

PROPIEDADES ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE CAPAS ALTERNADAS DE AlN/Mn

OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF AlN/Mn ALTERNATING LAYERS

Roberto Bernal-Correa^{†§*}, Andrés Rosales-Rivera[‡], Alvaro
Pulzara-Mora^{†**}

[†]Laboratorio de Nanoestructuras Semiconductoras, Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, A.A. 127

[‡]Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, A.A. 127

[§]Doctorado en Ingeniería-Ciencia y Tecnología de Materiales, Facultad de Minas,
Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

(Recibido: 05/2011. Aceptado: 06/2011)

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de capas alternadas de nitruro de aluminio (AlN) y Manganeso (Mn), depositadas sobre sustratos de Si(100) y vidrio por magnetrón sputtering r.f. La caracterización óptica se realizó utilizando micro-Raman para determinar los modos vibracionales $A_1(TO)$ $E_1(TO)$ y $E_2(\text{high})$ característicos de AlN, y un modo vibracional local (MVL) de Mn. El comportamiento magnético se analizó por magnetometría de muestra vibrante (VSM). A partir de las curvas de histéresis y de la magnetización como función de la temperatura con (FC) y sin campo magnético (ZFC), se determinó que las multicapas de AlN/Mn muestran un posible comportamiento ferromagnético.

Palabras claves: AlN:Mn, Magnetrón sputtering rf, micro-Raman, Magnetometría de muestra vibrante.

* Roberto Bernal-Correa: rabernalco@unal.edu.co

** Alvaro Pulzara aopulzaram@unal.edu.co

Abstract

In this paper, we present a study of the optical and magnetic properties of AlN/Mn alternating layers, deposited on glass and Si (100) substrates by r.f. magnetron sputtering. The optical characterization was performed using micro-Raman in order to determine A_1 (TO) E_1 (TO) and E_2 (high) vibrational modes of AlN, and a local vibrational mode (MVL) of Mn. The magnetic behavior was analyzed by vibrating sample magnetometry (VSM). From temperature dependent magnetization at zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC), and hysteresis loop measurements it was determinated that AlN/Mn multilayers show a ferromagnetic ordering.

Keywords: AlN:Mn, Magnetron Sputtering, micro-Raman, vibrating sample magnetometer.

Introducción

Los semiconductores magnéticamente diluidos (SMD) son atractivos por su aplicación en la espintronica. En la actualidad unos de los semiconductores más utilizados para la obtención de estos materiales son los semiconductores III-N dopados con diferentes metales de transición Fe, Cr y Mn [1][2][3]. Un caso particular es el AlN, un semiconductor de alta utilidad por su gran ancho de banda de 6.2 eV [4]. El dopaje con metales de transición produce un cambio en la estructura de bandas y una variación en su ancho de banda y en su comportamiento magnético [5]. Estudios de las propiedades magnéticas del AlN/Mn, predicen que la temperatura de Curie se encuentra por encima de la temperatura ambiente para altas concentraciones de Mn, con un posible comportamiento ferromagnético [6].

En este artículo, presentamos un estudio de multicapas semi-magnéticas de AlN/Mn obtenido por la técnica magnetrón sputtering rf, incorporando Mn en la matriz de AlN en bajas concentraciones. Reportamos el posible comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente de AlN/Mn el cual fue determinado a partir de curvas de magnetización en función del campo magnético externo.

<i>Condiciones de deposición AlN</i>	
blanco	Al(2") Pureza (99,99%)
Substrato	Si(100), Vidrio amorfo
Distancia blanco substrato	5 cm
Atmosfera	Ar + N ₂
Presión base	1,2 x 10 ⁻⁶ Torr
Temperatura substrato	550 °C
Potencia	150 W
<i>Condiciones de deposición Mn</i>	
blanco	Mn (1") Pureza (99,99%)
Substrato	Si(100), Vidrio amorfo
Distancia blanco substrato	5 cm
Atmosfera	Ar
Presión base	1,2 x 10 ⁻⁶ Torr
Temperatura substrato	100 °C
Potencia	30 W

TABLA 1. *Condiciones de deposición de capas de AlN/Mn*

Además, se identificó un modo vibracional local de Mn a través de microscopía Raman, el cual fue comparado con el valor teórico calculado a partir del modelo de la masa reducida.

Experimental

Las capas de AlN/Mn se depositaron por magnetrón sputtering r.f. sobre substratos de vidrio y silicio orientado (100) utilizando blancos de Al (2 pulg) y Mn (1 pulg) de alta pureza (99.99 %). La temperatura de deposición se fijo en 550°C para la capa de AlN y de 100°C para la capa de Mn, respectivamente. La presión de trabajo se fijo en 5 x 10⁻² Torr, tanto para la capa de AlN depositada en una atmósfera mixta de Ar+N, como para la capa de Mn depositada en una atmósfera de Ar. Previo a la capa de AlN se depositó una capa buffer de Al en una atmósfera de Ar por 20 minutos. La tabla 1 muestra las condiciones de depósito de las multicapas.

Las capas AlN/Mn fueron caracterizadas mediante microscopía micro-Raman, utilizando la línea de un laser de $\lambda = 478$ nm en una configuración de retrodispersión. El análisis magnético se realizó en un equipo comercial de magnetometría de muestra vibrante Quantum

Design VersaLab Free, con el que se realizaron medidas de magnetización variando el campo en un rango de -3500 Oe a 3500 Oe a un paso de 50 Oe a una temperatura de 300 K. También se realizaron medidas de magnetización vs temperatura desde 50 K hasta 300 K a un campo aplicado de 500 Oe; dichas medidas se realizaron en modo ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling).

Resultados

Los espectros Raman de las capas de AlN/Mn depositadas sobre substratos de Si(100) y vidrio mostrados en la Fig. 1, muestran los modos característicos A_1 (TO) E_1 (TO) y E_2 (high), de la fase α -AlN (wurtzita), y un modo vibracional local de Mn. En estos espectros se observa un corrimiento de 5 cm^{-1} comparado con los valores reportados, debido probablemente a efectos de esfuerzos por diferencias en los parámetros de red de AlN y Mn. Resultados similares han sido reportados por Moon-Ho Ham [7], en donde la aparición del modo LVM se atribuye a la substitución de átomos de Mn por Al en la matriz de AlN.

Este comportamiento indica que no hay una transformación estructural del AlN, debido a que en la interface entre las capas de AlN y Mn se puede incorporar Mn en la red de AlN debido a la presencia de interfaces no abruptas, o fenómenos de difusión entre las capas. Las Figs 1 a) y 1 b), muestran los modos vibracionales para las mult capas depositadas sobre substratos de Si(100) y vidrio. Una deconvolución de los espectros Raman utilizando tres Gaussianas nos permitió identificar los modos vibracionales de AlN y un modo local de Mn. Los modos vibracionales A_1 (TO) y E_2 (high) corresponde a la fase α -AlN. El modo LVM se localizó en 612 cm^{-1} para la mult capa crecida en silicio y 608 cm^{-1} para la mult capa crecida sobre vidrio. Este corrimiento del modo LVM se debe probablemente a la diferencia en la concentración de Mn en cada una de las capas. El modo LVM de acuerdo a los reportes corresponde a un modo vibracional local de Mn, que aparece cuando un átomo de Mn reemplaza de manera sustitucional a un átomo de Al en la matriz de AlN, lo cual indica que posiblemente este modo local aparece por la interacción de átomos de Mn con los de Al en la interface debido

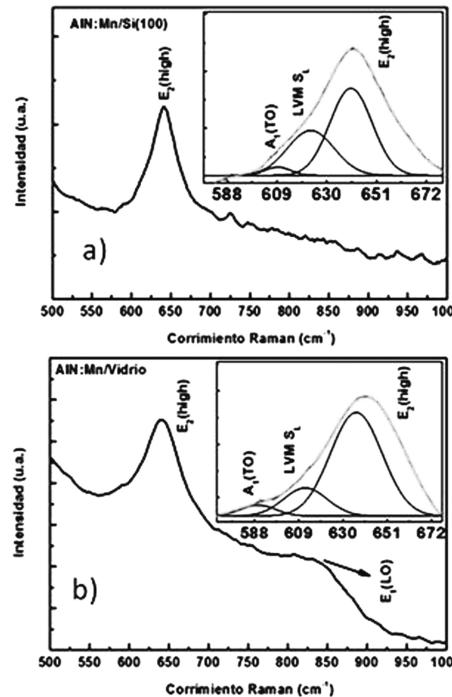


FIGURA 1. Espectro Raman para una capa de AlN/Mn depositada sobre un substrato de: a) Si (100) y b) vidrio. El recuadro en la parte superior muestra una deconvolución en tres Gaussianas del espectro en la región entre 580 y 680 cm^{-1} .

a la difusión de la capa de Mn sobre la capa de AlN, o viceversa, formando la aleación AlNMn.

Para determinar teóricamente el modo LVM utilizamos el modelo de masa reducida. En este caso la frecuencia de vibración del modo local (LVM) de Mn se puede determinar a partir de la relación,

$$\omega_{LVM} = \omega_{AlN} \sqrt{\frac{\mu_{AlN}}{\mu_{LVM}}}$$

donde ω_{AlN} corresponde al modo $E_1(\text{TO}) = 674 \text{ cm}^{-1}$ y μ es la masa reducida para AlN y Mn respectivamente, obteniéndose un valor $\omega_{LVM} = 608 \text{ cm}^{-1}$

El ensanchamiento (FWHM) observado en el modo vibracional $E_2(\text{high})$ (Fig.1 b) sobre la multicapa depositada sobre el substrato de vidrio,

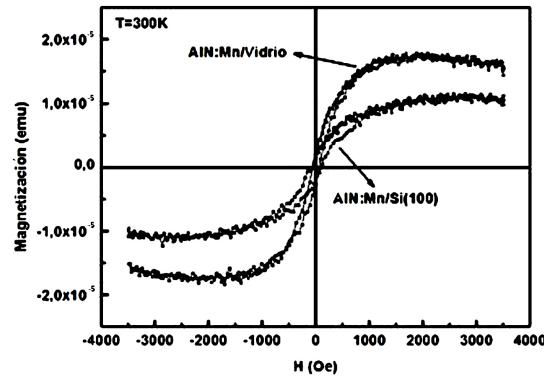


FIGURA 2. Grafica de magnetización vs campo a temperatura ambiente para las capas de AlN/Mn depositadas sobre substratos de Si(100) y vidrio.

se debe probablemente a una mayor imperfección de la red cristalina, y a tensiones debidas a esfuerzos por desacople del parámetro de red y de tipo térmico. Además de una posible variación en el tamaño del cristal.

Las curvas de magnetización para las capas depositadas sobre vidrio y Si(100) en función de campo realizadas a temperatura de 300 K se muestran en la Fig 2. Se observa un comportamiento ferromagnético similar al reportado por Takanobu Sato [8], debido a la incorporación de Mn de manera substitucional en la red reemplazando a los átomos de Al y que es característico de las aleaciones semi-magnéticas III-N:Mn. A partir de estos resultados se calculó el momento magnético efectivo a partir de la ecuación.

$$\mu_{effec} = g [S(S+1)]^{-1/2} \mu_B$$

Donde S es el spin de los iones de Mn 3^+ y se determinó a partir de la siguiente relación

$$M_s = \chi \cdot N_0 g S \mu_B$$

teniendo en cuenta que

$$S = \frac{M_s}{\chi \cdot N_0 g \mu_B}$$

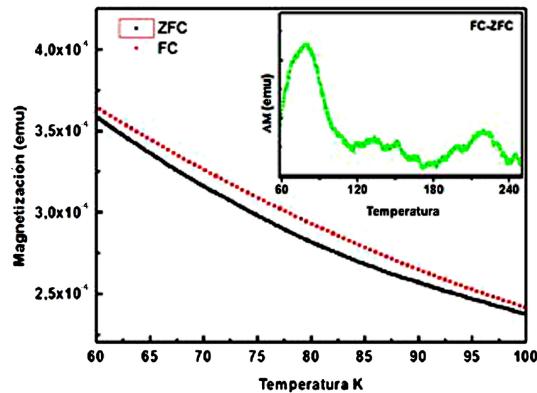


FIGURA 3. Curvas ZFC y FC para una capa AlN/Mn depositada sobre Si(100) tomada en un rango de 60 hasta 100 K, en el recuadro se muestra la diferencia de las curvas FC-ZFC en función de la temperatura en un rango de 60 hasta 240 K.

siendo M_s la magnetización de saturación (emu/g), N_0 el número de Avogadro, B magnetón de Bohr, x la concentración de Mn (% atómico) y g el factor de Lande que para el caso del electrón es 2. Para cada una de las muestras se obtuvieron valores de momentos magnéticos efectivos (μ_{effec}) de $1.65 \mu\text{B}$ para el vidrio y $3.19 \mu\text{B}$. El valor obtenido para el silicio a temperatura ambiente, que comparado con el valor teórico se aleja al valor reportado en la literatura $4 \mu\text{B}$. Estos valores son aproximados ya que para este tipo de muestras es muy difícil determinar con exactitud el valor del momento magnético efectivo. Además se sabe que para bajas concentraciones, los electrones del estado 3d del Mn 3^+ se encuentran muy alejados lo que ocasiona relaciones de intercambio indirecto y hacen que el momento magnético efectivo sea mucho menor como sucede para la capa crecida sobre vidrio al compararla con la depositada sobre Si(100).

La dependencia de la magnetización con la temperatura a un campo aplicado de 500 Oe para AlN/Mn, decrece con el aumento de la temperatura y no se observa transición alguna, y su comportamiento es similar al reportado para películas delgadas de AlN dopadas con Mn donde se menciona que la temperatura de Curie (TC) se encuentra por encima de temperatura ambiente [4]. La forma cónca-

va de las curvas es común en este tipo de semiconductores cuando son dopados con metales de transición V, Cr o Mn o denominados DMS[9], Además la alta coincidencia de las curvas podría indicar un valor pequeño del momento magnético efectivo de las muestras comparado con el valor teórico de $4\mu\text{B}$ [10], Los resultados obtenidos son similares a los reportados por X.L.Chen[11], donde se atribuye dicho comportamiento a la presencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente ya que la magnetización es diferente de cero, y no a un cambio de transición ferromagnético paramagnético aparente por el cambio fuerte de pendiente en la curva, lo que es consistente con la posible aparición de la T_c por encima de la temperatura ambiente.

Para la multicapa crecida sobre silicio se observa un comportamiento similar en la curva realizada ZFC, aunque se podría pensar que para mayores concentraciones de manganeso substitucional en la red, debería aparecer alguna transición de fase. De igual manera no se observa ningún comportamiento diferente en la curva de magnetización en función del campo realizada a temperatura ambiente, tal como lo muestra la figura 3.

Conclusiones

Se depositaron capas de AlN/Mn por medio de la técnica magnetrón sputtering rf, logrando la incorporación de Mn en la matriz de AlN, probablemente por difusión de la capa de Mn sobre la de AlN. Se determinó el modo vibracional local (LVM) del Mn característico de la aleación, así como la evidencia de un posible comportamiento ferromagnético de las multicapas a temperatura ambiente.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por DIMA, proyecto Estudio de propiedades físicas de capas de AlN y multicapas de (AlN/Mn) obtenidas por Magnetrón Sputtering Reactivo MSR, código 13758. R. Bernal-Correa agradece a la Facultad de Minas de UNAL, sede Medellín, y a COLCIENCIAS por la beca otorgada en el marco del pro-

grama jovenes investigadore "Virginia Gutierrez de Pineda" 2009-2010.

Referencias

- [1] Y. Song, P. H. Quang, V. T. Pham, K. W. Lee, and Y. S. C., *J Magn Magn Mater* **290**, 1375 (2005).
- [2] X. H. Ji, S. P. Lau, S. F. Yu, H. Y. Yang, Herng, A. T. S. Sedhain, J. Y. Lin, K. S. Teng, and J. S. Chen, *Appl Phys Lett* **90**, 193118 (2009).
- [3] Y. Zhang, L. Guo, and S. W.Z., *Mater Sci Eng B* **130**, 269 (2006).
- [4] M. Gadenne, J. Plon, and P. Gadenne, *Thin Solid Films* **333**, 251 (1998).
- [5] Y. Endo, T. Sato, A. Takita, Y. Kawamura, and M. Yamamoto, *IEEE Trans Magn* **41**, 2718 (2005).
- [6] M. H. Ham, S. Yoon, Y. Park, and J. Myoung, *J Cryst Growth* **271**, 420 (2004).
- [7] M. H. Ham, S. Yoon, Y. Park, and M. J. M., *Solid State Commun* **137**, 11 (2007).
- [8] T. Sato, Y. Endo, F. Kirino, and R. Nakatani, *Journal of Physics* **165**, 012032 (2009).
- [9] R. M. Frazier, G. Thaler, B. P. Gila, J. Stapleton, M. Overbeg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren, and J. Zavada, *Journal of Electronic Materials* **34**, 365 (2005).
- [10] R. M. Frazier, J. Stapleton, G. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. Rairigh, J. Kelly, A. F. Hebard, M. L. Nakarmi, K. B. Nam, J. Y. Lin, H. X. Jiang, and W. R. G., *J Appl Phys* **94**, 1592 (2003).
- [11] H. Li, H. Bao, B. Song, W. Wang, X. Chen, L. He, and W. X. Yuan, *Phys B Condens Matter* **403**, 4096 (2008).