



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DEL
COMPUESTO $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ USADO
PARA APLICACIONES EN
ESPINTRÓNICA**

Jorge Arturo Calderón Cómbita

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C, Colombia
2016

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ USADO PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA

Jorge Arturo Calderón Cómbita

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias: Física

Director:
Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Línea de Investigación:
Fabricación de Dispositivos Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas
Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C, Colombia
2016

Al espíritu inquebrantable de mis Padres Luz Marina Cómbita Díaz y José Uriel Calderón Valdión, la esperanza de mis hermanos, Ricardo José Calderón Cómbita, Luz Helena Calderón Cómbita, Diana Milena Calderón Cómbita y en particular, a la manifestación de la sabiduría que hay en todas las cosas.

Al camino dado por mi maestro Kun Ziem, sus enseñanzas y a todas las maravillosas personas de la Escuela de Formación de Seres Tai Yü Chin quienes con su paciencia, comprensión, disciplina y entrega iluminaron mi andar.

Al inmenso compromiso manifestado por el profesor Anderson Dussan Cuenca quien me insistió en que la dedicación brinda lucidez y discernimiento.

Y, en especial a Heiddy P. Quiroz mi mujer amada quien fomentó en mí el espíritu investigador, la constancia, el apoyo y la inspiración para la culminación de esta tesis.

Agradecimientos

Manifiesto mis más sinceros agradecimientos a mis Padres por su infinita paciencia y comprensión, por su apoyo incondicional y la fe depositada en mí. A Heiddy P. Quiroz por ser un pilar en mi construcción como persona y ser la mayor fuente de fortaleza e inspiración. A mi Director de Tesis el Dr. Anderson Dussan por su inmensa colaboración y por brindarme la oportunidad de desarrollarme como profesional siempre manteniendo la máxima exigencia para entregar resultados con la mayor calidad.

Agradezco a la manifestación de lo Superior por gobernar los misterios de la Naturaleza y darnos la interesante y ardua tarea de descubrirlos y entenderlos.

Agradezco a mis amigos Jenny Paola Ortiz Fonseca, Leidy Johanna Vargas Ospina y Amin Alejandro Lugo Cruz por escuchar y brindarme momentos de tranquilidad y descanso.

A mis colegas y amigos Carlos Andrés Galarza Arévalo, Andrés Jhovanny Bohórquez Garzón, Claudia Patricia Barrera Patiño y Keiler Elionarka Morales Ochoa quienes me ofrecieron una opinión crítica y sincera sobre mi trabajo; en adición a los momentos de construcción de conocimiento dados alrededor de un café y que fueron de vital importancia para el desarrollo de las ideas tratadas en esta tesis.

Al Dr. Fredy Giovanni Mesa Rodríguez por su colaboración e importantes aportes en el análisis de las ideas.

A todos ellos y a todos aquellos que de manera directa o indirecta me permitieron la culminación de esta etapa de mi vida ¡¡GRACIAS!!

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ fabricadas por el método DC Magnetron Co-Sputtering. La caracterización estructural reveló que las fases presentes en las muestras corresponden a: antimoniuro de Galio (GaSb), Antimonio (Sb), aleaciones de Manganeseo y Antimonio tales como Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 . La presencia de estas fases fue correlacionada con los parámetros de síntesis. El estudio de las propiedades ópticas mostró que la brecha de energía entre la banda de valencia y la de conducción (E_g) del material toma valores entre 0.58 eV y 0.89 eV en dependencia con los parámetros de síntesis y la concentración de Mn. También, se establecieron los comportamientos del índice de refracción (n), el coeficiente de absorción (α), coeficiente de extinción (κ) y las respectivas partes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica, con la longitud de onda en el rango entre 250 y 2500 nm. A través de medidas de resistividad (ρ) como función de la temperatura y medidas de efecto Hall se estableció que el material se comporta como un semiconductor tipo p y cuyas densidades de portadores (n_p) son estimadas entre los órdenes de 10^{15} a 10^{20} cm^{-3} . Se estudió el efecto Hall anómalo mostrado cuando las fases Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 estaban presentes en el material. Adicionalmente y como una parte complementaria del trabajo se estudiaron las propiedades morfológicas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en conjunto con medidas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) que permitieron comparar las características principales del crecimiento del material y el efecto de la morfología de su superficie en las propiedades ópticas y eléctricas. Por otro lado, y de manera complementaria, se estudiaron las propiedades magnéticas a partir de medidas de Momento Magnético como función del campo magnético aplicado y en función de la temperatura estableciendo los campos coercitivos (H_c) y las magnetizaciones remanentes (M_r) cuando se presentan procesos de histéresis a temperatura ambiente. Se estimaron los valores máximos para la susceptibilidad magnética (χ), con lo cual se estableció la permeabilidad magnética (μ) y se asoció que el comportamiento magnético dependía de la presencia de fases cristalinas como Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 .

Palabras clave: DC Magnetron Sputtering, Diluted Magnetic Semiconductor, GaMnSb, propiedades ópticas, propiedades eléctricas, propiedades Magnéticas.

Abstract

In this work the structural, optical, and electrical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ thin films, obtained by the DC Magnetron Co-Sputtering method, were studied. The structural characterization revealed that the phases present in the samples correspond to: Gallium antimonide (GaSb), Antimony (Sb), and Antimony Manganese (Mn) alloys such as Mn_2Sb and Mn_2Sb_2 . The presence of these phases was correlated with the synthesis parameters. The study of the optical properties showed that the gap energy (E_g) of material values between 0.58 eV and 0.89 eV depending on the synthesis parameters and the concentration of Mn. behaviors of the refractive index (n), the absorption coefficient (α), extinction coefficient (κ) and the respective real parts (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) of the dielectric function were established using transmittance and reflectance measurements varying the wavelength of the incident radiation between 250 and 2500 nm. Resistivity (ρ) (as a function of temperature (T)) and Hall effect measurements proved that the material behaves as a p-type semiconductor whose carrier densities (n_p) are estimated between the orders of 10^{15} - 10^{20} cm^{-3} . The anomalous Hall effect took place in the samples when the Mn_2Sb and Mn_2Sb_2 phases were present in the material. In addition and as a complementary part of this work, a study of the morphological properties was performed by scanning electron microscopy (SEM), together with measurements of Atomic Force Microscopy (AFM) these allowed the correlation between the main growth characteristics of the material and the effect of surface morphology in optical and electrical properties. Additionally, the magnetic properties were studied by measuring Magnetic Moment as a function of applied magnetic field varying the measurement temperature as well, these were used to establish the coercive fields (H_c) and the remanent magnetization (M_r) when presented hysteresis processes at ambient temperature took place. the maximum values for the magnetic susceptibility (χ) were estimated, thereby establishing the magnetic permeability (μ). The magnetic behavior is associated of crystalline phases like Mn_2Sb and Mn_2Sb_2 .

Keywords: DC Magnetron Sputtering, Diluted Magnetic Semiconductor, GaMnSb, optical properties, electrical properties and magnetic properties.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVII
Introducción.....	1
Bibliografía.....	8
1. Marco Teórico	11
1.1 Semiconductores tipo III-V	11
1.2 Generalidades del Antimoniuro de Galio (GaSb)	12
1.3 Generalidades de los Metales de Transición y del Manganese (Mn)	14
1.4 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)	15
1.4.1 Métodos de Fabricación de los compuestos DMS	15
➤ Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)	16
➤ Depósito por Baño Químico (CBD)	17
➤ Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético (DC Magnetron Sputtering)	18
1.4.2 Propiedades Físicas de los materiales DMS	21
Bibliografía.....	25
2. Métodos y Técnicas Experimentales.....	29
2.1 Técnicas de Caracterización Involucradas	29
2.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)	29
2.1.2 Espectrofotometría UV-Vis-NIR	32
2.1.3 Método de Swanepoel	32
2.1.4 Propiedades Morfológicas	35
▲ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	35
2.1.5 Medidas de Resistividad Eléctrica y Efecto Hall	35
2.1.6 Medidas Magnéticas: Magnetómetro de Muestra Vibrante	40
Bibliografía.....	42
3. Aspectos Experimentales.....	45

3.1	Fabricación del compuesto $Ga_{1-x}Mn_xSb$	45
3.1.1	Parámetros de Fabricación de las muestras $Ga_{1-x}Mn_xSb$	45
3.1.2	Disposición Experimental: Caracterización Estructural	48
3.1.3	Disposición Experimental: Caracterización Óptica	48
3.1.4	Disposición Experimental: Caracterización Topográfica y Morfológica	48
3.1.5	Disposición Experimental: Caracterización Magnética	49
3.1.6	Disposición Experimental: Caracterización Eléctrica	49
Bibliografía		51
4.	Resultados y Análisis	53
4.1	Caracterización Estructural	53
4.2	Caracterización Óptica	58
4.3	Caracterización Topográfica y Morfológica	68
4.4	Caracterización Magnética	78
4.5	Caracterización Eléctrica	99
Bibliografía		110
5.	Conclusiones y recomendaciones	¡Error! Marcador no definido.
5.1	Conclusiones	113
5.2	Recomendaciones	114
6.	Anexo A: Participaciones en eventos	115
7.	Anexo B: Artículos producto de este trabajo	116

Lista de figuras

Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía para materiales semiconductores, aislantes y conductores. Clasificación según el valor de la brecha de energía o “gap” (E_g) [3].....	2
Figura 2. Número de Publicaciones al año sobre materiales DMS desde 1975 hasta Noviembre de 2015 [9].....	3
Figura 3. Valores de temperaturas de Curie estimadas por Dielt et al. para una concentración de Mn del 5% para algunos compuestos semiconductores del tipo III-V y elementos como el Ge y el Si [7].....	4
Figura 2. 1 Diagrama de la configuración Bragg-Brentano para el estudio por XRD de películas delgadas.	30
Figura 2. 2 Difractograma del compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$ [10].	31
Figura 2. 3 Medidas de Transmitancia Espectral para una película delgada de ZnSe [14].	33
Figura 2. 4. Diagrama del efecto Hall sobre un semiconductor tipo n [21].	37
Figura 2. 5 Esquema general del método Wenner para la medida de la resistividad eléctrica. Usado en 1916 para medir la resistividad del suelo [23] y a partir de 1954 se aplica para materiales semiconductores [23].	39
Figura 2. 6. Diagrama del método de Van der Pauw para el coeficiente Hall [26].....	40
Figura 4. 1. Difractogramas correspondientes a las muestras de a) Serie 1, b) Serie 2 y c) Serie 3.....	53
Figura 4. 2 Estructura cristalina del GaSb con ficha PDF 00-007-0215.....	54
Figura 4. 3 Estructura cristalina del Mn_2Sb PDF 00-004-0822.....	54
Figura 4. 4 Estructura cristalina de la fase binaria Mn_2Sb_2 con ficha PDF 96-900-8901.	55
Figura 4. 5 Comparación entre los patrones de XRD para la muestra de la serie 2 con $t_d = 15min$, la simulación para la fase $Ga_{0.82}Mn_{0.18}Sb$ y el patrón de la fase GaSb con ficha PDF 00-007-0215.....	57
Figura 4. 6 Estructura cristalina de GaSb con un átomo de Mn sustituyendo uno de Ga.	57
Figura 4. 7 Espectros de Transmitancia espectral para las muestras fabricadas con los parámetros de síntesis de a) serie 1, b) serie 2 y c) serie 3. La línea de color en cada espectro seleccionado corresponde al resultado del ajuste por medio del método de Swanepoel.....	58

Figura 4. 8 Comportamiento de n como función de λ , para las muestras obtenidas al variar a) la potencia aplicada al blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s	59
Figura 4. 9 Medidas de reflectancia especular tomadas en el rango de 250 a 2500 nm con un ángulo de incidencia $\theta_i = 20^\circ$ para las muestras obtenidas variando a) La potencia aplicada al blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s	60
Figura 4. 10 Valores para la Absorbancia estimados por medio de la aproximación (4.2) para la variación de a) Potencia, b) T_s y c) t_d	61
Figura 4. 11 Coeficiente de extinción (κ) calculado por la ecuación (4.4) como función de λ para la variación de a) la potencia aplicada al blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s	61
Figura 4. 12 Variación de la función dieléctrica como una función de λ para las muestras obtenidas al variar la potencia aplicada al blanco de GaSb a) Parte Real y b) Parte Imaginaria.....	63
Figura 4. 13 Variación de la función dieléctrica como una función de λ para las muestras obtenidas al variar t_d a) Parte Real y b) Parte Imaginaria.....	64
Figura 4. 14 Variación de la función dieléctrica como una función de λ para las muestras obtenidas al variar T_s a) Parte Real y b) Parte Imaginaria.....	64
Figura 4. 15 ϵ_1 como función de $1/\omega^2$ para las muestras de $Ga_{1-x}Mn_xSb$ obtenidas variando a) la potencia en el blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s	65
Figura 4. 16 αhv^2 vs hv permite obtener el valor de E_g para cada una de las muestras obtenidas en a) Serie 1, b) Serie 2 y c) Serie 3.....	66
Figura 4. 17 Micrografía SEM para a) $t_d = 15$ min y b) $T_s = 523K$	69
Figura 4. 18 Esquema del montaje usado para la medida del espesor de las películas delgadas del compuesto $Ga_{1-x}Mn_xSb$ a través del Microscopio Electrónico de Barrido.....	69
Figura 4. 19 a) Muestra a 100 W, b) muestra a 120 W y c) muestra 140 W.....	70
Figura 4. 20 Micrografía SEM de las muestras para la serie 2. a) $t_d = 10$ min, b) $t_d = 15$ min y c) $t_d = 20$ min.....	71
Figura 4. 21 Micrográficas SEM para las muestras obtenidas por medio de los parámetros de síntesis de la serie 3, con a) $T_s = 423$ K, b) $T_s = 473$ K y c) $T_s = 523$ K.....	72
Figura 4. 22 Micrografía AFM de la muestra obtenida a 100 W, $t_d = 15$ min y $T_s = 423$ K. El área recorrida es de $2 \mu m \times 2 \mu m$. El inset de la figura es una micrografía de la misma muestra con un área recorrida $1 \mu m \times 1 \mu m$	73
Figura 4. 23 Perfil de la muestra obtenida a 100 W, $t_d = 15$ min y $T_s = 423$ K.....	74
Figura 4. 24 Micrografía AFM de la muestra con $t_d = 10$ min la región recorrida es de $2 \mu m \times 2 \mu m$. En el inset de la figura se presenta el perfil de uno de los granos en la superficie de la película para una región de $1 \mu m \times 1 \mu m$	75
Figura 4. 25 Micrografía AFM de la muestra fabricada a una temperatura de sustrato de 523 K para una región de $2 \mu m \times 2 \mu m$. El inset de la figura muestra la medida en una región de interés de $1 \mu m \times 1 \mu m$	76
Figura 4. 26 Micrografía AFM de una región estudiada de $1 \mu m \times 1 \mu m$ para la muestra sintetizada con una $T_s = 523$ K. El inset de la figura corresponde al perfil realizado para el grano seleccionado en la imagen.....	77

Figura 4. 27 Medida de magnetización (M) vs Campo magnético aplicado (H) tomada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con un tiempo de depósito (t_d) de 10 minutos.....	79
Figura 4. 28. Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 a un $t_d = 10$ min.....	80
Figura 4. 29 Medida de M vs H tomada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con $t_d = 15$ minutos. El inset de la figura muestra una ampliación de la zona central.	81
Figura 4. 30 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con $t_d = 15$ min. Los inset en a) y en b) muestran una ampliación de la región central.	82
Figura 4. 31 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con $t_d = 15$ min. El inset de la figura muestra los procesos de histéresis registrados a cada una de las temperaturas.	84
Figura 4. 32 Medida de M vs H tomada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3 a una $T_s = 523$ K. El inset de la figura muestra una ampliación de la región central.....	86
Figura 4. 33 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3. Los inset en a) y en b) muestran una ampliación de la región central de cada una respectivamente.....	87
Figura 4. 34 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3 a una $T_s = 523$ K. El inset de la figura muestra la reducción en el área de la curva de histéresis para las temperaturas correspondientes.	88
Figura 4. 35 Medida de M vs T a 3000 Oe para la muestra de la serie 2 $t_d = 10$ min. a) Paramagnetismo fuerte, b) Paramagnetismo débil y c) diamagnetismo del GaSb y el sustrato.....	91
Figura 4. 36 Medidas de M vs T tomadas a valores de H de a) 10000 Oe y b) 30000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 y $t_d = 10$ min.....	92
Figura 4. 37 Medida de la M vs T tomada en un campo magnético aplicado de 3000 Oe para la muestra obtenida con los parámetros de la serie 2 a un $t_d = 10$ min.....	93
Figura 4. 38 Medidas de M vs T tomadas en un campo magnético aplicado de 3000, 10000, y 30000 Oe. para la muestra obtenida con los parámetros de la serie 2 a un $t_d = 15$ min.	94
Figura 4. 39 Medida de M vs T aplicando un campo externo de 30000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 y $t_d = 15$ min. Las figuras en los inset a), b) y c) son ilustraciones de cómo la orientación de los momentos magnéticos se ve afectada por el incremento en la agitación térmica.	96
Figura 4. 40 Medidas de M vs T aplicando un campo externo de 3000, 10000 y 30000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3, $t_d = 15$ min y $T_s = 523$ K.....	97
Figura 4. 41 Medida de M vs T aplicando un campo externo de 10000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3 y $t_d = 15$ min. Las regiones a), b) y c) describen los procesos dados debido a la agitación térmica creciente al incrementarse la temperatura.....	98

Figura 4. 42 Curvas de ρ como una función de H para las muestras obtenidas con: a) $t_d = 10$ min y b) $T_s=523\text{K}$. El inset muestra la curva para la muestra con $t_d = 15$ min y con una $T_s = 423$ K.	100
Figura 4. 43 Disposición de los contactos (pintura de plata) sobre la superficie de una de las muestras estudiadas utilizando el método de Van der Pauw.	102
Figura 4. 44 Medidas de ρ como una función de T para las muestras obtenidas con $t_d = 10$ min, $t_d = 15$ min y $T_s = 423$ K junto a $T_s = 523$ K aplicando el método de Van der Pauw	102
Figura 4. 45 σ como una función de T para las muestras a) $t_d = 10$ min y 15 min y b) $T_s = 423$ K y 523 K.	103
Figura 4. 46 $\ln\sigma$ vs $1000/T$ para las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis de a) $t_d = 10$ min, y b) $T_s = 423$ K y $T_s = 523$ K.....	104
Figura 4. 47 Curvas de $\ln\sigma$ vs $T - 1/4$ para las muestras de la serie 3 fabricadas con $T_s = 423$ K y $T_s = 523$ K.....	105
Figura 4. 48 Variación de los parámetros "hopping" R y W con respecto a la temperatura.	108

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Propiedades físicas del GaSb [3].....	13
Tabla 4- 1 Valores de la frecuencia de plasma (ω_p) y la constante dieléctrica (ϵ_∞) para todas las muestras.	65
Tabla 4- 2 Valores de E_g para cada una de las muestras. Los valores corresponden a la extrapolación del comportamiento lineal y el corte del mismo con el eje de la energía en la figura 4.16.	67
Tabla 4- 3 Valores de la concentración de Mn en las muestras relativo a la cantidad de Ga presente obtenido a través de medidas EDXS.	78
Tabla 4- 4. Parámetros de síntesis y series realizadas para la obtención de las películas delgadas de $Ga_{1-x}Mn_xSb$	79
Tabla 4- 5 Valores de χ para la muestra de la serie 2 con un $t_d = 10$ min.	81
Tabla 4- 6 Valores de H_c y M_r para la muestra de la serie 2 con un $t_d = 15$ min para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K. Los valores entre paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.....	85
Tabla 4- 7 Valores para la χ de la muestra de la serie 2 con un $t_d = 15$ min para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K para valores de H mayores a 4×10^3 Oe . Los valores en paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.	85
Tabla 4- 8 Valores de H_c y M_r para la muestra de la serie 3 con un $t_d = 15$ min y $T_s = 523$ K para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K. Los valores entre paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.	89
Tabla 4- 9 Valores para la χ de la muestra de la serie 3 con un $t_d = 15$ min y un $T_s = 523$ K para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K para valores de H mayores a 3×10^3 Oe . Los valores en paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.....	89
Tabla 4- 10 Valores para la μ y μ_r para las muestras dadas por las series 2 y 3 a una temperatura de 300 K para las fases diamagnética, ferrimagnética y ferromagnética.....	90
Tabla 4- 11 Valores de la densidad de portadores (n_p) de las muestras de $Ga_{1-x}Mn_xSb$ obtenidas con los parámetros de depósito de las series 2 y 3. La estequiometría fue	100
Tabla 4- 12 Valores de N_F para las muestras obtenidas con temperaturas de sustrato de 423 K y 523 K. Se muestran los parámetros R y W dados por la teoría de percolación y el modelo difusional.....	107

Introducción

La relevancia del estudio de las propiedades físicas de materiales semiconductores se ve enmarcada en el progreso mismo de la civilización humana y constituye un aporte constante al avance de la ciencia y el conocimiento profundo de las leyes que gobiernan la naturaleza. Es así como, los dispositivos basados en semiconductores, son fundamentales para el funcionamiento de la mayoría de las herramientas de las cuales dependen en gran medida, el desempeño de las labores cotidianas en las comunidades tecnológicamente avanzadas; sin embargo, la constante evolución del desarrollo de los dispositivos tecnológicos conlleva a una lucha permanente entre la creatividad y el conocimiento científico, contra las dimensiones físicas que limitan el uso de las características de los materiales que los componen. Por lo anterior, el desarrollo de técnicas y métodos de fabricación de materiales nanoestructurados ha sido una pieza fundamental en la manera en la que se producen los dispositivos y lograr mantener o mejorar las cualidades físicas del material en las que se basa la aplicación tecnológica.

Así mismo, el descubrimiento de las propiedades intrínsecas de las partículas elementales, como el espín, dirigen la visión de los científicos hacia nuevas maneras en las que pueden ser aprovechadas las propiedades físicas del electrón, expandiendo la electrónica hacia lo que se conoce como espintrónica. La espintrónica se basa en el uso de los estados de espín de los electrones para regular o controlar propiedades específicas dentro del material, como el control del flujo de corriente eléctrica de forma más precisa en las cabezas lectoras de los discos duros asociado al fenómeno de Magneto Resistencia Gigante (GMR por sus siglas en inglés) [1, 2] o su polarización como un modo de codificación de información que hace que los procesadores sean más ágiles y de menor tamaño, logrando almacenar mayor cantidad de información en un espacio más reducido. Este hecho conlleva a la fabricación de materiales donde las propiedades tanto de carga como de espín del electrón sean aprovechadas; ya que la electrónica se basa en semiconductores, la espintrónica toma como base, las propiedades físicas y el amplio conocimiento que se tiene sobre éstos e intenta adicionar al material propiedades magnéticas a través de la inclusión de átomos de los elementos de transición (Co, Mn, Ni, etc) en la estructura cristalina de la matriz semiconductor. A estos materiales se les conoce como materiales Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS o semiconductores semimagnéticos) los cuales son candidatos promisorios para el desarrollo de dispositivos espintrónicos y el desarrollo de la computación cuántica.

Los semiconductores, comúnmente son definidos como aquellos materiales cuya resistividad eléctrica se encuentra entre $10^{-4} \Omega\text{m}$ y $10^7 \Omega\text{m}$ [3]; sin embargo, para precisar esta definición es necesario recurrir a un análisis general y muy cualitativo de la brecha de energía prohibida o “gap” del material. En este sentido, aquellos materiales cuyo valor de

“gap” se encuentre en el rango de 0-4 eV [3], considerando que la energía “gap” de valor cero es propia de los metales, se denominan semiconductores, y aquellos cuya energía gap sea mayor a 4 eV se denotan como materiales aislantes [3] (ver Figura 1).

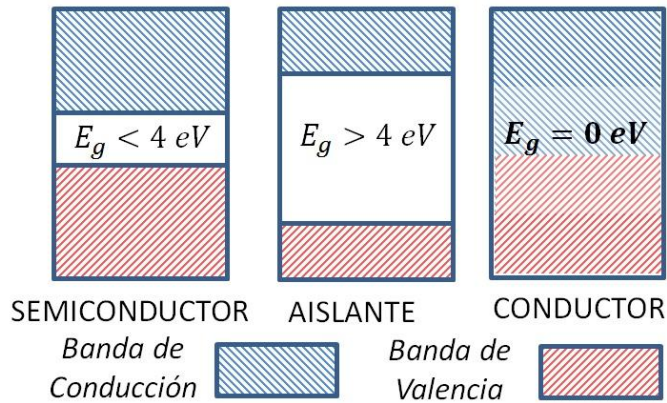


Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía para materiales semiconductores, aislantes y conductores. Clasificación según el valor de la brecha de energía o “gap” (E_g) [3].

Debido a sus características de transporte los semiconductores se han convertido en la piedra angular del desarrollo tecnológico. Desde la construcción de dispositivos de medición de gran precisión [4], pasando por la fabricación de láseres de estado sólido y procesadores de computadora, hasta la obtención de detectores de radiación de gran importancia para el estudio de la estructura atómica y el descubrimiento de nuevas partículas [5,6], hacen de los semiconductores la materia fundamental para la tecnología del mundo actual. El extenso estudio de sus propiedades físicas para entender el comportamiento de su distribución electrónica, propiedades electromecánicas, ópticas y estructurales, entre otras, traen la posibilidad de obtener dispositivos de menor tamaño y cada vez más rápidos en el procesamiento de información; sin embargo, es necesario recurrir a otros materiales cuando se desea no sólo el procesamiento de la información sino también su almacenamiento y control.

Ya que los semiconductores brindan un amplio abanico de opciones para el procesamiento de información, igualmente presentan grandes dificultades para lograr el almacenamiento de la misma. Ésto se debe a que la información se codifica en base a las propiedades eléctricas del material haciendo que la información sea volátil, lo que significa que permanecerá mientras el estímulo físico se encuentre presente. Por esta razón, el almacenamiento de información se realiza a partir de las propiedades magnéticas de los materiales, codificando la escritura de la información teniendo en cuenta la orientación de los momentos magnéticos en los dominios del material; así, el diseño de este tipo de dispositivos se reduce a mantener controlado la disposición de las unidades de información (bits) en el menor espacio posible. Algunos fenómenos como la Magneto Resistencia Gigante (GMR), descubierta por Albert Fert (premio Nobel 2007) [7], han impactado de manera significativa en las maneras en las que se almacena y lee la información. Desde 1990 se ha venido implementando esta propiedad física en materiales magnéticos nanoestructurados que hacen parte de los discos duros de los ordenadores actuales [7].

En el camino por hallar materiales que permitan procesar y almacenar información de manera integrada, se descubre que las impurezas de metales de transición inmersas en matrices semiconductoras presentan propiedades magnéticas promisorias para el almacenamiento de información sin que las propiedades semiconductoras del material se vean comprometidas [7]. Es así como la presencia de propiedades magnéticas inducidas por portadores de carga dadas por impurezas, por ejemplo, de Mn en una matriz de InAs, fue un paso importante al mostrar que era posible obtener un material semiconductor que presentara un comportamiento magnético interesante [7]. Aunque los materiales basados en elementos no metálicos con iones magnéticos incorporados, como los compuestos simples EuS y NiO, sistemas más complejos como las espinelas semiconductoras (ZnCr_2Se_4) y las ferritas, constituyen un amplio campo de investigación en lo que respecta a las propiedades magnéticas dadas por orbitales abiertos [8]. Las investigaciones sobre los materiales DMS han venido en aumento debido al conocimiento profundo de las propiedades físicas de los semiconductores, los cuales sirven de anfitrión a los iones magnéticos (ver Figura 2).

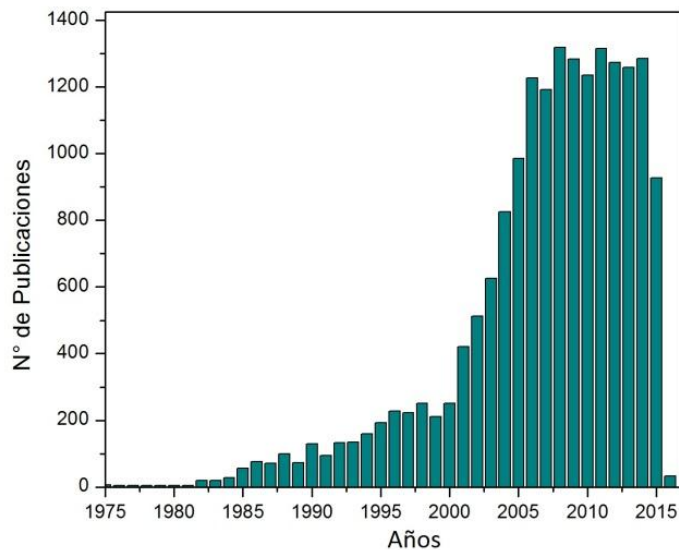


Figura 2. Número de Publicaciones al año sobre materiales DMS desde 1975 hasta Noviembre de 2015 [9].

El gran interés que los DMS han despertado en la comunidad científica resulta notable. La figura 2 muestra el aumento del número de publicaciones anuales, de los estudios realizados alrededor de las aplicaciones y la fabricación de algunos materiales DMS.

Dentro de los estudios y nuevas investigaciones tanto de tipo teórico como experimental Dietl et al. en 1989 [10] estudió las propiedades de transporte en DMS basados en matrices semiconductoras de elementos II-VI y en el mismo año Ohno et. al. [11] lograron sintetizar DMS basados en un anfitrión semiconductor construido a partir de elementos III-V y en 1997 publicaron la preparación de DMS III-V mostrando un estudio de sus propiedades de magnetotransporte y paramagnetismo en algunos de estos compuestos [12]. Posteriormente, Dietl et al. en el 2000 [7] sustentaron de manera teórica la posibilidad de

construir semiconductores magnéticos con temperaturas de Curie aceptables a nivel investigativo (~ 110 K para el $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) y con pronósticos esperanzadores para el uso genérico y el desarrollo de esta nueva tecnología (ver figura 3).

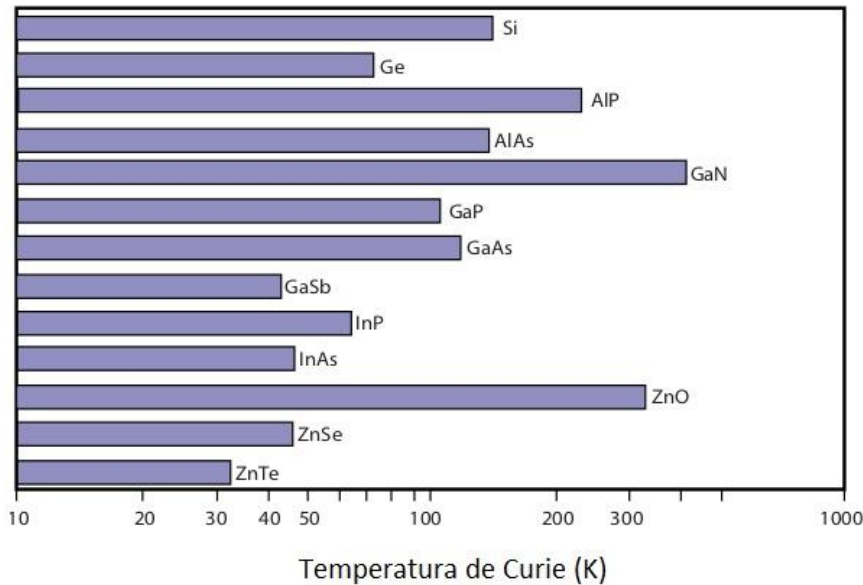


Figura 3. Valores de temperaturas de Curie estimadas por Dielt et al. para una concentración de Mn del 5% para algunos compuestos semiconductores del tipo III-V y elementos como el Ge y el Si [7].

Más adelante se estudió a partir de la teoría de campo medio, la aproximación de cristal virtual y un término dependiente de la interacción de espín electrónico - espín iónico de la impureza, las propiedades magnéticas y la interacción Zener suponiendo que el comportamiento magnético de estos materiales era similar a la de compuestos ferromagnéticos [13], lo que le permitió proponer posibles órdenes de magnitud para las temperaturas de Curie de algunos compuestos, de los cuales se destacan el ZnO y el GaN [13]; sin embargo, la teoría basada en el ferromagnetismo tipo Zener y de campo medio no tiene en cuenta los efectos de percolación, es decir, fluctuaciones térmicas o efectos de desorden los cuales pueden reducir la temperatura de Curie lo que no es tratado adecuadamente en estos estudios. No obstante, Jungmorth et. al. y MacDonald et. al. en 2005 propusieron teorías para el cálculo más minucioso de las temperaturas de Curie para los DMS [7]. Cálculos más precisos basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT), en especial las consideraciones sobre el teorema de fuerza local, han mostrado ser muy útiles para obtener información respecto a la interacción de intercambio interatómico, además de mostrar un acople entre el magnetismo y los defectos en el material [7].

Por otro lado, el estudio de las propiedades de magnetotransporte, magneto-ópticas y estructurales, los efectos Hall y Hall anómalo para el estudio de propiedades eléctricas [14-19], junto con los fenómenos como el efecto Faraday Gigante, el desdoblamiento Zeeman Gigante, las interacciones sp-d y s-d entre orbitales asociados a la impureza, los espines de las cargas de transporte y la matriz anfitriona, efectos de pozos y puntos cuánticos, entre otros [8, 20], resultan ser en un lenguaje amplio, evidencia clara del potencial que tienen

los DMS para su aplicación en espintrónica y constituyen la base de su caracterización física.

Recientemente, algunas de las propiedades y fenómenos mencionados se estudian teniendo en cuenta los niveles de concentración de las impurezas magnéticas y la variación en los factores óptimos de preparación al momento de sintetizar el material [21-23]. Esto puede deberse a que en primera medida, el tipo de dopaje que se le otorgue al material debe ser de tal manera que no afecte considerablemente las propiedades eléctricas y/o de transporte de carga de la matriz semiconductor. No obstante en la mayor parte de los estudios se cuenta con proporciones cercanas al 6% de iones magnéticos en comparación con los elementos de valencia comparable dentro de la estructura anfitriona, los cuales en el caso de los semiconductores tipo II-VI tienden a ser reemplazados [20]; lo anterior hace que se requiera de una atención especial a la manera en la que se afectan las propiedades eléctricas, aunque algunos autores han realizado un acercamiento al estudiar cómo la concentración de Mn, modifica las propiedades eléctricas [24-27], la variación de su banda E_g , su morfología y composición [28,29] en compuestos basados en semiconductores III-V, y el estudio de éstas en compuestos más complejos basados en matrices delafossitas (compuestos ABO_2 siendo A y B comúnmente cobre, y hierro) con dopaje de elementos como el Cr con respecto a la concentración de Mn [30]. Adicionalmente, las aplicaciones de estos materiales han producido dispositivos ópticos como el espín-LED basado en la emisión de luz a partir de la presencia de Múltiples Pozos Cuánticos (MQW- emitting) presentes a lo largo de la construcción del material [31], lo cual representa un avance significativo en lo que respecta a la obtención de un dispositivo que se base en el aprovechamiento de la naturaleza del espín de los portadores de carga.

En este trabajo se fabricaron películas nanoestructuradas de $Ga_{1-x}Mn_xSb$ por el método de Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético (DC Magnetron Co-Sputtering) y se caracterizaron físicamente evidenciando el efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, topográficas, eléctricas y magnéticas del material. Siendo el estudio de la morfología y sus propiedades magnéticas parte adicional y complementaria a este trabajo de tesis.

Un breve contexto sobre materiales semiconductores de tipo III-V y algunas de sus propiedades físicas son mencionados en el Capítulo 1 con el fin de establecer la importancia de estas matrices semiconductoras en el estudio del material $Ga_{1-x}Mn_xSb$, haciendo un énfasis en las propiedades del compuesto Antimoniuro de Galio (GaSb). De igual forma se resalta el impacto de los metales de transición en los avances industriales y en la investigación básica en especial algunas propiedades de interés del Manganeso (Mn). Adicionalmente, se exponen diversos estudios e investigaciones que han sido llevados a cabo por otros autores y que son de relevancia para evidenciar la fenomenología encontrada en los DMS. De igual manera, se comentan algunos métodos de fabricación por los cuales es posible obtener compuestos DMS, y se tratan de manera más profunda algunas generalidades del sistema DC Magnetron Sputtering, presentando este método como una alternativa para la obtención de materiales DMS.

Para la caracterización física de las muestras se hizo uso de varios métodos y técnicas experimentales, los cuales son descritos en el Capítulo 2. Una de las técnicas involucradas fue la Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) la cual fue utilizada en la identificación de las fases presentes en el material, a través del cotejo de los patrones de difracción experimentales y los hallados en las bases de datos, haciendo uso del refinamiento Rietveld. Adicionalmente, se llevan a cabo simulaciones del compuesto ternario y de su matriz semiconductor por medio del software HighScore Plus cuyos detalles se dan a conocer en este capítulo y los análisis respectivos se discuten en el Capítulo 4.

En el Capítulo 2 se muestran los métodos teórico-experimentales que fueron utilizados para la obtención de las propiedades ópticas y la disposición experimental utilizada para la toma de las medidas de Transmitancia y Reflectancia, a las películas delgadas del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Se hace mención del método de Swanepoel, por medio del cual se obtienen el índice de refracción (n) de las muestras. Dado que la suma de la Transmitancia, la Reflectancia y la Absorbancia es la unidad, se calcula la Absorbancia del material a partir de las medidas experimentales de la Transmitancia y la Reflectancia, esto en conjunto con la ley de Beer permitió estimar el coeficiente de absorción (α) y, en consecuencia, fue posible obtener el coeficiente de extinción (κ). Con los valores de n y κ fue posible establecer el comportamiento de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica del material para cada muestra lo que es analizado en el Capítulo 4.

Se presenta también un estudio de las propiedades morfológicas y topográficas a partir de medidas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), las cuales son incluidas directamente en el Capítulo 4. En el Capítulo 2 se describe el funcionamiento fundamental del SEM y la información que es posible extraer de las micrografías en adición a la presentación de los fundamentos de la técnica de EDXS realizada con este equipo.

En este sentido, se da una descripción general del funcionamiento y el correspondiente sustento físico de los equipos experimentales usados para la toma de las medidas eléctricas y magnéticas de las muestras en la sección 2.1.5 se menciona con cierto detalle los métodos de Wenner y Van der Pauw, utilizados para la toma de las medidas eléctricas. Se presenta una descripción breve de la física e ideas fundamentales sobre el efecto Hall cuya obtención experimental está relacionada con el método de Van der Pauw.

En la sección 2.1.6 se involucra, además, una descripción del funcionamiento general del Magnetómetro de Muestra Vibrante junto con los fenómenos físicos involucrados en la detección y medición de los momentos magnéticos de las muestras fabricadas, al igual que se ilustra el fundamento físico base del funcionamiento del equipo dando a conocer las propiedades magnéticas a estudiar como son la Magnetización (M), la susceptibilidad Magnética (χ_m) y la permeabilidad magnética (μ).

En el Capítulo 3 se mencionan los aspectos experimentales que fueron utilizados para la fabricación de las películas delgadas del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ como también los detalles técnicos de los equipos y las disposiciones experimentales involucradas. Se da a conocer

en forma detallada la variación de parámetros bajo los cuales se realizaron las muestras y se analizaron sus propiedades físicas.

Teniendo en cuenta lo tratado en los Capítulos 1-3 se presentan los resultados y los análisis asociados a la caracterización física de las muestras. En el Capítulo 4 se tratan los datos adquiridos por medio de las técnicas involucradas en la caracterización de las propiedades físicas de las películas delgadas del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ y su respectivo análisis.

Las secciones 4.3 y 4.4 corresponden a los análisis de los resultados de las medidas adicionales y complementarias sobre las propiedades topográficas, morfológicas y magnéticas de las películas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$.

Por otro lado, en el Capítulo 5 se establecen las consideraciones, perspectivas y recomendaciones que pueden aportar un camino para la investigación continuada de los compuestos DMS, en particular, del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$.

Bibliografía

- [1] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*. Vol 61. Issue 21. p. 2472-2475 (1988)
- [2] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. Enhanced Magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*. Vol 39. Issue 7. p. 4828-4830. (1989)
- [3] Yu, P. Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and materials properties*. Fourth edition. Heidelberg (Germany): Springer-Verlag; 2010.
- [4] Khan, S. A., Smith, G. T., Seo, F., Ellerbee, A. K. Label-free and non-contact optical biosensing of glucose with quantum dots. *Biosensors and Bioelectronics*. Vol 64. p. 30-35 (2015)
- [5] Bogue, R. Radiation hardening and sensors for radioactive environments. *Sensors Review*. Vol 33, Issue 3. p. 191-196 (2013).
- [6] Issa, F., Vervisch, V., Ottaviani, L., Szalkai, D., Vermeeren, L., Lyoussi, A., Kuznetsov, A., Lazar, M., Klix, A., Palais, O., Hallen, A. Radiation silicon carbide detectors based on ion implantation of boron. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. Vol 61, Issue 4, Article number 6849512. p. 2105-2111 (2014).
- [7] First-principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors reviews of modern physics, volume 82, p. 1633-1690 (2010).
- [8] Dietl, T. Awschalom, D. Kaminska, M. Ohno, H. *Spintronics: semiconductors and semimetals*. First Edition. Academic Press-Elsevier Inc; 2008.
- [9] Scopus [Internet]. Visitado el 17 de Noviembre de 2015 disponible en: www.scopus.com: Búsqueda realizada Diluted Magnetic Semiconductors).
- [10] Dietl, T. Transport properties of II-VI semimagnetic semiconductors. *Journal of Crystal Growth* Vol 101, Issue 1-4 p. 808-817 (1990).
- [11] Munekata, H., Ohno, H., Von Molnar, S., Segmüller, A., Chang, L.L., Esaki, L. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters*. Vol 63, Issue 17 p. 1849-1852 (1989).
- [12] Ohno, H. Preparation and properties of III-V based new diluted magnetic semiconductors. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol 71-72, p. 61-75 (1997)
- [13] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura F, Cibert, J., Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* Vol 287, Issue 5455 p. 1019-1022 (2000).
- [14] Matsukura F., Abe, E., Ohno, H. Magnetotransport properties of (GaMn)Sb *Journal of Applied Physics* Vol 87, Issue 9 p. 6442-6444 (2000).

- [15] S. Yanagi, K. Kuga, T. Slupinski, H. Munekata. Carrier-induced ferromagnetic order in the narrow gap III–V magnetic alloy semiconductor (In,Mn)Sb. *Physica E* Vol. 20 p. 333 – 337 (2004).
- [16] N.A. Sobolev, M.A. Oliveira, R.M. Rubinger, A.J. Neves, M.C. Carmo, V.P. Lesnikov, V.V. Podolskii, Y.A. Danilov, E.S. Demidov, G.N. Kakazei. Ferromagnetic Resonance and Hall Effect Characterization of GaMnSb Layers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* Vol. 20 p. 399–403 (2007)
- [17] Mustafa Eginligil, Gibum Kim, Youngsoo Yoon, Jonathan P. Bird, Hong Luo, Bruce D. McCombe. Manipulation of an unusual anomalous Hall effect in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ random alloys. *Physica E* Vol 40 p. 2104–2106 (2008).
- [18] Y. Nishitani, M. Endo, F. Matsukura, H. Ohno. Magnetic anisotropy in a ferromagnetic (Ga,Mn)Sb thin film. *Physica E* Vol 42 p. 681–2684 (2010).
- [19] Kamaldeep Kaur, Gurmeet Singh Lotey, N.K. Verma. Structural, optical and magnetic properties of cobalt-doped CdS dilute magnetic semiconducting nanorods. *Materials Chemistry and Physics* Vol. 143 p. 41- 46 (2013).
- [20] Jacek Kossut. , Jan A. Gaj. Editors. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Editorial Springer (2010).
- [21] Arslanov, R., Mollaev, A., Kamilov, I., Arslanov, T., Zalibekov, U., Novotortsev, V., Marenkin, S.m Troyancuk, I. Pressure effect on the anomalies of the electric and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor CdGeAs_2 doped with Mn. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. Vol. 250, issue 4, p. 736-740 (2013).
- [22] S.K. Kamilla, S.K. Hazra, B.K. Samantaray, S. Basu. Electrical and magneto resistance studies of bulk $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ ternary alloys. *Solid State Sciences* Vol. 13 p. 232-238 (2011).
- [23] Wang, C.-C., Fu, C.-M. Hu, Y.-M., Huang, C.-D., Liu, H.-L. Influence of N_2 gas flow on the high-frequency magneto-electrical properties of ZnO thin films. *IEEE Transactions on Magnetics* Vol. 50 issue 1 p. (2014).
- [24] Adhikari, T. Basu, S. Electrical properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor. *Japan Journal Applied Physics* Vol. 33 p. 4581-4582 (1994).
- [25] C.S. Park, H.K.Choi, C.U.Yang, Y.D.Park, J.Y.Son, Yoon Shon. Observation of electric and magnetic properties in a diluted magnetic semiconductor GaMnAs/GaAs(111) Vol. 336 p. 20-23 (2011).
- [26] Yu. A. Danilov, B. N. Zvonkov, A. V. Kudrin, O. V. Vikhrova, S. M. Plankina, V. S. Dunaev, A. V. Nezhdanov, Yu. N. Drozdov, M. V. Sapozhnikov. A (Ga, Mn)Sb Magnetic Semiconductor for Spintronic Applications. Vol. 76, Issue 2, p. 171–173 (2012)
- [27] G. B. Kim, M. Cheon, S. Wang, H. Luo, B. D. McCombe. Magnetic and electrical properties of Random and Digital Alloys of GaSb:Mn (2005)
- [28] Basu, S., Adhikari, T. Variation of band gap with Mn concentration in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ a new III-V Diluted Magnetic Semiconductor. *Solid State Communications* Vol. 95, Issue 1, p. 53-55 (1995).
- [29] Basu, S., Adhikari, T. Bulk growth, composition and morphology of gallium manganese antimonide - a new ternary alloy system *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 205, Issue 1-2, p. 81-85 (1994).

- [30] Zhou, X., Lin, F., Shi, W., Liu, A. Structural, electrical, optical and magnetic properties of p-type $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 614 p.221–225 (2014).
- [31] Telek, P., Hasenöhrl, S., Šoltýs, J., Vávra, I., Držík, M., Novák, J. Design, preparation and properties of spin-LED structures based on InMnAs. *IEEE*. Article number 5666329, p. 175-178 (2010).

1. Marco Teórico

El estudio de las propiedades físicas de los semiconductores tipo III-V y en especial del semiconductor binario Antimoniuro de Galio (GaSb) permiten tener un referente con el cual es posible establecer de manera clara las diferencias y alteraciones en las propiedades del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Adicionalmente, es fundamental comprender en general las propiedades que posee el elemento de transición (Mn) usado como impureza y aquellas en las que su inclusión en la matriz semiconductor, puedan ser aportadas al material en conjunto.

1.1 Semiconductores tipo III-V

Los semiconductores III-V, tales como GaSb, han sido estudiados ampliamente. Esto se debe a la similitud que guardan con los semiconductores del Grupo IV (Si, Ge, C, etc). La naturaleza de la unión entre átomos de estos grupos hace que los compuestos III-V presenten algunas propiedades de cristal iónico [1]. Los cristales iónicos son formados al unir un átomo de un elemento alcalino con uno de un elemento halógeno. Su unión electrostática es dada por la transferencia de un electrón proveniente del átomo alcalino hacia el átomo del elemento halógeno, lo que resulta en la unión de los iones cargados positiva y negativamente a través de la fuerza de Coulomb [2], pese a que los compuestos III-V (como GaAs, InP, GaSb, entre otros) no contienen elementos alcalinos o halógenos, la manera en la que cristalizan exhibe propiedades de cristal iónico. La ionicidad de este tipo de compuesto hace que se incrementen las interacciones coulombianas entre los iones, lo que afecta significativamente las propiedades semiconductoras del material como la brecha fundamental de energía (E_g) en la estructura de bandas electrónicas del mismo [1].

En el caso del cristal covalente el intercambio recíproco de electrones de valencia entre átomos vecinos cercanos establece la energía de enlace necesaria para conformarlo, en contraste a los cristales iónicos. Los elementos puros de Si o Ge, son algunos ejemplos de cristales covalentes. Adicionalmente, la manera en la que se enlazan los distintos átomos en el cristal influye significativamente en la estructura en la que cristaliza el material.

Los elementos puros como el Si o el Ge cristalizan en la estructura tipo diamante (ver figura 1.1a), lo que evidencia en cierta forma la naturaleza covalente del enlace. Esto es consecuencia del hecho de tener 4 electrones de valencia que cada átomo aporta en el enlace a través de la adición lineal de los orbitales s y p dando lugar a los orbitales híbridos sp^3 [2].

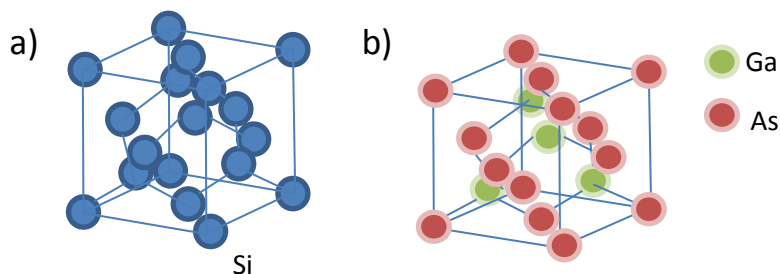


Figura 1. 1 Diagrama esquemático de la estructura: a) Estructura Diamante (Si). b) Estructura Blenda de Zinc (GaAs).

Sin embargo, los compuestos como InP y GaAs son ejemplos de cristales cuya estructura cristalina corresponde al tipo Blenda de Zinc, que es muy similar a la estructura diamante de los elementos Si, Ge y C (ver figura 1.1b). El hecho de que los compuestos III-V se establezcan en este tipo de estructura alude a la formación de enlaces covalentes, aunque en estos casos no corresponde en su totalidad a enlaces de este tipo porque estos compuestos no tienen 4 electrones de valencia por átomo para hacer un intercambio recíproco, sino tres; lo que hace que en los orbitales híbridos sp^3 se den, como se ha mencionado, una transferencia de carga electrónica del elemento del grupo V al elemento del grupo III haciendo que el tipo de unión sea un enlace parcialmente iónico [2]. Esta ionicidad parcial en los compuestos III-V conlleva a notables diferencias entre éstos y los semiconductores intrínsecos ya mencionados [2].

En gran parte, la importancia de los semiconductores tipo III-V radica en que permiten la construcción de dispositivos como los Transistores de Efecto Campo Metal-Semiconductores y los Transistores de Alta Movilidad Electrónica (MESFETs y HEMTs por sus siglas en inglés) los cuales son piezas fundamentales en la fabricación de dispositivos de alta velocidad, además de tener, en general, movilidades de electrones más altas y mayores picos de velocidades de saturación que el silicio, así como la disponibilidad de sustratos semi-aislantes [2]. También, son de gran interés en el desarrollo de instrumentos ópticos [3]. La posibilidad de construir aleaciones en sustratos que sean semiconductores tipo III-V han mostrado una gran versatilidad en la manipulación del valor de “ E_g ” convirtiéndolos en materiales con condiciones óptimas para la fabricación de dispositivos tales como láseres, LED’s y sensores en un rango de longitudes de onda que va desde el visible hasta el infrarrojo [2].

1.2 Generalidades del Antimoniuro de Galio (GaSb)

La fabricación de dispositivos III-V también se asocia a la necesidad de reducir los mínimos de pérdida de energía en la tecnología basada en fibra óptica de los sistemas de comunicación ópticos, los cuales han tenido cambios sustanciales al requerir el uso de longitudes de onda mayores a $0.8\mu\text{m}$ [3]. Actualmente, la mayoría de los sistemas de comunicación ópticos se encuentran sintonizados a $1.55\mu\text{m}$, sin embargo puede llegar el momento en el que se deba utilizar longitudes de onda mayores a ésta. Esto se debe a que

la investigación en tecnologías para la telecomunicación de las últimas décadas ha llevado a la obtención de fibras ópticas de otros materiales distintos al Silicio que registran sus mínimos de pérdida de energía en el rango de $2\mu\text{m}$ a $4\mu\text{m}$ [3]. Adicionalmente, la fabricación de dispositivos que funcionen a estas longitudes de onda es de crucial importancia debido a que la pérdida ocasionada por la dispersión Rayleigh se reduce sustancialmente [3]. En consecuencia, se ha evidenciado un gran impulso a la investigación de materiales que permitan obtener fuentes y detectores que funcionen en el régimen de $2 - 4\mu\text{m}$ [3]. El Antimoniuro de Galio es de especial interés pues ha mostrado ser un sustrato conveniente en la fabricación de soluciones sólidas de compuestos tipo III-V, debido a que sus parámetros de red encajan con las propiedades estructurales de los compuestos ternarios o cuaternarios depositados en él con un valor de “ E_g ” entre $0.3 - 1.58\text{ eV}$, es decir un rango en longitudes de onda entre $0.8 - 4.3\mu\text{m}$ [3].

Desde el punto de vista de dispositivos basados en GaSb es usual encontrarlo como base de diodos láser con bajo voltaje umbral, fotodetectores de alta eficiencia cuántica, dispositivos de alta frecuencia, conjunto de refuerzo para estructuras tipo tándem para mejorar la eficiencia en celdas solares y en celdas termofotovoltaicas de alta eficiencia [3]. También juega un papel preponderante en el desarrollo de detectores infra-rojo para aplicaciones médicas como el análisis SCD [4], entre otros.

Algunas propiedades físicas del compuesto GaSb se listan en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1: Propiedades físicas del GaSb [3].

PROPIEDADES FÍSICAS DEL GaSb	
Propiedades Estructurales	
Grupo Espacial	F-43m
Número de Grupo	216
Constante de Red (Å)	6.0959
Propiedades materiales	
Densidad (gm cm^{-3})	5.6137
Punto de Fusión (K)	985
Temperatura de Debye (K)	266
Conductividad Térmica a 300K ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	7.75
Propiedades Electrónicas	
E_g a 300 K (eV)	0.725
Energía de Desdoblamiento Espín-Órbita Δ_0 (eV)	0.80
Masa Efectiva de electrones (En unidades de m_0)	0.0412
Masa Efectiva de Huecos (En unidades de m_0)	
Masa de Huecos Pesados	0.28
Masa de Huecos Ligeros	0.05
Propiedades Ópticas	
Índice de Refracción (Cerca de E_g)	3.82
Constante Dieléctrica (ϵ_0)	15.69

Adicionalmente, el hecho de que el desdoblamiento de los niveles de energía en la banda de valencia, dado por la interacción espín-órbita, sea casi igual al valor de “ E_g ” (ver tabla 1-1) en el compuesto GaSb trae como consecuencia altos coeficientes de ionización-hueco [3], esto corresponde a una alta probabilidad de que un portador p (hueco) excite un par electrón-hueco en la unidad de distancia dentro del material y esto estimule la aparición del efecto avalancha [5], lo que se traduce en una mejora significativa de la relación señal-ruido en longitudes de onda mayores a $1.3\mu\text{m}$ en los dispositivos opto-electrónicos como los fotodetectores de GaAlSb crecidos sobre GaSb [3].

1.3 Generalidades de los Metales de Transición y del Manganeso (Mn)

Así como los semiconductores III-V y en especial el GaSb, son de gran importancia en la investigación básica, en la industria de las telecomunicaciones, la optoelectrónica en general y el diseño de dispositivos de alta velocidad, la inclusión de metales de transición en los procesos industriales y en la generación de conocimiento fundamental ha tenido una gran trascendencia en el desarrollo de tecnologías cada vez más eficientes.

En términos generales, los metales de transición son los elementos de la tabla periódica cuya distribución electrónica involucra la ocupación de los orbitales $3d$. Ésta es de la forma $3d^Q4s^2$ (con Q el número de electrones en estos orbitales) con excepción del Cromo (Cr) y el Cobre (Cu) cuya distribución electrónica se encuentra dada por $3d^54s^1$ y $3d^{10}4s^1$ respectivamente [6]. En los átomos neutros de la primera serie de elementos de transición las energías de los enlaces $3d$ y $4s$ son muy similares [6], aunque la ocupación ocurre en primera medida en los orbitales $3d$ debido a que la configuración de electrones desapareados es más estable, lo que lleva a la ocupación incompleta de los mismos, en el caso del Cromo, ya que la configuración $3d^54s^1$ es más estable que la configuración $3d^44s^2$ y de manera análoga la configuración del Cobre $3d^{10}4s^1$ es más estable que $3d^94s^2$ debido a que la estabilidad ofrecida por los orbitales $3d$ hace que uno de los electrones del orbital $4s$ se desplace y participe en la ocupación de los orbitales d [6].

Gran parte del interés en los metales de transición viene dado, por la capacidad de formar compuestos en los que los cinco orbitales d se encuentran parcialmente ocupados, lo que genera en cierta forma el comportamiento paramagnético de muchos de los compuestos en los que están involucrados, además de su variabilidad de valencia, la cual es consecuencia de la particular relación entre los sucesivos potenciales de ionización de los electrones d y que con respecto a los demás elementos del sistema periódico, exceptuando tal vez a los actínidos, es considerablemente alta [6].

En consecuencia, la fabricación de materiales y la obtención de aleaciones que involucren a los metales de transición, se ha dado en muchos procesos metalúrgicos e industriales con el fin de hacer provecho de las características mencionadas.

Uno de los elementos que comúnmente se utiliza para este tipo de procesos es el manganeso (Mn), su configuración electrónica está dada por $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Éste se encuentra presente en pequeñas proporciones en la mayor parte de las rocas cristalinas [7]. Esto es, no es posible encontrarlo en forma pura ya que, generalmente hace parte de un compuesto. Al disolverse de éstos suele volver a depositarse formando diversos minerales, especialmente, pirolusita (MnO_2), el cual, se ha encontrado en el fondo de algunas fuentes hídricas como pantanos, lagos, mares y océanos [7]. El Mn es un elemento muy utilizado a nivel industrial y está involucrado en muchos procesos para la obtención de aceros debido a que la proporción del mismo hace que las propiedades mecánicas como la ductilidad y la dureza mejoren. Adicionalmente, el oxígeno disuelto en la mezcla de metal fundido se combina con el Mn actuando como un excelente desoxidante. La presencia del Mn en la mezcla favorece la resistencia del material a los efectos nocivos del azufre [8].

Adicionalmente, el descubrimiento por Ohno et. al. [9,10] en 1990 sobre la obtención de materiales semiconductores III-V con propiedades eléctricas, de transporte y magnéticas promisorias para el desarrollo de nuevas tecnologías ha impulsado diversos trabajos con el fin de obtener sistemas semiconductores capaces de tener un dominio sobre el espín electrónico. Esto es debido a que el Mn al ser un elemento de transición, genera compuestos donde los electrones de la capa d no se encuentran involucrados en la reacción química y debido a su configuración electrónica, al encontrarse con éstos orbitales semiocupados el ion de Mn aporta un momento de espín no nulo.

1.4 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)

Aunque ya en la década de 1970, se intentaban obtener sistemas que tuvieran un comportamiento magnético y a su vez conservaran sus propiedades semiconductoras, los estudios de Ohno [9,10] y Dietl [11, 12] fueron fundamentales para impulsar el estudio de materiales semiconductores distintos a los del tipo II-VI como el telurio de cadmio ($CdTe$) y extendieron las posibilidades a materiales del tipo III-V dando lugar a compuestos como el Arseniuro de Galio dopado con Manganeso ($Ga_{1-x}Mn_xAs$). A continuación, se describen algunos métodos de obtención de los materiales DMS, estudios previos sobre sus propiedades eléctricas, de transporte, ópticas y magnéticas; así como algunas aplicaciones.

1.4.1 Métodos de Fabricación de los compuestos DMS

La obtención de materiales semiconductores semimagnéticos es variada. Técnicas de deposición como la Epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy MBE) [9, 10, 13, 14, 15, 16], láser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) [17], pulverización catódica reactiva y no reactiva a corriente directa asistida por campo magnético [18, 19] (DC-reactive/no reactive Magnetron Sputtering), la pulverización catódica a Radio Frecuencia asistida por campo magnético (RF Magnetron Sputtering) [20] son comúnmente usadas en la obtención de materiales DMS. Métodos de deposición alternativos, con los que se han obtenido materiales tipo $II_{1-x}(Mn_x)VI$ son el depósito por baño químico (Chemical Bath

Deposition, CBD) [21,22], el método de co-presipitación [23] y el método de Czochralski [24], aunque también es posible obtener los compuestos a partir de la fundición directa de los elementos precursores [25]. Algunos de estos métodos serán comentados a continuación, debido a que las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas se ven afectadas fuertemente por el método empleado para la síntesis del material.

➤ **Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)**

El método de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE por sus siglas en inglés) es una técnica que se basa en la deposición física de vapor de los elementos constituyentes del sólido cristalino a partir de haces moleculares dirigidos. Un haz molecular es un rayo de átomos neutros que son extraídos de una fuente y son depositados en un sustrato en una cámara de vacío. Comúnmente, las fuentes de haces moleculares son obtenidas a partir de la evaporación térmica de los precursores en estado sólido o líquido.

Una característica del método MBE es el transporte de masa molecular o atómica por medio de haces, requiriendo un sistema de ultra-alto vacío (10^{-9} mbar) con el fin de garantizar un mínimo de colisiones entre las partículas del haz; entre aquellas proveniente de la fuente y las partículas del vapor de fondo. Adicionalmente, es común encontrar equipos MBE con mecanismo de difracción de electrones permitiendo el estudio de las propiedades de crecimiento en el momento en el que se deposita el material; el más usual es un equipo de difracción de electrones reflejados de alta energía o RHEED (Reflection High-energy Electron Diffraction) [26].

La Figura 3 muestra la distribución de dispositivos en un sistema convencional de MBE en el cual las fuentes de los materiales precursores están ubicadas en las celdas de efusión y los haces moleculares son representados por una secuencia de esferas de color variado, controlando el depósito del material a través de un obturador.

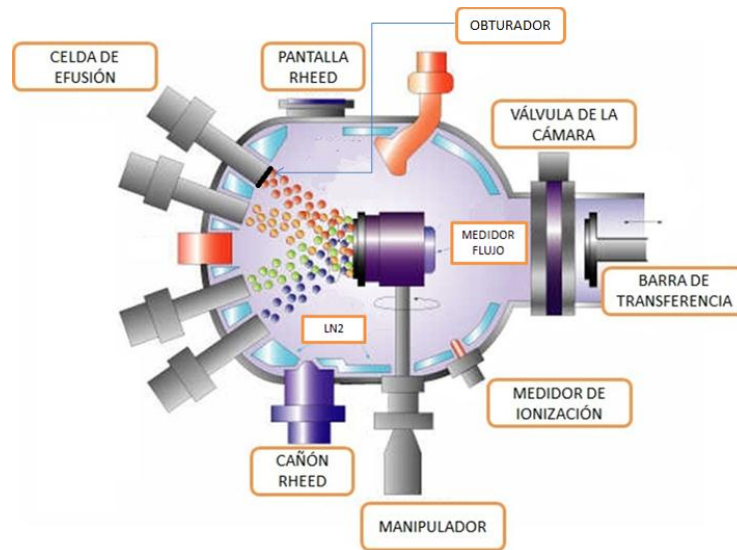


Figura 1. 2 Diagrama de un sistema de depósito MBE [27]. En la figura se indican los distintos dispositivos que componen el sistema MBE.

Además, cuenta con un medidor de flujo en la parte posterior del sustrato, un sistema de enfriamiento a partir del flujo de nitrógeno líquido (LN2) y un RHEED ubicado de manera transversal a la orientación del porta-sustrato para realizar medidas in situ de las características de deposición.

➤ Depósito por Baño Químico (CBD)

El desarrollo de métodos químicos ha hecho posible la obtención de películas delgadas con gran adherencia y uniformidad, que requieren menor cantidad de recursos en cuanto a la configuración experimental, en comparación a la preparación por métodos físicos de deposición.

El método de Deposición por Baño Químico o CBD (Chemical Bath Deposition) consiste en la deposición de películas delgadas de compuestos sólidos inorgánicos y no metálicos sobre un sustrato por inmersión (lenta o rápida) del mismo en una solución precursora (en general acuosa). El control de la temperatura (comúnmente menor a 100°C), el pH y la concentración en la solución inducen una fase sólida que forma una película delgada en la superficie del sustrato, a menudo sin ningún tipo de tratamiento térmico posterior se logra obtener una fase estable y de buena adherencia sobre el sustrato [28].

Para entender los procesos químicos de deposición y establecer principios de control sobre aspectos tales como las tasas de crecimiento, estructuras y propiedades de las películas depositadas, es útil separar el proceso en tres áreas generales:

1. **Solución Química:** Se controlan los parámetros como pH, temperatura y composición química de los precursores para producir las fases sólidas deseadas y tener un control de la tasa de deposición.

2. Efectos de los substratos: La adaptación de la energía superficial, magnitud y signo de la densidad de carga y la hidrofilia o fobicidad de un substrato, con el fin de localizar y promover la formación de la película.
3. Proceso de Control: Diseño del proceso de deposición, basado en el conocimiento de la formación de la película, para el control de la tasa de crecimiento y la microestructura de la misma.

La deposición de compuestos tipo $II_{1-x}B_xVI$ ($B=Mn, Co$) por el método de CBD se basa en el control de la concentración de los iones B a través de la preparación de la solución. El uso de sales como $Zn(NO_3)_2$ y $MnNO_3$, junto a $Cd(CH_3COO)_2$, $(NH_2)_2CS$ y $Co(CH_3COO)_2$ para cada caso han correspondido al uso variado de solventes y acomplejantes para el favorecimiento de la formación de la película en el substrato que, en el caso del Mn, es sometido a una limpieza basada en lavados con acetona, ultrasonido y agua desionizada; esta última aplicada al inicio y final de la preparación del sustrato, seguida de la inmersión en una solución de activación de $PdCl_2$ antes de la deposición [22]. Mientras que para el caso del Co sólo se cuenta con la limpieza del substrato basada en lavado de agua desionizada, etanol y secado por aire [21]. Aunque los procesos de deposición se realizaron a la misma temperatura ($70^\circ C$) se difiere en los tiempos de deposición, el nivel de concentración de iones en la solución, el valor del pH que para el depósito de Co es de 11, y las temperaturas de recocido. Claramente, la preparación de cada compuesto conlleva sus propias particularidades, pese a que a grandes rasgos ambos procedimientos guardan las mismas condiciones de control, lo que hace que la caracterización, estructural, morfológica y óptica se vea fuertemente afectada por la variación de éstos [21,22].

➤ **Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético (DC Magnetron Sputtering)**

Entre los métodos de deposición para la obtención de materiales DMS se encuentra la Pulverización Catódica. Pese a que ésta requiere de menos elementos que la técnica de MBE, comparada con el método CBD es mucho más compleja en su estructura experimental; sin embargo, este tipo de fabricación de películas delgadas por métodos físicos de deposición (PVD) ha sido desarrollada desde los años 70, y parte de su éxito es debido a la ganancia de control en cuanto a homogeneidad, energía de las partículas desprendidas del material al llegar al substrato y el control sobre las tasas de deposición, entre otras, lo hacen un método de grandes ventajas para la deposición de recubrimientos y compuestos en comparación a las exigencias, por ejemplo, en la fabricación de circuitos integrados por el método de evaporación térmica [29].

Los principios básicos de la deposición de materiales por éste método se basan esencialmente en la ionización de un gas inerte a partir de una descarga eléctrica para la generación de plasma dentro de una cámara de vacío, con el fin de atacar intensamente la superficie de un blanco en el que se encuentra el material a depositar. Cuando la energía de los átomos ionizados es la suficiente, la colisión hace que el material del blanco, debido a

la transferencia de momento cinético, pase a la fase de vapor al producirse el desprendimiento de átomos de su superficie, lo que permite realizar la deposición sobre el sustrato [29]. Para llevar a cabo este proceso se debe contar con gas de un elemento que tenga un número atómico alto y sea poco reactivo, generalmente se utiliza el Argón (Ar), debido a que es inerte y su costo en comparación a otros materiales de número atómico alto es uno de los más económicos.

Las fases que componen el proceso de pulverización catódica en general son:

1. Descarga eléctrica entre dos electrodos en los que el blanco es el cátodo, en presencia de un gas inerte, usualmente, Ar.
2. Aceleración de los iones hacia el cátodo y bombardeo de la superficie.
3. Transferencia del momento cinético.
4. Pulverización del blanco.

En los procesos de pulverización catódica o “sputtering” se tienen varias opciones que pueden ser más eficientes dependiendo de las necesidades al fabricar el material. Por esta razón, las técnicas de pulverización se ven asociadas a diferentes configuraciones entre las cuales se encuentra la Pulverización Catódica a Corriente Directa asistida por Campo Magnético o DC Magnetron Sputtering.

En la Figura 1.3 se muestran las configuraciones de Diode Sputtering y DC magnetron Sputtering. La configuración Diode Sputtering (ver figura 1.3 a)) se basa en la descarga eléctrica para la generación de plasma, el cual consta de átomos de Ar ionizados debido al tránsito de electrones que colisionan contra éstos. La diferencia de potencial aplicada entre el ánodo y cátodo, siendo el cátodo el blanco, hace que los átomos ionizados sean acelerados hacia el cátodo generando una colisión contra la superficie desprendiendo átomos del blanco que viajan hacia el sustrato.

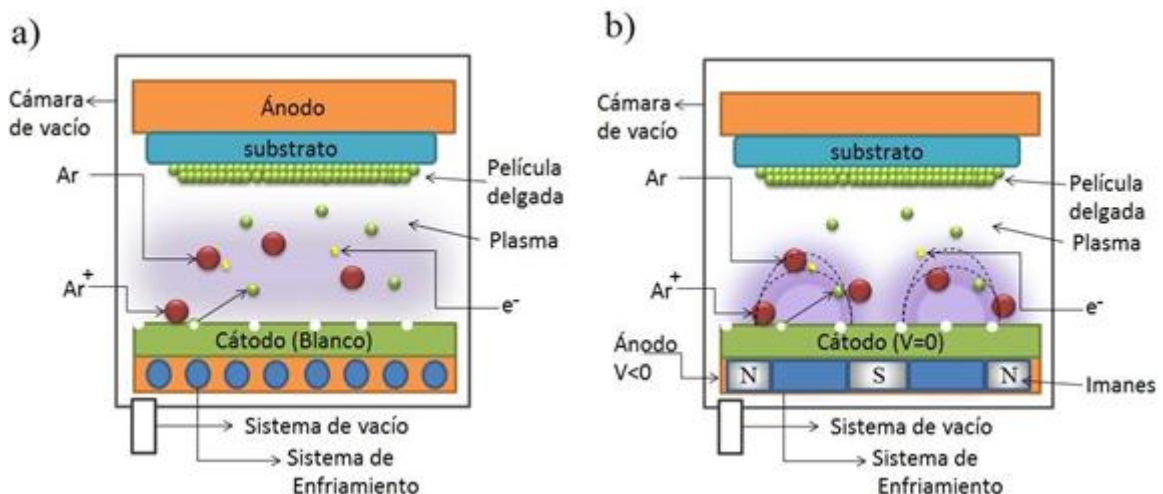


Figura 1.3 Diagrama de un sistema Sputtering en dos configuraciones a) Diode Sputtering y b) DC Magnetron Sputtering.

Debido a que el proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío la longitud de camino libre medio es lo suficientemente grande para garantizar que las colisiones entre las partículas del plasma y los átomos desprendidos del material sean mínimas. No obstante, el proceso de colisión es de una complejidad mayor que la descrita en la figura 1.3. Esto se debe a que ésta, en el caso ideal, sólo considera la interacción entre dos partículas, siendo que el proceso real puede involucrar a un átomo incidente con varios átomos de la superficie del material en el blanco. Entonces, dos clases de fenómenos se destacan en esta interacción, por un lado se tendrá una colisión directa de baja energía, en la que la partícula incidente golpea simultáneamente dos átomos de la superficie, o lo hace con cierta inclinación transfiriendo una cantidad de momento cinético debido a la componente tangencial de su momento total, ocurriendo el desprendimiento de átomos por un efecto tipo “pala”, o por otro lado, la eyección de átomos del material por un efecto tipo cascada debido a que la interacción es de alta energía, la colisión entre el átomo incidente y la superficie del material resulta en un proceso de colisiones internas entre los átomos del blanco haciendo que un átomo del interior sea expulsado, similar a un efecto de reflexión [29]. Ya que sin importar el tipo de interacción que se presente, ambas alteran los estados vibracionales del material y disipan energía en forma de calor por lo que la refrigeración del cátodo se hace necesaria para evitar que su temperatura se eleve.

Por otra parte, y teniendo en cuenta que el plasma se encuentra disperso en la cámara entre el cátodo y el ánodo, es probable que se encuentren colisiones de las partículas del mismo contra el sustrato. Esta es la diferencia fundamental entre el sistema de Diode Sputtering y el sistema DC Magnetron Sputtering (ver figura 1.3 b)). Para evitar las colisiones de partículas del plasma con el sustrato se aplica un campo magnético de tal forma que éste es confinado a una región del espacio centrada en las cercanías de la superficie del blanco.

Adicionalmente, el campo magnético no sólo afecta a los átomos ionizados del plasma sino que hace que los electrones secundarios emitidos por el cátodo en cada colisión, describan trayectorias helicoidales relacionándolos con una mayor cantidad de colisiones ionizantes lo que hace que el grado de ataque sobre la superficie sea significativamente mayor que en el caso de Diode Sputtering.

En términos generales, es posible destacar las siguientes ventajas del sistema de Sputtering:

- ✓ Deposición a baja temperatura, es decir, no se requiere calentar el blanco, por el contrario, es necesario un sistema de refrigeración para disipar la energía debida al bombardeo iónico.
- ✓ Versatilidad para evaporar materiales de muy diversa naturaleza como metales conductores, algunos cerámicos aislantes, etc. Incluyendo los materiales de alto punto de fusión.
- ✓ Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- ✓ Buena adherencia de la película depositada ya que la energía de llegada de los átomos pulverizados a la superficie del sustrato puede ser de varias unidades de eV.

- ✓ Control de la tasa de erosión del blanco, lo que implica fácil control de la tasa de deposición, fundamentalmente a través de la potencia aplicada en la descarga.

1.4.2 Propiedades Físicas de los materiales DMS

Como ya se ha mencionado, los intereses a nivel científico y tecnológico de la obtención de materiales DMS son amplios (ver figura 1). En este apartado se busca el enfoque sobre la producción científica que evidencia propiedades eléctricas, de transporte, magnéticas y ópticas, que hace de estos materiales, candidatos promisorios para el desarrollo de la computación cuántica y la optimización de los sistemas de comunicación e informáticos en general.

▲ Propiedades eléctricas y de Transporte

Las propiedades eléctricas y de transporte de los materiales DMS han sido ampliamente estudiadas para matrices semiconductoras II-VI [11, 21, 30, 31], destacando en éstas que los iones magnéticos de Mn no representan centros localizados de carga [20] lo que resulta en una afectación mínima de las propiedades conductoras del material y hace que sean muy similares a los del compuesto matriz II-VI. Sin embargo, para los compuestos tipo III-V, los iones de Mn resultan ser impurezas aceptoras y generan centros localizados de carga, por lo que las propiedades eléctricas del material se distinguen significativamente de las del material anfitrión [20].

Para los DMS basados en semiconductores III-V los primeros estudios involucran medidas de la conductividad como una función de la temperatura y efecto Hall [32] que establecen que los portadores de carga que aportan mayoritariamente a la corriente eléctrica son huecos en el caso del GaSb:Mn, como naturalmente responde la matriz semiconductor, y el incremento en la concentración de los iones de Mn se relaciona con el aumento en la densidad de huecos en el material, además de decrecer tanto la resistividad y la movilidad de los portadores en el mismo. Sin embargo, la importancia del crecimiento de la densidad de huecos con las propiedades magnéticas del compuesto no fue discutida sino hasta años después por Ohno et. al. [13].

Las propiedades de transporte del material se encuentran fuertemente asociadas a las características magnéticas que presente el mismo. Los compuestos DMS basados en matrices semiconductoras III-V presentan, por lo general, ferromagnetismo, incluso a temperatura ambiente, aunque la temperatura de Curie para algunos materiales de interés, como GaAs, InAs, GaSb y InSb dopados con iones de Mn o Ni, se reporta menor a 250 K. En el caso particular del compuesto GaSb:Mn [10,12-14] la temperatura crítica se encuentra alrededor de los 30 K. No obstante, investigaciones recientes evidencian la obtención de aleaciones de GaSb:Mn con temperaturas de Curie por encima de los 300 K [31-34], además de ilustrar los mecanismos de transporte del material.

Dependiendo de la manera en la que se realice la fabricación del material III-Mn-V, la inclusión de iones de Mn en la matriz semiconductor, presenta una mayor tendencia a formar compuestos binarios entre el ión de Mn y el elemento del grupo V de la matriz por

lo que preservar la estructura cristalina se traduce en un control mayor de los parámetros de síntesis [31]. Así pues, el efecto de los clusters, cristalitos y demás nanoestructuras que se puedan presentar de fases binarias debidas a las reacciones del Mn con los aniones del material anfitrión, afectan las propiedades eléctricas y de transporte, no sólo porque se incrementan la cantidad de defectos en el material, sino que también, la manifestación de la magnetización produce que los estados cercanos a los bordes de las bandas sean desdoblados, este fenómeno es conocido como el efecto Zeeman [35]. Adicionalmente, se asocian a estos distintos desdoblamientos en los bordes de las bandas a la capacidad de los portadores de carga de moverse cuando llega a una interfaz entre el cluster y el material semiconductor que lo rodea, dado por una barrera tipo Schottky [33,34].

De igual manera, distintos modelos han sido usados para la descripción de los mecanismos de transporte de los DMS, involucrando el formalismo introducido por Mott en 1968 y comúnmente aplicado a los semiconductores amorfos y policristalinos [32, 34]. Actualmente, la discusión sobre la forma en la que las impurezas magnéticas en el material semiconductor se comportan (aceptoras o donoras) y cómo la magnetización del material puede intervenir en los procesos de transporte han generado la modificación de los mecanismos de transporte como el VRH (Variable Range Hopping) adicionando términos relacionados con las interacciones entre espines de los portadores de carga y el momento magnético asociado a las impurezas magnéticas [33,34].

▲ **Propiedades ópticas y Magnéticas**

El estudio de las propiedades ópticas de los DMS, cumple un papel preponderante en la proyección de estos compuestos para el desarrollo de nuevas tecnologías. Estudios de fotoluminiscencia mostraron que el “gap” de energía en el compuesto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ para bajas concentraciones de Mn y a bajas temperaturas mostraba un comportamiento anómalo [37]. Estudios similares evidenciaron que para el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ se presenta una variación de los valores de la brecha de energía “gap” al variar la concentración de Mn en el compuesto [36] que son asociadas a las fuertes interacciones entre los electrones localizados y no localizados en el material conocidas como interacciones sp-d, siendo los electrones del orbital híbrido sp los electrones no localizados y los que se encuentran en el orbital d son los electrones localizados [35]. Así pues, el desarrollo de detectores de radiación electromagnética puede basarse en un rango más amplio debido a la posibilidad de manipulación de la brecha de energía del material.

De los fenómenos más interesantes que se presentan en los materiales DMS es el efecto Faraday. Este efecto consiste en el cambio en el ángulo de inclinación del plano de la luz polarizada incidente, cuando atraviesa un material que se encuentra sometido a un campo magnético. En los materiales DMS los cambios presentados en el ángulo de inclinación son muy marcados y por esta razón se le denomina efecto Faraday gigante [35]. El origen

de este fenómeno en los DMS está relacionado con procesos de absorción y dispersión de la luz cuando ésta tiene una energía muy cercana a la del “gap” del material, sugiriendo la existencia de una interbanda, que es originada por el efecto Zeeman Gigante. Adicionalmente, se ha observado que la atenuación de este efecto está relacionada con la alta resonancia de los espines de iones Mn^{++} presentes en el material [35]. Para este caso, las propiedades ópticas del material como el índice de refracción y algunas relaciones de dispersión se han calculado teniendo en cuenta las relaciones de Kramers-Kronig [35].

Estudios teóricos de las propiedades magneto-ópticas de compuestos III-Mn-V han sido realizados para el desarrollo de dispositivos que funcionen en el rango del infrarrojo [38], el estudio de la fotoluminiscencia de materiales como ZnS:Cu ha mostrado ser relevante en la construcción de fotodiodos o emisores de luz en longitudes de onda de 268 y 228 nm [39, 40]. Estos estudios evidencian el interés en obtener dispositivos que puedan funcionar a longitudes de onda larga y puedan contribuir a la tecnología de las telecomunicaciones.

^ Aplicaciones

Una de las mayores motivaciones para el estudio de los DMS es su potencial uso como material principal en los mecanismos que permitan el desarrollo de la espintrónica. En este sentido, fenómenos como la magnetoresistencia gigante, descubierta por Fert y Grönberg, a hecho posible la obtención de la memoria Magnetic Random Access Memory (MRAM) en la que el material ferromagnético es soporte de las interfaces que hacen posible la codificación de la información, su escritura y lectura, en procesos de bajo gasto energético y haciendo que la construcción de los dispositivos sea de menor tamaño y de mayor velocidad de procesamiento [41].

La potencialidad de los DMS también fue exhibida al poder obtener el dispositivo Spin-polarized Light-Emitting Diode (SPLED) el cual utiliza matrices semiconductoras tipo p de GaMnAs, y tipo n (InGeAs) que rodean a una matriz semiconductor de GaAs sin dopar (ver figura 1.4).

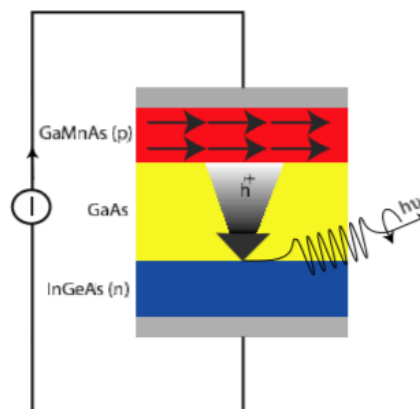


Figura 1. 4 Esquema de la disposición de los materiales que conforman un SPLED [41].

La figura 1.4 ilustra el funcionamiento del dispositivo SPLED. El dopaje de Mn en la matriz semiconductor de GaAs, hace que se produzcan huecos en la banda de valencia

cuyo espín interactuará con los momentos magnéticos de los átomos de Mn. Así pues, una interacción en la que los espines se alineen con los momentos magnéticos produce una corriente de espines polarizados, los cuales viajan a través de la matriz de GaAs haciendo procesos de recombinación al llegar a la región dopada tipo n, que corresponde al material InGeAs. Debido a que la corriente está conformada de cargas con espín polarizado, la recombinación de éstos con los electrones en el material tipo n es un proceso bastante específico, lo que implica que la emisión de la energía se dé como luz polarizada, ya que la corriente era de cargas con espines polarizados, la conservación del momento angular resulta en la polarización circular de la onda electromagnética emitida. La emisión de luz polarizada es una prueba de que los huecos poseen espines polarizados [41]. La desventaja de este sistema es que funciona correctamente a temperaturas bajas, lo que ha impedido su comercialización.

Las expectativas sobre estos materiales son cada vez mayores, debido a que pueden incurrir en una nueva era en la codificación, procesamiento y almacenamiento de la información. Aunque hay muchos retos por superar, como la elevación de las temperaturas de Curie, el dominio en los tiempos de vida de las corrientes de espín y su manipulación para el procesamiento y almacenamiento de información, el alcance de los desarrollo y estudios sobre estos materiales no sólo permitirá un nuevo avance tecnológico, sino que enriquece a diario el conocimiento en física fundamental.

Bibliografía

- [1] Yu, P. Cardona, M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and materials properties. Fourth edition. Heidelberg (Germany): Springer-Verlag; 2010.
- [2] Li, S. Semiconductor Physical Electronics. Second Edition. New York (USA): Springer Science. 2006.
- [3] P. S. Dutta, H. L. Bhat, Vikram Kumar. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. Applied Physics Review. Vol 81 Issue 9 1997.
- [4] Klipstein, P. Physics and technology of antimonide heterostructure devices at SCD: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. Vol 9370. 2015.
- [5] Albella, J.M. Martínez-Duart, J.M. Jimenez Lidón J.J. Optoelectrónica y comunicación óptica. Colección Nuevas tendencias 7. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid (España) 1988.
- [6] Orgel, L.E. Introducción a la Química de los Metales de Transición: Teoría de Campo Ligando. Editorial Reverté S. A. (España) 2003.
- [7] Klein, C. Hurlbut, C. S. Manual de Mineralogía. Editorial Reverté S. A. (España) 2003.
- [8] F.R. Morral, E. Jimeno, P. Molera. Metalurgia General Tomo II. Editorial Reverté S. A. (España) 2004.
- [9] Munekata, H., Ohno, H., Von Molnar, S. , Segmüller, A., Chang, L.L., Esaki, L. Diluted magnetic III-V semiconductors. Physical Review Letters. Vol 63, Issue 17 p. 1849-1852 1989.
- [10] Ohno, H. Preparation and properties of III-V based new diluted magnetic semiconductors. Advances in Colloid and Interface Science. (1997)
- [11] Dietl, T. Transport properties of II-VI semimagnetic semiconductors. Journal of Crystal Growth. 1990.
- [12] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura F, Cibert, J., Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. 2000.
- [13] Matsukura F., Abe, E., Ohno, H. Magnetotransport properties of (GaMn)Sb Journal of Applied Physics Vol 87, Issue 9 p. 6442-6444 2000.
- [14] S. Yanagi, K. Kuga, T. Slupinski, H. Munekata. Carrier-induced ferromagnetic order in the narrow gap III-V magnetic alloy semiconductor (In,Mn)Sb. Physica E Vol. 20 p. 333 – 337 2004.
- [15] Mustafa Eginligil, Gibum Kim, Youngsoo Yoon, Jonathan P. Bird, Hong Luo, Bruce D. McCombe. Manipulation of an unusual anomalous Hall effect in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ random alloys. Physica E Vol 40 p. 2104–2106 2008.

- [16] Y. Nishitani, M. Endo, F. Matsukura, H. Ohno. Magnetic anisotropy in a ferromagnetic (Ga,Mn)Sb thin film. *Physica E* Vol 42 p. 681–2684 2010.
- [17] N.A. Sobolev, M.A. Oliveira, R.M. Rubinger, A.J. Neves, M.C. Carmo, V.P. Lesnikov, V.V. Podolskii, Y.A. Danilov, E.S. Demidov, G.N. Kakazei. Ferromagnetic Resonance and Hall Effect Characterization of GaMnSb Layers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* Vol. 20 p. 399–403 2007
- [18] Lardjane, S. Arab Pour Yazdi, M. Fenineche, N. Merad, G. Feraoun, H.I. Billard, A. Structural, electrical and magnetic investigations of conductive ZnO:Co thin films deposited by DC reactive magnetron co-sputtering. *Key Engineering Materials*. Vol. 543. p. 251-254 2013.
- [19] Gu, J.-J., Sun, H.-Y., Liu, L.-H., Qi, Y.-K., Xu, Q. Influence of structural phase transition on Ferromagnetism in Fe-doped TiO_2 thin films. *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica*. Vol 61, Issue 1. 2012.
- [20] Güner, S., Gürbüz, O., Çalışkan, S., Nuzhdin, V.I., Khaibullin, R., Öztürk, M., Akdoğan, N. The structural and magnetic properties of Co^+ implanted ZnO films. *Applied Surface Science*. Vol 310, p. 235-241. 2014.
- [21] Badera, N., Godbole, B., Srivastava, S.B., Vishwakarma, P.N., Jain, D., Sharath Chandra, L.S., Ganesan, V. Photoconductivity of cobalt doped CdS thin films. *Physics Procedia* Vol 49. p. 190-198. 2013.
- [22] Fang, J.S. , Luo, W.H., Hsu, C.H., Yang, J.C., Tsai, T.K. The transparent conductive properties of manganese-doped zinc oxide films deposited by chemical bath deposition. *Journal of Electronic Materials*. Vol 41, Issue 1. p. 122-129. 2013.
- [23] Mounkachi, O., Salmani, E., El Moussaoui, H., Masrour, R., Hamedoun, M., Ez-Zahraouy, H., Hlil, E.K., Benyoussef, A. High blocking temperature in SnO_2 based superparamagnetic diluted magnetic semiconductor. *Journal of Alloys and Compounds* Vol 614. p. 401-407. 2014.
- [24] Zhuang, N. , Wang, R., Hu, X., Song, C., Zhao, B., Chen, J. Growth, optical and magnetic properties of Co-doped TiO_2 crystal. *Functional Materials Letters*. Vol 4, Issue 3. p. 265-269. 2011.
- [25] Kochura, A.V., Aronzon, B.A., Lisunov, K.G., Lashkul, A.V., Sidorenko, A.A., De Renzi, R., Marenkin, S.F., Alam, M., Kuzmenko, A.P., Lähderanta, E. Structural and magnetic properties of $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: Effect of Mn complexes and MnSb nanoprecipitates. *Journal of Applied Physics*. Vol 113, Issue 8. 2013.
- [26] Udo W. Pohl. *Epitaxy of Semiconductors Introduction to Physical Principles*. Editorial Springer. 2013.
- [27] New Energy and Fuel, 2010. On the path to full spectrum photovoltaic Solar cells. [Internet] Disponible en: <http://newenergyandfuel.com/http://newenergyandfuel.com/2010/09/13/on-the-path-to-full-spectrum-photovoltaic-solar-cells/> [18 de Noviembre de 2015].
- [28] Theodor Schneller, Rainer Waser, Marija Kosec, David Payne *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer. 2013.
- [29] Albella J. M. Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Solana e Hijos A.G., S.A. 2003.
- [30] Ling Jia, Shengjiao Yu, Yimin Jiang and Chunming Wang. Electrochemical Deposition of Diluted Magnetic Semiconductor ZnMnSe_2 On Reduced Graphene Oxide

- polyimide Substrate and its Properties. *Journal of Alloys and Compounds* Vol 609, p. 233-238. 2014.
- [31] Dietl, T and Ohno, H. Diluted Ferromagnetic Semiconductors: Physics and Spintronics Structures. *Reviews of Modern Physics*. Vol 86 p. 187-25. 2014.
- [32] Adhikari, T. Basu, S. Electrical properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor. *Japan Journal Applied Physics* Vol. 33 p. 4581-4582 (1994).
- [33] Zhu Meng-Yao, Lu Jun Ma, Jia-Lin Li, Li-Xia, Wang Hai-Long, Pan Dong Zhao, Jian-Hua. Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films. *Acta Physica Sinica*. Vol. 64 Issue 7. p. 077501. 2015.
- [34] Talantsev, A. Koplak, O. Morgunov, R. Effect of MnSb clusters recharge on ferromagnetism in GaSb-MnSb thin films. *Superlattices and Microstructures*. Vol. 95 p. 14-23. 2016.
- [35] Jacek Kossut. , Jan A. Gaj. Editors. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Editorial Springer (2010).
- [36] Basu, S., Adhikari, T. Variation of band gap with Mn concentration in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ a new III-V Diluted Magnetic Semiconductor. *Solid State Communications* Vol. 95, Issue 1, p. 53-55. 1995.
- [37] Xuezhong W. Xi Chen, Jizhou Liu, Chenjia Chen, Jie Wang, Zhen Ling, Xun Wang, Shumei Wang, Shaozhe Lu. Optical Studies on Epitaxy Films and Superlattices of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. *Solid State Communications*. Vol 95, issue 8 p. 525-528. 1995.
- [38] Jairo Sinova, T. Jungwirth, J. Kučera, and A.H. MacDonald. Infrared magneto-optical properties of (III,Mn)V ferromagnetic semiconductors. arxiv:cond-mat/0301405v1[cond-mat.mtrl-sci]. 2003.
- [39] N.G. Imam, Mohamed Bakr Mohamed. Optical properties of diluted magnetic semiconductor Cu:ZnS quantum dots. *Superlattices and Microstructures*. Vol. 73 p 203 – 213. 2014.
- [40] Kamaldeep Kaur, Gurmeet Singh Lotey, N.K. Verma. Structural, optical and magnetic properties of cobalt-doped CdS dilute magnetic semiconducting nanorods. *Materials Chemistry and Physics* Vol. 143 p. 41- 46. 2013.
- [41] First-principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors reviews of modern physics, *Reviews of Modern Physics*, volume 82, p. 1633-1690. 2010.

2. Métodos y Técnicas Experimentales

En este capítulo se tratan los métodos y técnicas experimentales involucradas en la caracterización de las propiedades físicas del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Se presentan los fenómenos físicos involucrados en cada técnica y usados para la caracterización estructural, óptica, eléctrica, morfológica, topográfica y magnética; así como una descripción de los modelos teóricos utilizados para la deconvolución de los datos experimentales.

2.1 Técnicas de Caracterización Involucradas

El estudio de las propiedades físicas de materiales nanoestructurados se basa en la obtención de información que permita determinar el comportamiento de los compuestos obtenidos a estímulos físicos, esto es, la respuesta física del material a la exposición de radiación electromagnética, la distribución espacial y morfológica de sus componentes elementales en el material en bloque y en su superficie, propiedades de dureza, estrés, textura y otras características mecánicas, su cristalinidad, propiedades de transporte y resistividad eléctrica, entre otras, permiten caracterizar el material y determinar posibles aplicaciones a la industria, conocimiento fundamental, innovación y desarrollo tecnológico.

La caracterización de DMS ha sido amplia en la manifestación de sus propiedades magnéticas, magneto-ópticas [1-3], estructurales, ópticas [4], de magneto-transporte y eléctricas [5, 6], entre otras. En esta sección se mencionan las técnicas utilizadas en el estudio de las propiedades físicas de los compuestos DMS y que se trabajaron en el desarrollo de esta tesis.

2.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhem Conrad Röntgen en 1895 [7]. El conocimiento de sus características, producción y detección ha llevado a grandes avances técnicos, tecnológicos y científicos que trajeron consigo el desarrollo de la cristalografía. En 1912 Laue sugirió que los cristales podrían difractar rayos X debido a que su ordenamiento periódico era separado unos cuantos Å, lo cual correspondía con el orden de magnitud de longitud de onda de los rayos X [8]. Ésta proposición fue comprobada por primera vez por Friedrich y Knipping al irradiar un cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [9] y gracias a

los descubrimientos de los Bragg (Padre e Hijo) junto con los aportes realizados por Ewald entre otros [9], son pilares fundamentales dentro del estudio de la formación cristalina y las propiedades estructurales de los sólidos.

Para poder obtener información de la composición y estructura de un compuesto por medio de difracción de rayos X (XRD) se requiere de un difractómetro. Éste consiste en un sistema que dispone de un tubo de rayos X, plataformas para las muestras que pueden estar en polvo o en película delgada, un detector de centelleo o de estado sólido, un goniómetro, un sistema de refrigeración para el tubo de rayos X y una caperuza que aísla la radiación secundaria que se dispersa al hacer incidir el haz sobre la muestra.

Usualmente, el estudio de las propiedades estructurales de películas delgadas y/o muestras en polvo se realiza a partir de la configuración Bragg-Brentano que consiste posicionar el tubo de rayos X y el detector de tal manera que formen el mismo ángulo con respecto a la superficie de la muestra (ver figura 2.1). El resultado de la difracción sigue la ley de Bragg dada por la expresión:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Siendo d la distancia interplanar, λ la longitud de onda del haz incidente, n un número entero correspondiente al máximo para una contribución por difracción y θ el ángulo de incidencia medido con respecto a la superficie de la muestra.

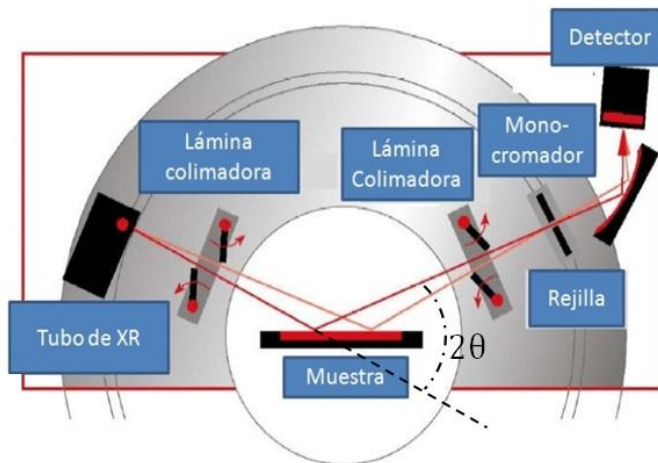


Figura 2. 1 Diagrama de la configuración Bragg-Brentano para el estudio por XRD de películas delgadas.

Los resultados de esta medida se presentan por medio de un difractograma como el mostrado en la figura 2.2. Para poder extraer información de éste se requiere de un proceso de refinado conocido como refinamiento Rietveld.

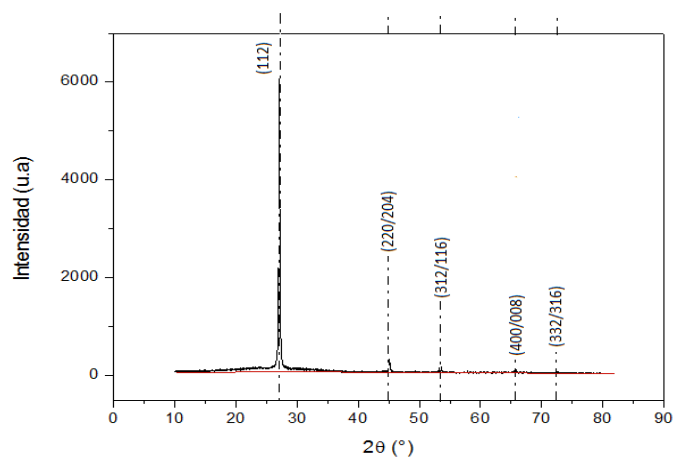


Figura 2. 2 Difractograma del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [10].

El método Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y para el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas. Durante los últimos años, el refinamiento Rietveld ha jugado un papel crucial en casi todas las áreas en la investigación de nuevos materiales [11].

La identificación de fases a partir del método Rietveld consiste en el principio de que las intensidades integradas de las reflexiones de una fase en un material policristalino, están relacionadas con su abundancia en el material. Si todas las fases presentes en un material policristalino son cristalinas, el peso absoluto de cada una de las fases es del 100%.

Para la determinación estructural, el método Rietveld se basa en observaciones directas del perfil completo del patrón de difracción, considerándolo como un conjunto de números o cuentas $I_{j(0)}$ para cada posición angular 2θ . Esto es, que toda la información que se encuentra en el patrón de difracción se parametriza en un modelo que trata de ajustar los datos experimentales y los calculados con el modelo, para que difieran lo mínimo posible [11].

Las condiciones de parametrización del modelo consisten en ajustar los parámetros estructurales o parámetros de red teóricos, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, entre otros, así como los experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [12].

El refinamiento se lleva a cabo minimizando, por mínimos cuadrados, la función convencional residual R^1 dada a través de la expresión:

¹ Minimizando la diferencia entre el patrón observado y el calculado por el modelado instrumental, espectral y las características de la muestra; parámetros de la celda.

$$R = \sum_j w_j |I_{j(0)} - I_{j(c)}|^2 \quad (2.2)$$

donde $I_{j(0)}$ e $I_{j(c)}$ son respectivamente las intensidades observadas y calculadas en el paso j -ésimo en 2θ y w_j es el peso o valor de ponderación para cada intensidad tanto observada como calculada. Este método es mucho más exacto y preciso en el análisis cuantitativo de los diagramas de difracción que cualquier otro basado en el análisis de la intensidad de los picos [45].

2.1.2 Espectrofotometría UV-Vis-NIR

La caracterización óptica de materiales es una rama importante de la investigación científica debido a que las interacciones de la luz con la materia son de gran interés para la obtención de nuevas tecnologías. Así pues, bajo el conocimiento de estas interacciones se han establecido muchos avances tecnológicos como son los detectores ópticos, las fibras ópticas, los dispositivos de grabación y lectura ópticos, entre otros.

Para poder lograr las aplicaciones tecnológicas mencionadas, es de gran relevancia encontrar las longitudes de onda más adecuadas para el desarrollo del dispositivo en cuestión. Una de las maneras más simples es a través de la espectrofotometría en el rango Ultra Violeta – Visible e Infrarrojo Cercano (UV-Vis-NIR por sus siglas en Inglés). La espectrofotometría UV-Vis-NIR utiliza haces luminosos de diferentes longitudes de onda seleccionadas por medio de un filtro o monocromador y estudia el comportamiento de la muestra al ser iluminada con la longitud de onda seleccionada en el intervalo del Ultra Violeta al Infrarrojo Cercano pasando por el espectro Visible. Como es sabido, las moléculas y átomos que conforman los materiales pueden presentar absorción en valores de energía que portan los fotones incidentes, la cual es conocida a través de la relación de Einstein $E = hv = hc/\lambda$ siendo λ la longitud de onda seleccionada. Este tipo de procesos es posible observarlos a través de medidas como la Transmitancia, Reflectancia y Absorbancia las cuales se discutirán más adelante.

2.1.3 Método de Swanepoel

El método de Swanepoel [13] consiste en el ajuste mediante la simulación de las medidas experimentales de transmitancia espectral del material en función de la longitud de onda, para obtener las expresiones que permitan determinar el valor de las constantes ópticas del mismo, a saber, el índice de refracción (n), coeficiente de absorción (α), espesor de la muestra (d) y el ancho de brecha prohibido “Gap” (E_g). Se ha reportado que los valores para las constantes ópticas se logran obtener con una precisión del 1% [13].

Para realizar un estudio de las características ópticas del material se parte de tomar el índice de refracción en su forma más general descrita por la relación compleja $\eta = n - ik$, donde n es el índice de refracción y k es el coeficiente de extinción que se puede expresar en términos del coeficiente de absorción α :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

En el caso de una película delgada con espesor finito y sustrato transparente, la transmitancia es definida como:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (2.3)$$

donde:

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2]$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \varphi$$

$$D' = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda, x = e^{-\alpha d}, \alpha = 4\pi k/\lambda, s,$$

y s corresponde al índice de refracción del vidrio (sustrato).

Suponiendo que el espectro de Transmitancia posea mínimos y máximos definidos mejor conocidos como franjas de interferencia y teniendo en cuenta las expresiones anteriores dadas por el modelo, es posible entonces obtener las envolventes para la simulación del espectro de transmitancia experimental, como se muestra a continuación en la Figura 2.3.

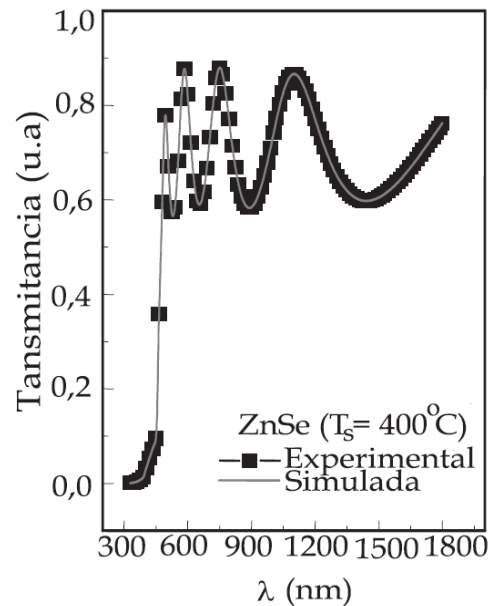


Figura 2. 3 Medidas de Transmitancia Espectral para una película delgada de ZnSe [14].

La zona donde se aprecian las ondulaciones en el espectro de transmitancia mostrado en la Figura 2.3, se pueden observar claramente máximos y mínimos característicos que, de acuerdo al modelo, corresponden a valores mayores de longitud de onda en la región de baja absorción y por ende de alta transmitancia. Los extremos de las franjas de interferencia los podemos escribir como:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad y \quad T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.4)$$

Como se ha mencionado, los espectros de transmitancia espectral están caracterizados por regiones de alta, media y baja transmitancia. De acuerdo al modelo cada una de éstas regiones son fundamentales para la obtención de expresiones que permitan el cálculo de las constantes ópticas:

- **La región de transparencia:** La región de alta transmitancia o baja absorción se encuentra enmarcada en el espectro de transmitancia generalmente para valores de λ grandes. En esta región el coeficiente de absorción se asume como $\alpha = 0$ y $x = 1$. Para determinar el índice de refracción de la película delgada se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.5)$$

- **La región de débil y media absorción:**

Esta región se encuentra en la zona media del espectro de transmitancia y divide las regiones de alta y nula absorción. En esta región el índice de refracción se determina utilizando la siguiente ecuación:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.6)$$

Para determinar el coeficiente de absorción α tenemos en cuenta que:

$$x = \frac{(n+1)(s+n) \left[1 - \left(\frac{T_M}{T_m} \right)^{1/2} \right]}{(n-1)(s-n) \left[1 + \left(\frac{T_M}{T_m} \right)^{1/2} \right]} \quad (2.7)$$

- **La región de fuerte absorción:**

En esta región las franjas de interferencia desaparecen, por lo tanto no existe un camino claro para calcular n por lo que se hace una extrapolación de los valores calculados de las otras partes del espectro. Para esta región x tiene la siguiente expresión (ver apéndice A):

$$x = \frac{P + [P^2 + 2QT_\alpha(1 - R_2R_3)]^{1/2}}{Q} \quad (2.8)$$

Para determinar el espesor de las películas graficamos $l/2$ en función n/λ donde $l/2 = 2d(n/\lambda) - m_1$, m_1 hace referencia al orden de los datos y $l/2 = 0, 1, 2, 3, \dots$. La gráfica que se obtiene es una línea recta donde la pendiente tiene un valor de $2d$, siendo d el espesor de la película [13].

2.1.4 Propiedades Morfológicas

▲ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En 1927 Louis De Broglie [15] calculó la longitud de onda de los electrones a partir del comportamiento ondulatorio de la materia, consistente en que $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$, teniendo en cuenta que Thomson había medido la masa de los electrones y que se postuló la dualidad onda partícula. En consecuencia, en 1931 Ernst Ruska inventa el primer TEM (Transmission Electron Microscopy) [15] que consistió en la disposición de lentes magnéticas con una diferencia de potencial entre dos placas, teniendo en cuenta que si la carga es positiva la fuerza de atracción hacia las paredes incrementa el haz y lo focaliza en un punto sobre la muestra, mientras que si es negativa éste se reduce, utilizando como fuente un haz de electrones que atraviesan la muestra y que por su longitud de onda (del orden de los pm) permite obtener imágenes con una resolución espacial mejor que la de un microscopio óptico.

Manfred Von Ardenne inventa el SEM (Scanning Electron Microscopy) en 1937 [16], que a diferencia del TEM realiza un barrido sobre la superficie de la muestra con el haz de electrones. El SEM utiliza una lente condensadora y otra llamada objetivo para focalizar el haz puntualmente hacia la muestra y observar una señal obtenida por el detector a partir de la interacción entre la superficie de la muestra y el haz de electrones. La resolución de este microscopio está dada por el haz que llega a la muestra y el voltaje aplicado al cañón de electrones o fuente utilizada.

Con este microscopio es posible obtener:

- ✓ Imágenes: Obtenidas con electrones secundarios, retrodispersados y SEM en condiciones de bajo vacío.
- ✓ Espectroscopía: Análisis composicional a partir de la Energía de Dispersión por rayos X (EDXS).
- ✓ Imágenes por difracción de electrones (EBSD).
- ✓ Tomografía electrónica.
- ✓ Aplicación de campos eléctricos, variaciones de Temperatura y presencia de gases (ESEM), para el análisis in situ de la reacción del material a estos procesos.
- ✓ Microscopía iónica.

2.1.5 Medidas de Resistividad Eléctrica y Efecto Hall

El conocimiento de las propiedades eléctricas de un material involucra, en gran medida, saber la manera en la que los portadores de carga contribuyen a la conducción de la corriente eléctrica. Varios estudios se han realizado sobre dichas propiedades en los materiales DMS basados en semiconductores III-V [3, 5, 6, 17, 18, 19]. Debido a que las propiedades de la matriz semiconductor en la mayoría de los casos son bien conocidas, el

estudio se dirige hacia la caracterización de la forma en la que las propiedades de ésta son afectadas a causa de la incorporación en la red de los iones magnéticos (Mn, Ni, Co, etc). Una medida que puede dar una primera exploración de las propiedades eléctricas de los compuestos DMS, viene dada por el efecto Hall [3].

Como ya ha sido mencionado en apartados anteriores, las propiedades eléctricas en los semiconductores difieren de los metales o dieléctricos, además del comportamiento particular de su resistividad cuando hay cambios en la temperatura, en el hecho de que, para poder generar portadores libres de carga en éstos, se requiere de inyectar energía (haciendo incidir radiación, aplicando campos eléctricos y/o magnéticos altos, etc) [20]. En este sentido, su conductividad viene relacionada con qué tan favorable es para las cargas libres desplazarse en el material, esto se refiere a la movilidad de los portadores, ya sean electrones (μ_n) o huecos (μ_p), aunque ambos contribuyen al proceso de transporte, es común que el aporte a la conductividad sea mayoritario debido a algunos de los dos tipos de portadores de carga [20].

En 1879 Edwin H. Hall [21] descubre el efecto que lleva su nombre durante una investigación sobre la fuerza que actúa sobre un conductor que lleva una corriente y se encuentra sometido a un campo magnético [21]. Hall encontró que cuando se aplica un campo magnético de manera ortogonal a la dirección del flujo de corriente eléctrica se pone en manifiesto un campo eléctrico que es perpendicular tanto a la dirección del campo magnético aplicado como a la dirección del flujo de corriente [21]. La figura 2.4 muestra de forma esquemática la presencia de un campo eléctrico (E_y) dado por la acción de un campo magnético (B_z) aplicado a un semiconductor tipo n en el momento en que en él fluye una corriente eléctrica (I) evidenciando el potencial inducido (V_H). Luego, la interacción del campo magnético (B_z) con los electrones en movimiento genera una fuerza de Lorentz en la dirección opuesta, es decir, en contraposición al voltaje (V_H) desarrollado a lo largo del eje y. Ésto puede escribirse como sigue

$$q\mathcal{E}_y = -qB_z v_x = -B_z \frac{J_x}{n_0} \quad (2.3)$$

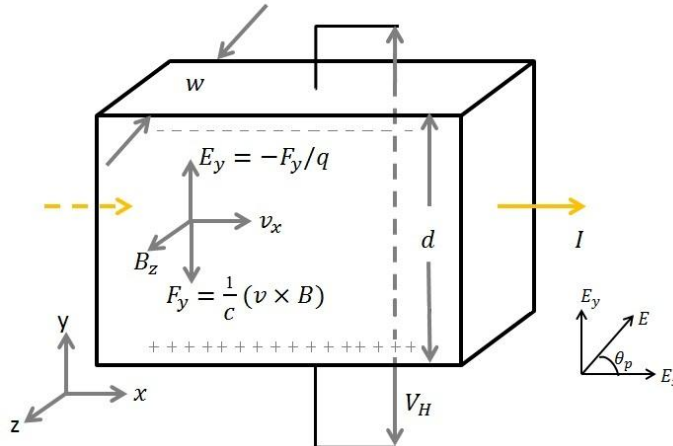


Figura 2. 4. Diagrama del efecto Hall sobre un semiconductor tipo n [21].

En la que B_z es la densidad de flujo magnético en la dirección z y n_0 es la densidad de electrones. La densidad de corriente J_x debida a la aplicación de la componente x del campo eléctrico (\mathcal{E}_x) viene dada por la ecuación (2.4).

$$J_x = n_0 q \mu_n \mathcal{E}_x \quad (2.4)$$

Para el caso de tener un campo magnético de poca intensidad, el ángulo entre la densidad de corriente J_x y el campo Hall inducido \mathcal{E}_y viene dado por la siguiente expresión

$$\tan \theta_n \approx \theta_n = \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = -B_z \mu_n \quad (2.5)$$

Siendo θ_n el ángulo Hall para los electrones [21]. Entonces es factible definir un coeficiente que relaciona el voltaje Hall, el espesor de la muestra semiconductor, el campo magnético aplicado y la corriente eléctrica que atraviesa la muestra. Éste se conoce como Coeficiente Hall y viene definido por la ecuación (2.6).

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{B_z J_x} \Big|_{J_y=0} = \frac{V_H W}{B_z I_x} \quad (2.6)$$

Donde V_H es el potencial Hall y W es el espesor del semiconductor [21]. Al reemplazar en la ecuación (2.3) la relación dada por (2.6) se llega a que

$$R_H = -\frac{1}{n_0 q} \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) muestra que el coeficiente Hall es directamente proporcional al inverso de la densidad de portadores (en este caso electrones), el signo menos aparece por suponerse el cálculo para un semiconductor tipo n en el que la mayor contribución a la conducción eléctrica la hacen los electrones [21].

Sin embargo, cuando se considera el efecto Hall con dos o más tipos de carga presentes en el material (es decir, hueco y electrones), aplicando un campo magnético \vec{B} paralelo al eje Z lo que hará que el campo eléctrico sea en el plano perpendicular a \vec{B} (donde $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$), se puede asumir que la derivada de la velocidad de cada tipo de carga puede ser tratada usando la aproximación de tiempo-relajación [25]:

$$m^* = \left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = qE + qv \times B \quad (2.8)$$

donde q es la carga, m^* es la masa efectiva, y τ^{-1} es la razón de relajación o dispersión.

Como el cambio en v sólo ocurre en el plano perpendicular a \vec{B} , es suficiente dividir la ecuación (2.8) en su componente en x y y , teniendo en cuenta que el efecto Hall representa un sistema estable por lo que $dv_x/dt = dv_y/dt = 0$, entonces

$$v_y \left(\frac{m^*}{\tau} + \frac{q^2 B \tau}{m^*} \right) = q E_y - \frac{q^2 B \tau}{m^*} E_x \quad (2.9)$$

Dividiendo por m^*/τ y reemplazando $\omega_c = eB/m^*$ tal que $\omega_c \tau \ll 1$, de tal forma que $\sim \omega_c^2 \tau^2$ es despreciable, la ecuación (2.9) la podemos escribir como [25]:

$$v_{y,j} = \frac{q_j \tau_j}{m_j^*} \left(E_y - \frac{q_j B \tau_j}{m_j^*} E_x \right) \quad (2.10)$$

Para la j -ésima carga con masa efectiva m_j^* y donde $\sum_j n_j v_{y,j} q_j = 0$.

En el caso de los electrones en la banda de conducción con masa efectiva m_c^* , razón de dispersión τ_c^{-1} , carga q_c y densidad n_c , y los huecos en la banda de valencia con masa efectiva m_{hh}^* , razón de dispersión τ_{hh}^{-1} , carga q_{hh} y densidad p , teniendo en cuenta la ecuación (2.10), se puede decir que:

$$E_y (n\mu_c + p\mu_{hh}) = E_x (p\mu_{hh}^2 - n\mu_c^2) B \quad (2.11)$$

donde $\mu_{hh} = |q_{hh}\tau_{hh}/m_{hh}^*|$ es la movilidad de huecos y $\mu_c = |q_c\tau_c/m_c^*|$ es la movilidad de electrones. Al reemplazar $q_{hh} = +e$ y $q_c = -e$, tenemos que:

$$E_x = \frac{J_x}{\sigma} = \frac{1}{|e|} \frac{(p\mu_{hh}^2 - n\mu_c^2)}{(n\mu_c + p\mu_{hh})^2} \quad (2.12)$$

Con J_x la densidad de corriente en la dirección x . Combinando la ecuación (2.11) y (2.12), se obtiene el coeficiente Hall [25]:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1}{|e|} \frac{(p\mu_{hh}^2 - n\mu_c^2)}{(n\mu_c + p\mu_{hh})^2} \quad (2.13)$$

▲ Métodos de Wenner y Van der Pauw

El método de Wenner (o método de Kelvin), conocido también como método de las cuatro puntas, consiste en la obtención de una diferencia de potencial entre dos electrodos depositados superficialmente en la muestra, debida a la inyección de corriente eléctrica por dos electrodos adicionales puestos externamente sobre la misma, en la que los electrodos

se encuentran alineados y dispuestos de manera equidistante [22]. Ya que la conducción puede darse de manera superficial, entre menos profunda sea ésta más cerca uno con respecto al otro se deberán de depositar los electrodos en el material [22]. Es así que, al conocer la distancia entre los electrodos, la corriente aplicada y la caída de potencial es posible determinar la resistividad del material. En la figura 2.7 se muestra esquemáticamente la manera en la que se utiliza el método de Wenner para realizar medidas de la resistividad del material.

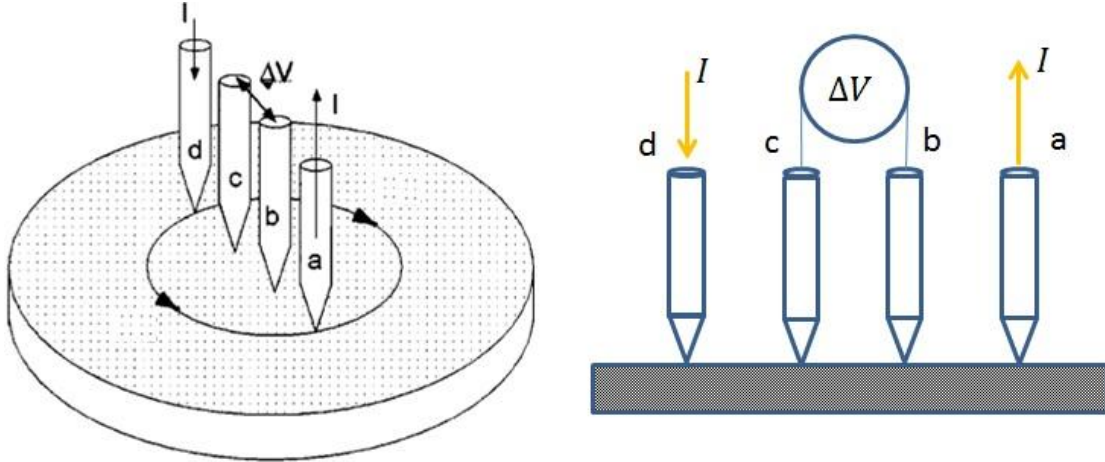


Figura 2. 5 Esquema general del método Wenner para la medida de la resistividad eléctrica. Usado en 1916 para medir la resistividad del suelo [23] y a partir de 1954 se aplica para materiales semiconductores [23].

La figura 2.7 muestra un esquema de los circuitos requeridos para lograr la medida, de lo cual se deduce que la diferencia de potencial medida se encuentra dada, al suponer que en el circuito interno no hay flujo de corriente, esto obedece a que los voltímetros poseen una alta resistencia (alrededor de $10M\Omega$), por lo que se tiene que el voltaje registrado vendrá dada por la expresión (2.14) [24].

$$V^+ = \mathcal{E}_d + I^+R - \mathcal{E}_c \quad (2.14)$$

Donde \mathcal{E}_d , \mathcal{E}_c son los potenciales de contacto, V el potencial medido en los multímetros R la resistencia de interés e I^+ la corriente. Ante un cambio de polaridad se tiene que la caída de potencial viene dada por

$$-V^- = \mathcal{E}_d - I^-R - \mathcal{E}_c \quad (2.15)$$

De las ecuaciones (2.14) y (2.15) se obtiene un valor para la resistencia dado por la ecuación (2.16)

$$R = \frac{V^+ + V^-}{I^+ + I^-} = \frac{|V^+| + |V^-|}{|I^+| + |I^-|} \quad (2.16)$$

Por tanto, es posible establecer la resistencia de la muestra sin tener presente la resistencia de las conexiones lo que es una ventaja de este método.

Método de Van der Pauw

El método de Van der Pauw consiste en la distribución de electrodos en puntos que no necesariamente se encuentran equidistantes [23], lo que puede ser ventajoso cuando la geometría de la muestra no permita contactos a la misma distancia. Corresponde a la misma idea que el método de Wenner (ver figura 2.6) pues se obtiene una diferencia de potencial en los contactos internos, al hacer pasar un flujo de corriente por los electrodos exteriores. La figura 2.7 ilustra la disposición de éste método en el caso particular de querer medir el coeficiente Hall de un semiconductor.

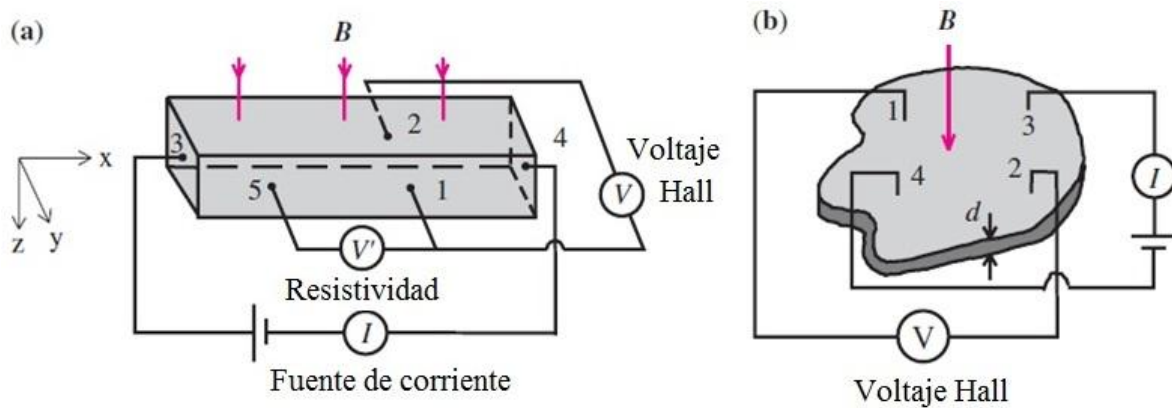


Figura 2. 6. Diagrama del método de Van der Pauw para el coeficiente Hall [26].

La figura 2.8 (a) muestra la manera en la que se distribuyen los contactos en el circuito para medir la resistividad y el voltaje Hall de la muestra teniendo en cuenta que la geometría de la muestra permite la distribución de los contactos en las caras planas de la misma. La figura 2.7 (b) Muestra la medida del voltaje Hall a partir de la disposición de los contactos siguiendo el método de Van den Pauw, el cual permite distribuir los contactos sobre la muestra independientemente de su geometría [26].

2.1.6 Medidas Magnéticas: Magnetómetro de Muestra Vibrante

Las propiedades magnéticas de los materiales pueden ser obtenidas de diferentes formas. Algunas de éstas se basan en la medida directa del momento magnético y adquieren esta información básicamente por dos caminos. La medida de la fuerza ejercida sobre la muestra debida a un campo magnético inhomogéneo como la balanza de Faraday o el magnetómetro de torque y otros debido a la ley de inducción de Faraday, que consiste en la generación de una fuerza electromotriz sobre bobinas de detección debida a la variación del flujo magnético que atraviesa por ellas [27]. Esta variación puede deberse a cambios en el campo magnético aplicado a la muestra y por ende a cambios en la imanación de la misma o a la modificación de la posición de la muestra con respecto a las bobinas de

detección [27]. Esta última es la base del funcionamiento del Magnetómetro de Muestra Vibrante. En este método la señal recibida es proporcional a la magnetización de la muestra pero independiente de la intensidad del campo magnético aplicado [28].

Bibliografía

- [1] Matsukura F., Abe, E., Ohno, H. Magnetotransport properties of (GaMn)Sb Journal of Applied Physics Vol 87, Issue 9 p. 6442-6444 (2000).
- [2] S. Yanagi, K. Kuga, T. Slupinski, H. Munekata. Carrier-induced ferromagnetic order in the narrow gap III–V magnetic alloy semiconductor (In,Mn)Sb. Physica E Vol. 20 p. 333 – 337 (2004).
- [3] N.A. Sobolev, M.A. Oliveira, R.M. Rubinger, A.J. Neves, M.C. Carmo, V.P. Lesnikov, V.V. Podolskii, Y.A. Danilov, E.S. Demidov, G.N. Kakazei. Ferromagnetic Resonance and Hall Effect Characterization of GaMnSb Layers. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism Vol. 20 p. 399–403 (2007)
- [4] Jacek Kossut. , Jan A. Gaj. Editors. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Editorial Springer (2010).
- [5] Adhikari, T. Basu, S. Electrical properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor. Japan Journal Applied Physics Vol. 33 p. 4581-4582 (1994).
- [6] C.S. Park, H.K.Choi, C.U.Yang, Y.D.Park, J.Y.Son, Yoon Shon. Observation of electric and magnetic properties in a diluted magnetic semiconductor GaMnAs/GaAs(111) Vol. 336 p. 20-23 (2011).
- [7] Marcio Luis Ferreira Nascimento. Brief history of X-ray tube patents. World Patent Information Vol. 37 p. 48-53 (2014).
- [8] Sand, D. Introducción a la Cristalografía. Editorial Revertè. 1969.
- [9] Henri Alloul. Introduction to the Physics of Electrons in Solids. Editorial Springer. (2010).
- [10] Heiddy P. Quiroz, Jorge A. Calderón, A. Dussan, Estructura cristalina del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita, Universitas Scientiarum, Vol. 19, Issue 2, p. 115-121, (2014).
- [11] V. Esteve, El Método de Rietveld. Editorial Universitat Jaume, (2006).
- [12] R. A. Young, The Rietveld Method, International union of crystallography, Editorial Oxford Science Publication, (1993).
- [13] R. Swanenpoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, p. 1214-1222, (1983).
- [14] Heiddy P. Quiroz, Sandra M. López, Jorge A. Calderón, Anderson Dussan, Fabio Buritica. Cálculo de las constantes ópticas de compuestos binarios usados para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Momentos de Ciencia. (2013)

- [15] Ludwig Reimer. Transmission Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis. Quinta edición. Editorial Springer-Verlag (2008).
- [16] Ludwig Reimer. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. Quinta edición. Editorial Springer-Verlag (2008)
- [17] First-principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors reviews of modern physics, Reviews of Modern Physics, volume 82, p. 1633-1690 (2010).
- [18] Dietl, T. Transport properties of II-VI semimagnetic semiconductors. Journal of Crystal Growth Vol 101, Issue 1-4 p. 808-817 (1990).
- [19] S.K. Kamilla, S.K. Hazra, B.K. Samantaray, S. Basu. Electrical and magneto resistance studies of bulk $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ ternary alloys. Solid State Sciences Vol. 13 p. 232-238 (2011).
- [20] Shalíмова, K.V. Física de los Semiconductores. Editorial Mir Moscú. (1975).
- [21] Sheng, Li. Semiconductor Physical Electronics. Editorial Springer. (2006).
- [22] N. Sena. Caracterización Eléctrica y Estudio de las Propiedades de Transporte del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ para Ser Usado como Capa Absorbente en Celdas Solares. Universidad Nacional de Colombia. Tesis p. 39. (2013).
- [23] Schuetze, A.P, Lewis, W., Brown, C., Geerts, W.J. A laboratory on the four-point probe technique. American Journal of Physics. Vol 72, Issue 2, p. 149-153 (2004).
- [24] Schroder, D. Semiconductor Material and Device Characterization. Third Edition John Wiley & Sons. (2006).
- [25] J. Singleton, Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-850645-4, (2012).
- [26] Yu, Peter. Cardona, M. Fundamentals of Semiconductors. Physics and materials properties. Editorial Springer (2010).
- [27] Espasandín, P. C. Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante pulverización catódica: Películas delgadas Amorfas de TbFe Y Multicapas de Ni/Co. TESIS-Universidad Complutense de Madrid (1995).
- [28] Buschow, K. H. J. Boer, F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic/ Plenum Publishers : Springer (2003).

3. Aspectos Experimentales

En este capítulo se muestran las disposiciones experimentales que fueron utilizadas para la fabricación y estudio del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Los parámetros de síntesis y la variación de los mismos para la obtención de las películas delgadas por medio del sistema de DC Magnetron Sputtering y los equipos utilizados en las medidas de XRD, Transmitancia y Reflectancia, en conjunto con medidas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), resistividad eléctrica y la obtención de las propiedades magnéticas.

3.1 Fabricación del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

3.1.1 Parámetros de Fabricación de las muestras $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Las muestras fueron fabricadas por medio de un DC Magnetron Sputtering provisto de un sistema de vacío, una cámara de vacío y dos magnetrones por lo cual hubo una disposición de co-sputtering. La figura 3.1 muestra de manera esquemática el sistema usado.

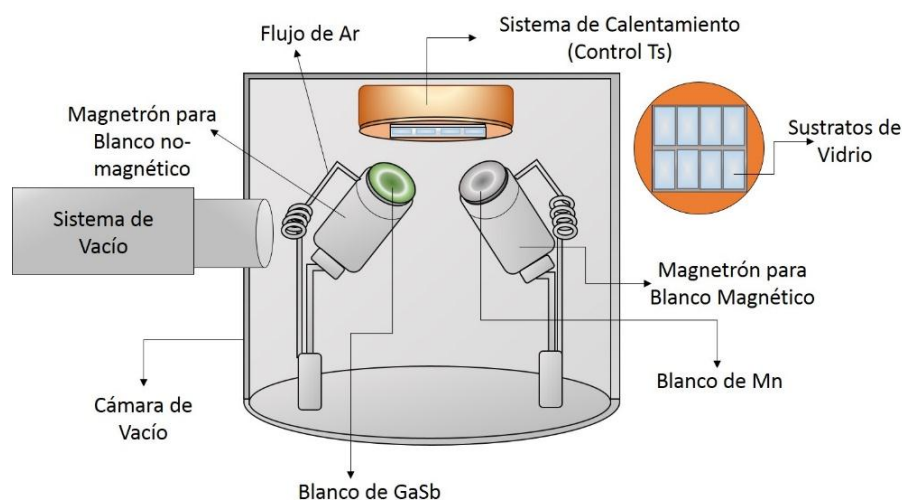


Figura 3. 1 Esquema del sistema DC Magnetron Sputtering para la síntesis de las muestras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$.

La figura 3.1 ilustra la configuración experimental del equipo el cual se acondiciona para la fabricación de las muestras de la siguiente manera. En primer lugar, se posicionan los sustratos de vidrio en la placa calefactora ubicada en la parte inferior de la tapa del sistema quedando en medio de la disposición de los magnetrones, los cuales se encuentra a una distancia de trabajo de 7.0 ± 0.5 cm. El equipo cuenta con un sistema de gases que hace uso de Nitrógeno de alta pureza (N_2 99.999%) para el procedimiento de limpieza o purga, Argón de alta pureza (Ar 99.999%) para la generación de plasma al momento de depositar el material y Nitrógeno convencional (N_2 99.9%) para el venteo de la cámara y proceso de extracción de las muestras. Para poder iniciar la fabricación del material se debe preparar la cámara luego de introducir los sustratos al sistema. Al cerrar el sistema se comienza el proceso de vacío, al llegar a una presión de 5×10^{-6} Torr se realiza el proceso de purga introduciendo N_2 99.999% a 20 sccm durante 3 minutos.

El N_2 sirve como gas de arrastre y permite obtener mejores condiciones de preparación al reducir las posibles partículas contaminantes en la cámara. Luego del proceso de purga se retira el ingreso del N_2 99.999% haciendo que la cámara regrese a una presión menor a 5×10^{-6} Torr. Adicionalmente, se gradúa la temperatura de los sustratos a través de un sistema PID fijando la temperatura en 150 °C.

Para iniciar con el depósito de material se hace uso del gas de Ar 99.999%. Con el fin de tener un mejor control de la presión dentro de la cámara en el momento de la fabricación se cierra al 75% la válvula que conecta la cámara al sistema de vacío y se reduce el grado de extracción del sistema. En seguida, se hace introducir el gas de Ar 99.999% a la cámara a 20 sccm para poder obtener una presión de trabajo cercana a 2.5×10^{-2} Torr. Paralelamente, se ajustan las potencias de los magnetrones que generarán el plasma y permitirán la pulverización de los blancos.

Los blancos utilizados son de GaSb y Mn con una pureza de 99.99% y 99.9% respectivamente, con un diámetro de 3 pulgadas y un recubrimiento de cobre al respaldo de cada blanco. Previo al encendido de los magnetrones y la fuente de calefacción de los sustratos, se debe activar el sistema de refrigeración que consiste en un recirculador de agua o chiller que hace fluir agua de manera constante durante todo el proceso de fabricación y relajación del equipo, haciendo pasar agua a 18.9 °C por el ducto alrededor de los magnetrones con el fin de controlar de manera óptima la temperatura a la que operan los mismos. Con la activación de los magnetrones y la generación del plasma se procede a limpiar la superficie de los blancos, manteniendo los obturadores cerrados y se mantiene el ataque durante 1 minuto, con el fin de retirar cualquier tipo de óxido o contaminante de su superficie.

Al terminar la limpieza de los blancos se abren los obturadores de ambos magnetrones y se realiza el depósito del material sobre los sustratos durante el tiempo determinado para la obtención del material en cada serie. Transcurrido este tiempo se cierran los obturadores, se recupera el vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr) y se eleva la temperatura de las muestras a 623 K durante 2 horas. La tabla 3-1 muestra la variación de los parámetros de síntesis y el número de series que son objeto de estudio.

Tabla 3- 1 Parámetros de síntesis y series establecidas para la obtención de las películas delgadas de $Ga_{1-x}Mn_xSb$. La potencia aplicada al blanco de Mn fue de 65 W para todas las series.

	Potencia GaSb (W)	Potencia Mn (W)	T_s (K)	T. Recocido por 2 h (K)	Tiempo (t_a min)	Presión (10^{-2} Torr)
Serie 1	80-100-120-140	65	423	623	15	2.5
Serie 2	100	65	423	623	10-15-20	2.5
Serie 3	100	65	373-423-473-523	623	15	2.5

3.1.2 Disposición Experimental: Caracterización Estructural

Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente a través de difracción de rayos X usando un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para la comparación de los difractogramas fue el X'Pert HighScore Plus por medio de refinamiento Rietveld. Los patrones de difracción fueron obtenidos en la configuración Bragg-Brentano en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ con pasos angulares de $0,02^\circ$. Dicha caracterización fue realizada posterior a un proceso de recocido de las muestras in situ a 623 K durante 2 horas.

3.1.3 Disposición Experimental: Caracterización Óptica

Las películas delgadas de $Ga_{1-x}Mn_xSb$ fueron caracterizadas por medio de un espectrofotómetro de referencia Cary 5000 del UV-VIS-NIR de alto rendimiento en el rango de 250 a 2500 nm a presión atmosférica y temperatura ambiente. El sistema es controlado por el software de Cary WinUV basado en Windows [1].

3.1.4 Disposición Experimental: Caracterización Topográfica y Morfológica

Debido a que las propiedades físicas son afectadas por la topografía de la superficie del material, se realizaron medidas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un Equipo VEGA 3SB con una fuente de electrones de emisión termoiónica de tungsteno un voltaje de aceleración de 4.0 a 5.0 KeV en condiciones de bajo vacío ($\sim 10^{-6}$ mbar) y cuenta con un detector XFlash Detector 410M y SDD de Bruker para microanálisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés).

Adicionalmente, medidas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés) fueron realizadas a través de un Microscopio de Fuerza Atómica MFP 3D AFM (SPM) Asylum Research barriendo una región de $10 \mu m^2$ sobre la muestra.

3.1.5 Disposición Experimental: Caracterización Magnética

El equipo que se usó para obtener la caracterización magnética de las muestras fue un Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas (MPMS por sus siglas en inglés). Este equipo se basa en el Método de Muestra Vibrante (VSM por sus siglas en inglés). Para generar el campo magnético externo hace uso de una bobina superconductora de Ti/Nb. Las muestras fueron sometidas a una variación de campo Magnético de -30000 Oe a 30000 Oe (-3 T a 3 T) para la obtención de la variación del momento magnético con respecto al campo externo aplicado. Las medidas de momento magnético con respecto a la variación de la temperatura, así como con respecto al campo aplicado fueron tomadas para 3 temperaturas, a saber, 50K, 150K y 300K.

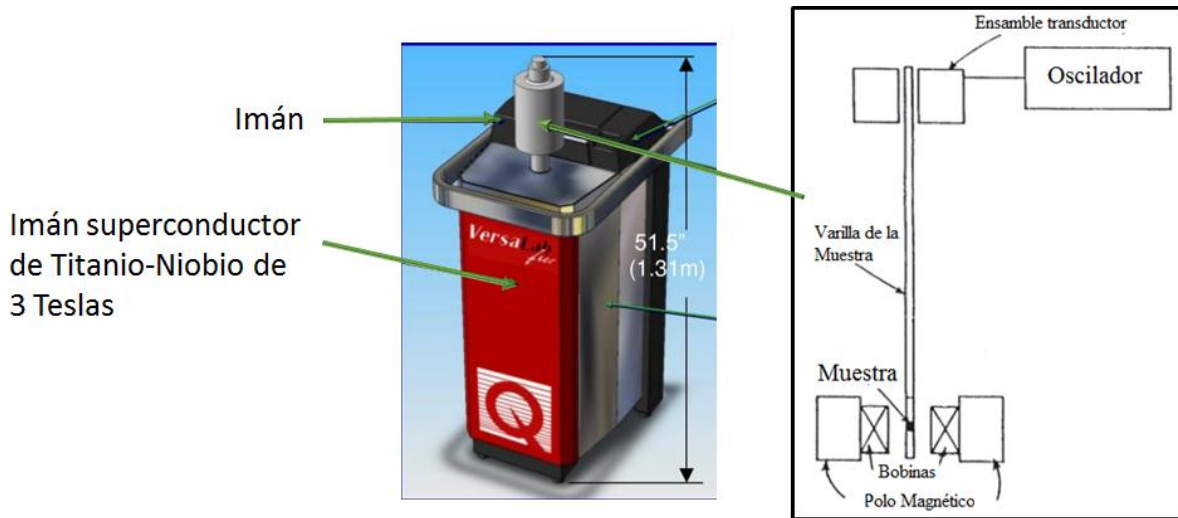


Figura 3. 2 Esquema del sistema de muestra vibrante Versa Lab Cryogen-free Magnetic Property Measurement System [2].

La figura 3.2 muestra un esquema básico del sistema interno del MPMS que evidencia la manera en la que se ubica la muestra, el sistema de oscilación y el sistema de bobinas de detección y los polos de la bobina superconductora.

3.1.6 Disposición Experimental: Caracterización Eléctrica

El estudio de las propiedades eléctricas fue realizado haciendo uso de un Sistema de medidas de propiedades físicas VersaLab (PPMS por sus siglas en inglés) Quantum Design. Con el cual, se obtuvieron curvas características de resistividad como una función de la temperatura (ρ vs T) en un rango entre 4 K y 400 K, junto a medidas de efecto Hall llevadas a cabo a temperaturas de 150K y 300 K, con el fin de determinar la naturaleza de los portadores de carga mayoritarios en el material. Ambos procedimientos se llevaron a cabo usando la modalidad propuesta por el método de Van der Pauw para la determinación de ambas medidas [3].

Bibliografía

- [1] McMahon, G. Analytical Instrumentation: A Guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instruments. First Edition, John Wiley & Sons Ltd. (2007).
- [2] Buschow, K. H. J. Boer, F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic/ Plenum Publishers: Springer (2003).
- [3] B. J. van der PAUW. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. Philips Research Reports. Vol 13 p. 1-9. 1958.

4. Resultados y Análisis

4.1 Caracterización Estructural

Las muestras fueron caracterizadas a través de XRD con los parámetros indicados en la sección 3.1.4. La Figura 4.1. a) muestra los patrones de difracción para las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis de la serie 1. A partir de la figura 4.1 a) se evidencia que el incremento en la potencia aplicada al blanco de GaSb favorece la formación de fases cristalinas durante la síntesis y posterior proceso de recocido del material.

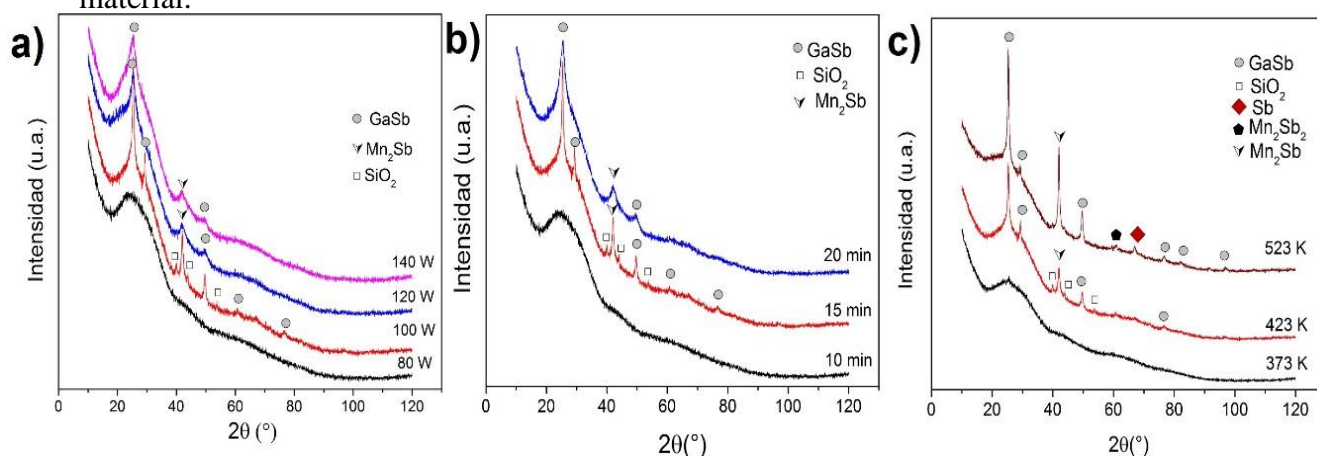


Figura 4. 1. Difractogramas correspondientes a las muestras de a) Serie 1, b) Serie 2 y c) Serie 3.

A través de refinamiento Rietveld fue posible identificar las fases presentes en las muestras tales como, Antimoniuro de Galio (GaSb) con sistema cristalino cúbico (ver figura 4.2), grupo espacial F-43m y parámetros cristalinos $a = b = c = 6.0950 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (PDF 00-007-0215) y la fase Mn_2Sb cuyo sistema cristalino es tetragonal (ver figura 4.3), con grupo espacial P4/nmm y parámetros cristalinos $a = b = 4.0980 \text{ \AA}$ y $c = 6.6530 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (PDF 00-004-0822). Éstas están acompañadas por el halo amorfo asociado a la contribución del sustrato (portaobjetos vidrio tipo Soda Lime) junto con la presencia de SiO_2 asociada al mismo. De manera general es importante que las fases se encuentran presentes en las muestras fabricadas con potencias de 120 y 140 W. En ambos casos la fase con mayor presencia en la muestra es la de GaSb.

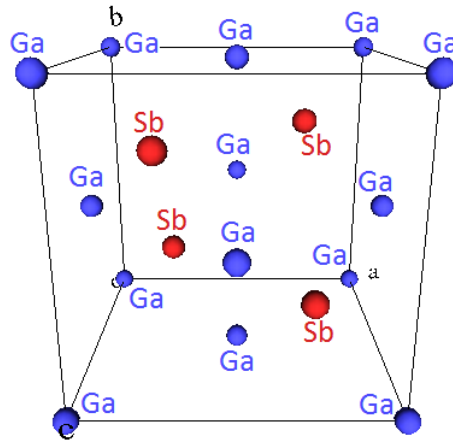


Figura 4. 2 Estructura cristalina del GaSb con ficha PDF 00-007-0215.

Por otra parte, se encontró que un incremento en el tiempo de depósito afecta también, sustancialmente, la formación de fases cristalinas (ver Figura 4.1 b)). La presencia de las fases GaSb y Mn_2Sb persisten y su crecimiento es favorecido por el incremento en los valores de t_d . Es de notar que para tiempos de depósito menores a 15 minutos no es posible identificar fases cristalinas y sólo se presenta el halo amorfo asociado al sustrato de vidrio (ver Figura 4.1 b)).

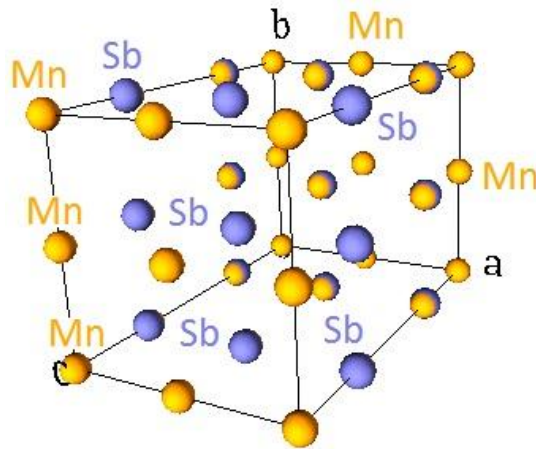


Figura 4. 3 Estructura cristalina del Mn_2Sb PDF 00-004-0822.

En particular, para $t_d = 15$ min se define claramente la identificación de las fases GaSb y Mn_2Sb acompañadas de fases minoritarias de SiO_2 asociadas a la contribución del sustrato que pueden ser dadas por el proceso de recocido al que fue sometida la muestra. Adicionalmente, para $t_d = 20$ min se tiene que la presencia de las fases de GaSb y Mn_2Sb persisten, aunque en relación con el halo amorfo presente en todos los patrones, disminuye la intensidad de los picos presentes, lo que se relaciona con el hecho de que al incrementar el tiempo de depósito el material depositado en el sustrato es mayor y la agitación térmica, asociada a la temperatura del sustrato, afecta en menor medida las capas exteriores depositadas y generan que la cristalinidad sea favorecida en menor medida.

Por otro lado, la figura 4.1. c) muestra los difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis de la serie 3. Se evidencia el favorecimiento en la cristalinidad del material al incrementar los valores de T_s . Es de resaltar que para temperaturas de sustrato menores a $T_s = 423$ K no hay presencia identificable de fases cristalinas en la muestra, lo que puede estar asociado a que, a estas temperaturas del sustrato, son suficientes para que haya adherencia entre la película en formación y el sustrato, pero no es la suficiente para que se den la construcción de cristalitas suficientemente grandes para producir reflexiones de Bragg intensas para ser medidas. El carácter amorfo del sustrato hace que las ubicaciones de los átomos de los materiales precursores no encuentran en la superficie del sustrato una dirección preferente para posicionarse replicando la característica amorfa del sustrato.

Es preciso decir que, el incremento en la temperatura del sustrato favorece la formación de fases cristalinas asociadas a aleaciones entre Mn y Sb, como el incremento notorio del pico asociado a la fase Mn_2Sb y la aparición de la fase Mn_2Sb_2 (ver figura 4.1. c)). Esta última con sistema cristalino hexagonal, perteneciente al grupo de simetría $P 63 m c$, con $a = b = 4.1200$ Å y $c = 5.7840$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ (PDF 96-900-8901). Sin embargo, se registró también, una fase muy pequeña de Sb. La estructura cristalina de la fase Mn_2Sb_2 se muestra en la figura 4.4.

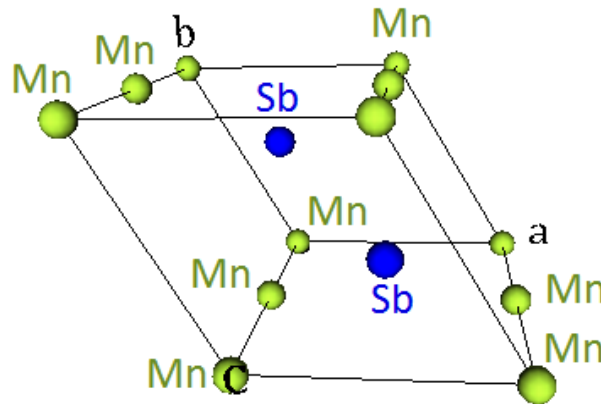


Figura 4. 4 Estructura cristalina de la fase binaria Mn_2Sb_2 con ficha PDF 96-900-8901.

Se debe hacer énfasis en que el pico principal, para todas las muestras, se encuentra alrededor de $2\theta \approx 25.28^\circ$ y es asociado a la fase de GaSb, lo que indica que la formación de esta fase cristalina se da en mayor medida que la fase de Mn_2Sb lo que puede asociarse al hecho de que la potencia aplicada al blanco de GaSb fue siempre superior a la aplicada al blanco de Mn. Este procedimiento se diseñó, precisamente para poder tener una contribución mayoritaria de esta fase y obtener una inmersión mínima del material magnético en la formación de la fase semiconductor, facilitando los procesos de intercambio iónico entre el Ga y el Mn; Sin embargo, lo que se evidencia a partir de los difractogramas es que la difusión del manganeso en el material produce la formación de fases correspondientes a aleaciones de Mn y Sb.

Por otro lado, estudios estructurales de compuestos DMS con matrices semiconductoras tipo III-V han demostrado que la identificación clara de la fase dada por la mezcla

sustitucional entre los átomos de Ga y Mn es compleja [1-4]. Los reportes basados en crecimiento epitaxial (MBE) concuerdan en que la matriz semiconductor mantiene parte de la red en su forma original y que la inmersión de iones de elementos de transición hace que a bajas concentraciones la estructura prevalezca [5]. Sin embargo, los estudios por XRD, para los compuestos DMS, son sobreestimados y en ocasiones se asume que el crecimiento del compuesto replica la estructura cristalina de la matriz semiconductor, lo que es difícil de establecer ya que se reportan a su vez, formaciones de fases binarias dadas por la reacción entre el elemento de transición y los elementos de la matriz [1,6].

Por otra parte, cálculos por medio de la Teoría del Funcional Densidad (Density Functional Theory DFT por sus siglas en inglés) han dado luces sobre la formación estructural del compuesto y revelan la complejidad de obtener un proceso sustitucional en el que el sistema permanezca estable, por lo general, sólo bajo condiciones termodinámicas muy controladas se podría establecer un control sobre la permanencia de iones magnéticos en las posiciones dadas por la matriz semiconductor y que se reduzca la tendencia del sistema a formar aleaciones entre el ion magnético y los elementos en la red, así como de otras propiedades físicas [7]. En consecuencia, la primera parte del análisis aquí presentado se fundamenta en la obtención de patrones de difracción teóricos, dados a partir de los cálculos de las posiciones atómicas para el compuesto GaSb como matriz semiconductor, a la que por medio de DFT, se obtienen las posiciones de los iones de Mn en la red para una supercelda de 64 átomos [8]. A partir de las posiciones atómicas obtenidas para la supercelda, para diferentes concentraciones de Mn con respecto al número de átomos de Ga en la red, se realizaron las simulaciones de los patrones de difracción haciendo uso del programa X'pert Highscore Plus.

En la figura 4.5 se muestra la comparación entre los patrones de XRD obtenidos por simulación y a través de medidas experimentales. La parte superior de la figura corresponde al patrón de XRD experimental obtenido de la muestra de la serie 2 con $t_d = 15$ min.

El patrón XRD simulado corresponde a la parte media de la figura y fue realizado considerando la sustitución de átomos de Ga por iones de Mn en la supercelda en una proporción del 18% en relación a la cantidad de átomos de Ga puestos en la red (ver figura 4.6). En la parte baja de la figura 4.5 se muestra el difractograma de la fase GaSb asociado a la ficha PDF 00-007-0215.

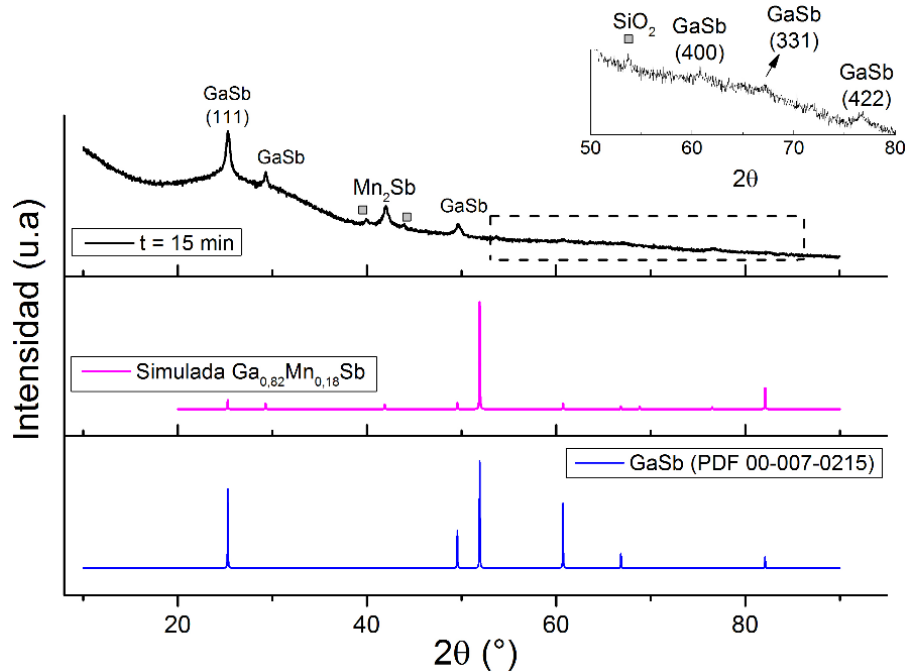


Figura 4. 5 Comparación entre los patrones de XRD para la muestra de la serie 2 con $t_d = 15\text{min}$, la simulación para la fase $\text{Ga}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{Sb}$ y el patrón de la fase GaSb con ficha PDF 00-007-0215.

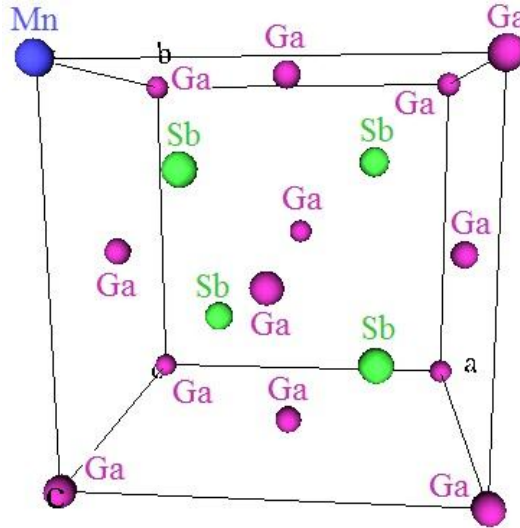


Figura 4. 6 Estructura cristalina de GaSb con un átomo de Mn sustituyendo uno de Ga.

Es de notar que la inclusión de iones de Mn en la estructura blanda de zinc del GaSb presenta variaciones en las intensidades de los picos, sin embargo, no es perceptible los cambios en los ángulos donde se da cada reflexión de Bragg. Esto puede deberse a que, pese a la inclusión del Mn en la matriz semiconductor los planos cristalográficos sigan siendo muy similares.

4.2 Caracterización Óptica

A partir de medidas de Transmitancia y Reflectancia espectral se realizó la caracterización de las propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ (ver sección 3.1.3). La deconvolución de los espectros de transmitancia fue realizada usando el método de Swanepoel (ver sección 2.1.3) por medio del cual fue posible obtener el comportamiento del índice de refracción (n) como función de la longitud de onda (λ) y una estimación del espesor (d) de las muestras.

Adicionalmente, haciendo uso de la ley de Beer fue posible establecer el coeficiente de absorción (α) en relación con la variación de λ , en consecuencia, se obtuvo el coeficiente de extinción (κ) como una función de λ . En esta sección se presenta un estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ y su correlación con los parámetros de síntesis.

La figura 4.7 muestra los espectros de Transmitancia espectral asociados a las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis dados en la tabla 3.1 y obtenidos según el procedimiento descrito en la sección 3.1.4.

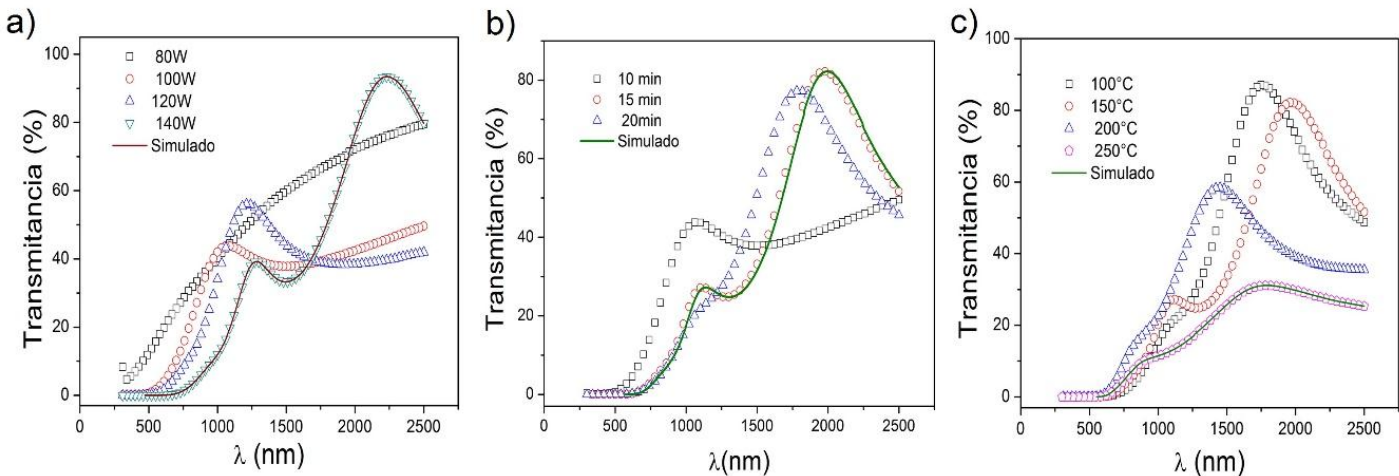


Figura 4. 7 Espectros de Transmitancia espectral para las muestras fabricadas con los parámetros de síntesis de a) serie 1, b) serie 2 y c) serie 3. La línea de color en cada espectro seleccionado corresponde al resultado del ajuste por medio del método de Swanepoel.

De la figura 4.7 se puede observar que la variación de los parámetros de síntesis en cada serie afecta de manera notoria las medidas de Transmitancia. La figura 4.7 a) muestra los espectros de Transmitancia para las muestras de la serie 1. La variación en la potencia aplicada al blanco de GaSb muestra que el espectro obtenido a una potencia de 80 W en comparación con los obtenidos con las muestras fabricadas con potencias superiores es sustancialmente diferente. En particular si se le compara si se le compara con el espectro obtenido para la muestra fabricada a 140 W.

Los máximos y mínimos de Transmitancia presentes en el espectro de la muestra a 140 W son asociados a la uniformidad en el crecimiento del material, lo que hace que la condición de interferencia $2nd = m\lambda$, siendo n el índice de refracción, d el espesor de la película, λ la longitud de onda y m un número entero, se satisfaga. En el caso de las muestras con variación de potencia, es claro que el incremento en la misma genera una mayor tasa de depósito lo que hace que la formación de la película tenga un espesor cada vez más definido y uniforme, aunque, los estudios de XRD del material muestran que crece siempre con una fracción amorfa importante; las capas de material depositado son considerablemente uniformes.

Así mismo, el incremento en los valores de t_d hace que los espectros presenten máximos y mínimos locales de Transmitancia conocidos como franjas de interferencia (ver figura 4.7 b)) discutidas en el apartado anterior. Esto se debe a que el sustrato se encuentra sometido a una exposición prolongada a los materiales precursores y el recubrimiento de su superficie se hace de manera más homogénea. No obstante, el incremento en la temperatura del sustrato (T_s) hace que la intensidad transmitida se reduzca y los máximos y mínimos en los espectros sean menos pronunciados (ver figura 4.7 c)). Esto puede deberse a que el incremento de T_s favorece la formación de fases cristalinas dentro del material, aunque la superficie se mantiene uniforme, como lo evidencian las franjas de interferencia, la formación de clusters y aglomerados pueden hacer que la película se haga más opaca y la luz dentro del material sea dispersada más fácilmente.

Aplicando el método de Swanepoel (ver sección 2.1.3) se obtuvieron los valores de n en función de λ . La línea continua en algunos espectros seleccionados de la figura 4.7 para todas las muestras evidencia la aproximación por parte del método en la reproducción fiel del espectro experimental.

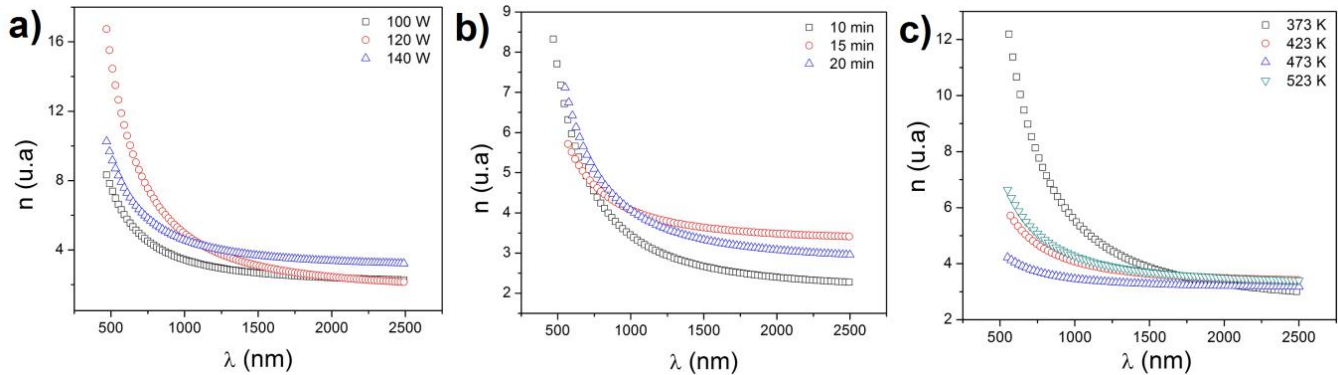


Figura 4. 8 Comportamiento de n como función de λ , para las muestras obtenidas al variar a) la potencia aplicada al blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s .

La figura 4.8 muestra el comportamiento de n como función de λ para el conjunto de muestras. El índice de refracción decae con el incremento en la longitud de onda, lo que es de esperarse pues la razón entre la velocidad de propagación de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el material debe ser mayor que 1.

Por otra parte, es de notar que los valores de Transmitancia se reducen sustancialmente en la región entre los 250 y 750 nm (ver figura 4.7). Lo que puede deberse a dos procesos en particular: Alta absorción a longitudes de onda en este rango, o fenómenos de reflexión considerables debido a que las muestras se hacen opacas y reflectivas. Esto puede hacer que los valores para κ sean sobreestimados por las consideraciones tomadas en el método de Swanepoel. Así pues, medidas de reflectancia especular revelan que un porcentaje considerable de la luz incidente es reflejada para valores de λ entre 250 y 750 nm como se observar en la figura 4.9.

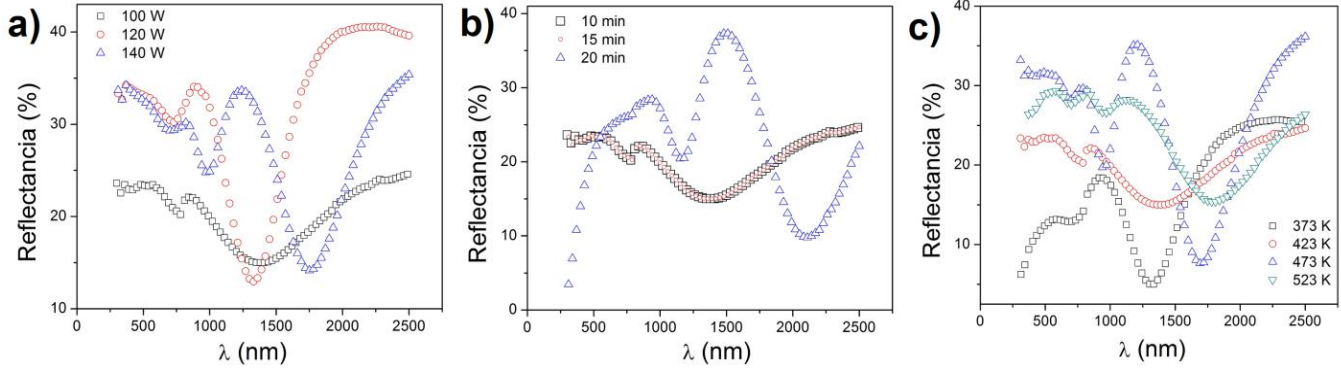


Figura 4. 9 Medidas de reflectancia especular tomadas en el rango de 250 nm a 2500 nm con un ángulo de incidencia $\theta_i = 20^\circ$ para las muestras obtenidas variando a) La potencia aplicada al blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s .

Las contribuciones considerables de los procesos de reflexión dados sobre las muestras al momento de adquirir la medida de Transmitancia, se pueden relacionar a través de la conservación de la energía. La Transmitancia, la Reflectancia y la Absorbancia se encuentran relacionadas por medio de la expresión

$$T + R + A = 1 \quad (4.1)$$

Sin embargo, la obtención experimental de la Reflectancia no fue realizada bajo condiciones de incidencia normal. En consecuencia, de las medidas de Transmitancia espectral y de Reflectancia especular se estiman los valores de la Absorbancia del material haciendo uso de la siguiente aproximación

$$A \approx 1 - T - R_{\text{especular}} \quad (4.2)$$

Los valores obtenidos para la Absorbancia por medio de la aproximación (4.2) son mostrados en la figura 4.10.

Con los valores obtenidos para la Absorbancia y haciendo uso de la ley de Beer [9] se obtienen los valores para el coeficiente de absorción por medio de la relación

$$\alpha = \ln(10) \frac{\ln(I_t/I_0)}{d} \approx 2.303 \frac{A}{d} \quad (4.3)$$

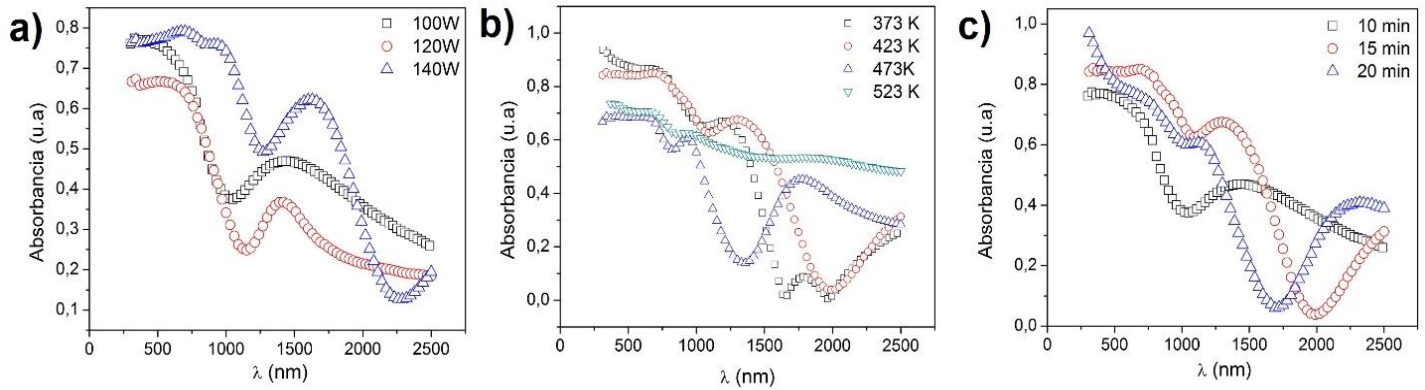


Figura 4. 10 Valores para la Absorbancia estimados por medio de la aproximación (4.2) para la variación de a) Potencia, b) T_s y c) t_d .

Siendo A la Absorbancia y d el espesor de las películas. Así pues, el cálculo del coeficiente de extinción (κ) fue realizado a través de la expresión (4.4)

$$\kappa = \frac{\alpha * \lambda}{4\pi} \quad (4.4)$$

Siendo κ el coeficiente de extinción, α el coeficiente de absorción y λ la longitud de onda. κ está relacionado con la probabilidad de interacción entre la energía fotónica incidente y la generación de transiciones electrónicas [10]. La energía incidente puede ser absorbida en diferentes procesos como son: la absorción intrínseca, que se relaciona con la generación de pares electrón – hueco (excitones) y la transición de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, la absorción extrínseca relacionada con las transiciones dadas entre los niveles internos de las impurezas en el material, la absorción por portadores libres de carga o por excitaciones colectivas de éstos, y la absorción dada por vibraciones de la red (fonones).

De la figura 4.11 se puede observar que el coeficiente de extinción, para todas las muestras, es menor a la unidad en todo el rango de longitudes de onda. Adicionalmente, los valores máximos de κ para cada serie en el material son dados en las regiones de longitud de onda correspondientes al infrarrojo cercano.

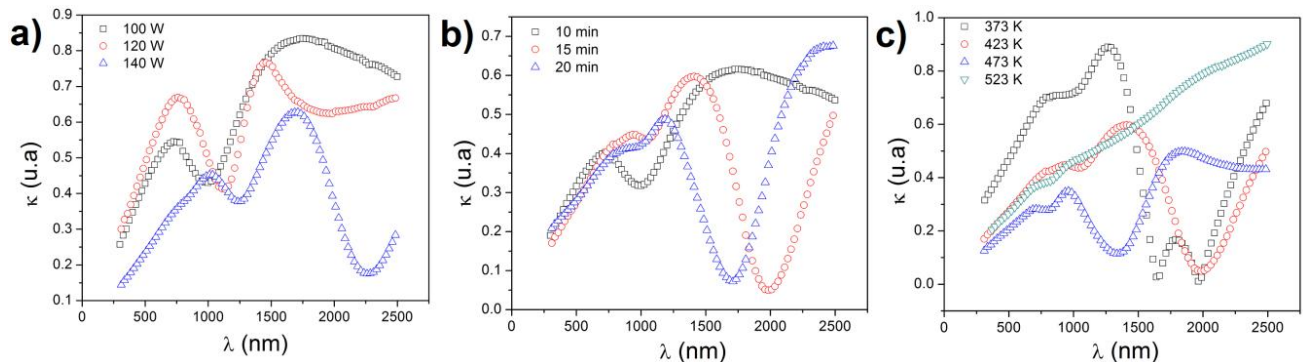


Figura 4. 11 Coeficiente de extinción (κ) calculado por la ecuación (4.4) como función de λ para la variación de a) la potencia aplicada al blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s .

Lo anterior indica que la probabilidad de que, los fotones con energías menores a 1 eV sean absorbidos en los procesos de transición electrónica mencionados, se incremente considerablemente.

En la figura 4.11 a) se observa que para el rango de longitudes de onda menores a 750 nm muestra valores bajos de κ , indicando que la probabilidad de que se presenten transiciones electrónicas en el material asociadas a los diversos tipos de absorción sea baja. En contraste, para el rango entre 1400 nm y 1750 nm los valores de κ son representativamente superiores, lo que se relaciona con la posibilidad de que se presenten algunos de los procesos de absorción ya discutidos. Además, es de notar que el incremento en la potencia aplicada al blanco de GaSb hace que los valores máximos de κ se vean desplazados hacia valores superiores de λ .

En la figura 4.11 b) el incremento en los valores de t_d se manifiesta en la aparición de rangos de longitudes de onda en los que se incrementa la probabilidad de obtener transiciones electrónicas. En los rangos entre 1185nm y 1725 nm, y para valores de λ entre 2100 nm y 2500 nm, se puede observar la tendencia de crecimiento de los valores de κ que indican posibles procesos de absorción para estos valores de longitudes de onda. El incremento en t_d hace que se presente una mayor exposición del sustrato a los materiales precursores y se incrementa la presencia de fases cristalinas, haciendo que la formación de especímenes de GaSb y Mn_2Sb puedan ser asociados al incremento en la probabilidad de tener transiciones electrónicas.

Así mismo, la variación de los valores de T_s presenta fuertes cambios en el comportamiento de κ como función de λ . En la figura 4.11 c) se muestra que el incremento en la T_s genera diferentes regiones en las que pueden dar procesos de absorción. Esto puede deberse a la formación de fases cristalinas en mayor proporción (ver figura 4.1) en comparación con la variación de otros parámetros de síntesis; así como el desplazamiento de los valores mayores de κ presentados en rangos superiores de longitudes de onda al incrementarse la temperatura del sustrato y la disminución en los valores del coeficiente de extinción en rangos de λ entre 500 nm y los 1100 nm. Por otro lado, las propiedades ópticas se encuentran relacionadas con $n(\lambda)$ y $\kappa(\lambda)$ a través de la siguiente ecuación dada por las ecuaciones de Maxwell y la definición del índice de refracción [10,11]

$$\eta = \sqrt{\epsilon_r(\lambda)\mu_r} \Rightarrow \eta^2 = \epsilon_r(\lambda)\mu_r \quad (4.5)$$

Siendo η el índice de refracción complejo, $\epsilon_r(\lambda)$ la función dieléctrica relativa y μ_r la permeabilidad magnética relativa del material. Sin embargo, $\mu_r \approx 1$ (ver sección 4.5), por lo que la relación puede estimarse como sigue

$$\eta^2 = \epsilon_r(\lambda) \quad (4.6)$$

Al determinar la parte real ($n(\lambda)$) e imaginaria ($\kappa(\lambda)$) del índice de refracción complejo se determinaron las partes reales e imaginarias de las funciones dieléctricas asociadas a cada una de las series a partir de las relaciones siguientes [10,11,12]

$$\varepsilon_1 = n(\lambda)^2 - \kappa(\lambda)^2 \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_2 = 2n(\lambda)\kappa(\lambda) \quad (4.8)$$

La figura 4.12 muestra la variación de la función dieléctrica como función de λ para las muestras fabricadas a partir de los parámetros de síntesis de la serie 1. Para todas ellas el comportamiento de la parte real de la función dieléctrica es similar y evidencia que el material permite la transmisión y dispersión de las ondas electromagnéticas en él, en todo el rango de longitudes de onda en el que se realizó la medida.

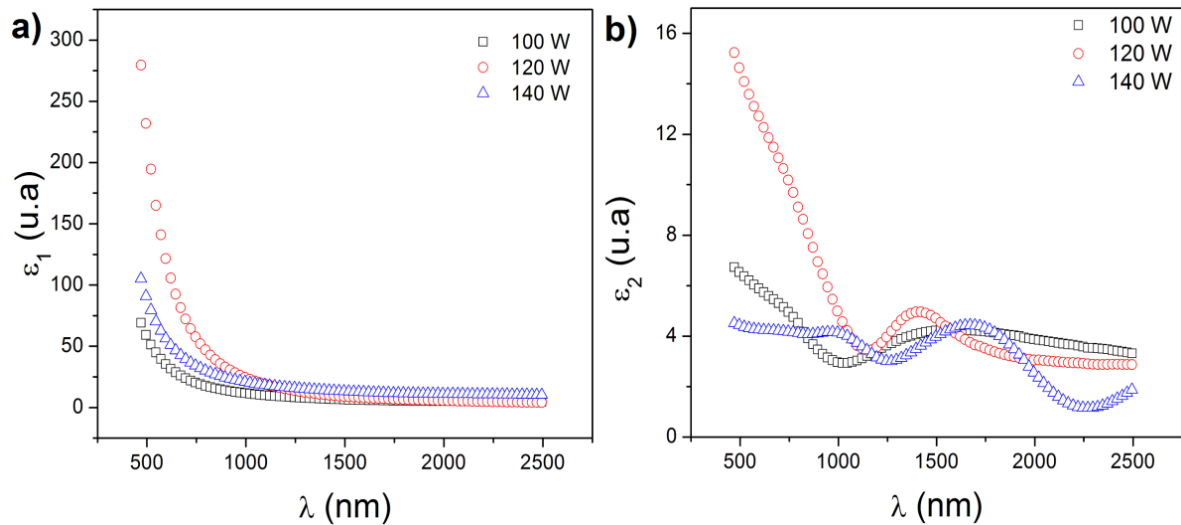


Figura 4. 12 Variación de la función dieléctrica como una función de λ para las muestras obtenidas al variar la potencia aplicada al blanco de GaSb a) Parte Real y b) Parte Imaginaria.

El comportamiento de ε_1 como función de λ en el rango del ultravioleta es significativamente alto en comparación con la respuesta del material a longitudes de onda en el infrarrojo. Esto es debido a que, en ese rango, se tiene que $n(\lambda) \gg \kappa(\lambda)$ (ver figura 4.12).

En el caso de las series 2 y 3, se tiene que los valores de ε_1 son similares a los presentados por los valores dados por las muestras de la serie 1 como lo muestran las figuras 4.14 y 4.13.

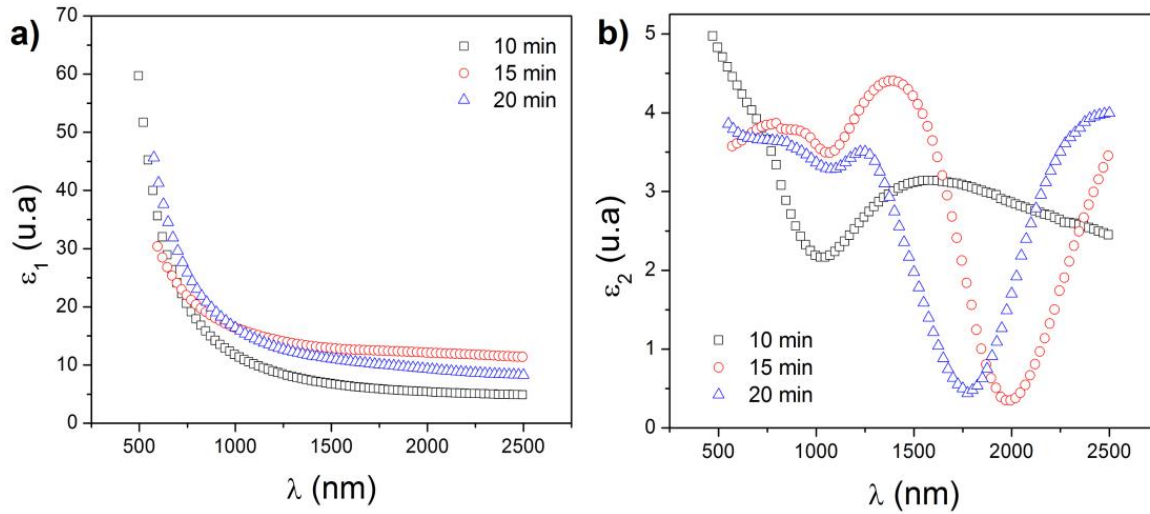


Figura 4.13 Variación de la función dieléctrica como una función de λ para las muestras obtenidas al variar t_d a) Parte Real y b) Parte Imaginaria.

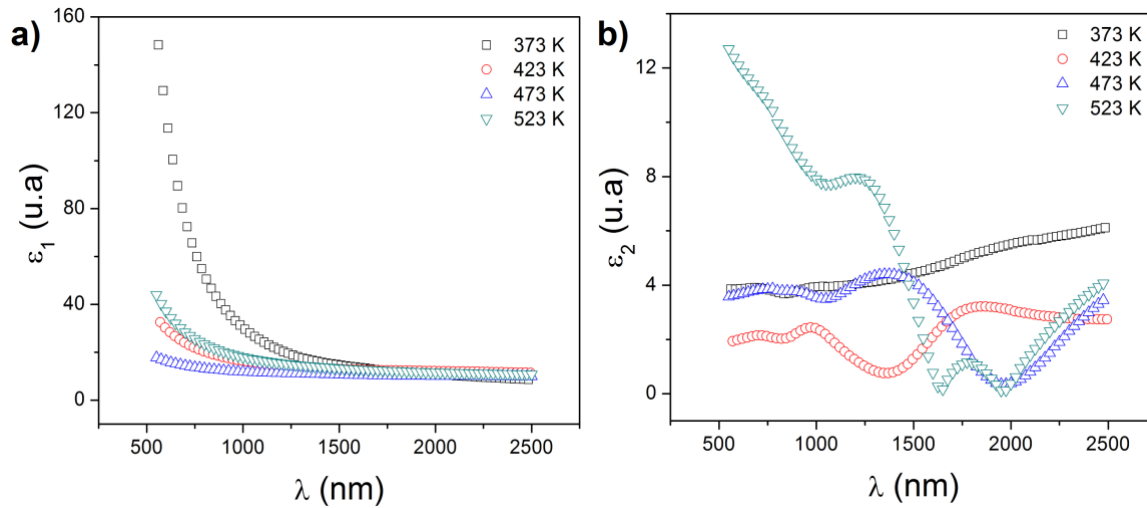


Figura 4.14 Variación de la función dieléctrica como una función de λ para las muestras obtenidas al variar T_s a) Parte Real y b) Parte Imaginaria.

En el caso de un cristal polar es posible establecer una relación entre ϵ_1 y la frecuencia del fotón incidente cuando se considera la contribución de los electrones libres en las bandas de valencia de un semiconductor, en vista a que puede presentarse un comportamiento similar al metálico, en este caso evidenciado por los altos valores de reflectividad mostrados en las medidas de reflectancia (ver figura 4.9). Entonces, es posible establecer una aproximación de ϵ_1 y la frecuencia de plasma ω_p dada por la expresión [13].

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{(\epsilon_\infty \omega_p^2)}{\omega^2} \quad (4.9)$$

Siendo ϵ_∞ el valor límite de la función dieléctrica dada por la contribución electrónica, ω_p la frecuencia de plasma del material y ω la frecuencia del fotón incidente. La extrapolación de la parte lineal en la figura 4.15 para la región de longitudes de onda en el infrarrojo permite establecer los valores para la frecuencia de plasma y la constante dieléctrica para bajas frecuencias. En la tabla 4-1 se muestran los valores de la frecuencia de plasma y la constante dieléctrica para las muestras de todas las series.

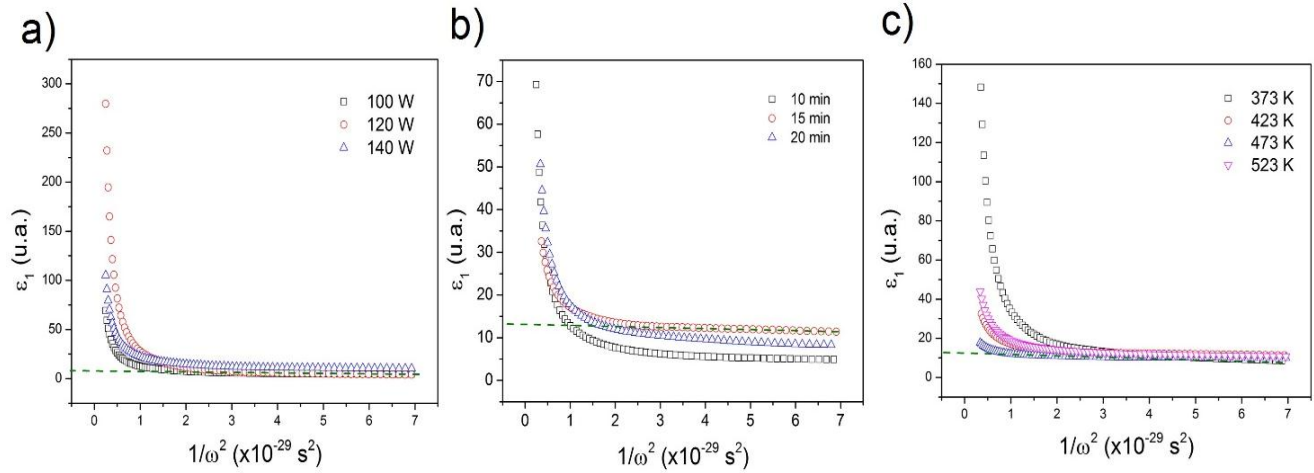


Figura 4. 15 ϵ_1 como función de $1/\omega^2$ para las muestras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ obtenidas variando a) la potencia en el blanco de GaSb, b) t_d y c) T_s .

Tabla 4- 1 Valores de la frecuencia de plasma (ω_p) y la constante dieléctrica (ϵ_∞) para todas las muestras.

$P_{W_{\text{GaSb}}}$			t_d			T_s		
	ω_p ($\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)	ϵ_∞ (u.a.)		ω_p ($\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)	ϵ_∞ (u.a.)		ω_p ($\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)	ϵ_∞ (u.a.)
100 W	4.87 ± 0.07	13.590 ± 0.003	10 min	7.60 ± 0.07	7.47 ± 0.02	373 K	8.25 ± 0.28	15.51 ± 0.02
120 W	9.65 ± 0.39	9.90 ± 0.03	15 min	4.87 ± 0.07	13.590 ± 0.003	423 K	4.87 ± 0.07	13.590 ± 0.003
140 W	5.81 ± 0.26	13.26 ± 0.01	20 min	7.38 ± 0.25	12.46 ± 0.02	473 K	4.10 ± 0.33	11.03 ± 0.01
-	-	-	-	-	-	523 K	10.41 ± 0.26	23.53 ± 0.19

La tabla 4-1 muestra los valores de la frecuencia de plasma del material fabricado con los distintos parámetros de síntesis. Es evidente que la variación de la potencia aplicada al blanco de GaSb ($P_{W_{\text{GaSb}}}$) presenta un incremento en ω_p , lo que implica que los electrones cuasilibres en las bandas de valencia del material se desplazan como un todo con respecto al fondo de iones positivos que constituyen los núcleos atómicos en el compuesto. La presencia de un fondo amorfo puede generar este comportamiento, en comparación con la frecuencia de plasma dada a 100 W en la que se evidencia una relación de cristalinidad mayor con respecto al halo amorfo (ver figura 4.1).

Similarmente, en el caso de la variación de t_d , es posible asociar la variación en la frecuencia de plasma a partir de la relación entre la formación de fases cristalinas como GaSb, con el halo amorfo del material, pues a tiempo de depósito de 10 min y 20 min la frecuencia de plasma se ve incrementada y la fracción amorfa del material es significativamente mayor; Sin embargo, la presencia de fases metálicas como Mn_2Sb , Sb y Mn_2Sb_2 pueden contribuir a la variación de la frecuencia de plasma, como se puede observar si se comparan las muestras de la serie 3; a 523 K de temperatura de sustrato ω_p es mayor en un orden de magnitud con respecto al conjunto de muestras restantes. Esto puede deberse a que en esta muestra la formación de fases cristalinas como GaSb y Mn_2Sb se hacen preponderantes y se encuentran acompañadas de la formación reducida de cristales de Sb y Mn_2Sb_2 .

Con el fin de obtener mayor información sobre la manera en la que la energía electromagnética es absorbida por el material, se construye la gráfica $(\alpha h\nu)^r$ vs $h\nu$, derivada del modelo de Tauc [10,12,14]. Este modelo tiene en cuenta que, la cantidad de átomos en el volumen básico considerado como celda unitaria es la misma tanto en el material amorfo, como en el cristalino; para las bandas de valencia y conducción, se supone que la perturbación generada en el material es tal que los cambios dados en el cristal hacen posible aproximar las funciones de onda a cero a partir de la expansión de las mismas como combinaciones lineales de las funciones de onda para cada una de las bandas; y adicionalmente, asume que la parte central de los bordes de las bandas de conducción y de valencia se pueden aproximar a parábolas [14]. La figura 4.16 evidencia la naturaleza de la transición electrónica entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, para las muestras del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ en todas las series. Para el rango de bajas energías ($E < 1\text{eV}$) los valores se ajustan a una recta cuando el exponente r toma el valor 2 (ver Inset figura 4.16).

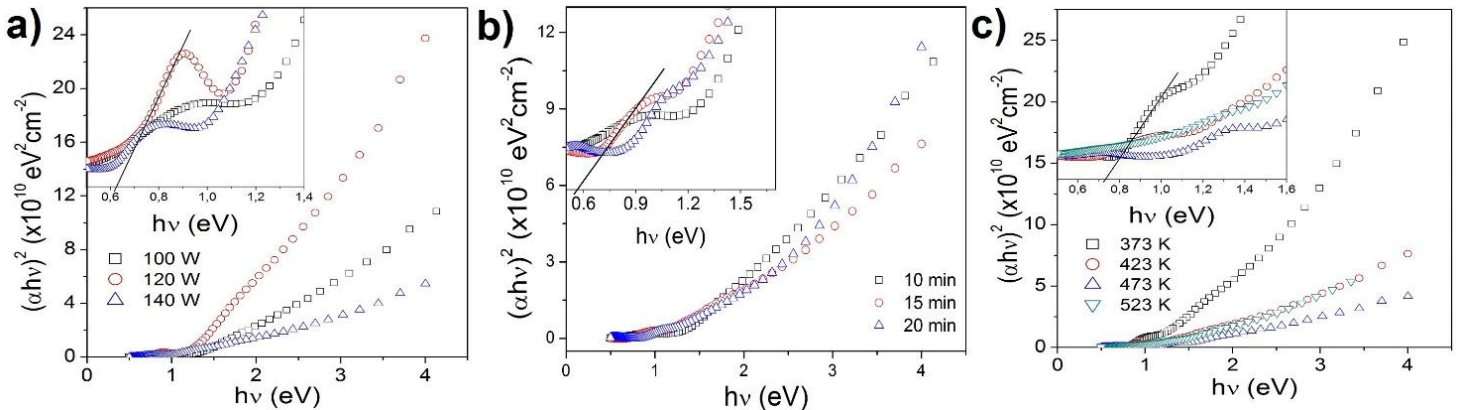


Figura 4.16 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ permite obtener el valor de E_g para cada una de las muestras obtenidas en a) Serie 1, b) Serie 2 y c) Serie 3.

Este valor de r determina que la transición debe darse de forma directa permitida, según el modelo de Tauc [14]. Significa que las muestras son semiconductoras de brecha de energía directa o “gap” directo y con valores de $E_g < 0.99\text{eV}$, como era de esperarse, ya

que para los valores máximos dados de $\alpha(\lambda)$ y $\kappa(\lambda)$ el rango de valores de λ para estas muestras corresponde a la parte del infrarrojo cercano del espectro electromagnético (ver figura 4.11).

Es importante notar que, por medio de las propiedades ópticas fue posible establecer la naturaleza del tipo de absorción dada en el material, permitiendo determinar que las muestras del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ fabricadas por el método de DC Magnetron Sputtering son semiconductoras. Este hecho se encuentra en concordancia con las medidas de XRD en las que se identifican la fase GaSb como la fase principal en todos los patrones de todas las series de muestras, siendo éste material un semiconductor de “gap” directo (ver sección 4.1 y sección 1.2).

Los valores consignados en la tabla 4-2 para la serie 1, evidencian que el valor estimado de E_g decrece a medida que la potencia aplicada al blanco de GaSb se incrementa. Ésto puede estar asociado al hecho de que en primera instancia para potencias de 100 W se encuentran las fases de GaSb y Mn_2Sb presentes en la muestra. Si se tratara de una fase pura de GaSb el valor de E_g debería estar cercano al valor de 0.72 eV, sin embargo, el valor de la energía “gap” se ve afectado por la presencia de la fase metálica Mn_2Sb (ver figura 4.1).

Tabla 4- 2 Valores de E_g para cada una de las muestras. Los valores corresponden a la extrapolación del comportamiento lineal y el corte del mismo con el eje de la energía en la figura 4.16.

PwGaSb		t_d		T_s	
$E_g \pm 0.01$ (eV)		$E_g \pm 0.01$ (eV)		$E_g \pm 0.01$ (eV)	
100 W	0.69	10 min	1.26	373 K	0.77
120 W	0.65	15 min	0.69	423 K	0.69
140 W	0.58	20 min	0.85	473 K	0.91
-	-	-	-	523 k	0.98

Por otro lado, el incremento en el tiempo de depósito hace que los valores de E_g se vean afectados notoriamente. En el caso de menor tiempo de depósito el valor de E_g es mayor en comparación con los valores para tiempos superiores a 10 min. Esto puede estar asociado a que para este tiempo no se presenta una formación de fases cristalinas (ver figura 4.1). Adicionalmente, es posible asociar la variación del valor del gap en relación con la razón entre los materiales depositados, ya que a medida que el tiempo de depósito se incrementa la tasa de crecimiento se ve afectada y la formación de fases cristalinas responde a la competencia entre los elementos precursores y la reacción con las fases constituidas en la superficie en construcción.

Por otra parte, la variación en la temperatura del sustrato afecta el valor de energía gap de las muestras de la serie 3. Para las temperaturas de 373 y 423 K el valor para la brecha de energía es cercano al reportado para el compuesto GaSb (ver tabla 4-2). Así pues, la presencia de las fases cristalinas Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 hacen que los valores del gap se vean afectados sustancialmente.

Pese a que la cristalinidad de las muestras se ha incrementado con la elevación de la temperatura, es posible que la competencia entre los elementos precursores, en la formación de las fases cristalinas, pueda generar defectos o iones intersticiales que, pese a que se encuentren acompañados de fases como Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 , hagan que el gap se incremente. También, puede estar asociado a la manifestación del desdoblamiento de los estados en las bandas de valencia del material debido a la presencia de fases ferrimagnéticas y/o ferromagnéticas (ver sección 4.3), conocido como efecto Zeeman [15].

Este desdoblamiento de las bandas es consecuencia de tener en el material iones magnéticos difundidos en él, acompañados de fases cristalinas con características magnéticas particulares. La presencia de la magnetización de las fases ferro o ferrimagnéticas, según sea el caso, hace que los estados de la banda de valencia se vean desdoblados, dejando el estado base de la banda de valencia en una posición más baja que la correspondiente a la posición de la misma en el material semiconductor puro [15]. En consecuencia, el ancho de la banda gap del sistema se verá afectado.

Aunque, el efecto Zeeman puede variar con respecto a la concentración de los iones magnéticos y, por ende, con la proporción de las fases magnéticas (Mn_2Sb y Mn_2Sb_2) con respecto a la fase semiconductor GaSb , la variación no es lineal [15].

4.3 Caracterización Topográfica y Morfológica

Medidas de Microscopía Electrónica de Barrido fueron realizadas con el fin de observar la manera en la que las superficies de las muestras se ven afectadas con respecto a la variación de los parámetros de síntesis. El estudio morfológico evidencia la formación de nanoestructuras granulares, además de la presencia de aglomerados dados por la variación de los parámetros de fabricación. A partir de la observación del borde de las muestras fue posible establecer para algunas muestras de interés particular el espesor de las películas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$.

Adicionalmente y de manera complementaria a este trabajo de tesis, medidas de Microscopía de Fuerza Atómica fueron realizadas para el estudio morfológico de las superficies, corroborando lo observado por las medidas SEM y permitiendo establecer una medida estimada del valor del tamaño de las nanoestructuras observadas.

Por otro lado, fue posible realizar medidas de Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés), con el fin de poder estimar la proporción de Mn en la constitución de las muestras con respecto a la presencia de Ga en el compuesto.

La figura 4.17 muestra las micrografías obtenidas para la muestra de la serie 2 con un $t_d = 15$ min y para la muestra de la serie 3 con $T_s = 523$ K. A partir de éstas se realiza una estimación de los espesores de las películas, al realizar la medida en un portasustrato que posiciona la muestra a 90° con respecto al plano del disco de soporte en el que se coloca la muestra (ver figura 4.18).

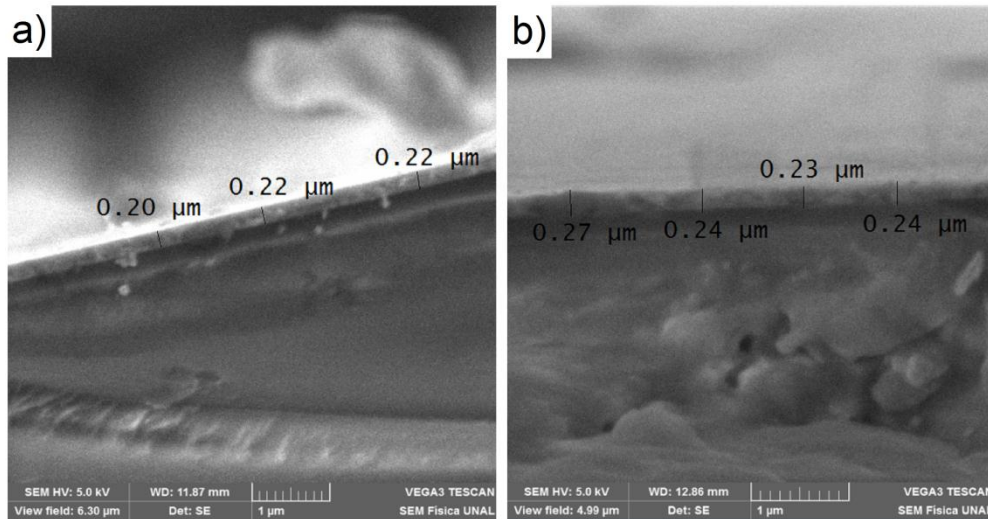


Figura 4. 17 Micrografía SEM para a) $t_d = 15$ min y b) $T_s = 523$ K.

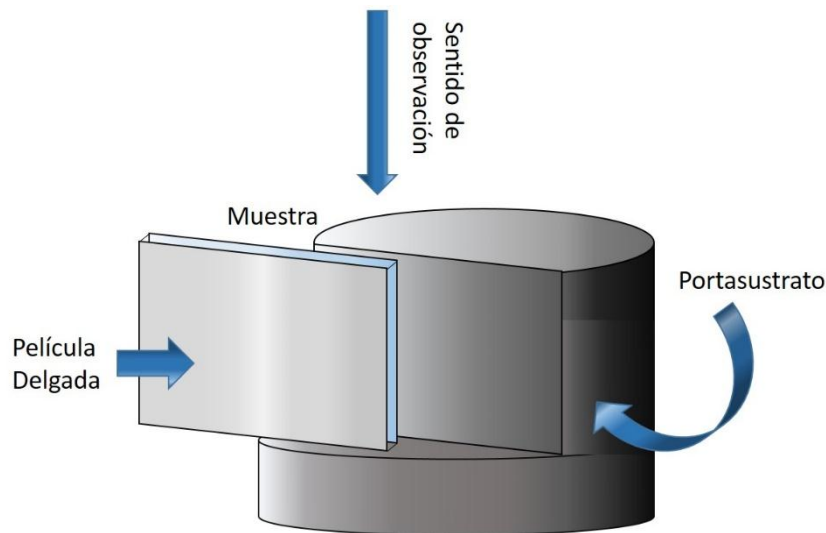


Figura 4. 18 Esquema del montaje usado para la medida del espesor de las películas delgadas del compuesto $Ga_{1-x}Mn_xSb$ a través del Microscopio Electrónico de Barrido.

De esta manera, fue posible establecer que los espesores de las muestras eran uniformes y se encontraban entre los 200 y 250 nm para las muestras de las series 2 y 3, corroborando lo estimado en la caracterización óptica al aplicar el modelo de Swanepoel. El espesor estimado a partir de las medidas SEM es de suma importancia para poder obtener información referida la magnetización de las muestras de interés analizadas en la sección 4.4.

Las micrografías de la figura 4.19 muestran la superficie de las muestras obtenidas con los parámetros de la serie 1. La superficie de las muestras a una magnificación entre 36000 aumentos es muy uniforme y no presenta estructuras distinguibles con la resolución dada

por la micrografía a este nivel de magnificación para el caso de la muestra fabricada a 120 W.

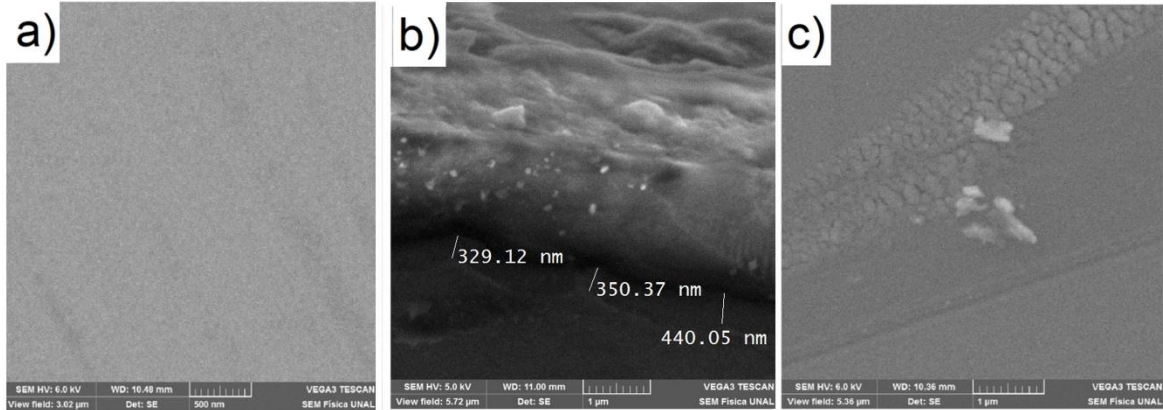


Figura 4.19 a) Muestra a 100 W, b) muestra a 120 W y c) muestra 140 W.

En la figura 4.19 b) se muestra que el espesor de la película delgada obtenida a 120 W es uniforme y en la superficie de la muestra no se evidencia la formación de estructuras particulares. Los aglomerados en la parte superior de la micrografía son los residuos de material depositados en las orillas del sustrato y no constituyen parte de la superficie de la misma.

En contraste, la figura 4.19 c) muestra la presencia de nanoestructuras granulares y aglomerados en la superficie de la muestra obtenida a 140 W, que pueden tener un tamaño cercano a 600 nm. La formación de estas estructuras puede estar asociada a la nucleación de fases cristalinas dadas por el cúmulo de los materiales precursores en la superficie debido a la potencia aplicada al blanco de GaSb.

Ya que las medidas de reflectancia especular fueron tomadas desde 250 nm hasta 2500 nm, los procesos de reflexión difusa o de dispersión que pudieran presentarse, debido al tamaño similar entre la longitud de onda de la luz incidente, con el tamaño de las nanoestructuras pudieron afectar la intensidad reflejada, sin embargo, las medidas no registran una contribución notoria que permita asociar la forma de las nanoestructuras al comportamiento de la reflectancia para el rango del ultravioleta y parte del visible (ver figura 4.9).

De manera similar, a una magnificación de 68750 aumentos, la superficie de la muestra a 100 W es significativamente uniforme en comparación con las superficies de las muestras a 120 W y 140 W.

En este sentido, la uniformidad en la superficie contribuye a que las muestras sean considerablemente reflectivas, lo que hace que las medidas de reflectancia especular sean un camino óptimo para la caracterización de las propiedades ópticas de las muestras y corroboran el comportamiento de la transmitancia, en las que se manifiestan las franjas de

interferencia discutidas en la sección 4.2 y que en conjunto con la reflectancia especular, permitieron la caracterización óptica de las muestras.

La figura 4.20 muestra las micrografías SEM para las muestras de la serie 2. Es posible observar un cambio significativo en las superficies de las muestras al variar el tiempo de depósito de los materiales precursores. En la figura 4.20 a) con 52800 aumentos se presenta la superficie de la muestra fabricada con $t_d = 10$ min, en ésta se puede distinguir nanoestructuras asociadas a cúmulos de material que tienden a conformar granos en la superficie de la película delgada.

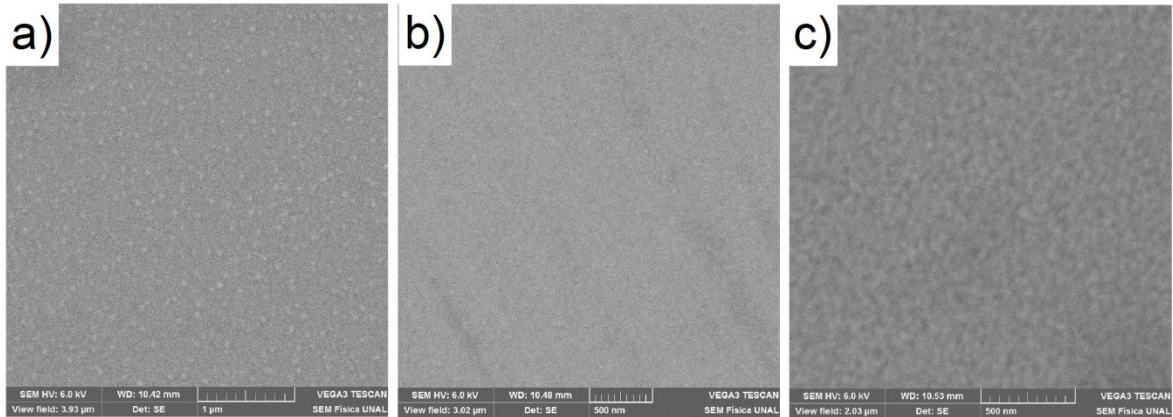


Figura 4. 20 Micrografía SEM de las muestras para la serie 2. a) $t_d = 10$ min, b) $t_d = 15$ min y c) $t_d = 20$ min.

Es notable que la conformación de las nanoestructuras se encuentra uniformemente distribuida en toda la región observada. Esta formación puede darse debido a que el tiempo de depósito no es el suficiente para que los materiales precursores lleguen a conformar una cantidad apreciable de compuestos o fases cristalinas (ver figura 4.1) y, a su vez, muestra los primeros estadios del crecimiento de la película, lo cual depende de las condiciones de depósito. En este caso, el hecho de fabricar la muestra por co-sputtering hace que las interacciones entre los átomos que provienen de los blancos y los que componen la superficie del sustrato den lugar a los primeros núcleos de conformación del material, que pueden componerse de átomos individuales o bien sea de configuraciones binarias de los mismos [16]. Sin embargo, pese a la presencia de estructuras granulares, el comportamiento de la medida de reflectancia para esta muestra no se ve afectada de manera significativa (ver figura 4.9) y la transmitancia no presenta las franjas de interferencia pues la condición de interferencia no se satisface (ver sección 4.2).

Es de notar que las figuras 4.20 b) y c) se encuentran a una magnificación de 68750 y 102000 aumentos respectivamente, y las nanoestructuras evidenciadas en la muestra con $t_d = 10$ min, son ahora difíciles de encontrar en la muestra con $t_d = 15$ min. No obstante, para la muestra fabricada a 20 minutos de tiempo de depósito, es posible observar nanoestructuras en la superficie de la muestra, que se asemejan a gránulos que se encuentran distribuidos de manera uniforme en la superficie, cuyo tamaño se estima entre 120 y 150 nm. Como era de esperarse ya que la formación de estas nanoestructuras, es de origen similar a lo discutido para la muestra con $t_d = 10$ min, sólo que, bajo un tiempo de

exposición mayor, es más probable obtener las fases cristalinas encontradas en el análisis estructural de las muestras (ver sección 4.1).

En el caso de las muestras con 15 minutos y 20 minutos de tiempo de depósito, la formación de fases cristalinas es favorecida ya que la cantidad de material que llega al sustrato, realiza el primer estadio en el crecimiento del compuesto, sin embargo, para la muestra de 15 minutos se da de tal forma que la superficie no presenta nanoestructuras distinguibles, lo que puede estar asociado a la formación del compuesto, ya que el incremento en el tiempo de depósito para la muestra de 15 minutos, realiza el proceso de nucleación, sin embargo, la cantidad de material es la suficiente para mostrar una superficie menos rugosa y sin presencia de estructuras granulares.

En contraste, para la muestra a 20 minutos de tiempo de depósito se evidencia la presencia de nanoestructuras correspondientes a procesos de nucleación dados por el continuo recubrimiento y agitación térmica a la que se encuentra sometido tanto el sustrato como la cantidad de compuesto depositado en él, durante el proceso de fabricación, lo que hace que la formación de granos finos en la superficie se haga presente, los cuales pueden estar compuestos de fases como GaSb y Mn_2Sb . Teniendo en cuenta que la cantidad de material se incrementa, la competencia entre la formación de fases cristalinas debido a la temperatura a la que se encuentra el sustrato y el gradiente de agitación térmica a la que se encuentra sometida el material ya crecido, se ve una relación menor en la cristalinidad y el favorecimiento de nanoestructuras en la superficie.

En comparación con las micrografías dadas para las muestras de las series 1 y 2, la figura 4.21 muestra las micrografías SEM para las muestras fabricadas a partir de los parámetros de síntesis de la serie 3, donde la variación en la morfología de la superficie es sustancialmente diferente. Al observar la figura 4.21 b) a una magnificación de 65498 aumentos, para la muestra obtenida con $T_s = 473$ K, es posible distinguir la formación de aglomerados del material en la superficie de la muestra, en contraste a la muestra fabricada a $T_s = 423$ K, en la que se presenta una formación continua y uniforme de la superficie.

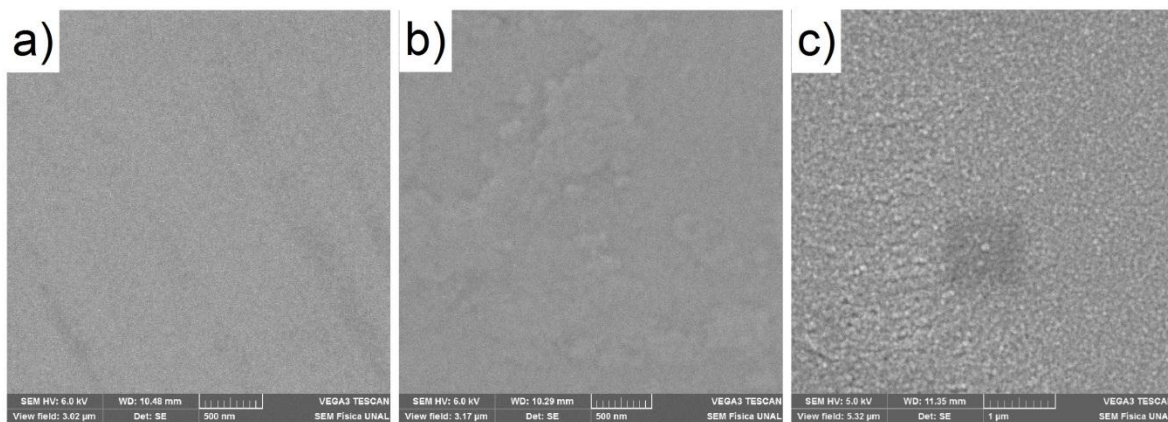


Figura 4. 21 Micrografías SEM para las muestras obtenidas por medio de los parámetros de síntesis de la serie 3, con a) $T_s = 423$ K, b) $T_s = 473$ K y c) $T_s = 523$ K.

En este sentido, para la muestra obtenida a $T_s = 523$ K, se presenta una formación granular mayor y con bordes más definidos y uniformemente distribuida en toda la superficie de la muestra (ver figura 4.21 c)). La formación de nanoestructuras en la superficie de las muestras puede ser relacionada directamente con el incremento en la temperatura del sustrato, dado que la estimulación ocasionada por la agitación térmica genera la nucleación rápida, debido a que se incrementan los procesos de adsorción y difusión superficial de los átomos que llegan a la película en crecimiento. Esto se ve reflejado en la formación de centros de aglomeración y por tanto en la presencia de granos en la superficie de las muestras. Es de notar que el incremento en los valores de T_s afectan de manera significativa la morfología de las muestras.

Por otro lado, medidas de AFM evidencian de manera más detallada la morfología de las superficies para las muestras de la serie 1 a 100W, de la serie 2 a $t_d = 15$ min y de la serie 3 con $T_s = 523$ K (ver figura 4.22).

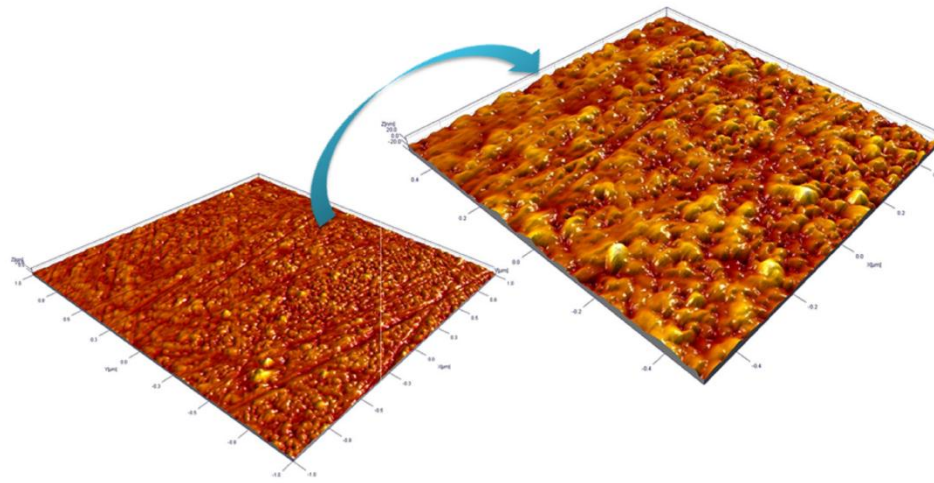


Figura 4. 22 Micrografía AFM de la muestra obtenida a 100 W, $t_d = 15$ min y $T_s = 423$ K. El área recorrida es de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. El inset de la figura es una micrografía de la misma muestra con un área recorrida $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

La figura 4.22 corresponde a una micrografía AFM para la muestra fabricada con una potencia aplicada al blanco de GaSb de 100 W, $t_d = 15$ min y $T_s = 423$ K. Se evidencia una formación granular que corresponde a los procesos de nucleación discutidos anteriormente, pese a que los granos se encuentran distribuidos en toda la superficie, es posible observar zonas en las que se presenta aglomeración de los granos, que por SEM, no fue posible establecer para esta muestra debido a que la carga electrónica residual en la superficie y el tamaño de los granos no permitieron obtener una mayor resolución en la toma de la micrografía.

En base a la micrografía mostrada en la figura 4.22 se establece una estimación del tamaño de los granos presentes en la muestra, a través de un perfil extraído de la imagen haciendo uso del Software Digital Micrograph. Para poder obtener el perfil dado en la figura 4.23 se selecciona una línea recta que recorre la zona de interés y reporta las regiones de profundidad (en pixeles) entre los picos conformados por los aglomerados, granos y

nanoestructuras en la muestra. En este caso, las líneas de color azul y verde, se refieren a las formas encontradas por la punta del cantiléver que describen la textura de los granos y que en promedio dan como resultado el perfil dado en la figura por la línea de color rojo. Entre los puntos mínimos del perfil promedio se tiene que la región de interés se compone de cuatro granos, con un diámetro estimado entre 45 y 115 nm.

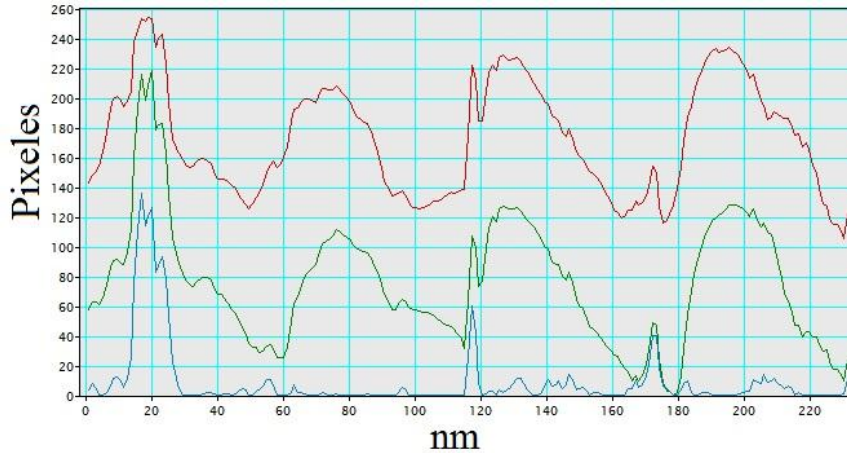


Figura 4. 23 Perfil de la muestra obtenida a 100 W, $t_d = 15$ min y $T_s = 423$ K.

De manera similar, la figura 4.24 presenta las medidas de AFM para la muestra fabricada a $t_d = 10$ min donde se evidencia la presencia de centros de nucleación y granos, los cuales corroboran los análisis realizados con las medidas SEM de la misma (ver figura 4.20).

El inset de la figura presenta el perfil relacionado a uno de los granos generados en la superficie de la muestra, evidenciando uno de los primeros procesos para la formación y crecimiento de la película, pues en tonos rojizos se evidencian los centros de nucleación que se van produciendo por la difusión superficial y adsorción de los átomos de los materiales precursores por la superficie del sustrato. Cuando hay la cantidad de átomos suficientes los centros de nucleación, a medida que la tasa de depósito siga presente, generan la aglomeración de éstos y conforman las formaciones granulares. Basado en el inset de la figura es posible determinar que el diámetro del grano seleccionado está alrededor de 80 nm.

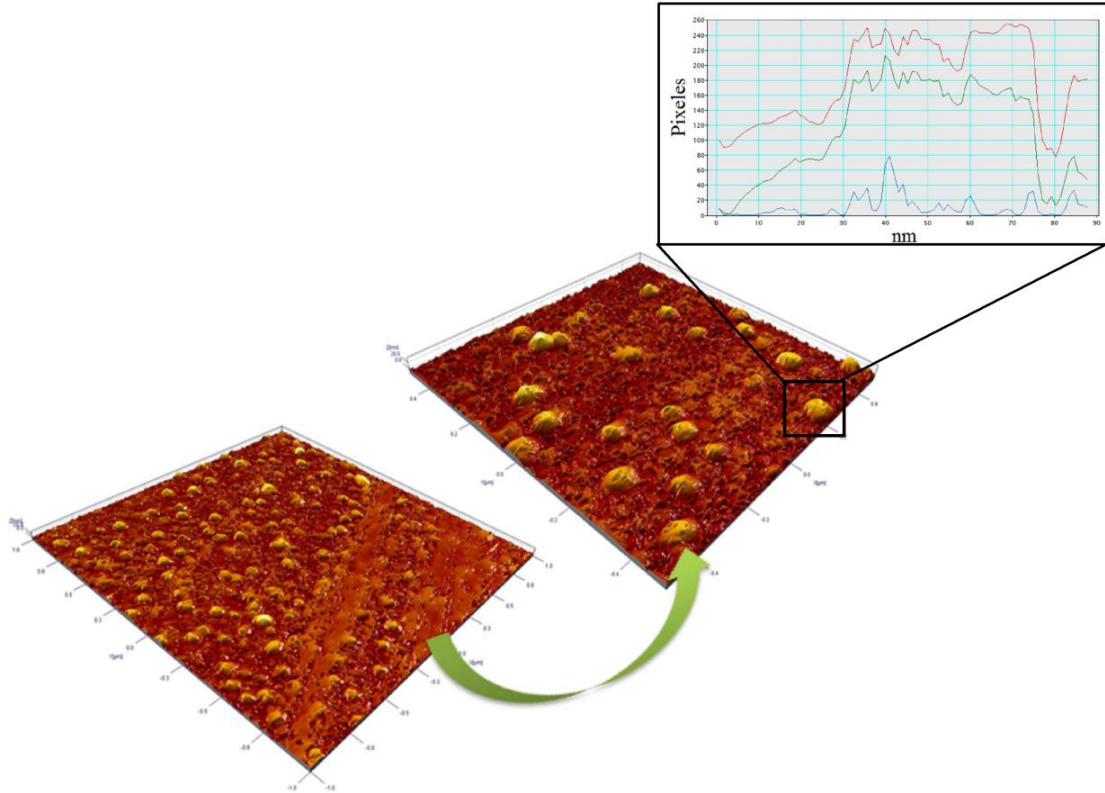


Figura 4. 24 Micrografía AFM de la muestra con $t_d = 10$ min la región recorrida es de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. En el inset de la figura se presenta el perfil de uno de los granos en la superficie de la película para una región de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

En comparación con la muestra depositada a $t_d = 15$ min es evidente que el tiempo de depósito afecta significativamente las formaciones granulares en la superficie de las muestras. Esto se debe a la competencia entre los procesos de adsorción, enlace o cristalización de los centros de nucleación que generan las formas granulares de la superficie.

Adicionalmente, la figura 4.25 evidencia la formación granular de la superficie para la muestra fabricada a una $T_s = 523$ K. En comparación con las muestras fabricadas con temperatura de sustrato de 423 K con tiempos de depósito de 10 y 15 minutos, la formación granular es significativamente mayor y se encuentra presente en toda la región de estudio. Ésto evidencia que la morfología de la superficie se encuentra estrechamente ligada con la variación en la temperatura del sustrato.

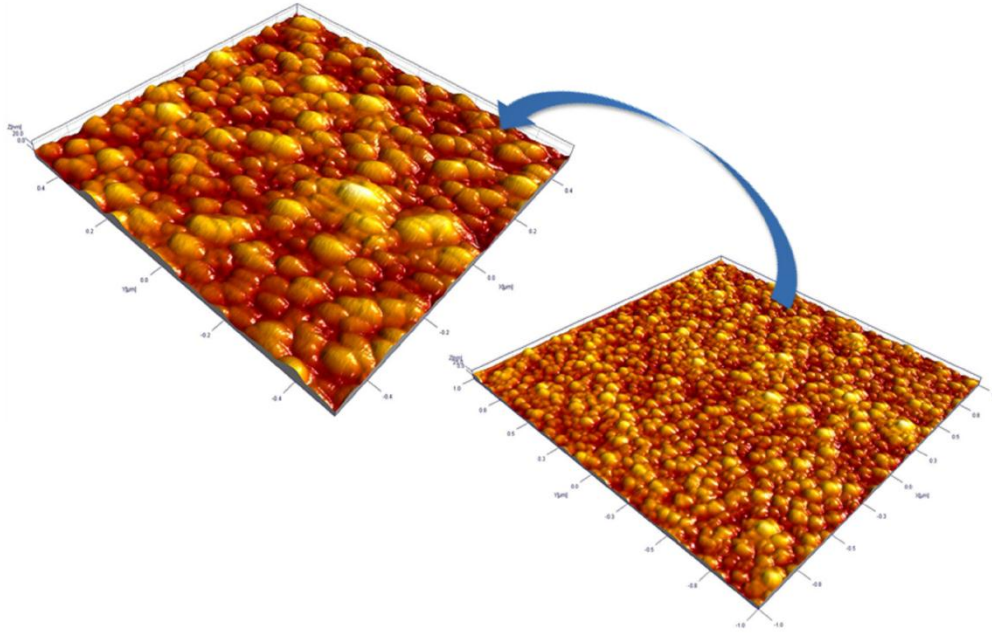


Figura 4. 25 Micrografía AFM de la muestra fabricada a una temperatura de sustrato de 523 K para una región de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. El inset de la figura muestra la medida en una región de interés de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

De hecho, la agitación térmica a la que se somete el sustrato favorece la difusión superficial de los átomos que llegan a la superficie, lo que hace la que distribución de los centros de nucleación sea de manera uniforme en la región de crecimiento. Adicionalmente, la conformación de las formas granulares se da debido a que la superficie, ahora conformada por átomos de los materiales precursores, presentan una mayor interacción entre los átomos que inciden en ella, de tal forma que es más probable encontrar la estabilidad termodinámica generando enlaces químicos con los elementos que conforman la superficie, que ubicándose en los sitios donde haya partes del sustrato sin recubrir. En consecuencia, la exposición continua de la superficie en crecimiento con los átomos incidentes hace que se formen aglomerados e islas que crecen y que, en conjunto con la temperatura del sustrato, pueden constituirse como granos, con distancias relativas muy pequeñas.

Así mismo, la figura 4.26 presenta la micrografía para la muestra sintetizada con una $T_s = 523 \text{ K}$ y la obtención del perfil de un grano seleccionado en la superficie, determinando que su diámetro se encuentra alrededor de 83 nm.

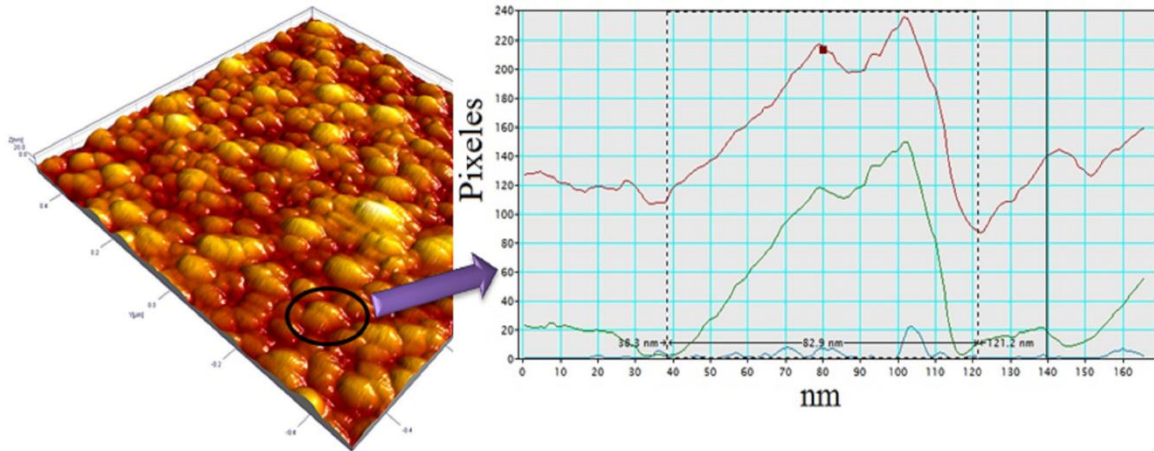


Figura 4. 26 Micrografía AFM de una región estudiada de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para la muestra sintetizada con una $T_s = 523 \text{ K}$. El inset de la figura corresponde al perfil realizado para el grano seleccionado en la imagen.

Por otra parte, es importante identificar la proporción de los elementos precursores en las muestras debido a que la presencia del Mn en la constitución de las fases de GaSb es de vital importancia para la obtención de un DMS, donde la proporción de los iones del elemento de transición que aporta el comportamiento magnético es menor al 10% (ver sección 1.4).

A través de medidas de EDXS se pudo estimar la concentración del Mn (C_{Mn}) con respecto a la presencia de los demás elementos que constituyen las muestras. En la tabla 4-3 se presentan los valores de la concentración obtenidos al relacionar las cantidades de Ga y Mn presentes en la muestra y realizando el cociente entre ellas ($x = C_{Mn}/C_{Ga}$) se establece la relación estequiométrica $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ para cada una.

Las proporciones entre las concentraciones de Mn y Ga, corroboran que hay una alta probabilidad de tener fases cristalinas de GaSb y en particular de Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 , pues la cantidad de iones de Mn en el material es la suficiente para que puedan conformarse las fases ferrimagnética y ferromagnética en cuestión (ver tabla 4-3).

Es de notar que, las muestras fabricadas a 120 W y 140 W de la serie 1 evidencian proporciones menores al 5% (ver tabla 4-3), para el depósito por DC Magnetron Co-Sputtering lo cual constituye un gran aporte de este trabajo al estudio de este material, ya que se ha logrado sintetizar por éste método $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ con características de Semiconductor Magnético Diluido. Además, se observa que la variación en el tiempo de depósito y la temperatura del sustrato tienen una menor influencia en la concentración de Mn en la muestra y su característica DMS.

Tabla 4- 3 Valores de la concentración de Mn en las muestras relativo a la cantidad de Ga presente obtenido a través de medidas EDXS.

P. Síntesis	Serie 1		P. Síntesis	Serie 2		P. Síntesis	Serie 3	
$P_{W_{GaSb}}$ (W)	x	$Ga_{1-x}Mn_xSb$	t_d (min)	x	$Ga_{1-x}Mn_xSb$	T_s (K)	x	$Ga_{1-x}Mn_xSb$
80	0.05	$Ga_{0.95}Mn_{0.05}Sb$	10	0.25	$Ga_{0.75}Mn_{0.25}Sb$	373	-	
100	0.25	$Ga_{0.75}Mn_{0.25}Sb$	15	0.25	$Ga_{0.75}Mn_{0.25}Sb$	423	0.25	$Ga_{0.75}Mn_{0.25}Sb$
120	0.03	$Ga_{0.97}Mn_{0.03}Sb$	20	0.20	$Ga_{0.80}Mn_{0.20}Sb$	473	-	
140	0.03	$Ga_{0.97}Mn_{0.03}Sb$	-	-	-	523	0.36	$Ga_{0.64}Mn_{0.36}Sb$

También cabe resaltar la importancia en la obtención de los compuestos $Ga_{1-x}Mn_xSb$ con concentraciones mayores al 10%. Pese a que su concentración es significativamente mayor se evidencia que el depósito por DC Magnetron Co-Sputtering genera fases ferrimagnéticas y/o ferromagnéticas (como Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 ; ver secciones 4.1 y 4.4) inmersas en un material con características semiconductoras (ver sección 4.2, 4.4 y 4.5) lo que hace que el compuesto sea un candidato promisorio para el diseño de dispositivos espintrónicos.

4.4 Caracterización Magnética

4.4.1 Medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado

Medidas de variación del momento magnético con respecto al campo magnético aplicado fueron tomadas a través de un Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas basado en el método de muestra vibrante (Vibrating Sample Method VMS). Teniendo en cuenta, la variación en los parámetros de síntesis fue posible establecer una correlación entre la presencia del comportamiento magnético y el parámetro variado en la preparación como se discutirá más adelante.

La tabla 4-4 muestra los parámetros de síntesis y las series realizadas para la obtención de las muestras. La Magnetización fue obtenida al dividir el momento magnético entre el volumen (cm^{-3}) de cada muestra. El volumen fue obtenido teniendo en cuenta que el área de las muestras son cercanas a $0.25 cm^2$, el espesor del sustrato de 1 mm y los espesores de las películas delgadas están entre 162 nm y 245 nm, valores obtenidos a través de medidas SEM (ver sección 4.3).

Tabla 4- 4. Parámetros de síntesis y series realizadas para la obtención de las películas delgadas de $Ga_{1-x}Mn_xSb$.

	Potencia GaSb (W)	Potencia Mn (W)	Temperatura de sustrato T_S (K)	Temperatura de Recocido por 2 h T_R (K)	Tiempo t_d (min)	Presión (10^{-2} Torr)
Serie 1	80-100-120-140	65	423	573	15	2.5
Serie 2	100	65	423	573	10-15-20	2.5
Serie 3	100	65	373-423-473-523	573	15	2.5

Las muestras seleccionadas para el estudio de las propiedades magnéticas corresponden a los parámetros de fabricación de las series 2 y 3. Esta selección se debe a que las propiedades estructurales, en cuanto a la identificación clara de fases cristalinas, muestran una fuerte correlación tanto con la variación de los tiempos de depósito, como con la variación en la temperatura del sustrato permitiendo así evaluar las condiciones óptimas para la obtención del material ternario $Ga_{1-x}Mn_xSb$.

La figura 4.27 muestra la variación de M vs H tomada para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 (ver tabla 4-4) a un $t_d = 10$ minutos. A una temperatura de 50 K la muestra analizada presenta un comportamiento lineal entre M y H ; esto evidencia la naturaleza paramagnética, dada por la baja temperatura que reduce sustancialmente la agitación térmica y manifiesta el paramagnetismo debido a la presencia de iones de Mn cuyo momento magnético ($S=5/2$) se hace significativo, ya que la energía requerida para alinear los momentos magnéticos en una dirección, parcial o totalmente paralela a H , es menor que la requerida para alinearlos en la dirección contraria [17].

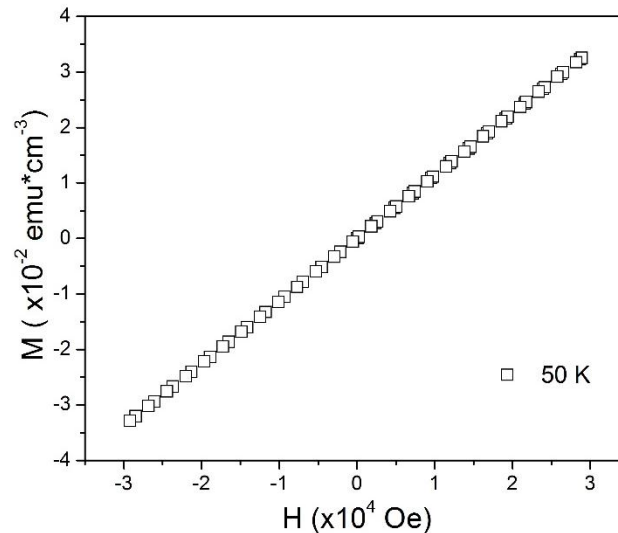


Figura 4. 27 Medida de magnetización (M) vs Campo magnético aplicado (H) tomada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con un tiempo de depósito (t_d) de 10 minutos.

En contraste, la orientación de los momentos magnéticos moleculares de la matriz semiconductora de GaSb es de naturaleza diamagnética. Esto se debe a que los enlaces que se generan al formar el compuesto, corresponden a orbitales híbridos sp^3 y los electrones en estos orbitales están apareados, lo que en conjunto con el diamagnetismo del sustrato de vidrio [18, 19], resulta en una contribución a la magnetización mínima, prevaleciendo el comportamiento paramagnético aportado por la presencia del Mn en la muestra.

No obstante, el comportamiento magnético del material cambia a medida que se incrementa la temperatura a la cual se toma la medida de M vs H como se muestra en la figura 4.28. El incremento en la agitación térmica hace que los momentos magnéticos de los iones de Mn en la muestra sean alineados de manera aleatoria, debido a que hay una baja concentración de los mismos con respecto a las fases de GaSb y las contribuciones del sustrato se hacen evidentes a 150 K con un comportamiento diamagnético (ver figura 4.28 a)); de igual manera en la figura 4.28 b) se observa el comportamiento diamagnético para una temperatura de 300 K.

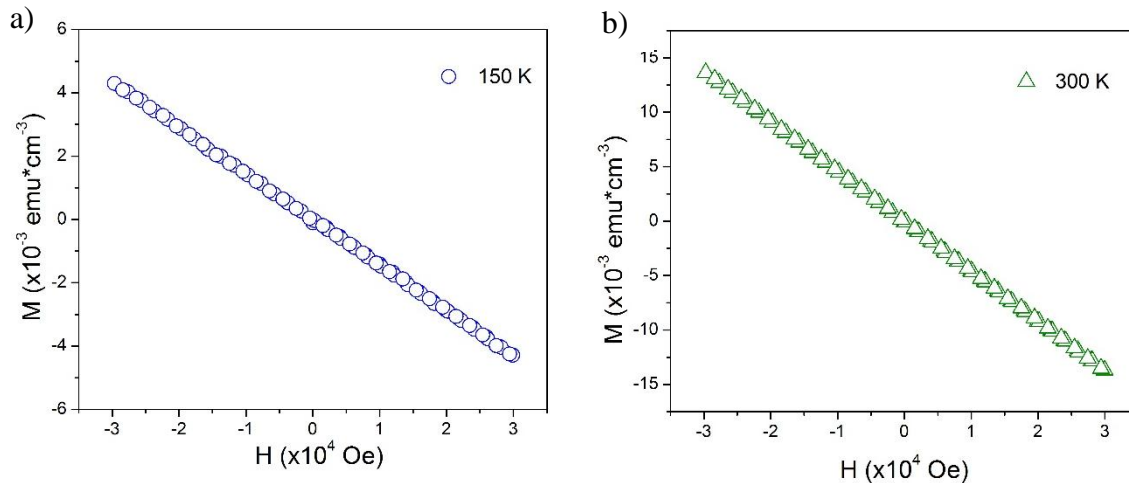


Figura 4. 28. Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 a un $t_d = 10$ min.

Dado el comportamiento lineal tanto a valores de H débiles ($< 1500 \text{ Oe}$) como a valores altos de H ($> 10000 \text{ Oe}$) la susceptibilidad magnética (χ), definida por la ecuación (4.10):

$$\chi \equiv \frac{M}{H} \quad (4.10)$$

resulta ser una constante y la magnetización se relaciona con el campo magnético aplicado como sigue:

$$M \equiv \chi H \quad (4.11)$$

Así pues, para materiales paramagnéticos se tiene que $\chi > 0$ pues la mayoría de los momentos magnéticos se alinean paralelamente a H (ver figura 4.27). De manera análoga, el comportamiento diamagnético se da cuando el material presenta una ausencia de momentos magnéticos de espín ya que no hay electrones desapareados o libres en el material y los momentos magnéticos moleculares tienden a alinearse en sentido opuesto a

la dirección de H debido a la ley de Lenz; por lo tanto, los valores de la susceptibilidad magnética para estos materiales es negativa ($\chi < 0$). Ambos comportamientos son dados para valores de χ menores a la unidad. En la tabla 4-5 se muestran los valores de χ para la muestra de la serie 2 para un $t_d = 10$ minutos con respecto a temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K.

Tabla 4- 5 Valores de χ para la muestra de la serie 2 con un $t_d = 10$ min.

$T (5 \times 10^{-7})$ K	$\chi (\sigma)$ $10^{-6} emu * cm^{-3} * Oe^{-1}$
50	1.13135(35)
150	-0.14081(64)
300	-0.45861(36)

Los datos reportados en la tabla 4-5 corresponden a los valores de χ , junto al error de la medida para cada caso (valores entre paréntesis).

Al variar el t_d de 10 a 15 minutos siguiendo con los demás parámetros constantes para la serie 2 se obtiene un comportamiento significativamente diferente.

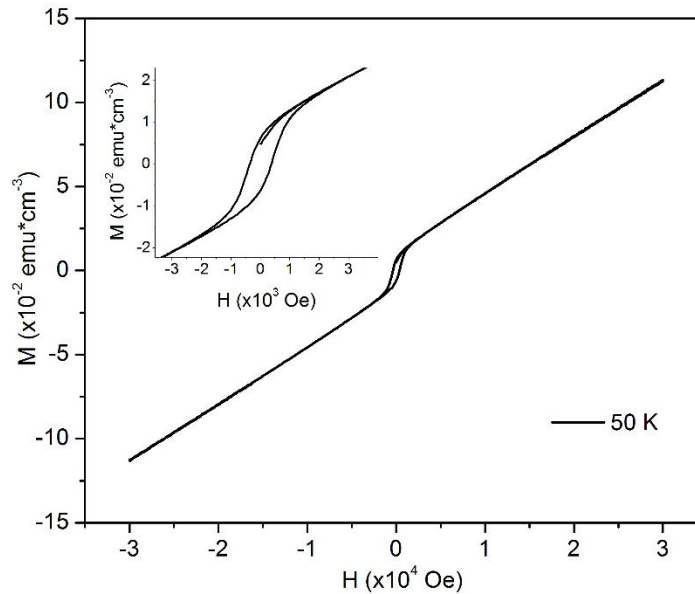


Figura 4. 29 Medida de M vs H tomada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con $t_d = 15$ minutos. El inset de la figura muestra una ampliación de la zona central.

La figura 4.29 muestra la medida de M vs H realizada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con un $t_d = 15$ minutos. El inset de la figura muestra la existencia de una fase ferrimagnética dentro del material basándose en la manifestación de un proceso de histeresis, el cual es asociado a la fase de Mn_2Sb identificadas por las medidas de XRD (ver sección 4.1). Este comportamiento es ocasionado porque los iones de Mn no sólo se encuentran segregados en el material como en el caso de la muestra de la misma serie con un $t_d = 10$ min, pues la conformación de una

fase cristalina de Mn_2Sb da lugar a la distribución localizada de momentos magnéticos y por tanto a regiones del material en el que éstos se encuentran orientados espontáneamente en el mismo sentido con sus vecinos más cercanos. Basado en la curva de histéresis es posible determinar el campo coercitivo (H_c) necesario para poder desimantar ($M=0$) la muestra, además de obtener la magnetización remanente (M_r) que se evidencia al momento en el que hay ausencia de campo magnético aplicado ($H=0$) (ver inset figura 4.29). Para la muestra con $t_d = 15$ minutos, a una temperatura de 50 K se tiene que $H_c = -0.372 \times 10^3$ Oe y una $M_r = (0.62 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Este comportamiento se presenta en una región pequeña de valores de H . En este caso a valores entre -3.7×10^3 Oe y 3.7×10^3 Oe. Para valores mayores a 3.7×10^3 Oe, el comportamiento manifestado es de tipo paramagnético, similar al presentado por la muestra de la misma serie con $t_d = 10$ min (ver figura 4.28), lo que se debe a que la agitación térmica es baja y la concentración de iones de Mn en la muestra se incrementó debido a que t_d es mayor, lo que hace que la alineación de los momentos magnéticos sea representativamente mayor a la contribución diamagnética de la matriz semiconductora de GaSb y del sustrato. Pese a que la muestra manifiesta una fase ferrimagnética, no se muestra una magnetización de saturación (M_s) lo que puede deberse a que el número de dominios en la muestra sea pequeño en comparación a la segregación del Mn que hace que a esta temperatura el material se comporte como un paramagnético a valores de H mayores a 3.7×10^3 Oe. De igual forma, se explica el comportamiento para valores de $H < -3.7 \times 10^3$ Oe.

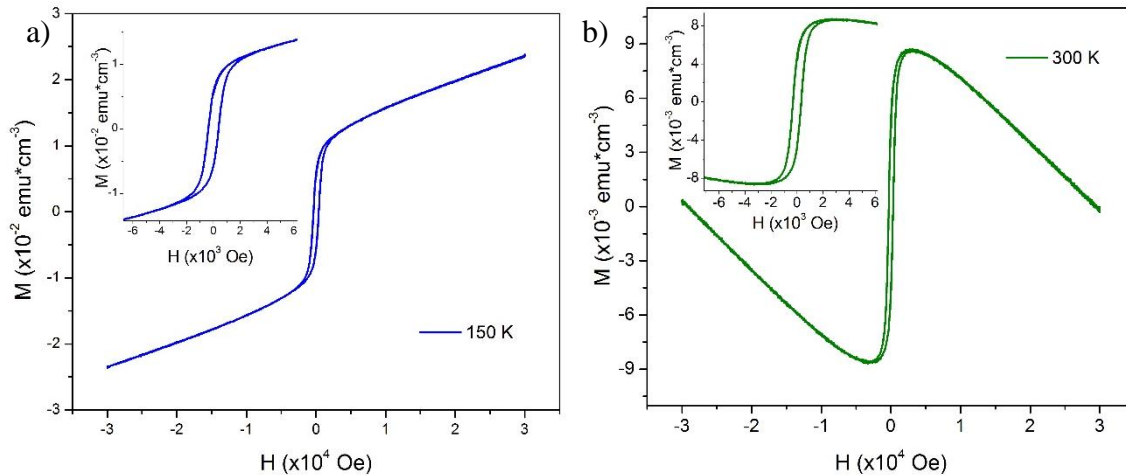


Figura 4. 30 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con $t_d = 15$ min. Los inset en a) y en b) muestran una ampliación de la región central.

Similarmente, el comportamiento mostrado por las muestras y que se presenta en la figura 4.30 a) evidencia una fase ferrimagnética que se manifiesta en el proceso de histéresis ampliado en el inset de la figura. Este comportamiento se presenta igualmente a valores de H entre -3.6×10^3 Oe y 3.6×10^3 Oe, teniendo un $H_c = -0.37 \times 10^3$ Oe con una M_r

$= (0.57 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ emu} * \text{cm}^{-3}$. En comparación con la muestra de la serie 2 con $t_d = 10 \text{ min}$, a 150 K el comportamiento a valores de H mayores a $3.6 \times 10^3 \text{ Oe}$ es de tipo paramagnético aunque en menor medida que lo manifestado a 50 K. Pese al incremento en la agitación térmica el comportamiento tanto ferrimagnético, para valores pequeños del campo H, como paramagnético, a valores más intensos del campo aplicado, se mantienen, aunque hay una reducción en la intensidad del campo H_c en comparación a lo mostrado a una temperatura de 50 K y también en el valor de M_r para esta temperatura.

Esto implica que la desimanación del material no requiera de mayor energía que cuando se encontraba a 50 K, lo que se debe a que el incremento en la agitación térmica logró desorientar algunos dominios en el material y redujo la contribución de la fase ferrimagnética, de igual forma se da la desorientación de momentos magnéticos relacionados con los átomos de Mn disgregados en la muestra causando una reducción en la contribución del comportamiento paramagnético, pese a esto siguen siendo contribuciones más relevantes que la respuesta diamagnética del conjunto GaSb y sustrato.

En contraste, la figura 4.30 b) muestra la variación de M con respecto a los valores de H tomada a una temperatura de 300 K. Se evidencia un cambio en el comportamiento paramagnético del material, reduciéndose éste al mínimo y haciendo visible la manifestación diamagnética de la matriz de GaSb y el sustrato. Sin embargo, la presencia de una fase ferrimagnética en el material persiste pese a la agitación térmica existente. El inset de la figura 4.30 b) muestra la curva de histéresis del material de la cual es posible establecer un valor del $H_c = -0.32 \times 10^3 \text{ Oe}$, con una $M_r = (4.68 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ emu} * \text{cm}^{-3}$.

Adicionalmente, se puede establecer un valor de M_s para esta temperatura ya que el cambio dado en la M a valores de H mayores a $3.4 \times 10^3 \text{ Oe}$ se da debido a que la alineación de los dominios en el material y la contribución de los momentos magnéticos de los iones de Mn en la muestra, no son suficientes para competir con la respuesta diamagnética del sustrato y la fase GaSb. Así pues, el material presenta una $M_s = (8.0 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ emu} * \text{cm}^{-3}$ para un valor de H de $2.7 \times 10^3 \text{ Oe}$.

La figura 4.31 muestra las medidas de M vs H en conjunto para las temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K. Es evidente el cambio en el comportamiento paramagnético de la muestra con respecto al incremento en la temperatura a la cual se realiza la medida. Se muestra el cambio abrupto en la inclinación del comportamiento lineal de M con la variación de H al incrementarse la temperatura. Además, se observa que la contribución diamagnética del sustrato y del compuesto anfitrión de GaSb, aunque pequeña, es significativa a 300 K pero imperceptible para temperaturas de 50 K y 150 K.

En el inset de la figura 4.31 se evidencia los procesos de histéresis que pese al incremento en la temperatura persisten. Se observa también que el decrecimiento, en el área interna de la curva de histéresis, al incrementarse la temperatura, pone en manifiesto que la energía necesaria para poder desimanar la muestra se reduce perceptiblemente, como lo señala la disminución de las secciones extremas de cada ciclo de histéresis y las flechas negras en el inset de la figura 4.31.

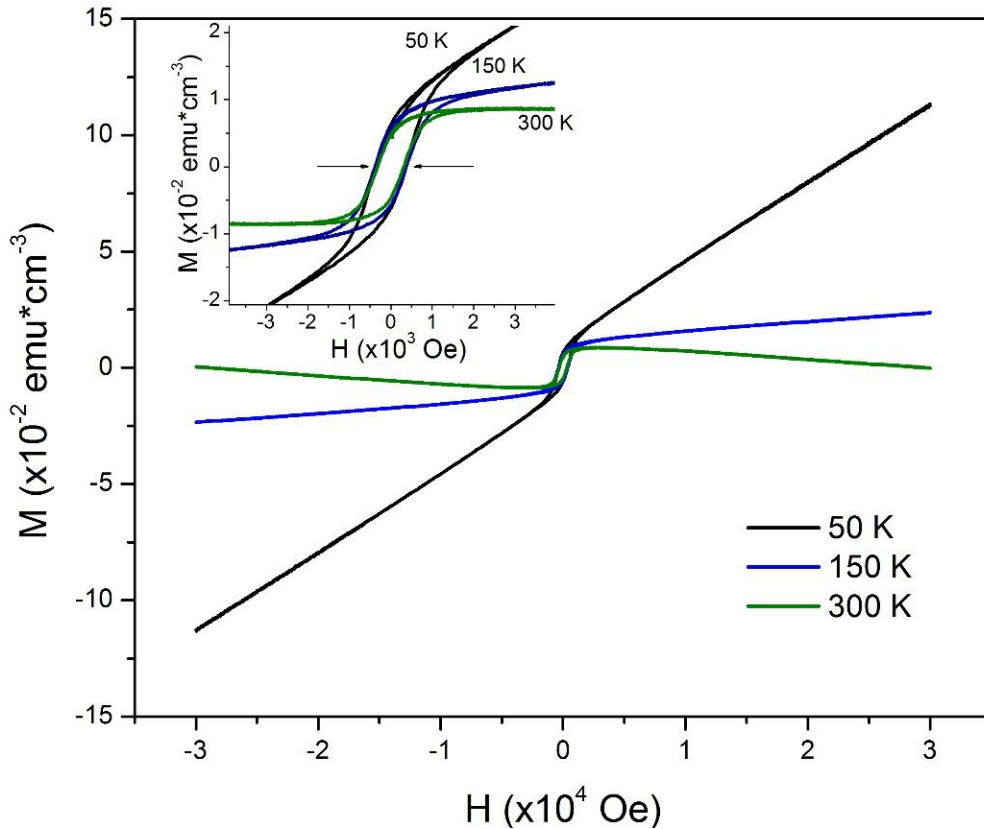


Figura 4.31 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 con $t_d = 15$ min. El inset de la figura muestra los procesos de histéresis registrados a cada una de las temperaturas.

Lo anterior es de gran importancia y es esencial al construir una aplicación tecnológica, pues la coercitividad del material y la región abarcada por los procesos de histéresis son causantes de pérdidas de energía en los dispositivos magnéticos. Es por esta razón que los dispositivos electrónicos usados en el almacenamiento de información deben ser fabricados con materiales que presenten un comportamiento ferromagnético cuya M_r sea perceptible y los campos H_c relativamente pequeños, con el fin de no tener mayores pérdidas de energía al tratar de escribir, borrar o leer la información. Por otro lado, en la tabla 4-6 se registran los valores para los campos H_c y M_r para la muestra con $t_d = 15$ min a las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K.

Adicionalmente, el comportamiento lineal dado a valores de H mayores a 4×10^3 Oe hace posible calcular χ para el comportamiento lineal de M con respecto a H dado por la ecuación (2).

Tabla 4- 6 Valores de H_c y M_r para la muestra de la serie 2 con un $t_d = 15$ min para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K. Los valores entre paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.

$T (5 \times 10^{-7})$ K	$H_c (5 \times 10^{-15})$ 10^3 Oe	$M_r (1.19 \times 10^{-6})$ $10^{-2} emu * cm^{-3}$
50	-0.372	0.622
150	-0.369	0.572
300	-0.319	0.468

Sin embargo, los valores de χ para la fase ferrimagnética son de mayor complejidad pues la relación entre M y H ya no es lineal y la expresión (4.11) queda de la siguiente forma:

$$M \equiv \chi(H)H \quad (4.13)$$

Siendo $\chi(H)$ la susceptibilidad magnética del material que en este caso resulta ser una función de H.

Los valores de χ para los comportamientos paramagnéticos y diamagnéticos presentados a las distintas temperaturas se dan en la tabla 4-7.

Tabla 4- 7 Valores para la χ de la muestra de la serie 2 con un $t_d = 15$ min para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K para valores de H mayores a $|4 \times 10^3|$ Oe . Los valores en paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.

$T (5 \times 10^{-7})$ K	$\chi (\sigma)$ $10^{-6} emu * cm^{-3} * Oe^{-1}$
50	4.36644(49)
150	1.37273(10)
300	-8.33213(10)

Es de notar que la variación de t_d de 10 minutos a 15 minutos es preponderante para la obtención del compuesto ternario $Ga_{1-x}Mn_xSb$ y determina la formación de una fase ferrimagnética como Mn_2Sb incluyendo el comportamiento paramagnético dado por la presencia de iones de Mn distribuidos en la muestra, pero lo suficientemente distanciados para una interacción mínima entre los mismos. Este parámetro es fundamental para poder dotar al material de un comportamiento magnético que evidencie procesos de histéresis y pueda ser utilizado para aplicaciones tecnológicas como el desarrollo de dispositivos espintrónicos.

La figura 4.32 muestra el comportamiento de M a medida que varía H a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada bajo los parámetros de la serie 3 (ver tabla 4-4) con una $T_s = 523$ K. El comportamiento lineal de M con respecto a valores de H mayores a 2.0×10^3 Oe es debido a que la agitación térmica es baja y la contribución mayoritaria a M se da por la presencia de iones de Mn en vista a que su concentración es similar a la de la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 teniendo en cuenta que el t_d es el

mismo, siendo éste un parámetro fundamental para que el comportamiento paramagnético se presente como fue mostrado en apartados anteriores (ver figuras 4.29, 4.30 y 4.31).

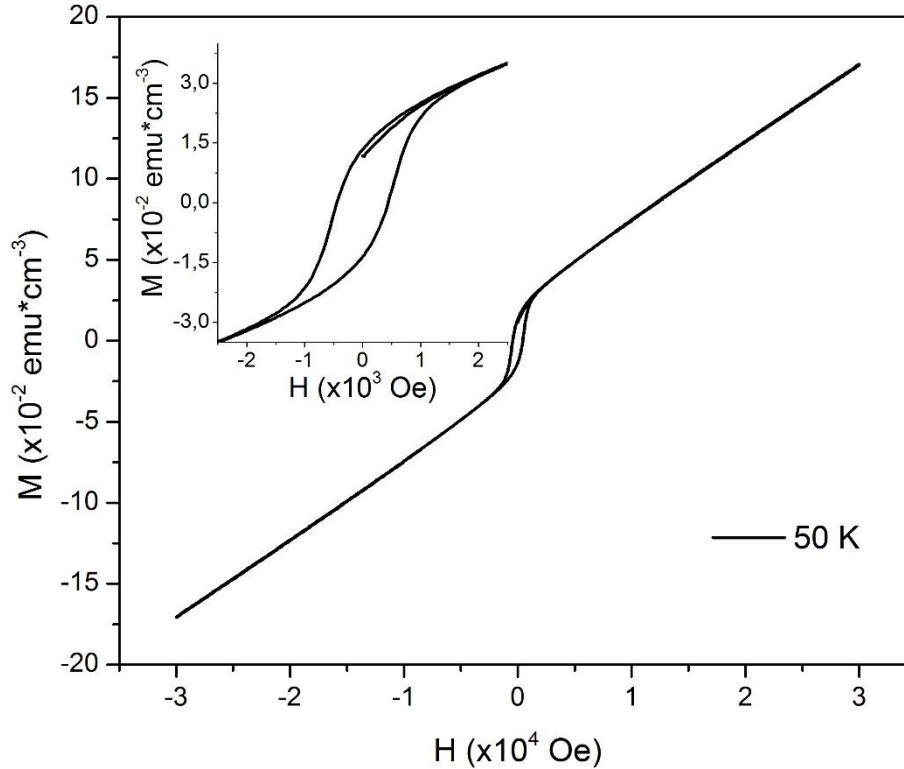


Figura 4.32 Medida de M vs H tomada a una temperatura de 50 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3 a una $T_s = 523$ K. El inset de la figura muestra una ampliación de la región central.

Adicionalmente, el proceso de histéresis presente en el material, se atribuye a la formación de las fases cristalinas Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 identificadas por XRD (ver figura 4.1 c)). El incremento en T_s favorece la reacción y difusión de los iones de Mn con la matriz semiconductor de GaSb en formación simultánea con la adición de los mismos, por esta razón la fase cristalina de Mn_2Sb se incrementa y hace que la contribución del comportamiento ferrimagnético y ferromagnético presenten un valor mayor ($M_r = (1.34 \pm 0.02) \times 10^{-2}$ Oe) en comparación con la muestra obtenida con los parámetros de la serie 2 cuando la $T_s = 423$ K (ver tabla 4-6, figura 4.29 y 4.33).

El inset de la figura 4.32 evidencia el proceso de histéresis dado por la contribución de las fases ferrimagnética y ferromagnética, favorecida por la elevación de la T_s , se tiene una mayor presencia de la formación de Mn_2Sb y la constitución de la fase ferromagnética Mn_2Sb_2 , lo que incrementa la distribución de dominios magnéticos en el material, es así como se incrementan los valores del campo coercitivo, con un valor de $H_c = -0.44 \times 10^3$ Oe. Esto indica que el ferrimagnetismo de la muestra es más resistente que el obtenido con una $T_s = 423$ K, y se encuentra apoyado por la fase ferromagnética, es decir que se

requiere de más energía para que el material pierda su imanación. Esto se observa también en el incremento del área interna de la curva de histéresis.

De igual forma, en la figura 4.33 se observan las medidas realizadas de M vs H para la misma muestra con una $T_s = 523$ K tomadas a temperaturas de 150 K y 300 K. En éstas se evidencia el cambio en el comportamiento paramagnético dado a valores de H mayores a 1.5×10^3 Oe como es de esperarse al tener en cuenta que la agitación térmica, aunque el comportamiento diamagnético del sustrato y la matriz semiconductor de GaSb no se hace significativo a 150 K, al igual que en la muestra de la serie 2, a 300 K hay suficiente agitación térmica para destruir el comportamiento paramagnético dado por la alineación aleatoria de momentos magnéticos de los iones de Mn y se manifiesta la naturaleza diamagnética del sustrato y la matriz semiconductor de GaSb (ver figura 4.33 a) y figura 4.33 b) respectivamente). En la figura 4.33 b) el cambio de la M de un valor máximo a una disminución progresiva de la misma, permite la estimación de una M_s que se da a un valor $H = 0.45 \times 10^3$ Oe con un valor de $M_s = (2.04 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$.

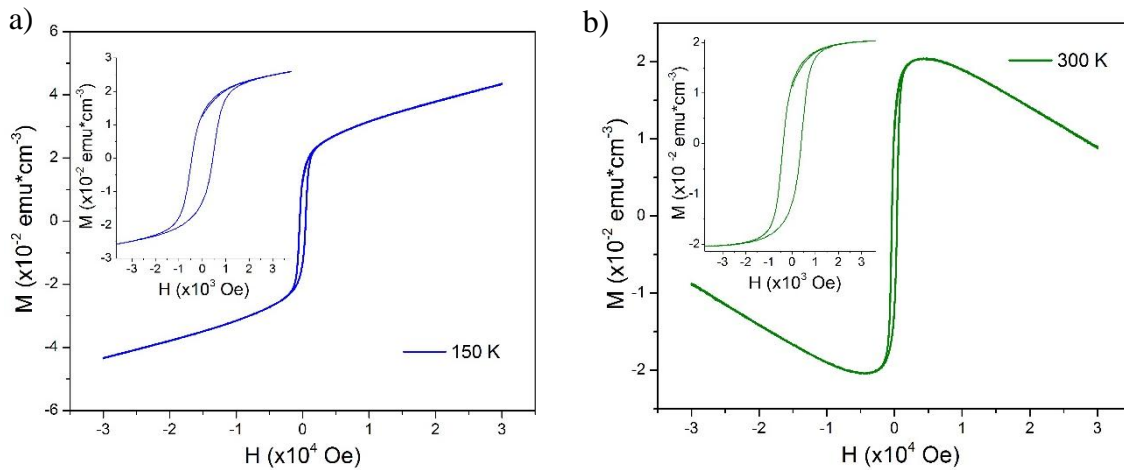


Figura 4. 33 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3. Los inset en a) y en b) muestran una ampliación de la región central de cada una respectivamente.

Por otro lado, para una temperatura de 50 K, el campo $H_c = -0.44 \times 10^3$ Oe y el valor de $M_r = (1.33 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sin embargo, se observa un cambio en el valor de los campos coercitivos H_c y los valores de M_r dados por $H_c = -0.41 \times 10^3$ Oe y un valor $M_r = (1.17 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ para una temperatura de 300 K y valores de $H_c = -0.44 \times 10^3$ Oe y $M_r = (1.29 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ para la temperatura de 150 K. El hecho de encontrar campos coercitivos similares entre los valores dados a 50 K y 150 K es debido al hecho de que al tener una T_s mayor la formación de dominios magnéticos se incrementa en el momento de la fabricación del material, al igual que la difusión de los átomos de Mn en el mismo, así pues, la agitación térmica reduce el valor de M_r en menos del 3 % por lo que el área interna a las curvas de histéresis a ambas temperaturas es similar.

No obstante, la diferencia en la M_r a 50 K con la adquirida a 300 K es de cerca del 12% evidencia clara de la desorientación dada por agitación térmica, esto en conjunto con la

disminución en el valor del campo coercitivo hace que el área interna a la curva de histéresis sea perceptiblemente menor en comparación con la adquirida a 50 K y a 150 K.

La figura 4.34 muestra en conjunto la medida de M vs H a las temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K para la misma muestra (serie 3 con $T_s = 523$ K). El inset de la figura revela la reducción del área interna a la curva de histéresis a medida que se incrementa la temperatura. En el inset de la figura 4.34 se observa que los valores dados de M_r disminuyen hasta cerca de un 12% aunque sigue siendo mayor a los valores de la magnetización remanente mostrados por la muestra a $T_s = 423$ K.

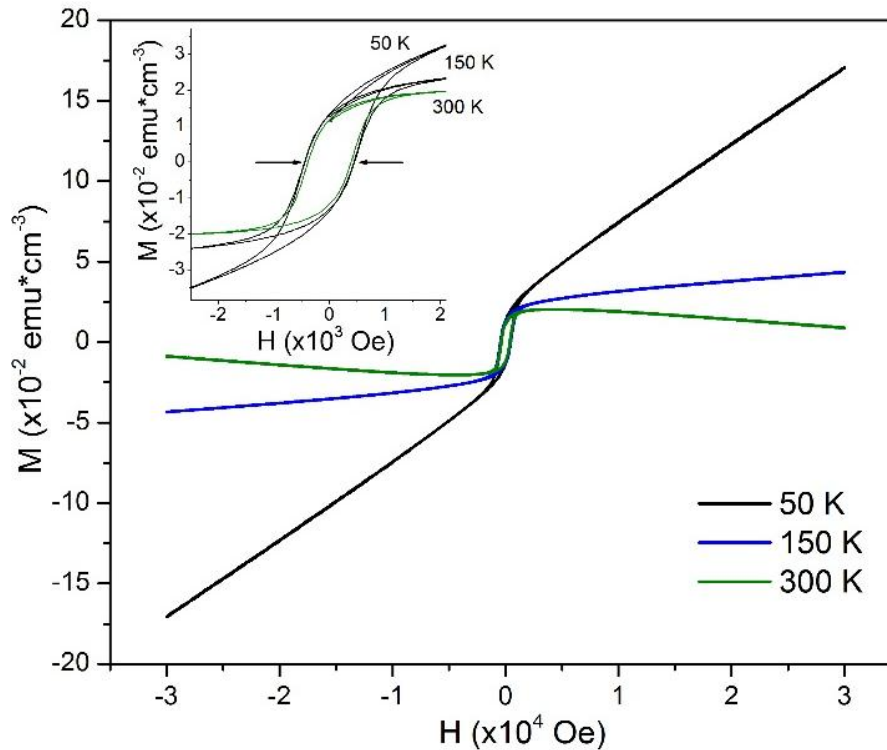


Figura 4. 34 Medidas de M vs H tomadas a temperaturas de 50 K, 150 K y 300 K para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3 a una $T_s = 523$ K. El inset de la figura muestra la reducción en el área de la curva de histéresis para las temperaturas correspondientes.

En la tabla 4-8 se muestran los valores de los campos H_c y M_r para la muestra obtenida en la serie 3 con una $T_s = 523$ K. Los valores de M_r son significativamente superiores a los registrados en la tabla 4-7. Sus diferencias porcentuales son de 53% para la temperatura de 50 K, 56% para 150 K y del 60 % para 300 K. Estas diferencias se deben a que las formaciones de fases cristalinas incrementan, sustancialmente, la generación de dominios dado que, al elevar la temperatura del sustrato de 423 K a 523 K, manteniendo el mismo $t_d = 15$ minutos, hace que la fase Mn_2Sb se dé con mayor facilidad y su distribución por el material es más uniforme.

Tabla 4- 8 Valores de H_c y M_r para la muestra de la serie 3 con un $t_d = 15$ min y $T_s = 523$ K para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K. Los valores entre paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.

$T (5 \times 10^{-7})$ K	$H_c (5 \times 10^{-15})$ 10^3 Oe	$M_r (1.19 \times 10^{-6})$ $10^{-2} emu * cm^{-3}$
50	- 0.445	1.34
150	-0.442	1.29
300	-0.388	1.17

En la tabla 4-9 se muestran los valores de χ cuando la M y H se relacionan siguiendo la relación (4.11) y asociados a los comportamientos paramagnéticos y diamagnéticos discutidos anteriormente.

Tabla 4- 9 Valores para la χ de la muestra de la serie 3 con un $t_d = 15$ min y un $T_s = 523$ K para las temperaturas 50 K, 150 K y 300 K para valores de H mayores a $|3 \times 10^3|$ Oe . Los valores en paréntesis dan cuenta del error de la medida en cada caso.

$T (5 \times 10^{-7})$ K	$\chi (\sigma)$ $10^{-6} emu * cm^{-3} * Oe^{-1}$
50	6.99284(10)
150	2.72442(10)
300	-0.51434(10)

Los valores de la χ dados en la tabla 4-9 muestran un incremento significativo en comparación a los valores de la susceptibilidad magnética para las muestras de las serie 2 (ver tablas 4-5 y 4-7).

Por otra parte, la relación entre la M y H gobernada por el comportamiento diamagnético en el caso de la temperatura de 300 K, es posible establecer la permeabilidad magnética (μ) de las muestras para esta temperatura. La relación bajo este comportamiento está dada por la ecuación (4.14)

$$\mu \equiv \mu_0(1 + \chi) \quad (4.14)$$

En el sistema internacional de unidades la conversión entre $emu * cm^{-3} * Oe^{-1}$ para la obtención de χ adimensional es un factor de 4π . Así pues

$$\mu \equiv \mu_0(1 + 4\pi\chi) \quad (4.15)$$

Los valores calculados con la ecuación (4.15) son dados en la tabla 4-10. Estos datos evidencian que la contribución diamagnética del material es significativamente pequeña lo cual hace que la permeabilidad magnética sea muy cercana a la permeabilidad del vacío.

Para una observación más clara de este hecho se calcula también la permeabilidad relativa del material. Como era de esperarse, la permeabilidad magnética de las muestras es muy cercana a la del vacío a una temperatura de 300 K si sólo se observa el comportamiento

diamagnético, claro está que la contribución de la fase ferrimagnética no ha sido tenida en cuenta en su totalidad, debido a la complejidad de la función $\chi(H)$, sin embargo, se ha realiza una estimación del máximo valor para μ de la fase ferrimagnética teniendo en cuenta los valores estimados de M_s y el valor de H al que ocurre la saturación de la fase. Los valores son presentados en la tabla 4-10 y es notable que μ_r es mayor a la unidad, como era de esperarse, aunque suficientemente cercana para suponer que $\mu \approx \mu_0$.

Tabla 4- 10 Valores para la μ y μ_r para las muestras dadas por las series 2 y 3 a una temperatura de 300 K para las fases diamagnética, ferrimagnética y ferromagnética.

Serie	Parámetro variado	μ ($10^{-6}Tm/A$)	$\mu_r = \mu/\mu_0$
Fase Diamagnética			
2	$t_d=10$ min	1.25664	0.99999
2	$t_d=15$ min	1.25651	0.99990
3	$T_s = 523$ K	1.25663	0.99999
Fase Ferrimagnética y Ferromagnética			
2	$t_d=15$ min	1.25668	1.00003
3	$T_s = 523$ K	1.25735	1.00056

En esta sección se ha realizado el análisis de las medidas de M vs H , se obtuvieron los valores de la susceptibilidad magnética (χ) para todas las muestras en las regiones de los valores de H en las que la relación entre M y H era lineal, se reportan los campos coercitivos (H_c) para cada una de las muestras y para todas las temperaturas estudiadas junto con los valores de la magnetización remanente (M_r) y la magnetización de saturación (M_s) en los casos en los que fue posible. Se presentan los cálculos de la permeabilidad magnética (μ) del material y su permeabilidad relativa (μ_r), además de la correspondencia entre los parámetros de síntesis y la aparición de un comportamiento ferromagnético y paramagnético esencialmente controlado por el tiempo de depósito (t_d) y el incremento en la temperatura del sustrato (T_s).

4.4.2 Medidas de magnetización en función de la temperatura

Medidas de variación del momento magnético con respecto a la temperatura fueron tomadas a través de un Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas (MPMS por sus siglas en inglés) basado en el método de muestra vibrante (Vibrant Sample Measurement VSM). En este apartado se realiza el análisis del comportamiento de la magnetización (M) con respecto a la temperatura (T). Se establece la temperatura para la cual el material tiende a perder sus propiedades de imanación y se correlacionan con la variación en los parámetros de síntesis involucrados en la obtención del material ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ (ver tabla 4-4). Las muestras involucradas en este estudio corresponden a las series 2 y 3 tratadas en la sección 4.4.1. La dependencia de M con respecto a T es de vital importancia para identificar cómo se comportan las fases responsables del comportamiento magnético, estudiado por medio de las medidas de M vs H , con respecto a los cambios de temperatura.

Las medidas fueron tomadas en un rango de temperaturas desde 50 K a 340 K. Se reportan distintos comportamientos para cada muestra asociados a las fases presentes en las muestras.

La figura 4.35 presenta la variación de la imanación del material con respecto al incremento de T entre 50 y 340 K. Cada una de las etapas dadas en los recuadros de la figura, describen la manera en la que la agitación térmica afecta la orientación de los momentos magnéticos responsables del comportamiento magnético del compuesto. El decrecimiento de M con respecto al incremento en T corrobora lo evidenciado por las medidas de M vs H , que a temperaturas bajas (región a)) la respuesta paramagnética del material, dada por la presencia de los iones de Mn, es significativamente mayor que la respuesta diamagnética del GaSb y el sustrato representados por el fondo en gris. Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura el paramagnetismo del material se ve reducido, la agitación térmica hace que los momentos magnéticos se orienten aleatoriamente y de manera progresiva como lo ilustra la región b) del gráfico; hasta que a una $T \sim 124$ K, el valor de M se ha reducido a cero.

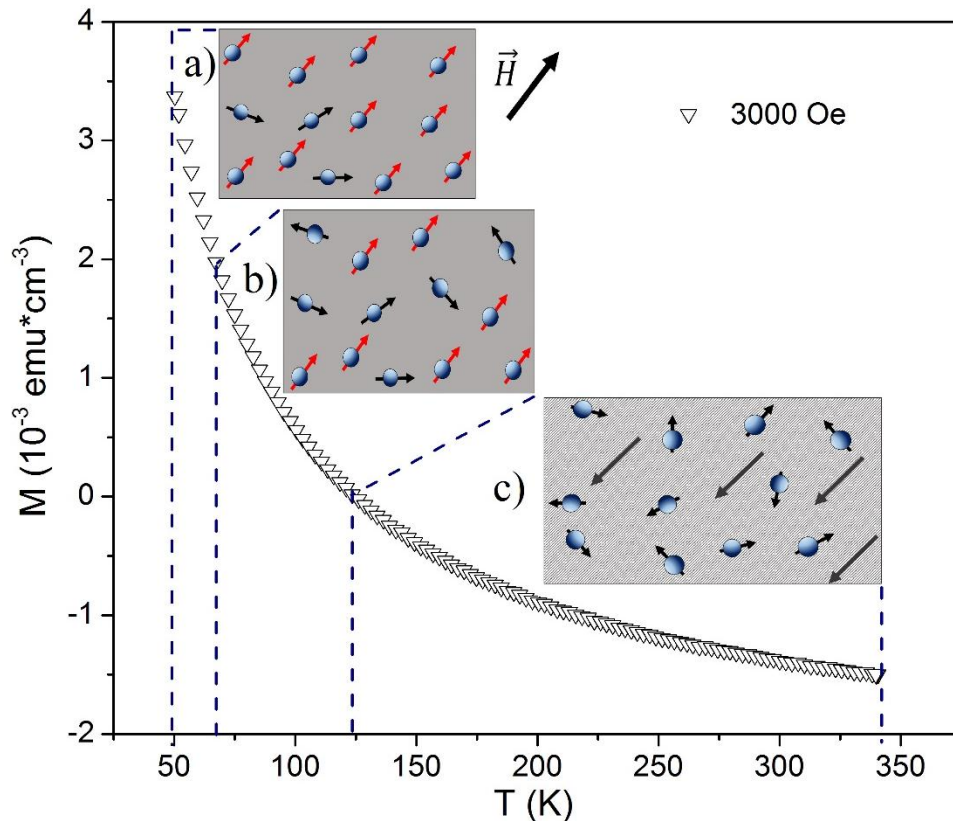


Figura 4. 35 Medida de M vs T a 3000 Oe para la muestra de la serie 2 $t_d = 10$ min. a) Paramagnetismo fuerte, b) Paramagnetismo débil y c) diamagnetismo del GaSb y el sustrato.

A partir de $T \sim 124$ K se observan valores de $M < 0$ lo que se debe a que la respuesta diamagnética del material se incrementa como lo describe la región c) al mostrar la aleatoriedad en la orientación de los momentos magnéticos de los iones de Mn y la

respuesta diamagnética dominante dada por el fondo de líneas y flechas grises con una orientación contraria a la mostrada por el campo aplicado \vec{H} . Así que el sistema tiende a mantenerse en un valor de la magnetización constante dado por la relación (4.16)

$$M = \chi H_{\text{aplicado}} \quad (4.16)$$

El valor de χ es tomado de la tabla 4-5 para una temperatura de 300 K y H_{aplicado} es dado por la intensidad del campo magnético aplicado a la hora de tomar la medida. En este caso, para la muestra con $t_d = 10$ min el valor límite corresponde a $M = -1.354 \times 10^{-3} \text{ emu} * \text{cm}^{-3}$.

De manera análoga, la figura 4.36 muestra la medida de M vs T para la muestra de la serie 2 con $t_d = 10$ min. La figura 4.36 a) muestra el comportamiento paramagnético hasta una temperatura de $T = 124.2$ K donde el valor de M se hace nulo. Esta medida fue tomada bajo la aplicación de un campo magnético de 10000 Oe por lo que el valor de magnetización al que tiende el sistema está dado por la ecuación (4.16) con el valor de susceptibilidad de la tabla 4-5 a una temperatura de 300 K obteniendo el valor límite de $M = -4.59 \times 10^{-3} \text{ emu} * \text{cm}^{-3}$.

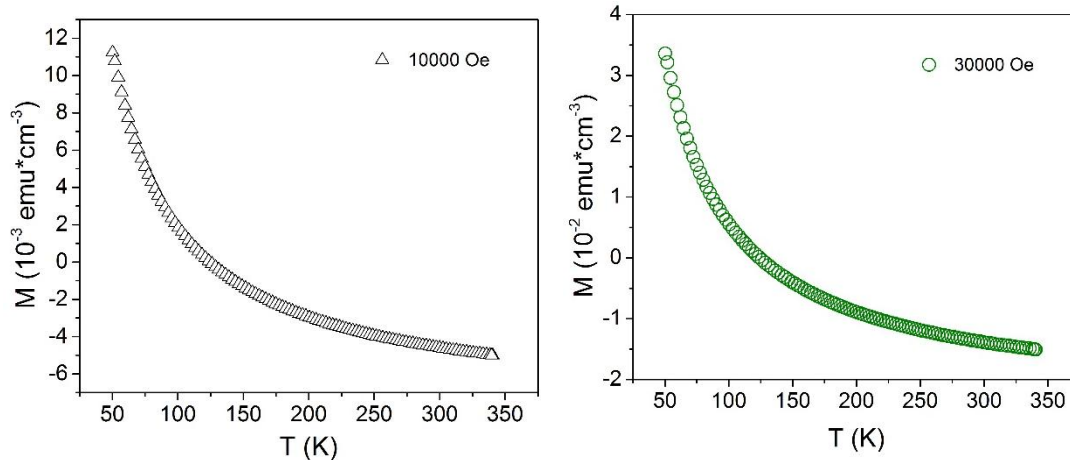


Figura 4.36 Medidas de M vs T tomadas a valores de H de a) 10000 Oe y b) 30000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 y $t_d = 10$ min.

Similarmente, en la figura 4.36 b) se observa el mismo tipo de comportamiento pese a la intensidad del campo aplicado (30000 Oe) y el valor de magnetización al cual se acerca el sistema es dado por $M = -1.38 \times 10^{-2} \text{ emu} * \text{cm}^{-3}$. Este comportamiento se encuentra en concordancia con lo discutido en la sección 4.4.1 en la que se presentan comportamientos paramagnéticos a una temperatura de 50 K y diamagnéticos para las temperaturas de 150 K y 300 K en las medidas de M vs H (ver figuras 4.27 y 4.28).

La figura 4.37 evidencia las temperaturas a las cuales el sistema pierde su imanación, que se observa en el punto de intersección de las curvas, para distintos valores del campo aplicado, además de los valores cercanos a los que esto sucede.

Es de notar que la intensidad del campo magnético aplicado no afecta en forma significativa el valor de la temperatura a la cual sucede la desimanación de la muestra, aunque es notorio el cambio en el valor límite de la magnetización al que tiende el sistema y el valor máximo de imanación dado a bajas temperaturas.

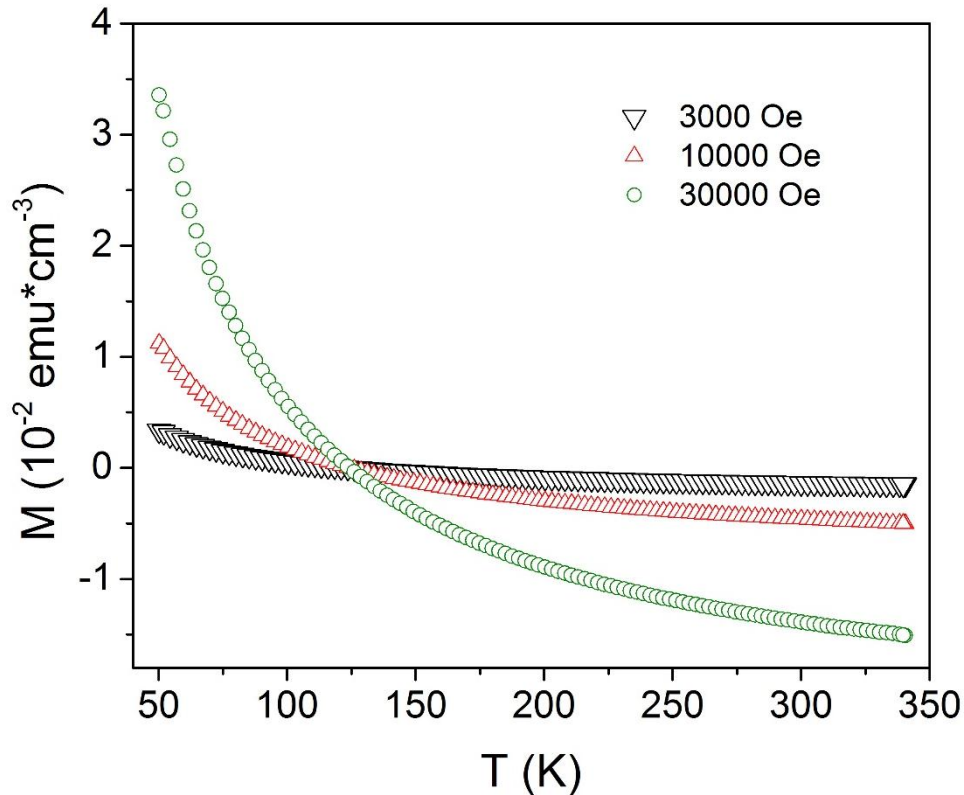


Figura 4. 37 Medida de la M vs T tomada en un campo magnético aplicado de 3000 Oe para la muestra obtenida con los parámetros de la serie 2 a un $t_d = 10$ min.

No obstante, la figura 4.38 muestra la curva de M vs T para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 y $t_d = 15$ min, bajo la presencia de un campo magnético constante de 3000 y 10000 Oe con valores de $M > 0$ para todo el rango de temperaturas.

Debido a que la muestra presenta una M_s pequeña en comparación con la respuesta paramagnética, dada a bajas temperaturas, y alta en comparación con la respuesta diamagnética (dada a una temperatura de 300 K) para un valor mayor a 3000 Oe (ver figura 4.30), no es posible establecer un rango de temperatura en el que el sistema tienda a permanecer en un estado de saturación pese a que la mayor contribución a M es dada por la fase ferrimagnética.

Nuevamente, la agitación térmica creciente a medida que T se eleva hace que tanto el comportamiento ferrimagnético como el paramagnético se reduzcan, de tal forma que se presentan valores negativos de M cuando la medida se realiza bajo un campo aplicado de 30000 Oe.

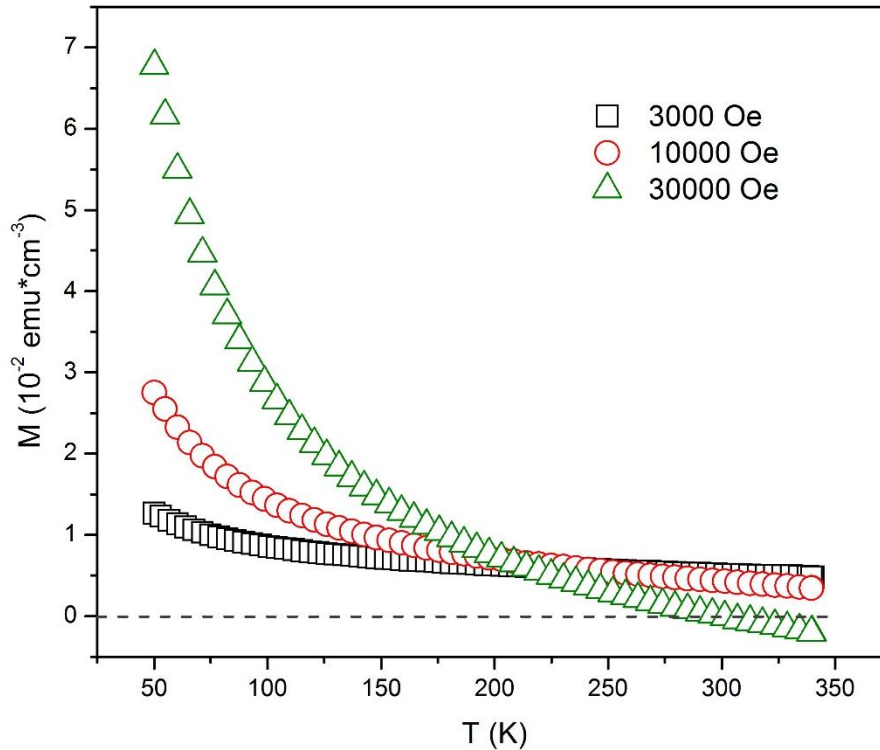


Figura 4. 38 Medidas de M vs T tomadas en un campo magnético aplicado de 3000, 10000, y 30000 Oe. Para la muestra obtenida con los parámetros de la serie 2 a un $t_d = 15$ min.

En este caso, la respuesta de la magnetización se da por la competencia entre la conservación de dominios ferrimagnéticos alineados con el campo aplicado, la agitación térmica y la inducción magnética dada por el material diamagnético. Cerca a los 300 K los momentos de los iones de Mn difundidos en el material y que no conforman parte de una fase cristalina ferrimagnética se encuentran alineados aleatoriamente y su contribución paramagnética es mínima.

Evidentemente, los valores de respuesta del sistema se incrementan a medida que la muestra se somete a diferentes intensidades del campo magnético aplicado en cada experimento. De la figura 4.38 es posible observar que la respuesta para temperaturas menores a 300 K los valores para la magnetización son $M \geq 0$.

En contraste con lo observado en la muestra $t_d = 10$ min, en la cual, alrededor de 124.5 K se registra una magnetización nula, y la cual no evidenciaba dependencia con la intensidad del campo magnético externo (ver figura 4.37), la temperatura a la que la magnetización es nula para la muestra a $t_d = 15$ min varía con la intensidad del campo aplicado debido a la presencia de la fase ferrimagnética. Así mismo, para temperaturas mayores a ésta la magnetización tomaba valores negativos (ver figura 4.37) bajo la acción de los diferentes valores del campo magnético impuesto en cada prueba.

Por otro lado, para la muestra obtenida con un $t_d = 15$ min, $M > 0$ para todo el rango de temperaturas cuando los campos impuestos corresponden a 3000 y 10000 Oe, mientras que, $M < 0$ para temperaturas mayores a los 300 K cuando el campo aplicado es de 30000 Oe. Ésto puede deberse a la competencia entre el ferrimagnetismo débil (ver figura 4.30 b)) dado por dominios que persisten pese al incremento en la agitación térmica y la reacción diamagnética de la matriz semiconductora GaSb y el sustrato. Ya que la intensidad del campo es alta la respuesta diamagnética logra sobreponerse a la magnetización dada por la fase ferrimagnética generando valores negativos para M .

Aunque la forma que describen las curvas, en la figura 4.38, son fácilmente asociable a un comportamiento paramagnético, es necesario notar que las curvas de M vs H presentan la existencia de un proceso de histéresis asociado a la fase ferrimagnética Mn_2Sb cuya M_s es difícil de establecer a temperaturas bajas y es susceptible al incremento de la temperatura (ver inset figura 4.31). Por lo que no es perceptible un rango de temperaturas que muestren un nivel de saturación, dando a entender que la temperatura de Curie del material es menor a 50 K. Esto se encuentra en concordancia con la literatura [4,21,22,23] y representan un reto importante que ha comenzado a tener gran interés por parte de la comunidad científica con algunos resultados interesantes con temperaturas críticas cercanas a la temperatura ambiente [24, 25].

De la figura 4.39 se observa la curva de M vs T para un campo de 30000 Oe. Los distintos inset en la figura ilustran el comportamiento de los dominios ferrimagnéticos y los momentos magnéticos dados por los iones de Mn en el material.

En la figura 4.39 se muestra que a bajas temperaturas la respuesta preponderante es debida a la alineación de la mayoría de los distintos dominios dentro del material y a la contribución paramagnética de los iones de Mn difundidos en el mismo (ver figura 4.39 a)). En la región b) el incremento en la temperatura afecta significativamente la orientación de algunos momentos y dominios magnéticos, aunque persiste un valor no nulo de M .

En consecuencia, el incremento en la agitación térmica es suficiente para alterar sustancialmente la alineación de los iones difundidos en el material con la dirección del campo externo y se debilitan la orientación de dominios magnéticos donde la respuesta diamagnética del sustrato y la matriz de GaSb se hace relevante (ver figura 4.39 c)). La temperatura a la cual el sistema toma el valor $M = 0$, se da ya que la intensidad del campo junto con la competencia entre la agitación térmica y la orientación de dominios y momentos magnéticos a favor de la dirección del campo externo logra hacerse del orden de la respuesta diamagnética haciendo que la magnetización total se anule.

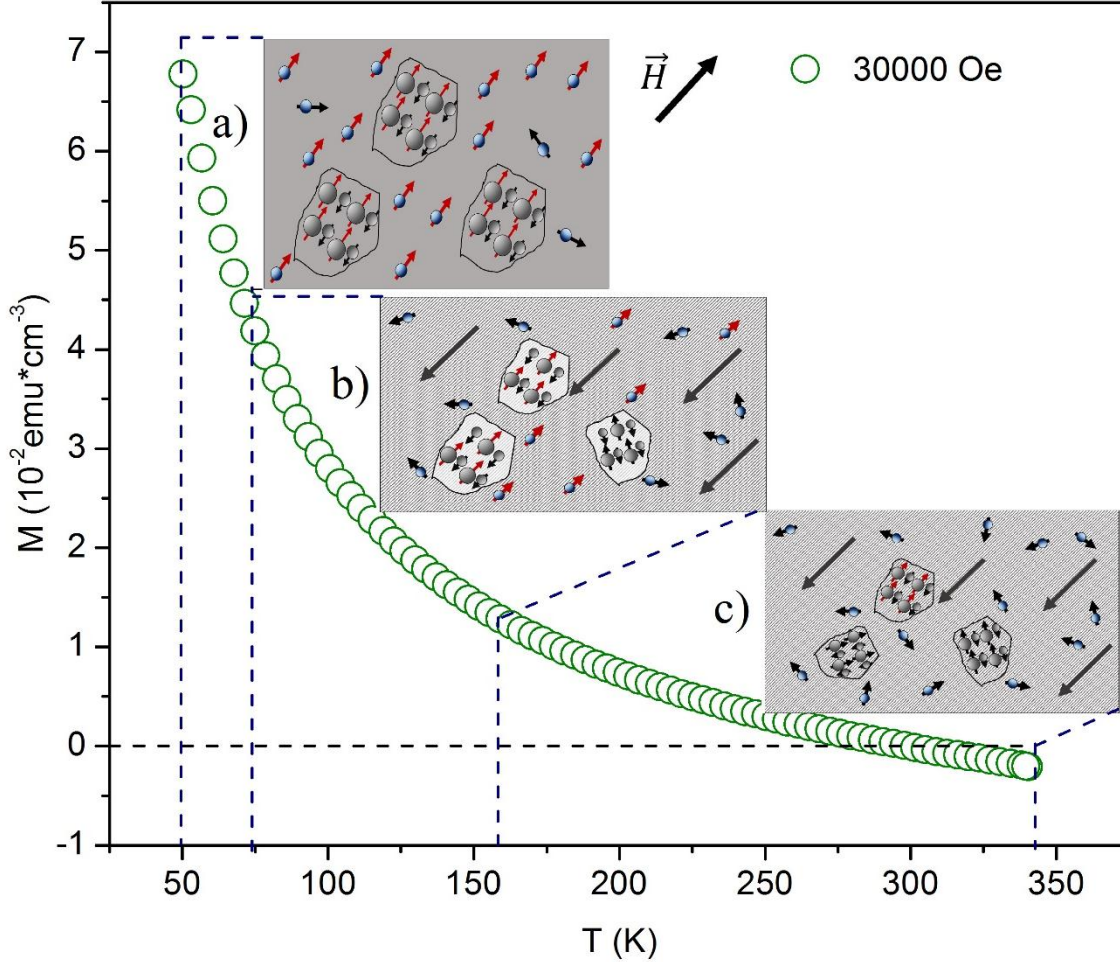


Figura 4. 39 Medida de M vs T aplicando un campo externo de 30000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 2 y $t_d = 15$ min. Las figuras en los inset a), b) y c) son ilustraciones de cómo la orientación de los momentos magnéticos se ve afectada por el incremento en la agitación térmica.

Es claro que la formación de las fases cristalinas se debe en gran medida a que el tiempo de depósito se incrementó, haciendo que se dispusiera de mayor cantidad de iones de Mn para formar especies como Mn_2Sb , en consecuencia, es el parámetro que enmarca la generación de la naturaleza ferrimagnética-paramagnética presente incluso cuando la agitación térmica se incrementa.

A diferencia de las muestras depositadas con los parámetros de la serie 2 ($t_d = 10$ min y 15 min con $T_s = 423$ K), la figura 4.22 muestra que los valores de la magnetización son positivos ($M > 0$) para todo el rango de temperaturas. Aunque el comportamiento de las curvas para los 3 distintos campos aplicados son similares, la diferencia fundamental radica en que predomina la contribución ferrimagnética y ferromagnética a temperaturas superiores a 300 K, sobreponiéndose a la contribución diamagnética dada por el sustrato y la fase GaSb.

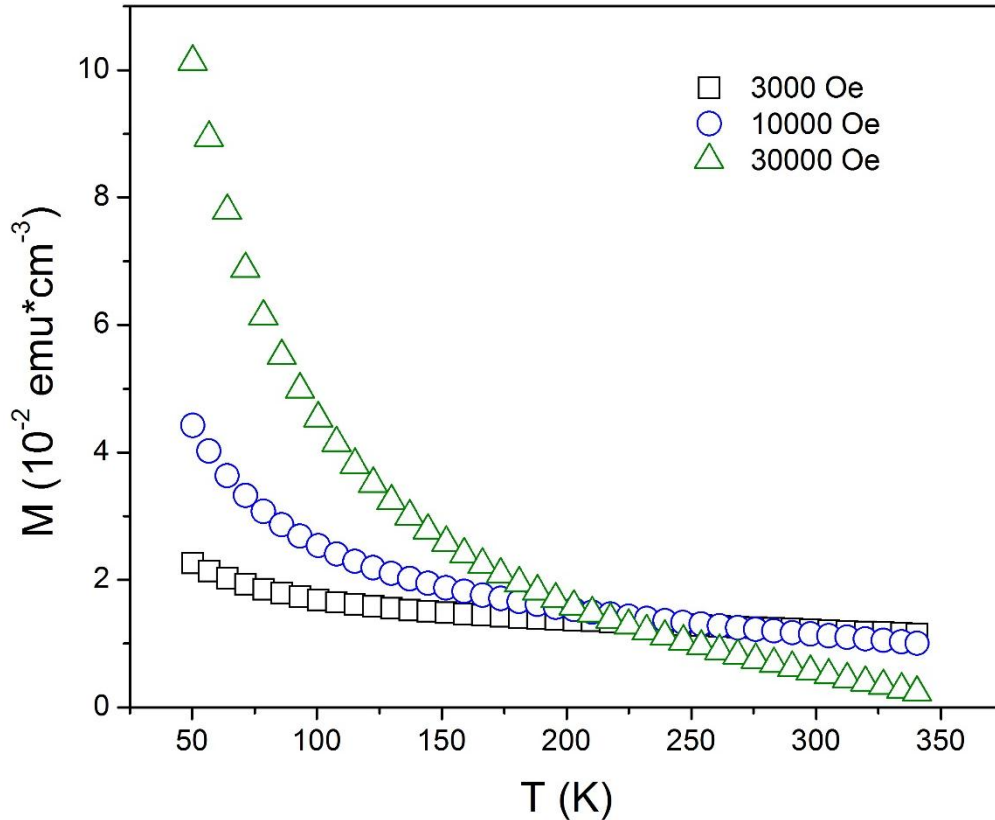


Figura 4. 40 Medidas de M vs T aplicando un campo externo de 3000, 10000 y 30000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3, $t_d = 15$ min y $T_s = 523$ K.

Adicionalmente, este comportamiento se asocia al incremento de T_s a través de la generación de fases cristalinas más representativas dentro del material (ver figura 4.1). La elevación de la temperatura del sustrato al momento de fabricación implica un favorecimiento en la formación de especies dentro del compuesto, en este caso las fases Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 las cuales son responsables de los procesos de histéresis y de los valores positivos de M a medida que la temperatura aumenta.

Se hace evidente que el incremento en el tiempo de depósito de 10 a 15 min garantiza la disponibilidad mínima requerida para que se den, iones de Mn difundidos entre el compuesto (responsables del comportamiento paramagnético a bajas temperaturas) y átomos de Mn que forman fases cristalinas de Mn_2Sb asociadas al comportamiento ferrimagnético del material. Sin embargo, para altos campos magnéticos externos (10000 y 30000 Oe) la magnetización puede tomar valores tanto positivos como negativos, lo que indica que la competencia entre la respuesta diamagnética del sustrato y la fase GaSb es representativa y supera, a temperaturas cercanas a 300 K, la respuesta ferri-ferromagnética presente a estas temperaturas, pero muy débil.

No obstante, De la figura 4.23 puede verse que el incremento de la T_s permite la formación de dominios magnéticos al fomentar la cristalización de fases como Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 (ver figura 4.1), puesto que, la organización en redes cristalinas facilita la interacción entre

momentos magnéticos y por tanto la generación de regiones con momentos magnéticos alineados paralelamente.

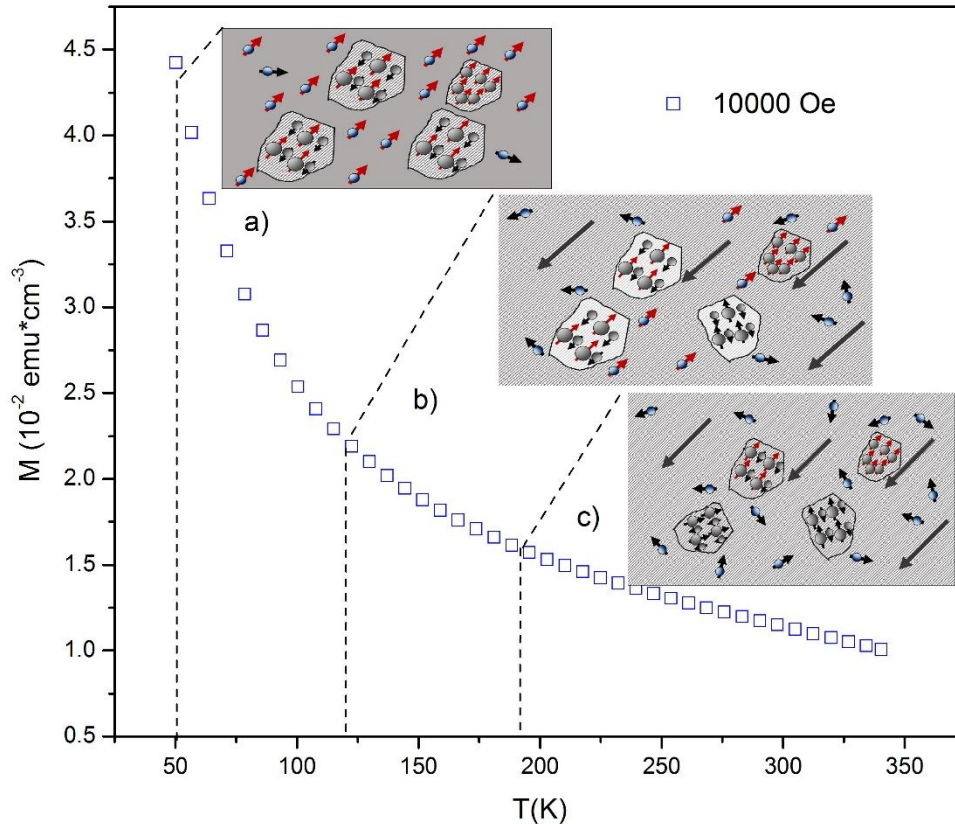


Figura 4. 41 Medida de M vs T aplicando un campo externo de 10000 Oe para la muestra fabricada con los parámetros de la serie 3 y $t_d = 15 \text{ min}$. Las regiones a), b) y c) describen los procesos dados debido a la agitación térmica creciente al incrementarse la temperatura.

La figura 4.41 a) ferri-ferro y paramagnetismo, presentes en la muestra a bajas temperaturas. Así mismo, en la figura 4.41 b) el incremento de T comienza a afectar significativamente la orientación de algunos momentos y dominios magnéticos y en la figura 4.41 c) La agitación térmica elevada hace que pocos dominios magnéticos puedan alinearse con el campo y M decae a medida que T se acerca a 340 K . Así, al tener regiones de la muestra con mayor presencia de dominios magnéticos la agitación térmica no es suficiente para desalinearlos por completo, permitiendo que la respuesta por parte de las fases ferrimagnética y ferromagnética decrezca con el incremento de la temperatura, pero superen las contribuciones diamagnéticas de los demás compuestos.

Es importante resaltar que, pese a la presencia de las fases Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 , el comportamiento general de las curvas de M vs T es similar al descrito por la relación de Langevin para el paramagnetismo [26]. Esto es posible al suponer que los dominios magnéticos dados por la presencia de las fases ferrimagnéticas y ferromagnéticas actúan como micro-imanés y el incremento en la temperatura, hace que la agitación térmica

obstruya la disposición de las fronteras de dominio, haciendo que haya una contribución a la magnetización, pero la energía de la interacción entre dominios es demasiado débil, posicionando a la temperatura de Curie por debajo de los 50 K.

4.5 Caracterización Eléctrica

Las propiedades eléctricas fueron estudiadas a partir del método de las cuatro puntas en la configuración dada por Van Der Pauw [20], tanto para las medidas de efecto Hall como para las medidas de la resistividad en función de la temperatura. A partir de efecto Hall se determinó la naturaleza de los portadores de carga en el material. Se evidencia el efecto Hall anómalo asociado a la presencia de fases magnéticas (ver sección 4.4) y el grado de influencia de éstas en los mecanismos de transporte. Medidas de resistividad (ρ) en función de la temperatura (T) evidencian los tipos de transporte de portadores de carga en el material. A través del formalismo de Mott, teoría de percolación y el modelo Difusional fueron obtenidos los valores correspondientes a las energías de activación (ΔE_a) y de “hopping” (W) contribuyendo con el estudio relacionado a los mecanismos de transporte y de la densidad de estados localizados (N_{EF}) en el material.

4.5.1 Medidas de Efecto Hall

Las muestras fueron caracterizadas a través de medidas de efecto Hall tal como se presentan en la figura 4.42. Los resultados revelan que las muestras depositadas con $t_d = 10$ min (ver figura 4.42 a) y $t_d = 15$ min para una $T_s = 423$ K (ver el inset en la figura 4.42 b)) exhiben un comportamiento lineal entre la resistividad Hall (ρ) y el campo magnético aplicado H. Esta relación puede ser expresada según la ecuación (4.17)

$$\rho = R_{Hall} * H \quad (4.17)$$

Siendo R_{Hall} el coeficiente Hall y H la magnitud del campo magnético aplicado. Ya que $R_{Hall} > 0$, la contribución mayoritaria a la conducción es dada por huecos, haciendo que las muestras de $Ga_{1-x}Mn_xSb$ sean un semiconductor tipo p. Esto se debe a que la fase predominante en las muestras es GaSb (ver figura 4.1) y los iones de Mn se comportan como impurezas aceptoras [15].

A partir de los valores de los coeficientes Hall y haciendo uso de la ecuación (4.17a) (ver ecuación 2.7 de la sección 2.1.5) los valores de la densidad de portadores son reportados en la tabla 4-11, teniendo en cuenta que e^- es la carga del electrón.

$$n_p = \frac{1}{R_{Hall} * e^-} \quad (4.17a)$$

Tabla 4- 11 Valores de la densidad de portadores (n_p) de las muestras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ obtenidas con los parámetros de depósito de las series 2 y 3. La estequiometría fue obtenida a partir de medidas de EDXS (ver sección 4.3)

Parámetros de síntesis		$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$	n_p $10^{19} [\text{cm}^{-3}]$
t_d (min)	T_s (K)		
10	423	$\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$	0.000319
15	423	$\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$	2.08
15	523	$\text{Ga}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{Sb}$	28.6

En la figura 4.42 b) se presenta una relación no lineal entre ρ y H dando lugar al efecto Hall anómalo. En este caso, ρ viene dada por

$$\rho = R_{Hall} * H + R_s * M \quad (4.17b)$$

siendo R_s el coeficiente Hall anómalo; la relación (4.17b) se debe a que H es perpendicular a la superficie de la muestra [27]. Para valores de $H > 3\text{KOe}$ el primer término de la ecuación (4.17b) tiene una mayor contribución a la resistividad debido a que los valores de M son despreciables en comparación con H , dando lugar a un valor de concentración de portadores del orden de 10^{20}cm^{-3} (ver tabla 4-11).

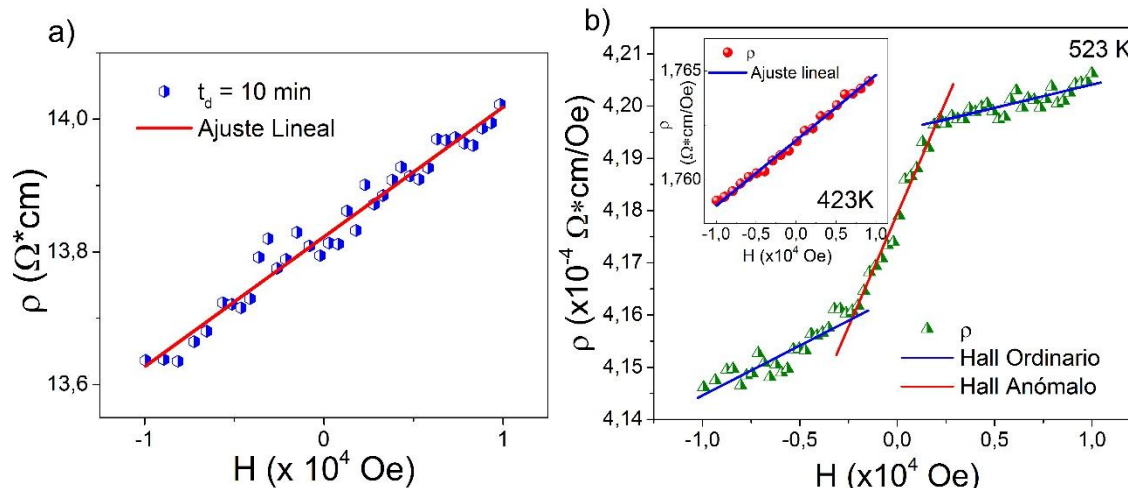


Figura 4. 42 Curvas de ρ como una función de H para las muestras obtenidas con: a) $t_d = 10$ min y b) $T_s = 523\text{K}$. El inset muestra la curva para la muestra con $t_d = 15$ min y con una $T_s = 423 \text{K}$.

En contraste, para valores $-3\text{KOe} < H < 3\text{KOe}$ la reducción en los valores de H y la manifestación de procesos de histéresis (ver sección 4.4) generan que la resistividad pierda linealidad con respecto a H , debido a que se presenta una interacción entre los espines de los portadores con la magnetización del material dada por las fases ferri y ferromagnéticas

(ver sección 4.4). Valores de $H < -3\text{KOe}$ contribuyen mayoritariamente a la resistividad debido a que los valores de M son sustancialmente menores, haciendo que la contribución sea, nuevamente, casi exclusiva del desvío de los portadores en la generación del voltaje Hall.

Así pues, los valores de n_p se incrementan cuando el tiempo de depósito es mayor (ver tabla 4-11), lo que implica que la formación de las fases GaSb y Mn_2Sb se ve favorecida, y los átomos de manganeso difundidos en el material e intersticiales en la matriz semiconductor, pueden comportarse como impurezas aceptoras, permitiendo que se generen, en los bordes de las bandas de valencia, mayor cantidad de huecos, que en conjunto con la presencia de defectos e impurezas en el material semiconductor (iones de Mn distribuidos en el material, fases de aleaciones entre Mn y Sb, crecimiento en distintas direcciones del material semiconductor) contribuyen con centros de atrapamientos que hacen que la movilidad de los electrones sea considerablemente menor a la movilidad de los huecos.

Por otro lado, el incremento en la temperatura del sustrato de 423 K a 523 K, favorece la presencia de fases cristalinas (ver sección 4.1) y los procesos de nucleación de las películas, contribuyendo al crecimiento uniforme del material, con presencia de conglomerados bien distribuidos (ver sección 4.3), por lo cual, se logran incorporar mayor cantidad de impurezas en la matriz semiconductor en crecimiento, incrementando el número de aceptores, que en consecuencia, amplían significativamente el valor de la densidad de portadores en esta muestra.

Además, la manifestación del efecto Hall anómalo evidencia la interacción entre los espines de los portadores de carga y la magnetización del material, concluyendo que los huecos pueden ser pseudo-partículas dotadas de un valor de espín particular debido a que los electrones de las bandas de valencia (cuyas transiciones hacen que se presente la aparición de huecos) al caer en un centro de atrapamiento como es el caso de las fases ferrimagnéticas y ferromagnéticas, en el cual la magnetización es suficiente para generar una interacción con el espín electrónico, dota a los huecos de un valor de espín a causa de la conservación del momento angular [21, 27, 29].

4.5.2 Medidas de Resistividad y Mecanismos de Transporte

A partir de la relación (4.18) dada por el método de Van der Pauw [20], se obtuvieron los valores de la resistividad de las muestras teniendo en cuenta la distribución de los contactos en las mismas (ver figura 4.43) y haciendo uso de las disposiciones experimentales descritas en la sección 3.1.6.

$$\rho = \pi * R * d * \ln[(a + b) * (b + c) / (a + b + c)] \quad (4.18)$$

Siendo R la resistencia experimental, d el espesor de la muestra; a , b y c son las distancias entre los contactos.

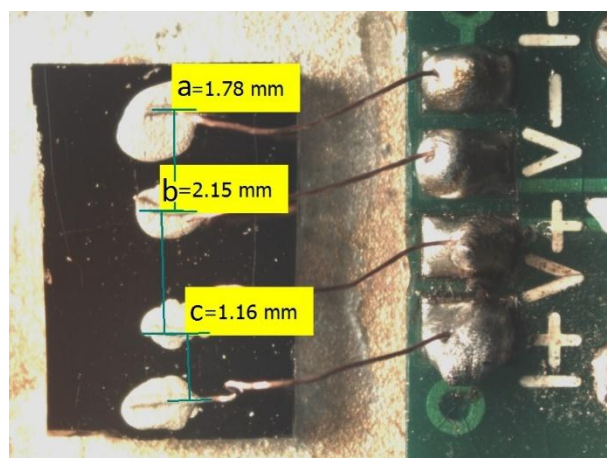


Figura 4. 43 Disposición de los contactos (pintura de plata) sobre la superficie de una de las muestras estudiadas utilizando el método de Van der Pauw.

La figura 4.44 muestra las medidas de ρ como una función de T , para 3 muestras. Las medidas fueron tomadas en un rango de temperaturas de 4 K hasta 400 K para las muestras con T_s de 423 K y 523 K; Mientras que, para la muestra con $t_d = 10$ min el rango de temperaturas fue de 270 K a 400 K.

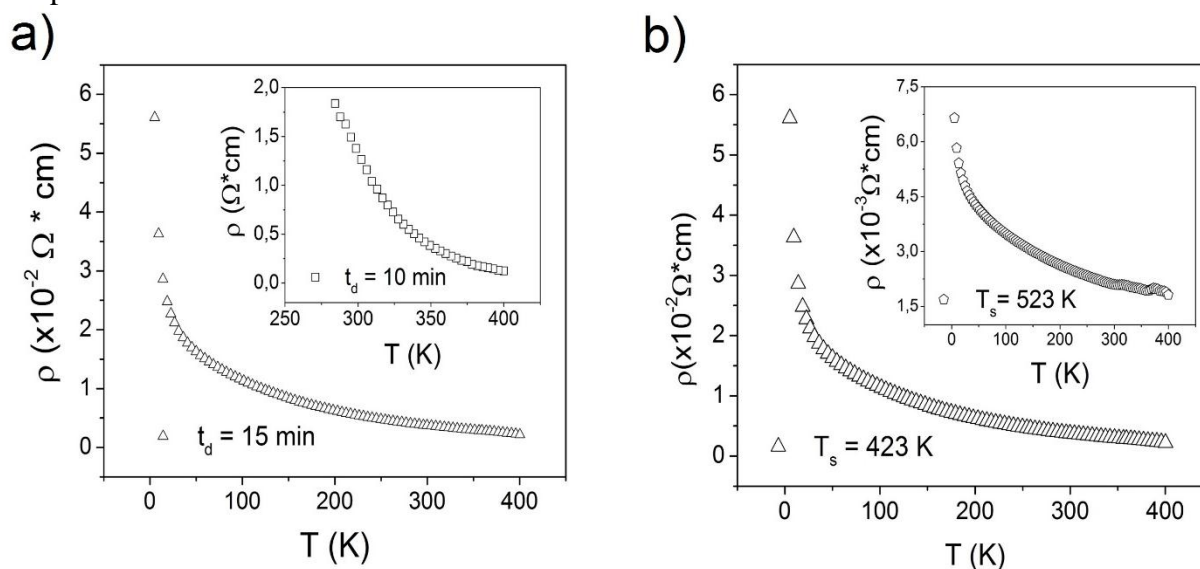


Figura 4. 44 Medidas de ρ como una función de T para las muestras obtenidas con $t_d = 10$ min, $t_d = 15$ min a) y $T_s = 423$ K junto a $T_s = 523$ K b), aplicando el método de Van der Pauw.

El comportamiento de la resistividad como una función de la temperatura, mostrado en la figura 4.44, corresponde de manera general, con el de los materiales semiconductores, pues es bien sabido que el incremento en la temperatura en un semiconductor, resulta en la excitación de los electrones que conforman los enlaces químicos del material, haciendo

que la movilidad de los portadores de carga (según sean huecos o electrones) se incremente y el material responda con una reducción en la resistencia al imponer sobre él una diferencia de potencial [10]. Esto corrobora lo hallado por medio de la caracterización óptica (ver sección 4.2) en la que fue posible obtener el ancho de separación entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción o “gap óptico” del material; lo que se encuentra en concordancia con la identificación de fases realizada a través de medidas de XRD (ver sección 4.1) donde se estableció que la fase con mayor presencia en las muestras correspondía a la fase GaSb que es un semiconductor de “gap” directo como fue ilustrado en la sección 1.2 y caracterizado experimentalmente en la sección 4.2.

Por otro lado, de la ecuación (4.19) se obtiene el comportamiento de la conductividad σ como una función de la temperatura.

$$\sigma(T) = 1/\rho(T) \quad (4.19)$$

La figura 4.45 ilustra el comportamiento de la conductividad de las muestras como una función de la temperatura, para la

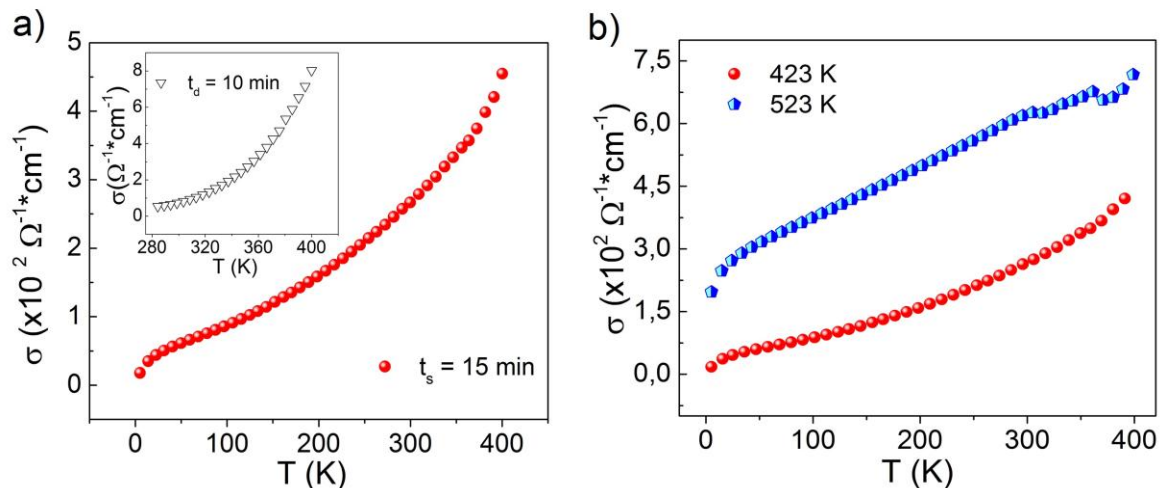


Figura 4.45 σ como una función de T para las muestras a) $t_d = 10$ min y 15 min y b) $T_s = 423$ K y 523 K.

De la figura 4.45 a) se observa que la conductividad de las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis de la serie 2, se incrementa a medida que la temperatura se eleva. Es de notar que la conductividad para la muestra con $t_d = 15$ min presenta valores superiores en dos órdenes de magnitud en comparación con la muestra a $t_d = 10$ min (ver inset figura 4.45 a)). Esto puede deberse a que la formación de la fase GaSb se vea favorecida, al igual que el crecimiento del material y la consolidación de la fase ferrimagnética Mn_2Sb , que al incrementar el tiempo de depósito hace que la probabilidad de que los iones de Mn conformen fases cristalinas aumente y la acomodación de los iones magnéticos en el compuesto afecte la manera en la que se transportan las cargas eléctricas en el material. El inset de la figura 4.45 a) muestra el comportamiento de la conductividad como una función de la temperatura para la muestra obtenida con un $t_d = 10$ min, cuyos valores de σ

(inferiores en comparación con las demás muestras) indican que un tiempo de depósito de 10 minutos presenta un carácter amorfo (ver sección 4.1) y no es suficiente para que se dé una conformación consistente del material (ver sección 4.3) dificultando el transporte de los portadores de carga al imponer sobre su superficie un flujo de corriente eléctrica, lo que hace que la resistividad de la muestra sea muy alta y por ende muy baja conductividad. Sin embargo, el incremento en los valores de la conductividad, también se encuentran asociados a los efectos de fronteras de grano descritas en la sección 4.3 (ver figuras 4.24, 4.25 y 4.26), puesto que, se evidencia que el incremento en los tamaños de grano favorece la conductividad eléctrica [34], ya que los posibles pozos y barreras de potencial dados por la extensión en la superficie de fronteras de grano, sean menores. En consecuencia, la movilidad de los portadores mejora y la conductividad eléctrica se incrementa.

Con el fin de poder establecer los mecanismos de transporte que gobiernan el compuesto, se realizan gráficos tipo Arrhenius como lo muestra la figura 4.46.

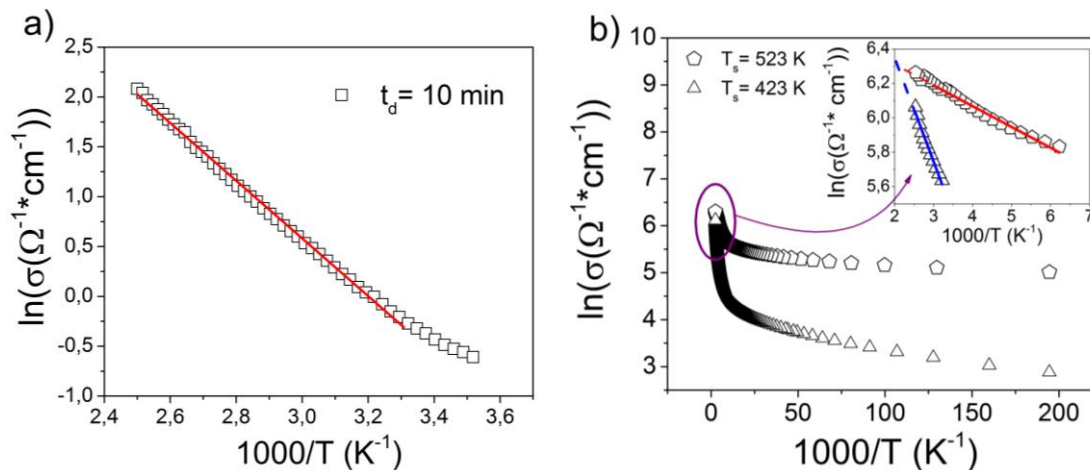


Figura 4.46 $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ para las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis de a) $t_d = 10$ min, y b) $T_s = 423$ K y $T_s = 523$ K.

A partir del gráfico de $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ que presenta un comportamiento tipo Arrhenius el cual se ilustra en la figura 4.46, para las muestras de las series 2 y 3, evidencia que para temperaturas altas (T mayores a 300 K) se presenta un carácter lineal que es asociado a la activación de las transiciones electrónicas debidas a la agitación térmica, lo cual significa que los portadores de carga son térmicamente activados. Así pues, la conductividad a dichas temperaturas viene dada por

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\Delta E_a/k_B T] \quad (4.19)$$

Siendo ΔE_a la energía de activación y σ_0 una constante propia del material. Para la figura 4.46 a) se muestra que el mecanismo de transporte, para temperaturas desde 270 K hasta 400 K, está asociado a la activación de los portadores de carga a partir del incremento en la temperatura. Esto puede estar asociado al considerable grado de

impurezas (Mn) embebidas en la matriz semiconductor de GaSb (ver tabla 4-3) y el halo amorfo (ver sección 4.1) en el que pueden darse la presencia de imperfectos o defectos en el material (ver sección 4.3), lo que generan pozos de potencial que atrapan a los portadores de carga. La energía necesaria para la liberación de los electrones de dichas trampas se da con la elevación en la temperatura y es la energía de activación térmica ΔE_a , que representa la separación en energía del nivel de Fermi con respecto al borde superior de la banda de valencia (teniendo en cuenta que el material es un semiconductor tipo p). Estas energías de activación toman valores de 0.249 ± 0.015 eV para la muestra con $t_d = 10$ min, 0.052 ± 0.011 eV para la muestra de $t_d = 15$ min y de 0.0104 ± 0.0003 eV para la muestra obtenida con $T_s = 523$ K.

La figura 4.46 b) evidencia un comportamiento lineal sólo para los valores de temperatura mayores a los 300 K. Sin embargo, al decrecer la temperatura la curva muestra que la relación no es de manera lineal con respecto a T^{-1} . Esto implica que el compuesto se rige bajo dos mecanismos de activación que aportan al transporte de portadores de carga.

A partir de las características analizadas en las secciones 4.1 a 4.3, en conjunto con lo estudiado en la subsección 4.4.4, el comportamiento de las propiedades físicas de las muestras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ sugieren que el segundo mecanismo de transporte sea a través de “saltos de rango variable” conocido como Variable Range Hopping (VRH). Este mecanismo de transporte fue propuesto por Mott en 1968 [28, 30] y constituye una herramienta importante para conocer la densidad de estados localizados cercanos al nivel de Fermi [31], los cuales son fundamentales para la comprensión de los procesos de transporte. Para constatar esto, se realizó el gráfico de $\ln(\sigma)$ vs $T^{-1/4}$ para las muestras con temperatura de sustrato de 423 K y 523 K (ver figura 4.47).

La figura 4.47 muestra las curvas correspondientes a $\ln(\sigma)$ vs $T^{-1/4}$ para las muestras obtenidas con temperaturas de sustrato de 423 K y 523 K.

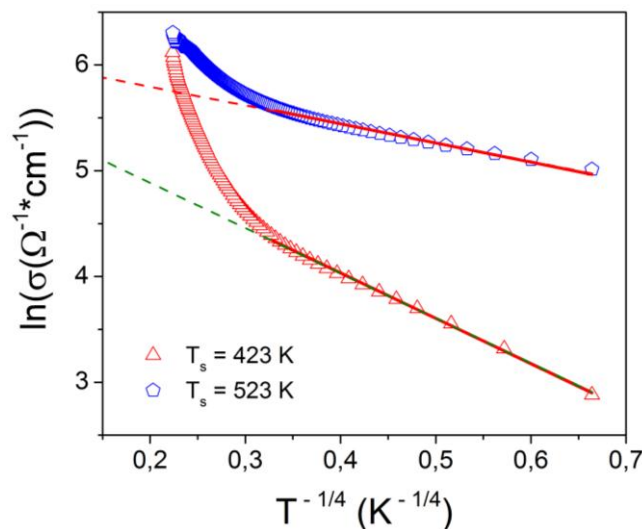


Figura 4.47 Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $T^{-1/4}$ para las muestras de la serie 3 fabricadas con $T_s = 423$ K y $T_s = 523$ K.

La tendencia de los valores del $\ln(\sigma)$ a bajas temperaturas (valores altos de $T^{-1/4}$) corresponde a lo descrito y propuesto por Mott. Así pues, el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ es gobernado por VRH a bajas temperaturas y σ viene dada por la expresión (4.20) en ese rango de temperaturas.

$$\sigma(T) = \sigma_0^* \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (4.20)$$

Siendo T la temperatura absoluta, T_0 y σ_0^* son constantes características del material. Así pues, la conducción a bajas temperaturas se da por medio de las transiciones cuya energía sea lo suficientemente cercana a $k_B T$. De esta manera, la presencia de impurezas y defectos en el material, producen estados localizados cercanos al nivel de Fermi. Las transiciones dadas entre estos estados se encuentran relacionados con la ubicación espacial y la diferencia entre las energías de estos estados. Se le llama “Hopping” debido a que los portadores de carga realizan las transiciones de manera tal que parece que se transportaran saltando de un estado a otro; un parámetro es entonces la distancia promedio de “hopping” (R), esto lo puede realizar por medio de dos mecanismos importantes. Uno de estos es la distancia media que separa a un estado localizado de otro (R). Así es factible suponer que si la distancia entre los estados localizados es reducida la probabilidad de “saltar” de un estado localizado inicial a un estado localizado final se incrementa. Otra opción posible para realizar una transición entre estados localizados se da cuando la diferencia de energías entre éstos es pequeña, esto hace que la transición sea más probable que si los dos estados se encuentran cercanos en el espacio, pero su diferencia energética es alta. En este último, se debe tener en cuenta la energía de activación “hopping” (W) [30, 31].

Con el fin de poder deducir cómo son matemáticamente estos parámetros (R y W) varios autores disponen de la teoría de percolación para poder explicar la manera en la que ocurren los fenómenos de transporte [30, 31, 32]. Sin embargo, es posible encontrar discrepancias difíciles de omitir cuando las energías de activación son mayores que el “gap” del material [31], por lo que se requiere de métodos alternativos que permitan un cálculo más adecuado de los parámetros R y W .

En este trabajo se hace uso del modelo Difusional propuesto por A. Dussan et. al. en 2005 [31]. Este modelo plantea de manera alternativa el cálculo de los parámetros R y W haciendo uso de la ecuación de Einstein, y define el coeficiente de difusión dado por

$$D_{hopp} = \frac{1}{6} R^2 p_{hopp} \quad (4.21)$$

Donde R es el rango o distancia promedio de salto y p_{hopp} es la probabilidad de transición entre dos estados separados una distancia R entre ellos. Luego, la probabilidad de transición puede ser escrita como

$$p_{hopp} = v_{ph} \exp \left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T} \right) \quad (4.22)$$

En la que el término $\exp(-2\alpha R)$ se encuentra asociado con el proceso de tunelamiento dado por el solapamiento de las funciones de onda y el término $\exp(-W/k_B T)$ es el factor de Boltzmann [31].

De esta manera, el modelo propone que los parámetros R y W vienen dados como sigue

$$W = \frac{A}{C^4} k_B (T_0 T^3)^{1/4} \quad (4.22)$$

$$R = \frac{B}{C} T_0 T^{-1/4} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \quad (4.23)$$

Siendo $A = (128/9\pi)$ y $B = (9/8\pi)$.

A partir de estos parámetros es posible obtener la densidad de estados localizados cercanos al nivel de Fermi (N_F) que se supone constante [31].

Adicionalmente, se hace uso de la relación para T_0 y la densidad de estados localizados, la cual se encuentra dada por

$$N_F = C^4 \alpha^3 / k_B T_0 \quad (4.24)$$

Donde C es un número en un rango entre 1.84 y 2.28 predicho para una densidad de estados constante alrededor del nivel de Fermi [33]. A partir de la extrapolación dada en la figura 4.47 fue posible determinar el valor de T_0 para ambas muestras. Considerando un valor de C adecuado (2.061) y teniendo en cuenta que la muestra es policristalina, se recomienda el uso de $\alpha = 1/2.57 \times 10^{-6}$ [33]. En la tabla 4-12 se encuentran registrados los valores de N_F , R y W obtenidos por el modelo Difusional y la teoría de percolación.

Tabla 4- 12 Valores de N_F para las muestras obtenidas con temperaturas de sustrato de 423 K y 523 K. Se muestran los parámetros R y W dados por la teoría de percolación y el modelo difusional.

T_s (K)	N_F ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ eV^{-1})	$R_{\text{percolación}}$ ($\times 10^{-6}$ cm)	$R_{\text{Difusional}}$ ($\times 10^{-6}$ cm)	$W_{\text{percolación}}$ (meV)	$W_{\text{Difusional}}$ (meV)	E_a (eV)
423	0.19	1.178	1.179	15.81	2.06	0.052
523	5.67	0.502	0.502	6.73	0.87	0.010

Los valores en la tabla 4-12 muestran un incremento en la densidad de estados localizados al incrementarse la temperatura del sustrato, lo que indica que cerca al nivel de Fermi hay mayor presencia de estados lo que genera que se incremente el número de huecos, ya que las transiciones dadas por los electrones en la banda de valencia y los estados localizados se hace más probable, adicionalmente, los valores de R se ven reducidos también lo que hace que la probabilidad de que haya una transición entre los estados localizados cercanos se eleve. De igual manera, la energía de activación “hopping” W se reduce haciendo que la probabilidad de que se tenga una transición entre estados con una diferencia de energía pequeña se incremente, por tanto, el semiconductor se encuentra degenerado y su

conductividad se incrementa considerablemente. La figura 4.48 muestra la dependencia de los parámetros “hopping” R y W en dependencia de la temperatura, calculados a través del modelo Difusional.

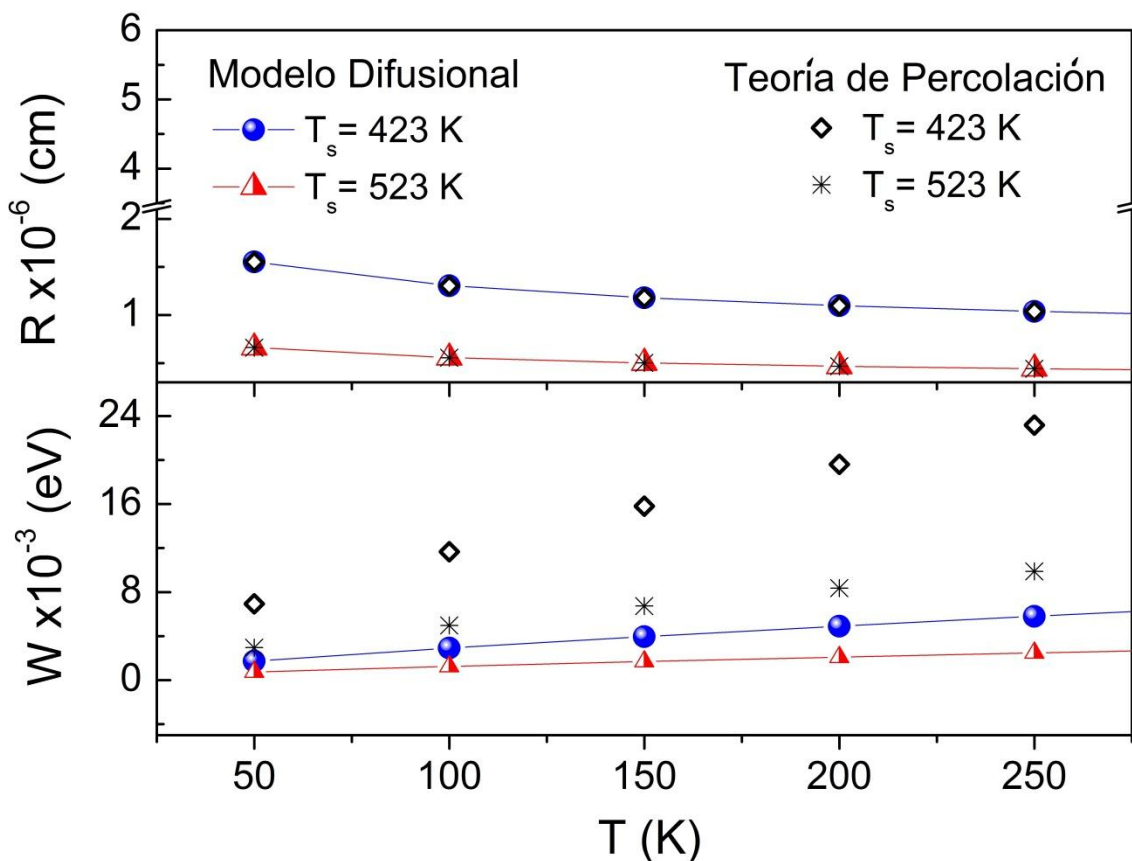


Figura 4. 48 Variación de los parámetros “hopping” R y W como una función de la temperatura para las muestras obtenidas a $T_s = 423$ K y $T_s = 523$ K. Comparación entre los valores obtenidos a través del modelo Difusional y la teoría de Percolación.

La figura 4.48 muestra la dependencia de R y W con el incremento en la temperatura. Esto es de esperarse dado que la elevación de la temperatura hace que la probabilidad de transición entre estados localizados cercanos espacialmente se incremente a si éstos se encuentran separados en energía significativamente, así pues, R decrece con el incremento en la temperatura, mientras que W se incrementa, pues al elevarse la temperatura la energía para poder realizar un salto entre estados localizados con una diferencia en energía significativa, será alcanzada por la energía adquirida por los portadores de carga al incrementarse su energía cinética, haciendo que la energía de transición se eleve.

Bibliografía

- [1] J. Bak-Misiuk, P. Romanowski, J. Sadowski, T. Wojciechowski, E. Dynowska, J. Z. Domagala, W. Caliebe. Structural properties of (Ga,Mn)Sb thin films on GaAs(111) A substrate. *Physica Status Solidi C*, Vol. 6, Issue 12, 2792–2794 (2009).
- [2] J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, M. Kulik, W. Caliebe. Structural characterization of Mn^+ -implanted GaSb crystals. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 80, 1088–1091 (2011).
- [3] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, D. Mesri, H. Aourag. Structural, Electronic and Magnetic Properties of Zinc-Blende $\text{Ga}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM= Cr, Mn, Fe, V). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. Vol. 26, 3339–3348 (2013).
- [4] Hamid Ullah, Kalsoom Inayat, S. A. Khan, S. Mohammad, A. Ali, Z. A. Alahmed, A. H. Reshak. First-principles calculation on dilute magnetic alloys in zinc blend crystal structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol 385, 27–31 (2015).
- [5] Munekata, H., Ohno, H., Von Molnar, S., Segmüller, A., Chang, L.L., Esaki, L. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters*. Vol 63, Issue 17 p. 1849-1852 1989.
- [6] Kamaldeep Kaur, Gurmeet Singh Lotey, N.K. Verma. Structural, optical and magnetic properties of cobalt-doped CdS dilute magnetic semiconducting nanorods. *Materials Chemistry and Physics* Vol. 143 p. 41- 46. 2013.
- [7] Elmira Sartipi, Alireza Hojabri, Arash Bouchani and Mohammad Homayion Shakib. First Principles Study of Half-metallic Properties at MnSb/GaSb(001) Interface. *Chinese Journal of Chemical Physics*. Vol 24, Issue 2 p. 155-161. 2011.
- [8] N. Seña, A. Dussan, F. Mesa, E. Castaño, R. González-Hernández. Electronic Structure and Magnetism of Mn-Doped GaSb for Spintronic Applications: A DFT Study. *Journal Applied Physics*. Vol 120, p. 051704. 2016.
- [9] Sathyanarayana D. N. *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques*. Universities Press. 2001.
- [10] K. V. Sholímova. *Física de los Semiconductores*. Editorial Mir, Moscú. 1982.
- [11] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Third Edition. Jhon Wiley & Sons, Inc. 1999.
- [12] Klingshirn, C. F. *Semiconductor Optics*. Fourth Edition. Springer. 2001.
- [13] Bhattacharyya, S. R., Gayen, R. N., Paul, R., Pal, A. K. Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. *Thin Solid Films*. Vol. 517 p. 5530-5536.

- [14] Heiddy P. Quiroz. Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO_2 Para su Aplicación en Sensores Ópticos. Tesis Universidad Nacional de Colombia. p. 37-38. 2014.
- [15] Jacek Kossut. , Jan A. Gaj. Editors. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Editorial Springer. 2010.
- [16] Albella J. M. Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Solana e Hijos A.G., S.A. 2003.
- [17] Purcell, E. *Electricidad y Magnetismo. Physics Berkeley Course Volumen 2*. Editorial Riverté S. A. 2005.
- [18] Balkanski, M. Wallis R. F. *Semiconductor Physics and Applications*. Editorial Oxford University Press. 2000.
- [19] R. M. Metzger, *The Physical Chemist's Toolbox*, First ed, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2012.
- [20] B. J. van der PAUW. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. Philips Research Reports. Vol 13 p. 1-9. 1958.
- [21] T. Dietl, H. Ohno, Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures, Rev. Mod. Phys. Vol. 86 p. 187-237. 2014.
- [22] First-principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors reviews of modern physics, Reviews of Modern Physics, volume 82, p. 1633-1690. 2010.
- [23] Dynowska, E. Bak-Misiuk, Romanowski, Domagala, J.Z. Sadowski, J. Wojciecowski, T. Kret, S. Kurowska, B. Kwiatkowski, A. Caliebe, W. Structural and Magnetic Properties of GaSb:MnSb granular layers. Vol. 80 p. 1051-1057. 2011.
- [24] Zhu Meng-Yao, Lu Jun Ma, Jia-Lin Li, Li-Xia, Wang Hai-Long, Pan Dong Zhao, Jian-Hua. Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films. Acta Physica Sinica. Vol. 64 Issue 7. p. 077501. 2015.
- [25] Talantsev, A. Koplak, O. Morgunov, R. Effect of MnSb clusters recharge on ferromagnetism in GaSb-MnSb thin films. Superlattices and Microstructures. Vol. 95 p. 14-23. 2016.
- [26] Keer, H.V. *Principles of Solid State*. New Age International (P) Limited, Publishers. Second Edition. 2005.
- [27] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, N. P. Ong. Anomalous Hall Effect. Reviews of Modern Physics, Volume 82. p. 1540-1589. 2010.
- [28] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-850645-4. 2012.
- [29] Matsukura F., Abe, E., Ohno, H. Magnetotransport properties of (GaMn)Sb Journal of Applied Physics Vol 87, Issue 9 p. 6442-6444 (2000).
- [30] Van Hapert, J. J. *Hopping Conduction and Chemical Structure*. Faculteit Natuur- en Sterrenkunde Universiteit Utrecht. 1973.
- [31] A. Dussan, R. H. Buitrago, Transport mechanism in lightly doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films. Journal of Applied Physics. Vol 97. 043711. 2005.
- [32] Talantsev, A. Koplak, O. Morgunov, R. Effect of MnSb clusters recharge on ferromagnetism in GaSb-MnSb thin films. Superlattices and Microstructures. Vol. 95 p. 14-23. 2016.
- [33] M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass. Field and temperature-dependent electronic transport parameters of amorphous and polycrystalline GaSe thin films. Physica B Vol. 337 p. 404-412. 2003

[34] Xin Guo. Size dependent grain-boundary conductivity in doped zirconia. Computational Materials Science. Vol 20 p. 168-176. 2001.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

A partir del método DC Magnetron Co-Sputtering se lograron obtener películas delgadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, lo que constituye un aporte importante de este trabajo, ya que la obtención de este compuesto, por este método no han sido reportados. El estudio de las propiedades eléctricas y ópticas permitió establecer que el compuesto se comporta como un semiconductor tipo p y que la inclusión de iones de Mn actúa como impurezasceptoras incrementando la conductividad del material, además de dotarlo de propiedades magnéticas.

Las propiedades ópticas fueron obtenidas y a partir de ellas se estableció que el material $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ es un semiconductor de gap directo y dependiendo de la concentración de Mn presente en la muestra E_g puede encontrarse entre 0.58 y 0.98 eV.

Estudios complementarios sobre la morfología permitieron establecer la manera en la que se conforma la superficie del material y se correlacionó la variedad de nanoestructuras encontradas con los parámetros de síntesis. Adicionalmente, se encontró, por procesos de histéresis y en acompañamiento del estudio estructural de las muestras, que el material presenta dos comportamientos magnéticos del tipo ferrimagnetismo y ferromagnetismo, asociados a las fases Mn_2Sb y Mn_2Sb_2 respectivamente, cuya presencia depende de los parámetros de síntesis como la variación de la temperatura del sustrato. Adicionalmente, se estableció que la temperatura de Curie del material se encuentra por debajo de los 50 K.

Se estableció la manifestación del efecto Hall Anómalo y se asoció a los procesos de transición dados por las impurezas en el material que dotan de espín a las vacancias haciendo que la magnetización del material disperse a los portadores de carga. Se corroboró que los portadores mayoritarios a la corriente eléctrica son los huecos, cuya densidad de portadores se incrementa al incrementarse la cantidad de Mn en el compuesto y sus valores se encuentran del orden 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} .

A partir de las medidas de resistividad como una función de la temperatura, se estableció que los procesos de conducción para el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, se dan a través de portadores térmicamente activados y “Hopping” de Rango Variable (VRH), lo que constituye un aporte importante a la comprensión de los mecanismos de transporte de este material. Además, haciendo uso del modelo Difusional, se logró la obtención de las energías de activación y el comportamiento

de los parámetros “Hopping” R y W relacionados con las probabilidades de los procesos concernientes a las transiciones entre los estados localizados aportados por la inclusión de las impurezas encontradas en el material.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda la continuación de los estudios sobre la conformación de este tipo de materiales para el desarrollo de dispositivos espintrónicos por el método DC magnetron Sputtering. Un conocimiento de sus propiedades electrónicas en dependencia de la composición, así como también de medidas directas de los dominios de espín, permitirán su aplicación en la fabricación de dispositivos opto-espintrónicos.

Se sugiere un estudio más profundo sobre la temperatura de Curie del material, con el fin de determinar los parámetros de los cuales depende, cómo podría incrementarse a través del control de los parámetros de síntesis y lograr así un material DMS con temperatura crítica comparable con la temperatura ambiente abriendo las posibilidades para la fabricación a escala industrial y comercial. El estudio del depósito de este compuesto en distintos sustratos facilitaría el diseño y construcción de dispositivos espintrónicos.

6. Anexo A: Participaciones en eventos.

Evento: **20th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID COMPOUNDS OF TRANSITION ELEMENT.**

Fechas del evento: del 11 al 15 de Abril de 2016.

PARTICIPACIÓN: **ORAL.**

Ponencia: Hall effect and Magnetic Properties of Magnetic Semiconductors (GaMn)Sb Grown by DC Magnetron Co-Sputtering.



7. Anexo B: Artículos producto de este trabajo.

1. **Jorge A. Calderón**, A. Dussan, F. Mesa, and R. González-Hernandez, Anomalous Hall effect and magnetic properties of magnetic semiconductors (GaMn)Sb grown by DC Magnetron Co-Sputtering, *Scientific Reports-Nature* (2016- Sometido)
2. **Jorge A. Calderón**, Heiddy P. Quiroz, A. Dussan., Optical and Structural Properties of GaSb Doped Mn Based Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering Method, *Advanced Material Letters* (2016- En prensa)
3. **Jorge A. Calderón**, A. Dussan, F. Mesa., Magnetoelectric and transport properties of (GaMn)Sb thin films: A ferrimagnetic phase in dilute alloys, *Journal of Alloys and Compounds* (2016 – Sometido)