposición de 180 s.

Se utilizaron técnicas termoanalíticas tales como TG (Termo gravimetría) y SDTA (Análisis térmico diferencial simple), con un programa de control de temperatura 10 °C/min que se llevaron a cabo con un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e.

Se midió la respuesta magnética con SQUID.

## III. Resultados y discusión

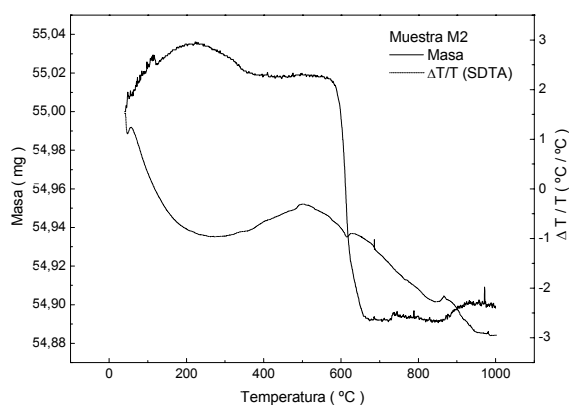
La muestra denominada M1 en presencia de un campo magnético externo de hasta 10000 Oe, a 300 K, presentó una respuesta lineal con el campo.

A partir de la técnica de análisis térmico de termogravimetría dinámica (TG) en atmósfera de aire, se obtuvo la respuesta del cambio de masa en función de la temperatura, para las muestras M2, M3 y M4.

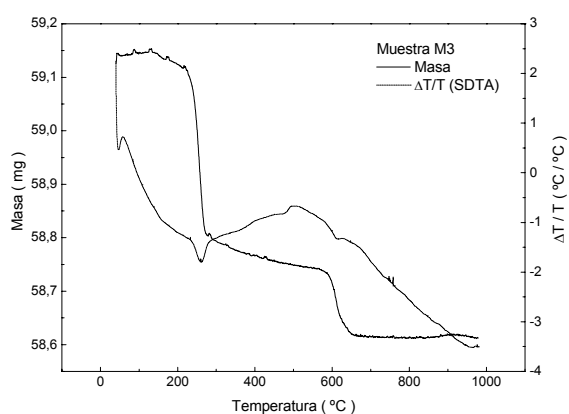
Luego a partir de los mismos datos se graficó la curva de análisis térmico diferencial simple (SDTA), en la cual la temperatura de la muestra se compara con la temperatura de un material inerte térmicamente y se registra como una función de la temperatura de muestra.

Las curvas resultantes de variaciones de masa versus temperatura de las muestras M2, M3 y M4 se muestran en la Figura 1(a), 1(b) y 1(c). La primera pérdida de masa que se inicia a los 200° aproximadamente puede deberse al dispersante utilizado. Las muestras M2, M3 y M4 presentaron una pérdida de masa correspondiente a un proceso de reducción de MnO<sub>2</sub> a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que comienza a los 540°C

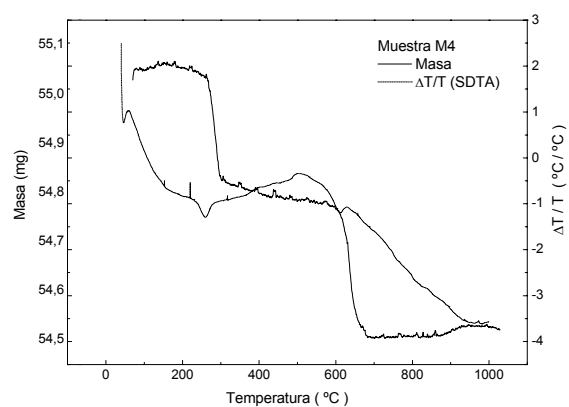
y culmina a los 670° C, este escalón corresponde a la pérdida de oxígeno del MnO<sub>2</sub>.



(a)



(b)



(c)

Figura 1: Curvas termogravimétricas (TG), en atmósfera de aire, y de SDTA de las muestras (a) M2, (b) M3 y (c) M4.

Las curvas de SDTA presentaron picos correspondientes a reacciones endotérmicas coincidentemente a las mismas temperaturas. (Figura 1(a), 1(b) y 1(c)).

Es probable que la reducción que se llevó a cabo desde MnO<sub>2</sub> hasta Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esté incompleta a 670°C y se requiera de una temperatura más alta para completarla. Esto implicaría la coexistencia en el material de compuestos de Mn(III) y Mn (IV) y la posible presencia

de la fase de Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (equivalente a MnO<sub>1.6</sub>). Esta fase, en un estado de pureza alta, es una mezcla de Mn<sub>2</sub>(II)Mn<sub>3</sub>(IV)O<sub>8</sub> <sup>(6)</sup>.

La última etapa de preparación de las muestras M2, M3 y M4, consistió en un proceso de sinterización a baja temperatura, es decir 500°C, y esto es así porque a temperaturas más elevadas se obtiene el compuesto no magnético ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sólo cuando hay una transformación parcial del MnO<sub>2</sub> a ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y a otros óxidos del manganeso, mencionados antes, es cuando se ve favorecido el orden ferromagnetismo a temperatura ambiente.

Se puede observar en la Figura 2 el espectro de Raman en el rango de 200 a 1000 cm<sup>-1</sup> para la muestra M2. Los modos 325, 375 y 436 cm<sup>-1</sup> corresponden al ZnO. También puede observarse los modos 512 y 645 cm<sup>-1</sup> correspondientes al MnO<sub>2</sub>. Se verifica un solapamiento de las señales a 321 y 325 cm<sup>-1</sup> que pueden deberse a una fase espinela ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y al ZnO; para esta fase hay evidencias además por el pico a 380 cm<sup>-1</sup>. Esto está de acuerdo con los modos Raman de las fases simples de ZnO, MnO<sub>2</sub> y ZnMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detectadas por Fernández, J.L. y otros <sup>(7)</sup>.

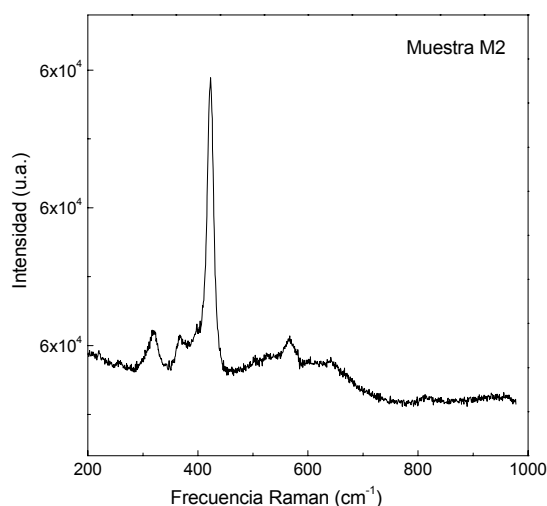


Figura2: Espectro de Raman.

Los patrones de DRX, presentados en la Figura 3, para las muestras M3 y M4 presentaron las siguientes fases cristalinas ZnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de la fase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no fue detectada con Raman. Estos resultados son consistentes con los análisis termogravimétricos y la presencia de una respuesta ferromagnética a temperatura ambiente está de acuerdo con la coexistencia de Mn<sup>+3</sup> y Mn<sup>+4</sup>.

La Figura 4 presenta las curvas de histéresis de las muestras M2 y M3. Ambas presentan ferromagnetismo a 300K para un campo externo aplicado hasta 12000 Oe. La magnetización de saturación M<sub>s</sub> de la muestra M2 es de aproximadamente 2,7 x 10<sup>-2</sup> emu/g MnO<sub>2</sub>, en tanto que la muestra M3 presenta una mayor M<sub>s</sub> de aproximadamente 6,6 x 10<sup>-3</sup> emu/g MnO<sub>2</sub>.

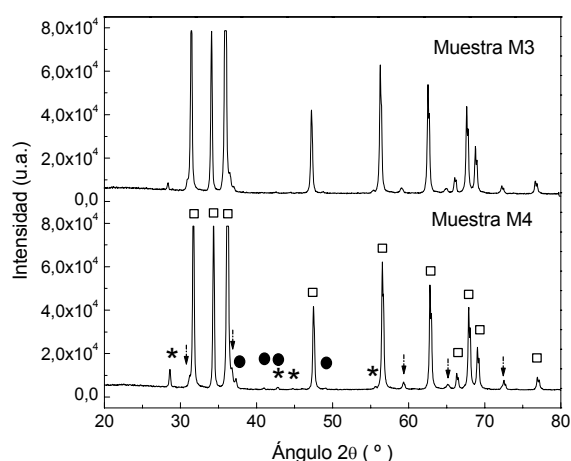


Figura 3: Espectros de DRX de las muestras M3 y M4.  
(□ ZnO; • MnO<sub>2</sub>; \* Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ▼ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

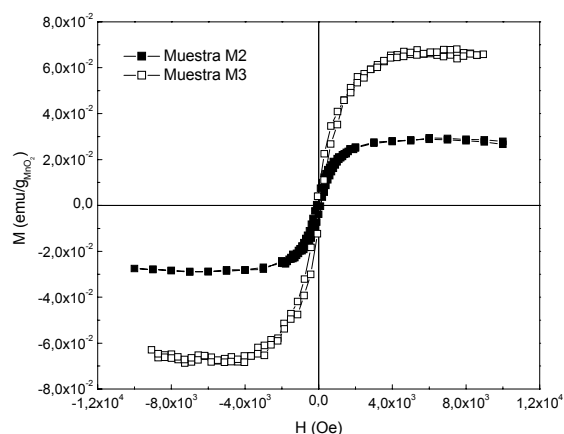


Figura 4: Respuesta magnética

## VI. Conclusiones

Se concluye que la evidencia experimental indica un comportamiento ferromagnético (FM) a 300K de las muestras M2 (correspondiente al sistema Zn-Mn-O), M3 y M4 (correspondientes al sistema Zn-Mn-Al-O). De lo expuesto vemos que el comportamiento FM a 300 K en la muestra M2 que no contiene Al puede deberse a la coexistencia de óxidos de Mn que contengan cationes Mn<sup>+3</sup> y Mn<sup>+4</sup>, cuando la mezcla de óxidos precursores es calcinada a una temperatura que no supera los 500°C.

En tanto que la presencia de aluminio por el agregado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la mezcla de óxidos en las muestras M3 y M4, más bien favorece el orden FM a 300K. Se detectó además la presencia de aluminato de cinc con una estructura espinela en el sistema Zn-Mn-Al-O.

## Agradecimientos

Al Instituto de Microelectrónica de Madrid, CNM-CSIC, Isaac Newton 8 PTM, 28760 Tres Cantos, Madrid, España.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, España.

Al Instituto de Magnetismo Aplicado (RENFE-UCM-CSIC), P.O. Box 155, 28230 Las Rozas, Madrid, España.

Este trabajo fue financiado por el Proy. CAI+D N°47/2005, UNL.

## Referencias

- 1- Sluiter, M.H.F., Kawasoe, Y., Sharma, P., Inoue, A., Raju, A.R., Rout, C. and Waghmare, U.V., Physical Review Letters, **94**, 187204, (2005).
- 2- Furlani, M.G. y Buitrago, R.H., Anales AFA, **13**, 209-212, (2001).
- 3- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J. and Ferrand, D., Science, **287**, 1019-1022, (2003).
- 4- García, M.A., Ruiz-González, M.L., Quesada, A., Costa-Krämer, J.L., Fernández, J.F., Khatib, S.J., Wennberg, A., Caballero, A.C., Martín-González, M.S., Villegas, M., Briones, F., González-Calbet, J.M., Hernando, A., Physical review Letters, **94**, 217206, (2005).
- 5- Sharma, P., Gupta, A., Rao, K. V., Owens, F. J., Sharma, R., Ahuja, R., et al. Nature Mat, **2**(10), 673-677, (2003).
- 6- Zaki, M.I., Hasan, M.A., Pasupulety, L., Kumasi, K., Thermochemica Acta, **303**, 171-181, (1997).
- 7- Fernández, J.F., Caballero, A.C., Villegas, M., Khatib, S.J., Bañares, M.A., Fierro, J.L.G., Costa-Krämer, J.L., S.J., López-Ponce, E., Martín-González, M.S., Briones, F., Quesada, A., García, M., Hernando, A., Journal of the European Ceramic Society, **26** (14) 3017-3025, (2006).