



Obtención de películas de ZnO impurificadas con Mn mediante la combinación de las técnicas Baño Químico y SILAR

Obtaining ZnO films contaminated with Mn by combining the Chemical Bath and SILAR techniques

Francy Nelly Jiménez García¹.; Hugo Hernán Ortiz Álvarez².; Luis Alberto Toro Carvajal³

¹Departamento de Física y Matemática, Grupo de investigación en Física y Matemática, Universidad Autónoma de Manizales, Antigua Estación de Ferrocarril, Manizales, Caldas

Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

²Departamento de Matemática, Universidad de Caldas, Manizales, Caldas

Departamento de Matemática y Estadística, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

³Departamento de Física y Matemática, Grupo de investigación en Física y Matemática, Universidad Autónoma de Manizales, Antigua Estación de Ferrocarril, Manizales, Caldas

Departamento de Matemática y Estadística, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al impurificar películas de ZnO con Mn al emplear un procedimiento combinando las técnicas SILAR y Baño Químico. Las películas se crecieron sobre sustratos de vidrio usando como precursores: cloruro de zinc (ZnCl_2), cloruro de manganeso (MnCl_2) y sulfato de manganeso (MnSO_4), y como agentes complejantes: hidróxido de amonio (NH_4OH) y trietanolamina (TEA). Se varió el tiempo que permanecen las películas en la solución de manganeso y la temperatura de la solución para estudiar su influencia en las propiedades de las películas. La caracterización se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) para estudiar la cristalinidad y el tipo de fases presentes, Espectrofotometría UV-Visible (UV-Vis) para determinar la energía de la brecha prohibida, y Microscopia Raman (μ -Raman) para analizar los modos normales de vibración e identificar que compuestos se están formando en las películas. Se encontró que es preferible emplear TEA como agente complejante ya que hay menos precipitación de hidróxidos de manganeso en la estructura, y que es mejor la calidad cristalina de las películas cuando se emplea como solución precursora MnSO_4 que con MnCl_2 . Además, se evidenció una disminución de la calidad cristalina de las muestras a medida que disminuye la temperatura de la solución de manganeso. Para lograr una incorporación sustitucional de Mn en la estructura del ZnO fue preferible emplear una temperatura de 70° C y un tiempo de inmersión en la solución de 2 h.

Palabras clave: ZnO, Manganeso, Silar, Baño Químico, Microscopía Raman

Abstract

In this paper we present the results obtained when doping ZnO films with Mn by using a procedure combining the techniques SILAR and Chemical Bath Deposition. The films were grown on glass substrates using as precursors: zinc chloride (ZnCl_2), manganese chloride (MnCl_2) and manganese sulfate (MnSO_4), and as complexing agents: ammonium hydroxide (NH_4OH) and triethanolamine (TEA). The time that the films remain in the manganese solution and the temperature of the solution were varied to study their influence on the film properties. The characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) to study the crystallinity and the phases, UV-Visible Spectrophotometry (UV-Vis) to determine the energy of the band gap, and Raman Microscopy (μ -Raman) to analyze the normal modes of vibration and to identify which compounds are presented in the films. It was found that it is preferable to use TEA as a complexing agent since there is less precipitation of manganese hydroxides in the structure, and that the crystalline quality of the films is better when using MnSO_4 than with MnCl_2 . In addition, a decrease in the crystalline quality of the samples was evidenced as the temperature of the manganese solution decreased. To achieve a substitutional incorporation of Mn into the structure of ZnO by this procedure, it was preferable to use a temperature of 70 °C and the immersion time in the solution of 2 h.

Key Words: ZnO, Manganese, Silar, Chemical Bath Deposition, Raman Microscopy

Introducción

El ZnO ha sido ampliamente estudiado debido a sus buenas propiedades eléctricas, transparencia en el rango visible, dureza, comportamiento óptico y piezoeléctrico, estabilidad electroquímica, banda prohibida directa, y bajo costo, entre otras. Debido a estas propiedades presenta una gran cantidad de aplicaciones, ha sido empleado en celdas solares (KEIS, et al, 2002), fotodetectores (LIANG, et al, 2011), dispositivos emisores de luz (SAITO, et al, 2002), elementos sensores de gas (PIZZINI, et al, 1989), sensores de humedad (SRIVASTAVA, et al, 2007), entre otras aplicaciones.

Recientemente se han desarrollado una gran cantidad de trabajos experimentales dedicados a la incorporación de metales de transición en la estructura de películas de ZnO. Particularmente se ha evidenciado que al impurificar las películas de ZnO con metales de transición como In, Al and Ga se presenta simultáneamente alta transparencia óptica y se mejora la conductividad (GORRIE, et al, 2010; MATSUNAMI, et al, 2010). Al impurificar películas de ZnO con Mn se mejora su transparencia óptica en el rango visible (XIN, et al, 2014; MIMOUNI, et al, 2015), y se reduce su resistividad a temperatura ambiente, la cual es cerca de 6 órdenes de magnitud

114

más grande que cuando se impurifica con Al o In (MATSUNAMI, et all, 2015). Además, la inclusión de Mn, el cual es considerado como una impureza magnética, mejora las propiedades ferromagnéticas de las películas de ZnO (NORTON, et all, 2003). La coexistencia de ferromagnetismo, propiedades eléctricas y transparencia óptica de estas películas es de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en memorias de acceso aleatorio resistivas transparentes y dispositivos espintrónicos (WU, et all, 2015).

Se ha empleado una gran diversidad de técnicas para sintetizar películas delgadas ZnO impurificadas con Mn como MBE (Wei, et all, 2007), MOCVD (GLEIZE, et all, 2007), magnetron sputtering (SEJOON, et all, 2007) y sol-gel (JING, et all, 2008). Las técnicas Baño Químico (Chemical Bath Deposition (CBD)) y su variante SILAR (Successive ion layer adsorption and reaction) han permitido la obtención de películas de ZnO de forma sencilla, rápida y económica (GAO, et all, 2004; VARGAS-HERNÁNDEZ, et all, 2008, JIMÉNEZ-GARCÍA, et all, 2014); pero a la hora de incorporación Mn se presentan dificultades al acomplejar la solución precursora, 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 más que la formación de complejos (JIMÉNEZ-GARCÍA, 2010; RAMIREZ, et all, 2016). En este trabajo se presenta una metodología para la incorporación de Mn en las películas de ZnO mediante una combinación entre las técnica CBD y SILAR; para depositar la película de ZnO se emplea el SILAR y para generar la incorporación de Mn la técnica CBD. Además, se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización estructural y óptica de las películas obtenidas.

2. Detalles Experimentales

Mediante las técnicas de baño químico y su variante SILAR se depositaron películas *ZnO:Mn* sobre sustratos de vidrio. El proceso consistió, primero en la obtención de una película de *ZnO* por procedimiento SILAR, y posteriormente en la inmersión de dicha película en solución de manganeso. Las películas de ZnO se obtuvieron con 100 ciclos, cada ciclo consistió en sumergir los sustratos secuencialmente en la solución precursora y en agua destilada y desionizada a ebullición (93° C) durante 2 s. La solución precursora consistió en cloruro de zinc acomplejada con hidróxido de amonio o trietanolamina (TEA). Seguidamente se llevaron las muestras a una solución de *MnCl₂* 0,1 M y se hicieron variaciones en el tiempo de permanencia de las películas en dicha solución, así como en la temperatura de esta.

La muestra que se denominó M1 se obtuvo en solución de *ZnCl₂* 0,1 M y *NH₄OH* en relación molar 1:10, seguidamente se lleva la muestra a una solución 0.1 M de *MnCl₂* puesta en un baño de agua a 70°C por 2 horas. Las demás muestras que se denominaron M2, M3, M4, M5 y M6 se obtuvieron en solución precursora de *ZnCl₂* 0,1 M y *TEA* en relación molar 1:2,

115

posteriormente se llevaron a soluciones de $MnCl_2$ o $MnSO_4$ a las temperaturas y los tiempos que se indican en la tabla 1.

Todas las muestras se enjuagaron después en agua destilada y se secaron en corriente de aire a temperatura ambiente por 1 hora, se llevaron posteriormente a tratamiento térmico en aire siguiendo una rampa de calentamiento de $6^\circ/\text{min}$ hasta 200°C , temperatura a la cual se dejaron por 15 minutos.

Las películas se analizaron por DRX, Microscopía Raman y Espectrofotometría UV-Visible. Los difractogramas de rayos x se obtuvieron para ángulos de difracción en el rango de 15-80 grados con una radiación CuK empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II ($\lambda = 1.540562$) y los datos se tomaron a $5^\circ/\text{min}$ a temperatura ambiente. Las medidas de absorción óptica fueron hechas en el rango de 300 - 500 nm usando un espectrofotómetro Perkin - Elmer UV-Vis de doble haz a temperatura ambiente, se utilizó un sustrato de vidrio sin recubrir para hacer la corrección. 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 figura 1 se muestran los espectros de DRX para las muestras M1, M2 y M3. Para la muestra M3 se evidencian picos de difracción asociados a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201) correspondientes a ZnO en estructura hexagonal según la carta JCPDS No. 00 036 1451. En esta figura se observa que en la muestra M1 obtenida empleando hidróxido de amonio como agente complejante la película presenta fases de hidróxido de manganeso, mientras en las muestras M2 y M3 que se obtuvieron con TEA no se detecta esta fase, aunque no se descarta su presencia en forma amorfa. El empleo de TEA se ha considerado como adecuado para lograr esta impurificación (RAMIREZ, et al, 2016) y evitar la formación de hidróxidos de manganeso que se dan en la película cuando se emplea como agente complejante el hidróxido de amonio (JIMÉNEZ-GARCÍA, et al, 2011).

La muestra M2 obtenida con TEA y que fue puesta en solución de MnCl_2 es menos cristalina y pierde la orientación preferencial a lo largo del plano (002) que es una característica de las películas de ZnO , esto no sucede con la muestra M3 que se obtuvo también con TEA y que fue puesta en solución de MnSO_4 . Lo anterior indica que es preferible usar MnSO_4 para la solución precursora ya que se mejora la calidad cristalina de la película al incorporar manganeso. Lo anterior puede deberse a la facilidad que presenta el MnCl_2 para la formación de otros compuestos.

Como es sabido, el ZnO presenta fase hexagonal y su estructura pertenece al grupo de simetría $C_6^{34}(P6_3mv)$ en el cual existen modos de vibración determinados por teoría de grupos. Para películas crecidas por procedimiento SILAR bajo condiciones similares a las planteadas en este trabajo se identificaron dichos modos y han sido reportados en trabajos previos (VARGAS, et

116

all, 2007). En la figura 2 se observan los espectros Raman para las muestras M1, M2 y M3. Para las muestras M2 y M3 se observan modos propios del ZnO como el $E_2(\text{high})$ en 437 cm^{-1} , una banda entre 500 y 600 cm^{-1} que probablemente contiene los modos $A_1(\text{LO})$ y $E_1(\text{LO})$ en 530 y 580 cm^{-1} respectivamente y otra banda entre 1000 y 1200 cm^{-1} que corresponde probablemente al sustrato de vidrio empleado pero que puede contener además los modos A_1 , $E_1(\text{LO})$ y $E_2(\text{LO})$ de ZnO en 1100 y 1150 cm^{-1} . Para la muestra M2 se observa el modo $E_2(\text{high})$ con menor intensidad respecto a la M3 lo cual unido con los resultados de DRX evidencian la pérdida de cristalinidad al emplear MnCl_2 como solución precursora de Mn.

Para la muestra M1 se presentan dos bandas alrededor de 300 y 600 cm^{-1} con modos en 294 , 342 y 641 cm^{-1} correspondientes a $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Lo anterior indica que para esta muestra en lugar de presentarse un reemplazo de los iones de Zn por los de Mn se da la precipitación del manganeso en la forma de hidróxido. Esto puede deberse a que la película inicial de ZnO fue crecida usando como agente complejante hidróxido de amonio que al quedar remanente en la película y entrar en contacto con la solución de cloruro de manganeso genera su precipitación sobre la misma. Además, ya como la película se dejó 2 h en la solución de Mn, la precipitación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ aumentó, es por ello que en el espectro no se observa ningún modo característico de ZnO ya que los modos de vibración de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ prevalecen sobre los de ZnO. De los resultados anteriores se elige trabajar con TEA como agente complejante y MnSO_4 para la solución precursora ya que permite menos precipitación de hidróxidos de manganeso y mejor incorporación de manganeso sin dañar la estructura.

En la figura 3 se muestran los resultados de DRX para cuatro muestras (M3, M4, M5, M6) obtenidas con TEA variando la temperatura y el tiempo de permanencia de las películas en la solución de MnSO_4 . En los difractogramas de rayos x para estas muestras, solo se evidencia la fase de ZnO hexagonal, lo cual indica que la incorporación de manganeso se está dando en forma sustitucional en los sitios del Zn y que la precipitación de hidróxidos de manganeso ha disminuido, esto se debe a que se empleó TEA como agente complejante, que si bien debe generar precipitación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se da en menor proporción. Dentro de la figura 3, se muestran los ajustes correspondientes al plano cristalográfico (002); se ha seleccionado este plano ya que es el de mayor intensidad. Se observa que el FWHM es menor para la muestra que estuvo 70°C por 2h en solución de manganeso y va aumentando a medida que disminuye la temperatura de la solución de manganeso, presentándose el mayor valor de FWHM para la muestra obtenida a temperatura ambiente.

En las muestras M3 y M4 que se obtuvieron a la misma temperatura, el valor de FWHM es menor para la muestra que permaneció más tiempo en la solución de manganeso. Lo anterior indica que la calidad cristalina de las muestras desmejora con la disminución de la temperatura de la solución de manganeso, así como el tiempo de permanencia en la misma.

117

En la Figura 4 se muestran los espectros Raman obtenidos para las cuatro muestras M3, M4, M5 y M6. Se observan modos vibracionales correspondientes a una estructura de ZnO como se describió anteriormente. Se evidencia además una disminución en la intensidad relativa del modo $E_2(\text{high})$ respecto al modo $E_1(\text{LO})$ a medida que disminuye la temperatura de la solución de manganeso y el tiempo de permanencia en dicha solución. Estos resultados corroboran lo encontrado por DRX, es decir se está dando una pérdida de calidad cristalina en la película debido a menor ordenamiento del manganeso dentro de la estructura.

En la figura 5 se muestran las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ mediante las cuales se logró determinar la energía de la brecha prohibida (E_g). Se encuentra que los valores de dichas energías son de 3,34, 3,37 y 3,40 y 3,36 eV para las muestras M3, M4, M5 y M6 respectivamente. Se espera que la incorporación de Mn genera un corrimiento en la energía del ZnO a valores mayores, lo cual se está presentando ya que para ZnO no impurificado el valor encontrado después del tratamiento térmico y reportado en trabajos previos está alrededor de 3,22 eV (ORTEGA, et al, 2003, JIMÉNEZ-GARCÍA, et al, 2011). Se observa que el valor del gap es mayor a medida que la temperatura disminuye esto podría explicarse ya que la calidad de las muestras es menor a menores temperaturas de la solución, lo cual origina un gap que incluye no solo el ZnO:Mn si no los hidróxidos de manganeso amorfos que se están generando en la estructura.

4. Conclusiones y Recomendaciones

Se obtuvieron películas de ZnO impurificadas con Mn mediante la técnica combinada SILAR y CBD. Es preferible emplear en este tipo de proceso TEA como agente complejante con el fin de disminuir la precipitación de hidróxidos de manganeso. El empleo de MnSO_4 como precursor de manganeso resultó ser más adecuado frente al MnCl_2 ya que las películas presentan mejor calidad cristalina. Se encontró además que a mayor temperatura de la solución de manganeso hay mejor calidad cristalina y que un tiempo de 2 h horas en la solución de manganeso es adecuado para lograr una incorporación de manganeso sin dañar la estructura.

Referencias Bibliográficas

- [1] Keis K, Magnusson E, Lindstrom H, Lindquist S, Hagfeldt A. 2002. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Sol. Energy*, **73**: 51-58.
- [2] Liang S, Sheng H, Liu Y, Hio Z, Lu Y, Shen H. 2001. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J. Cryst. Growth*, **225**: 110-119.
- [3] Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, Ohashi N, Sakaguchi I, Koumoto K. 2002. Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.*, **14**: 418-425.



- [4] Pizzini N, Butta D, Narducci M, Palladino J. 1989. Thick film ZnO Resistive Gas Sensors. *Electrochem. Soc.*, **136**: 1945-1948.
- [5] Srivastava R, Yadav BC, Dwivedi CD, Kumar R. 2007. Comparative study of moisture sensing properties of ZnO nanomaterials through hydroxide route by mixing dropwise and sudden, *Sens. Trans. J.*, **80**: 1295–1301.
- [6] Gorrie CW, Sigdel AK, Berry JJ, Reese BJ, Van Hest MF, Holloway PH, Ginley DS, Perkins JD. 2010. Effect of deposition distance and temperature on electrical, optical and structural properties of radio-frequency magnetron-sputtered gallium-doped zinc oxide. *Thin Solid Films*, **519**: 190-196.
- [7] Matsunami N, Fukushima J, Sataka M, Okayasu S, Sugai S, Kakiuchida H. 2010. Electrical property modifications of In-doped ZnO films by ion irradiation. *Nucl. Instrum. Methods B*, **268**: 3071 - 3075.
- [8] Xin M, Zhong L, Liu D, Yu N. 2014. Effect of Mn doping on the optical, structural and photoluminescence properties of nanostructured ZnO thin film synthesized by sol e gel technique. *Superlattices Microstruct.*, **74**: 234 - 241.
- [9] Mimouni R, Kamoun O, Yumak A, Mhamdi A, Boubaker K, Petkova P, Amlouk M. 2015. Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO: Mn sprayed thin films compounds, *J. Alloys Compd.*, **645**, 100 - 111.
- [10] Matsunami M, Itoh M, Kato S, Okayasu M, Sataka H, Kakiuchid. 2015. Growth of Mn-doped ZnO thin films by rf-sputter deposition and lattice relaxation by energetic ion impact. *Appl. Surf. Sci.*, **350**: 31 - 37.
- [11] Norton DP, Pearton SJ, Hebard AF, Theodoropoulou N, Boatner LA, Wilson RG. 2003. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO: Sn single crystals, *Appl.Phys. Lett.* **82**: 239 - 245.
- [12] Wu X, Xu Z, Yu Z, Zhang T, Zhao F, Sun T, Ma Z, Li Z, Wang S. 2015. Resistive switching behavior of photochemical activation solution-processed thin films at low temperatures for flexible memristor applications, *J.. Phys. D. Appl. Phys.* **48**:115101 - 115109.
- [13] Wei X, Yingxue Z, Xinyi Z, Dongliang C, Yaning X, Tao L, Wensheng Y, Shiqiang W. 2007. Local structures of Mn in dilute magnetic semiconductor ZnMnO. *Solid State Communication*, **141**: 374-377.
- [14] Gleize J, Chikoidze E, Dumont Y, Rzepka E, Gorochoy V. 2007. Resonant Raman scattering in Mn:ZnO dilute magnetic semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, **42**: 242 - 245.
- [15] Sejoon L, Seung-Woong L, Yoon S, Deuk Young K. 2007. Formation and characterization of room temperature ferromagnetic As-doped p-type (Zn_{0.93}Mn_{0.07})O layer. *Materials Science and Engineering B*, **137**: 40 - 44.
- [16] Jing W, Wen C, Minrui W. 2008. Properties analysis of Mn-doped ZnO piezoelectric films. *Journal of Alloys and Compounds*, **449**: 44 - 47.



- [17] Gao XD, Li XM, Yu WD, 2004. Synthesis and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method. *Applied Surface Science*, **229**: 275 - 281.
- [18] Vargas-Hernández C, Jiménez-García F N, Jurado J F. 2008. XRD, μ -Raman and optical absorption investigations of ZnO deposited by SILAR method. *Microelectronics Journal*. *Microelectronics Journal*, **39**: 1347–1348.
- [19] Jiménez-García F.N, Londoño CL, Espinosa DG, Del Real A, Rodríguez ME. 2014. Influence of substrate on structural, morphological and optical properties of ZnO films grown by SILAR method. *Bull. Mater. Sci.* **37**: 1283-1291.
- [20] Jiménez-García FN. 2010. Crecimiento por baño químico y caracterización de películas semiconductoras semimagnéticas de ZnMnO con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Tesis doctoral.
- [21] Ramírez SE, García-Cerda LA, González L A. 2016. Influence of triethanolamine in the deposition of Mn-doped ZnO thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction process. *Superlattices and Microstructures*, **100**: 409 - 417.
- [22] Jiménez-García F.N, Espinosa DG, Vargas-Hernández C, Del Real A, Rodríguez ME. 2011. Characterization of nanostructures of ZnO and ZnMnO films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction method. *Thin Sol. Film*. *Thin Solid Films*, **519**: 7638–7643.
- [23] Vargas-Hernández C, Jiménez-García FN, Henao V. 2007. *Scientia et Technica*, **37**: 573 - 575.
- [24] López MO, García AA, Albor ML, Sánchez VM. 2003. Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin film. *Mater. Res. Bull.* **38**: 1241-1248.

Tabla 1. Parámetros empleados en el crecimiento de las películas

Muestra	Precursor de Mn	Agente Complejante	Temperatura °C	Tiempo (h)
M1	$MnCl_2$	NH_4OH	70	2
M2	$MnCl_2$	TEA	70	2
M3	$MnSO_4$	TEA	70	2
M4	$MnSO_4$	TEA	70	1
M5	$MnSO_4$	TEA	50	2
M6	$MnSO_4$	TEA	20	2

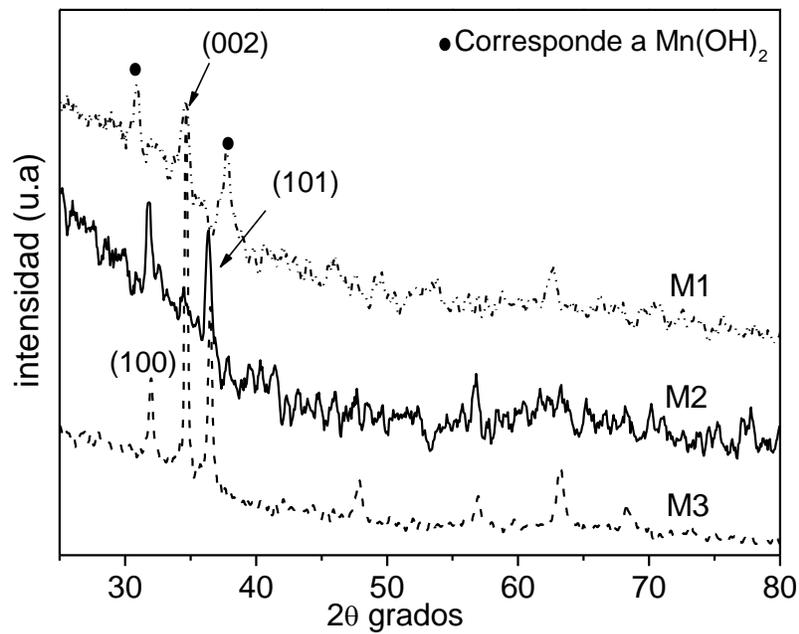


FIG. 1. Difracción de Rayos X para las muestras M1, M2 y M3

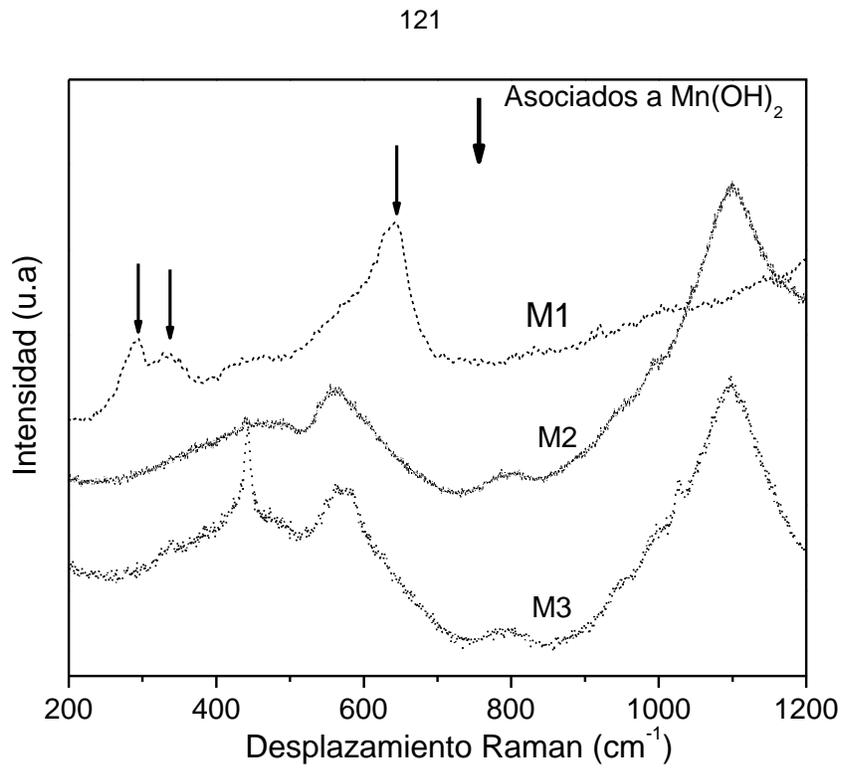


FIG. 2. Espectros Raman para las muestras M1, M2 y M3

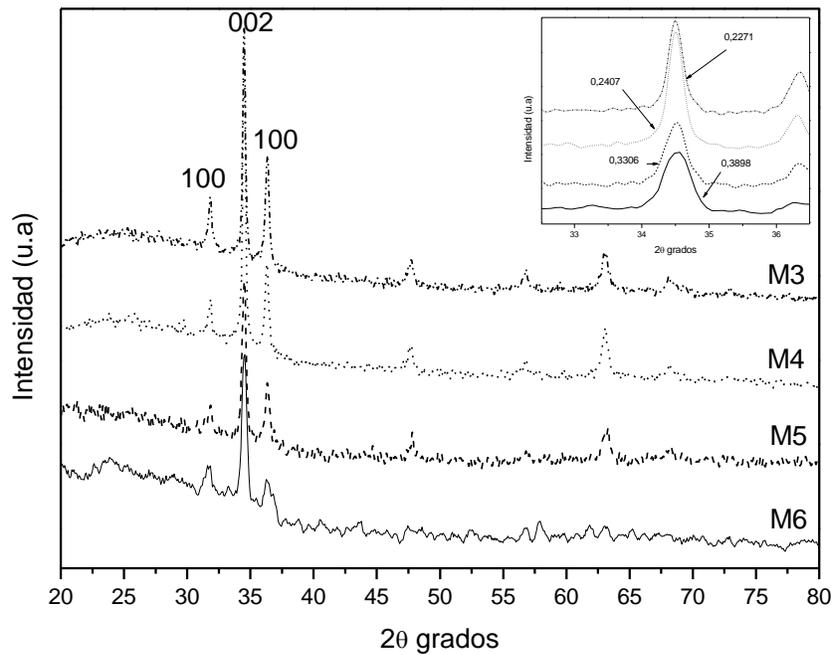


FIG. 3. Difracción de Rayos X para las muestras M3, M4, M5 y M6

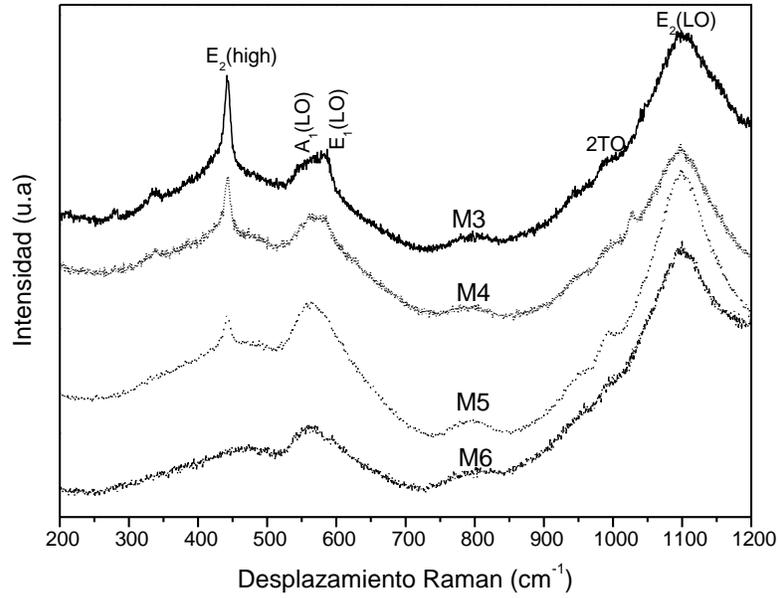


FIG. 4. Espectros Raman para las muestras M3, M4, M5 y M6

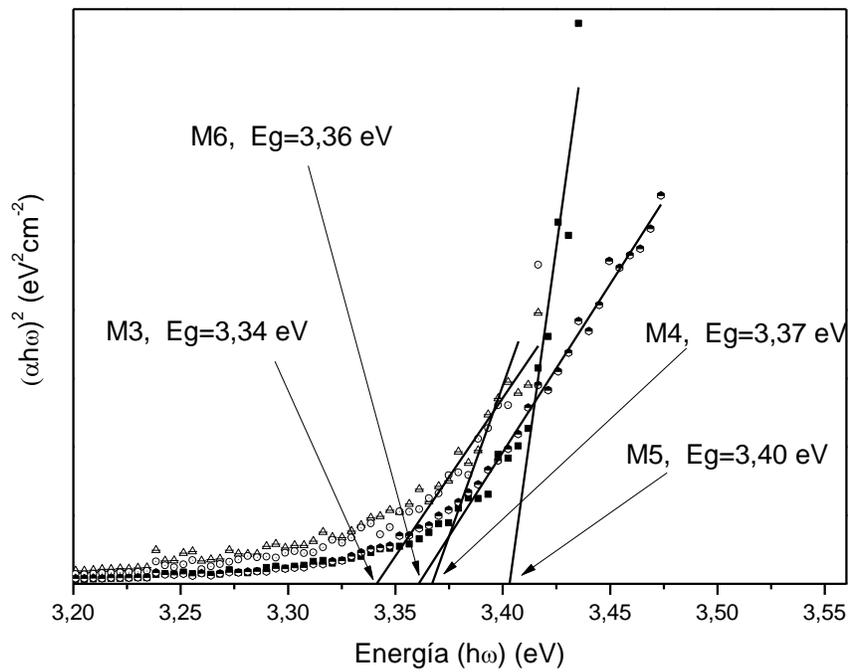


FIG. 5. Dependencia de $(\alpha h\omega)^2$ vs $h\omega$ para las muestras M3, M4, M5 y M6



123

*Para citar este artículo: Jiménez García F.N.; Ortiz Álvarez H.H.; Toro Carvajal L.A. Obtaining ZnO films contaminated with Mn by combining the Chemical Bath and SILAR techniques... Revista Bistua. 2019 17(1):112-123

+ Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de las separatas: Jiménez García F.N · Departamento de Física y Matemática, Grupo de investigación en Física y Matemática, Universidad Autónoma de Manizales, Antigua Estación de Ferrocarril, Manizales, Caldas. email: francy@autonoma.edu.co

Recibido: Marzo18 de 2018

Aceptado: Agosto 14 de 2018