



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**Estudio Experimental de Aleaciones
Ternarias
Semimagnéticas de (III-V) (Mn, Cr)**

**Experimental Study of Ternary Alloys
Semi-magnetic of (III-V) (Mn, Cr)**

José Gregorio Doria Andrade

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias (Escuela de Física)
Medellín, Colombia

2021

Estudio Experimental de Aleaciones Ternarias Semimagnéticas de (III-V) (Mn, Cr)

José Gregorio Doria Andrade

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de: **Doctor en Ciencias - Física**

Director:

PhD. Álvaro Pulzara Mora

Codirector:

PhD. Jairo Humberto Marín Cadavid

Grupos de Investigación:

Magnetismo y Materiales Avanzados - Materiales Cerámicos y Vítreos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias (Escuela de Física)
Medellín, Colombia
2021

Dedicatoria

A mi madre, por su fuerza, entrega y valentía

Agradecimientos

Primero que todo agradezco a Dios, por su grandeza. A mi director de tesis: Dr. Álvaro Pulzara Mora, por sus enseñanzas, por la dedicación y paciencia que conmigo ha tenido durante todo este tiempo, así como los medios que ha puesto a mi disposición para la culminación de la tesis. Agradezco también al Profesor Jairo Humberto Marín Cadavid (codirector) por su acompañamiento y a todas aquellas personas que acompañaron durante estos años, y sin las cuales este trabajo no hubiera sido posible. También quiero expresar mis agradecimientos a los Doctores Andrés Rosales del Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados (LMMA) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Máximo López López y Salvador Gallardo Hernández del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, al Ms-Ing. Alvaro Ángeles Pascual, Laboratorio Avanzado de Nanoscopía del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N y al Dr. Regino Sáez Puche Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, España.

También quiero agradecer a la Institución Universitaria Pascual Bravo, en cabeza de su Rector Juan Pablo Arboleda y al Vicerrector de Docencia Juan Guillermo Rivera por todo el apoyo.

Agradezco a todos los compañeros y amigos del Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados (LMMA) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Nicolás Salazar, por su ayuda, Camilo Pulzara, Martín Ayerbe, Roberto Bernal, Jorge Montes y a todos aquellos que me conocieron en este proceso. A mi familia, por motivarme y apoyarme. A todos gracias.

Resumen

Durante más de dos décadas, el estudio de las impurezas magnéticas en semiconductores ha recibido una gran atención. El interés en estos compuestos es impulsado en parte por el deseo de utilizar el spin del electrón en la electrónica, un campo de rápida expansión en la que hoy conocemos como la espintrónica. El descubrimiento del ferromagnetismo en el grupo III-V dopados con metales de transición como Mn, Fe y Cr es de gran interés en la investigación de semiconductores magnéticos, abrió un campo de investigación de mucho interés para aplicaciones tecnológicas. La ventaja de III (Mn, Cr) V es que los efectos magnéticos, ópticos y electrónicos están todos interconectados. Además, todas estas propiedades son sensibles a los estímulos externos y pueden modificarse fácilmente mediante la aplicación de un campo eléctrico o magnético externo y también mediante radiación. Es por eso, que en el presente trabajo de tesis nos enfocamos en mostrar resultados experimentales de aleaciones semiconductoras III-V, específicamente películas delgadas de: GaCrAs, GaMnAs, y GaMnSb obtenidas por la técnica de evaporación catódica asistida por campo magnético o magnetron sputtering. Esta técnica de preparación de películas delgadas permite controlar variables físicas involucradas en los procesos (tiempo, presión, temperatura y atmósfera), lo que hace que se convierta en una técnica ideal para obtener películas delgadas semiconductoras. Con el fin de aprovechar esta versatilidad de la técnica de preparación, recolectamos información de las propiedades físicas de cada una de las muestras obtenidas, utilizando: difracción de rayos X (DRX), microscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Lo anterior permitió corroborar la obtención del semiconductor de interés y además correlacionar las propiedades ópticas, estructurales y magnéticas en función de algunas de las variables experimentales, resultados que coinciden con los reportados en la literatura.

Palabras claves: III-V semiconductores, Magnetron Sputtering, aleaciones ternarias.

Abstract

For more than two decades, the study of magnetic impurities in semiconductors has received great attention. Interest in these compounds is driven in part by the desire to use the spin of the electron in electronics, a rapidly expanding field from what it is now known as spintronics. The discovery of ferromagnetism in group III-V doped with transition metals such as Mn, Fe and Cr is of great interest in magnetic semiconductor research, it opened a field of research which appears to be appealing for technological applications. The advantage of III (Mn, Cr) V is that the magnetic, optical and electronic effects are all interconnected. Furthermore, all these properties are sensitive to external stimuli and can be easily modified by applying an external electric or magnetic field and also by radiation. That is why, in this thesis work we focus on showing experimental results of III-V semiconductor alloys, specifically layers of: GaCrAs, GaMnAs, and GaSbAs obtained by the cathodic evaporation technique assisted by magnetic field or magnetron sputtering. This technique for preparing thin layers allows controlling physical variables involved in the processes (time, pressure, temperature and atmosphere), which makes it an ideal technique to obtain semiconductor layers. In order to take advantage of this versatility of the preparation technique, we collected information on the physical properties of each of the samples obtained, using: X-ray diffraction (XRD), Raman microscopy, scanning electron microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), and Vibrating Sample Magnetometry (VSM). This allowed corroborating the obtaining of the semiconductor of interest and also correlating the optical, structural and magnetic properties based on some of the experimental variables, results that coincide with those reported in the literature.

Keywords: III-V Semiconductors, Magnetron Sputtering, Ternary Alloys.

Objetivos

General

Preparar aleaciones semi-magnéticas de (III-V) (Mn, Cr) y estudiar la correlación entre sus propiedades para posibles aplicaciones en espintrónica

Específicos

- Crear películas delgadas de (III-V) (Mn,Cr) por magnetrón sputtering rf, depositados sobre sustrato de silicio (100) y vidrio.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas , ópticas y magnéticas.
- Analizar y discutir las propiedades magnéticas de las aleaciones semi-magnéticas de III-V (Mn, Cr) por magnetometría de muestra vibrante (VSM) a bajas y altas temperaturas.
- Estudiar el comportamiento de las fronteras de granos y los dominios magnéticos por microscopía de fuerza magnética (MFM) para correlacionarlo con los parámetros experimentales.
- Estudiar la influencia del número de películas delgadas de III-V (Mn, Cr) y sus propiedades.
- Analizar y discutir los resultados obtenidos en la caracterización de dichas propiedades y su correlación.

Contenido	
Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XIX
Introducción	1
1. Capítulo 1. Marco Teórico	5
1.1 Semiconductores.....	5
1.1.1 Semiconductores Intrínsecos.....	5
1.1.2 Semiconductores extrínsecos	7
1.2 Semiconductores del grupo III-V	9
1.3 Conceptos de Magnetismo	12
1.3.1 Dominios Magnéticos.....	14
1.3.2 Temperatura de Curie.....	15
1.3.3 Diamagnetismo.....	16
1.3.4 Paramagnetismo.....	18
1.3.5 Ferromagnetismo.....	19
1.3.6 Antiferromagnetismo.....	20
1.3.7 Superparamagnetismo.....	20
1.4 Espintrónica y Semiconductores Magnéticos	24
1.4.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)	25
1.5 Semiconductores del grupo III-V como DMS	25
2. Capítulo 2. Técnicas Experimentales	31
2.1 Técnicas de preparación: Pulverización asistida por campo magnético (Magnetron Sputtering)	31
2.2 Preparación de muestras	32
2.3 Técnicas de caracterización	34
2.4 Difracción de Rayos-X (DRX).....	34
2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	35
2.6 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	37
2.7 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	39
2.8 Microscopia de Fuerza Magnética (MFM).....	40
2.9 Espectroscopia Raman	41
2.10 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS).....	44
2.11 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)	45
2.12 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)	47
2.13 Fotoacústica.....	49
3. Capítulo 3. Resultados de Películas Delgadas de (Ga, As) (Mn, Cr)	51
3.1 Caracterización de películas delgadas de GaAs y (Ga, As) (Mn, Cr) sintetizadas por Magnetron Sputtering r.f	51
3.2 Películas delgadas de GaAs depositadas sobre Si (100)	52
3.2.1 Difracción de Rayos X	52
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	54
3.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica.....	55
3.2.4 Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	55
3.2.5 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)	56

3.2.6	Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)	57
3.2.7	Fotoacústica	59
3.3	Películas delgadas de GaAsMn depositada sobre Si (100)	60
3.4	Películas delgadas de GaAsMn/Si cambiando condiciones de crecimiento	66
3.4.1	Difracción de Rayos X (DRX)	66
3.4.2	Espectroscopía Raman	68
3.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Elemental (SEM - EDS)	69
3.4.4	Microscopía Fuerza Atómica (AFM)	71
3.4.5	Microscopía Fuerza Magnética (MFM)	72
3.5	Difusión interfacial del Cr sobre GaAs	73
3.5.1	Condiciones experimentales	74
3.5.2	Difracción de Rayos X (GaAs)	75
3.5.3	Difracción de Rayos X (GaAs/Cr/GaAs)	76
3.5.4	Espectroscopia Raman	80
4.	Capítulo 4. Resultados de Películas Delgadas de (Ga, Sb) (Mn)	83
4.1.1	Difracción de Rayos X (DRX)	83
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido y análisis químico elemental (SEM-EDS)	85
4.1.3	Espectroscopia Raman	87
4.1.4	Medidas magnéticas	89
4.2	Caracterización Magnética de Películas Delgadas de GaSbMn/ Si (100)	97
4.2.1	Difracción de Rayos X Rasantes (GIXRD)	97
4.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	107
4.2.3	Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	109
4.3	Caracterización Magnética	109
4.3.1	Curvas de Magnetización vs Temperatura para altas temperaturas (M2=400°C)	112
4.3.2	Curvas de Magnetización vs Temperatura para altas temperaturas (M4=600°C)	119
4.3.3	Ciclos de histéresis: Magnetización vs Campo (M-H) para bajas temperaturas	122
4.3.4	Ciclos de histéresis: Magnetización vs Campo (M-H) para temperaturas por encima de la temperatura ambiente	129
5.	Conclusiones, perspectivas y trabajo a futuro	133
5.1	Conclusiones	133
5.2	Recomendaciones	136
6.	Bibliografía	147

Lista de figuras

Figura 1-1. Densidad de estados $N(E)$ dentro de una banda para electrones libres. dN^* es el número de electrones en el intervalo de energía [5].....	6
Figura 1-2. Densidad de electrones (N_e) y huecos (N_h) para un semiconductor intrínseco.	7
Figura 1-3. Esquema de un semiconductor extrínseco tipo P (a) y tipo N (b).....	8
Figura 1-4. Recombinación de banda a banda en un semiconductor de brecha directa (izquierda) y en una brecha de banda indirecta (derecha)	9
Figura 1-5. Red Bravais para un compuesto semiconductor (III, V). El cristal se caracteriza por una única constante red 'a'. Los enlaces coordinados tetraédricos también están se indican.	10
Figura 1-6 . Red Cristalina del Antimoniuro de Galio (GaSb) donde se muestra la posición de los átomos de Ga (azul) y los del Sb (verde)	11
Figura 1-7. (a) un momento magnético elemental $d\mu = IdS$, debido a un bucle de corriente elemental. (b) un momento magnético $\mu = I \int dS$ (ahora visto desde arriba del plano del bucle de corriente) asociado con un bucle de corriente I , puede considerarse sumando los momentos magnéticos de muchos bucles de corriente infinitesimales. (c) un electrón en un átomo de hidrógeno que orbita con una velocidad v alrededor del núcleo que consiste en un solo protón [9].	12
Figura 1-8 . Lazo de histéresis de un ferromagneto.	13
Figura 1-20. Representación esquemática de los cinco orbitales d.....	28
Figura 2-1. Configuración experimental Magnetron Sputtering (foto tomada en el laboratorio de nanoestructuras semiconductoras- Universidad Nacional sede Manizales)	32
Figura 2-9. Esquema de fenómeno ocurrido en la técnica de espectroscopia de masas de iones secundarios.....	45
Figura 2-10. Esquema experimental de XPS y diagrama ilustrativo de fenómeno ocurrido en la interacción con la muestra en el experimento.	46
Figura 2-11. Esquemas de un magnetómetro de muestra vibrante [38].	47
Figura 2-12. Esquema de sistema de medida de fotoacústica.	50
Figura 2-13. a) Corte transversal de celda fotoacústica abierta. b) corte transversal de Celda fotoacústica cerrada [39].	50
Figura 3-1. Difractograma de difracción de rayos X de la película delgada de GaAs depositada sobre un sustrato de Si (100) (a) y de un sustrato de Silicio (100) tomado como referencia (b). El inset muestra el diagrama de polos – 3D, en un ángulo de difracción de $2\theta = 27.26^\circ$	53
Figura 3-2. Espectro Raman de la película delgada de GaAs (111) depositada sobre un sustrato de Si (100) [41].	54
Figura 3-3. Imagen de AFM de la película delgada de GaAs sobre un sustrato de Si (100).....	55
Figura 3-4. Perfil de profundidad obtenido por espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS) sobre la película de GaAs/Si (100). La imagen SEM de fondo muestra un espesor estimado de la película de GaAs es de 680 nm.....	56

Figura 3-5. Espectro XPS de exploración de la película de GaAs/silicio (100) [45].	57
Figura 3-6. Espectros XPS en regiones características de Ga3d 14 – 24 eV (a) y As3d 36 – 48 eV (b) para la película delgada de GaAs depositada sobre Si.	58
Figura 3-7. Intensidad de señal fotoacústica en función de la energía de excitación, para una película de GaAs sobre un sustrato de Si (100).	59
Figura 3-8. (a) Imagen de AFM tomada en una escala de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. b) Imagen SEM tomada en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. En el inset de la Figura b) se muestra la distribución de altura.	61
Figura 3-9. Difractograma de difracción rayos X de la muestra de GaAsMn. El plano de mayor intensidad corresponde al sustrato de Si (100). Los planos etiquetados con (+) y (*) corresponde a la fase de GaAs y MnAs.	62
Figura 3-10. Espectros Raman de un cristal de GaAs tomado como referencia y de una película de GaAsMn/Si [41].	63
Figura 3-11. Medidas de SIMS en profundidad sobre la muestra de GaAsMn.	64
Figura 3-12. Magnetización vs Temperatura para la película de GaAsMn/Si [41].	65
Figura 3-13. Difracción de rayos – X de películas delgadas de GaAsMn depositadas sobre silicio a diferentes temperaturas del sustrato. En el lado derecho se muestra un ajuste con una función Gaussiana del plano (220) para M1) y M2).	67
Figura 3-14. Espectros Raman de películas delgadas de GaAsMn depositadas sobre silicio, utilizando una línea láser de longitud de onda de 632 nm como fuente de excitación. En el inset, se muestra la frecuencia Raman del modo CLOPM.	69
Figura 3-15. a) Imagen SEM en sección transversal a 33.000X aumentos para la película M1). b) Imagen SEM para la película M1) tomada sobre la superficie.	70
Figura 3-16. Espectro de EDS para la muestra M1). En el recuadro se muestra la imagen SEM en una escala de 3 μm , en donde se tomó el espectro EDS.	70
Figura 3-17. Imágenes de AFM tomadas en una región de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ en las películas delgadas de GaAsMn sintetizadas a temperaturas de 100 °C (M1) y 200 °C (M2).	72
Figura 3-18. Imágenes de MFM en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ sobre la superficie de las películas delgadas de GaAsMn preparadas a 100°C (M1) y 200°C (M2).	72
Figura 3-19. Espectros de difracción de rayos X de una película delgada de GaAs sobre (100) Si. La línea más delgada muestra la deconvolución del plano (111) GaAs utilizando una función gaussiana.	75
Figura 3-20. Imágen de SEM en sección transversal (ampliación de 50.000 X, escala de 100 nm) a lo largo del espesor de la película delgada de GaAs sintetizadas sobre sustrato de Si (100).	76
Figura 3-21. Los patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de GaAs/Cr/ GaAs para el tiempo de crecimiento Cr película delgada intermedia de 5 min (M1) y 10 min (M2).	77
Figura 3-22. Imagen de SEM en sección transversal de la bicapa de GaAs/Cr/GaAs para un tiempo de crecimiento de la película delgada intermedia de Cr de 10 min. La imagen fue tomada en una escala de 100nm y un aumento X134.07.	78
Figura 3-23. Barrido por EDS realizado a lo largo de todo el espesor de películas delgadas GaAs/Cr/GaAs. La línea verde (As), la línea roja (Ga) y la línea azul (Cr) representan los elementos presentes en las películas delgadas.	79

Figura 4-17. Imágenes MEB de la morfología superficial de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100), crecida a 400°C, y tomadas en una escala de 5µm, y un aumento X25000.....	108
Figura 4-1. Espectros de DRX de películas delgadas de GaSbMn depositadas sobre sustrato de vidrio a diferentes temperaturas. Los espectros DRX ampliados del pico (220) y el ancho a la mitad del máximo (FWHM) Vs temperatura de crecimiento, se muestran en los recuadros de esta figura.	84
Figura 4-2. Imágenes EDS-SEM para las películas de GaMnSb.	86
Figura 4-3. Corrimiento Raman de los modos vibracionales TO y LO para las películas de Ga _{1-x} Mn _x Sb, preparadas a temperaturas de 200°, 300° y 400°C, respectivamente.	87
Figura 4-4. Susceptibilidad normalizada en función del campo magnético externo para las muestras M1 (200°C), M2 (300°C) y M3 (400°C).	90
Figura 4-5. Las curvas de magnetización antiesteretica a altas temperaturas, siguiendo la ley de escala superparamagnética clásica en la magnetización reducida M / M_s vs (H / T)	91
Figura 4-6. Magnetización versus campo magnético externo (H) para la muestra M1 (200°C), M2 (300°C) y M3 (300°C).	91
Figura 4-7. Correlación entre la coercitividad y el tamaño promedio de cristal de las nanopartículas.....	95
Figura 4-8. Curvas de magnetización versus temperatura para la muestra M3(400°C) ..	96
Figura 4-9. Esquema de rayos – X: a) rasantes convencionales, b) esquema película delgada –sustrato, y c) rasantes con rotación de la película [83].	98
Figura 4-10. Diagrama de la configuración de incidencia para el estudio de películas delgadas.....	99
Figura 4-11. Espectros de Rayos X para para las películas sintetizadas a temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C y 600°C.	101
Figura 4-12. Valores del tamaño de grano y el parámetro de red del GaSb para las muestras M1, M2, M3 y M4.	102
Figura 4-13. Cambio del parámetro de red con la temperatura de crecimiento de las películas de GaSbMn.	104
Figura 4-14. Parámetro de red en función de la concentración de Mn.	105
Figura 4-15. (a) Esquema de esfuerzos de estiramiento y de compresión (b) Comparación de la dirección cristalográfica GaSb (111) para las muestras M1(300°C), M2(400°C), M3(500°C) y M4(600°C).	106
Figura 4-16. Imágenes MEB de la morfología superficial de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100), crecida a 300°C, y tomadas en una escala de 5µm, y un aumento X25000.....	107
Figura 4-17. Imágenes MEB de la morfología superficial de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100), crecida a 400°C, y tomadas en una escala de 5µm, y un aumento X25000.....	108
Figura 4-18. Imágenes de MET para las muestras a) T _g = 300°C y b) T _g =500°C a una escala de 10 nm.	109
Figura 4-19. Curvas FC y ZFC para M1(300°C) para altas temperaturas.	111

Figura 4-20. Curvas FC y ZFC para M2(400°C) para altas temperaturas.	114
Figura 4-21. Curva H-T para la muestra M2(400°C) para los campos 100, 300 y 600Oe.	116
Figura 4-22. ΔM vs H para la muestra M2(400°C).....	118
Figura 4-23. Curvas M-T para la muestra M4(600°C).....	121
Figura 4-24. (a) Magnetización inicial (M_i) contra campo (H). b) Temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) contra campo (H).....	121
Figura 4-25. Curvas de histéresis para las muestras M1(300°C) a bajas temperaturas	123
Figura 4-26. Histéresis magnéticas para las muestras M1, M2, M3 y M4 cuando se aplica campo paralelo a la película y con una temperatura de medición de 200 K.	124
Figura 4-27. Histéresis magnéticas para las muestras M1, M2, M3 y M4 cuando se aplica campo paralelo a la película y con una temperatura de medición de 300K.	125
Figura 4-28. Histéresis magnética para las temperaturas de 50K,200K y 300K.	126
Figura 4-29. Representación del ferromagnetismo asociado a MnSb en películas delgadas. Figura adaptada de [81].....	127
Figura 4-30. Histéresis magnética de las muestras M1), M2) y M4), para temperaturas de 370K,450K ,500K y 570K, respectivamente.	129
Figura 4-31. a) Curva de histéresis para la muestra M2(400°C) para baja y altas temperaturas. b) Magnetización de saturación versus temperatura. c) Campo coercitivo versus temperatura d) Magnetización remanente versus temperatura.	130

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1. Porcentaje atómico de Ga y As determinado a partir de un análisis EDS en la superficie y en sección transversal, en la película delgada de GaAs/Si (100).....	56
Tabla 3-2. Condiciones experimentales de la preparación de las películas de GaAsMn. 66	
Tabla 3-3. Porcentaje atómico de Ga, As y Mn determinado a partir de un análisis EDS en la película delgada de GaMnAs/Si (100).....	71
Tabla 3-4. Condiciones experimentales de crecimiento para la película de GaAs y películas delgadas GaAs/Cr/GaAs/Si (100).....	74
Tabla 3-5. Análisis químico elemental por EDS.....	79
Tabla 4-1. Condiciones de crecimiento para la película GaMnSb/vidrio	83
Tabla 4-2. Valor medio de los elementos detectados en las películas de GaSbMn.	87
Tabla 4-3. Propiedades magnéticas de las películas delgadas GaMnSb depositadas sobre un sustrato de vidrio a diferentes temperaturas.	94
Tabla 4-4. Condiciones experimentales de la preparación de las películas delgadas de GaSbMn	97
Tabla 4-5. Planos cristalográficos para Mn y MnSb presentes en la muestra M2(400°C)	102
Tabla 4-6. Tamaño del cristal y parámetro de red de GaSb calculado para la dirección cristalográfica (111), como función de la temperatura de crecimiento.	103
Tabla 4-7. Aproximación del parámetro de red y del parámetro de desacople para GaSbMn mediante la ley de Vegard.	105
Tabla 4-8. Parámetros de la medida para la muestra M1(300°C).....	112
Tabla 4-9. Características de la curva de histéresis para la muestra M2(400°C).....	132

Introducción

En los últimos años el desarrollo tecnológico ha permitido que cada vez el tamaño de los dispositivos electrónicos se vaya reduciendo, ofreciendo además que sean más rápidos y seguros y que su consumo de energía sea cada vez menor, esto ha permitido que nuevas tecnológicas se introduzcan a la búsqueda de hacer de los dispositivos electrónicos cada vez más diminutos. La espintrónica, como es llamada esta nueva tecnología, nace con estudio del transporte del electrón en sistemas mesoscópicos. Su origen se remonta a 1988, fecha en que Albert Fert y Peter Grunberg demuestran por separado [1], la existencia de un efecto que sería denominado: Magnetorresistencia Gigante (GMR, por sus siglas en inglés) y por lo cual fueron galardonados con el premio Nobel en física en el año 2007.

Sin embargo, gracias a los avances en la física teórica y experimental en el campo de la materia condensada, estos dispositivos ya son una realidad, basada en una propiedad que sólo puede ser concebida a nivel cuántico. En los sistemas electrónicos tradicionales, se controla únicamente el flujo de carga eléctrica, en los nuevos dispositivos, sin embargo, también podríamos apoyarnos en el flujo de espines, aumentando un grado de libertad en los sistemas desarrollados. De este modo, se espera que la espintrónica logre desarrollar dispositivos que puedan funcionar más rápido. También podría ayudar en el desarrollo de las unidades de procesamiento de los computadores cuánticos que están apenas en desarrollo y que se basan en el entrelazamiento cuántico o incluso servir en la mejora de las comunicaciones cifradas.

El estudio de nuevos materiales que combinen propiedades eléctricas (carga) y magnéticas (espín), llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS) [2], se define como un semiconductor en el que, con el objetivo de inducir un comportamiento ferromagnético, algunos de sus cationes se reemplazan por un ión magnético, como por ejemplo metales de transición (Cr, Mn, Co) o tierras raras (lantánidos como Eu, Gd o Er) en un semiconductor no magnético (por ejemplo GaAs).

El uso convencional del estado de un electrón en un semiconductor es la representación binaria, pero los "bits cuánticos" de la espintrónica (qubits) explotan a los estados del espín como superposiciones de 0 y 1 que pueden representar simultáneamente cada número entre 0 y 255. Esto puede dar lugar a una nueva generación de ordenadores relacionada con el fenómeno del entrelazamiento cuántico ya conocida hoy como la Computación cuántica

La extensa investigación de semiconductores magnéticos diluidos (DMS) se inició con el dopaje exitoso de semiconductores no magnéticos por átomos magnéticos más allá de su límite de solubilidad por epitaxia de haz molecular (MBE). Experimentos recientes [3] han demostrado que el control eléctrico de las propiedades de espín en estos compuestos se puede utilizar tanto para la manipulación como para la detección de señales magnéticas. Esta característica los convierte en candidatos prometedores para el estudio de este material en futuras aplicaciones espintrónicas. En esta tesis se presenta un estudio experimental de aleaciones ternarias semimagnéticas III-V (Mn, Cr) preparadas por magnetron sputtering en el cual se busca obtener aleaciones con propiedades idóneas magnéticamente para aplicaciones a dispositivos spintrónicos. Son muchos los estudios realizados en estos sistemas por otras técnicas de crecimientos como por ejemplo LPE (Liquid Phase Epitaxy), CVD (Chemical Vapor Deposition) y MBE (Molecular Beam Epitaxy) el cual son técnicas muy costosas en comparación con magnetron sputtering r.f. El objetivo general se centra en determinar si la familia de aleaciones semiconductoras III-V (Mn, Cr) crecidas por la técnica magnetron sputtering r.f y que sean potencialmente aplicable para la fabricación de películas delgadas como material con propiedades magnéticas con posibles aplicaciones a espintrónica.

Con el fin de llevar a cabo este propósito, es necesario cumplir con lo siguiente:

- Identificar las condiciones adecuadas de depósito para la preparación de aleaciones semiconductoras III-V (Mn, Cr) por magnetron sputtering r.f.
- Fabricar películas delgadas de aleaciones semiconductoras III-V (Mn, Cr) mediante la variación sistemática de las condiciones de crecimiento con el fin de obtener una aleación semiconductor con posibles aplicaciones a espintrónica.
- Realizar un estudio del efecto de los parámetros de crecimiento en la homogeneidad y estructura cristalina de las películas preparadas por magnetron sputtering r.f sobre substratos de silicio (100) y vidrio amorfo para realizar el estudio en las propiedades estructurales, morfológicas, óptica y magnéticas.

La técnica de crecimiento de películas delgadas por pulverización catódica por radio frecuencia (r.f) ocurre a frecuencias superiores a 50 kHz. En ésta, los iones no alcanzan suficiente movilidad como para establecer una descarga similar a la del sputtering DC y los electrones tienen suficiente energía como para causar colisiones ionizantes en el espacio entre los electrodos, lo que produce el plasma en el espacio entre los electrodos. Una de las mayores ventajas de usar sputtering r.f es que se pueden utilizar blancos no conductores pues se aplica un potencial oscilante en el blanco, lo que hace que en cada medio ciclo se puedan acelerar los iones del plasma hacia la superficie con suficiente energía como para producir la pulverización catódica y en el otro medio ciclo, los electrones del plasma alcanzan la superficie impidiendo cualquier tipo de acumulación de carga. Las frecuencias r.f usadas para la deposición por sputtering están en el rango de 0.5 y 30 MHz siendo 13.56 MHz la frecuencia más usada comercialmente. Una de las mayores desventajas de la pulverización catódica de materiales semiconductores o aislantes es que la mayoría de estos materiales tienen baja conductividad térmica, grandes coeficientes de expansión térmica y son usualmente materiales frágiles, y este tipo de propiedades son indeseables en un proceso como el r.f sputtering donde la mayoría de la energía de bombardeo produce calor y se generan grandes gradientes de temperatura en el blanco, lo que puede producir su fractura [4].

La tesis está organizada de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se hace exponen algunos conceptos fundamentales de materiales semiconductores, haciendo énfasis en GaAs, GaSb y de semiconductores magnéticos III-V: (Mn, Cr). En el capítulo 2, se hace énfasis en la técnica de preparación de las muestras de III-V (Mn, Cr) sobre silicio y vidrio y las técnicas de caracterización. Se exponen conceptos básicos de rayos – X, microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), Espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS), Magnetometría de Fuerza Atómica (AFM), Magnetometría de Fuerza Magnética (MFM) y Magnetometría de Muestra Vibrante (VMS)

La preparación de las muestras se realizó a través pulverización catódica r.f asistida por campo magnético, técnica más comúnmente conocida como Magnetron Sputtering r.f. Se detallan las condiciones experimentales de la preparación de las películas delgadas de III-

V (Mn, Cr) sobre sustratos de Si (100) y Vidrio, al igual que el tratamiento de limpieza que se hizo a los sustratos. En el capítulo 3, se discuten los resultados de películas delgadas de GaAsMn y GaAsCr depositadas sobre sustrato de Silicio (100) y Vidrio. En el capítulo 4, se discuten los resultados de películas delgadas de GaSbMn depositadas sobre sustrato de Silicio (100), se hace énfasis sobre las propiedades magnéticas.

1. Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Semiconductores

Los semiconductores son elementos o aleaciones que poseen características de materiales conductores y materiales aislantes, dependiendo de la perturbación externa a la cual se someta el semiconductor, como por ejemplo temperatura o un campo eléctrico.

1.1.1 Semiconductores Intrínsecos

En un semiconductor intrínseco, el mecanismo de conducción está predominante por las propiedades del cristal puro. Para que un semiconductor se vuelva conductor, los electrones tienen que ser excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, donde pueden ser acelerados por un campo eléctrico externo. Asimismo, los huecos de electrones que quedan en la banda de valencia contribuyen a la conducción, migran en la dirección opuesta a los electrones. La energía para la excitación de los electrones de la banda de valencia en la banda de conducción proviene generalmente de la energía térmica. La probabilidad de que cualquier estado en la banda de valencia de un semiconductor intrínseco a $T=0$ K esté ocupado por electrones es del 100%, es decir, $F(E) = 1$ para $E < E_v$, donde $F(E)$ es la función de distribución de Fermi. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos de los electrones cercanos a la parte superior de la banda de valencia han sido excitados dentro de la banda de conducción. Como consecuencia, la función de probabilidad $F(E)$ se reduce ligeramente en la parte superior de la banda de valencia para $T > 0$ K como se muestra en la Fig.1-1. Sin embargo, debido al principio de Pauli, cada estado de energía puede estar ocupado por un electrón de espín positivo y uno de espín negativo, es decir, cada estado de energía puede estar ocupado por dos electrones (ec.1-1). Por lo tanto,

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{ec. 1-1}$$

$N(E)$ es la densidad de estados.

Para un intervalo de energía entre E y $E + dE$, se obtiene

$$dN^* = N(E) dE$$

Consideramos el caso simple $T \rightarrow 0$ y $E < E_F$, que produce $F(E) = 1$. La integración desde el extremo inferior de la banda hasta la energía de Fermi, E_F , proporciona (ec.1-2).

$$N^* = \int_0^{E_F} N(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad \text{ec. 1-2}$$

Donde $E_F = \left(3\pi^2 \frac{N^*}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$ es la energía de Fermi ec. 1-3

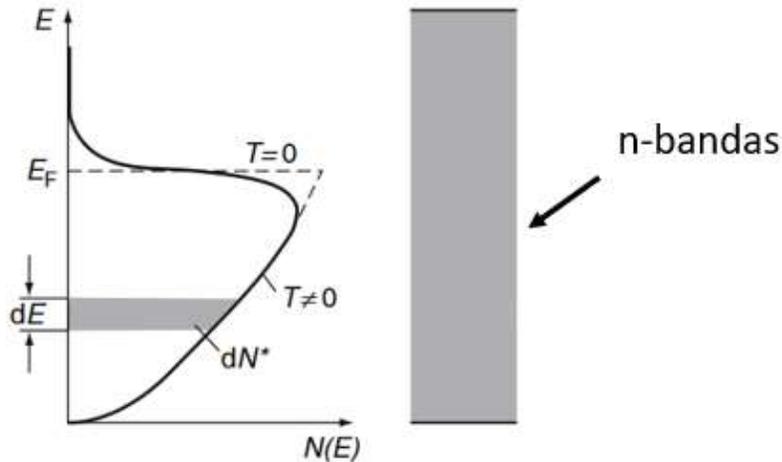


Figura 1-1. Densidad de estados $N(E)$ dentro de una banda para electrones libres. dN^* es el número de electrones en el intervalo de energía [5].

Note que N se calculó por simplicidad para $T \rightarrow 0$ y $E < E_F$. Sin embargo, esto no limita la aplicabilidad de la ec. (1-3) ya que el número de electrones no cambia cuando aumenta la temperatura. En otras palabras, integrar de cero a infinito y usar $T \neq 0$ produciría esencialmente el mismo resultado anterior (ec.1-4).

$$N_e = 4.84 \times 10^{15} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{E_g}{2k_B T} \right) \right] \quad \text{ec. 1-4}$$

La ecuación anterior da el número de electrones en la banda de conducción por cm^3 es una función de la brecha de energía y la temperatura, como se esperaba. Notamos además que la contribución de un aumento de temperatura a N_e reside principalmente en el término exponencial y solo en menor medida en el término $T^{3/2}$. La densidad de electrones y huecos se muestra en la Fig.1-2 un semiconductor intrínseco. En donde, el número de electrones en la banda de conducción debe igualar el número de huecos en la banda de valencia [5].

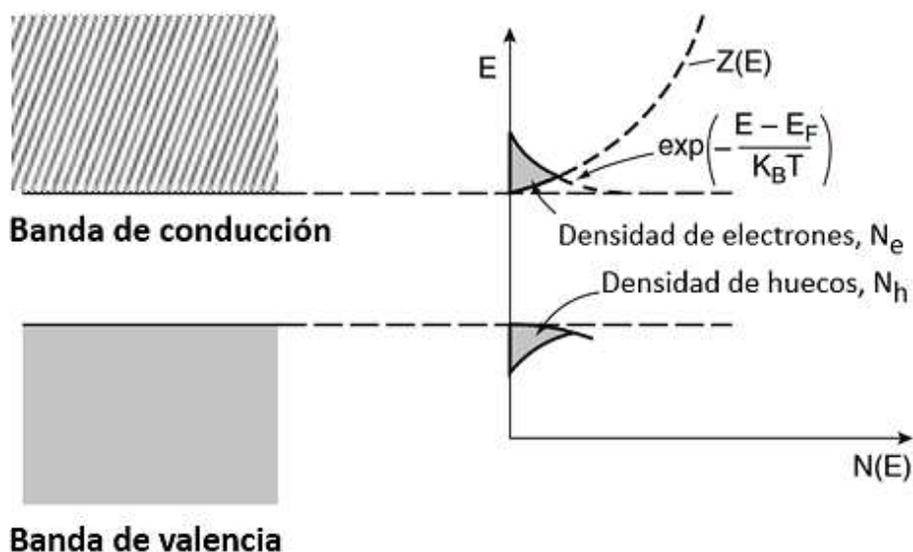


Figura 1-2. Densidad de electrones (N_e) y huecos (N_h) para un semiconductor intrínseco.

1.1.2 Semiconductores extrínsecos

Se vio en el apartado anterior que, en los semiconductores intrínsecos, solo un número muy pequeño de electrones (aproximadamente 10^9 electrones por centímetro cúbico) contribuyen a la conducción de la corriente eléctrica. Sin embargo, en la mayoría de los dispositivos semiconductores, hay un número considerablemente mayor de portadores de carga. Se introducen al dopar, es decir, al agregar pequeñas cantidades de impurezas al material semiconductor. En la mayoría de los casos, los elementos del grupo III o V de la

tabla periódica se usan como dopantes. Reemplazan algunos átomos de la red regular de manera sustitucional como se muestra en la Fig.1-3.

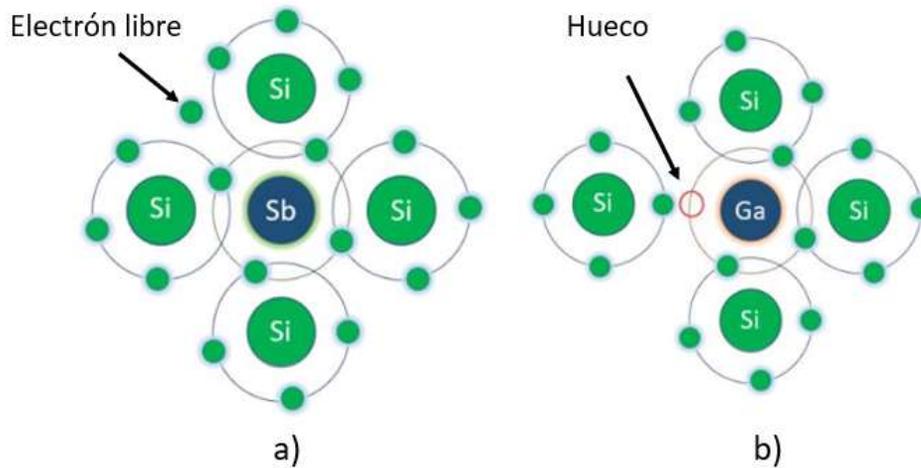


Figura 1-3. Esquema de un semiconductor extrínseco tipo P (a) y tipo N (b)

A temperaturas ligeramente elevadas, este electrón adicional se disocia de su átomo y se desplaza a través del cristal como un electrón de conducción cuando se aplica un voltaje al cristal. Los electrones adicionales que provienen de este átomo se unen al semiconductor para formar un semiconductor de tipo n. Ellos pueblan la banda de conducción de un semiconductor, proporcionando así una contribución al proceso de conducción. Debe notarse que, a temperaturas suficientemente altas, además de estos electrones donadores, algunos electrones de la banda de valencia también se excitan en la banda de conducción de manera intrínseca. La banda de conducción contiene, por lo tanto, electrones de dos fuentes, cuya cantidad depende de la temperatura del dispositivo. Dado que el mecanismo de conducción en semiconductores con impurezas de donantes (P, As, Sb) está dominado por portadores de carga negativa (electrones), estos materiales se denominan semiconductores de tipo n. El mecanismo de conducción en estos semiconductores con impurezas del receptor está predominante por portadores positivos (huecos) que se introducen en la banda de valencia y se denominan semiconductores de tipo p.

1.2 Semiconductores del grupo III-V

Los semiconductores III-V como su nombre lo indica están conformados por elementos de los grupos III (In, Ga, Al) y V (As, Sb, P, N) de la tabla periódica y la explicación de la diferencia entre estos semiconductores se puede dar al examinar la estructura de bandas y sus propiedades. En un semiconductor como el arseniuro de galio (GaAs), el mínimo de la banda de conducción (donde se encuentran los electrones libres) se produce en el mismo valor k que el máximo de la banda de valencia. En la Fig.1-4 se muestra que el valor de ese momento es cero, por lo tanto, cuando un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia, se cumple la conservación del momento. Un semiconductor donde el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se producen en el mismo valor k se llama semiconductor de ancho de banda directo, y transición de un electrón desde la banda de conducción hacia la banda de valencia se llama " recombinación de banda a banda ".

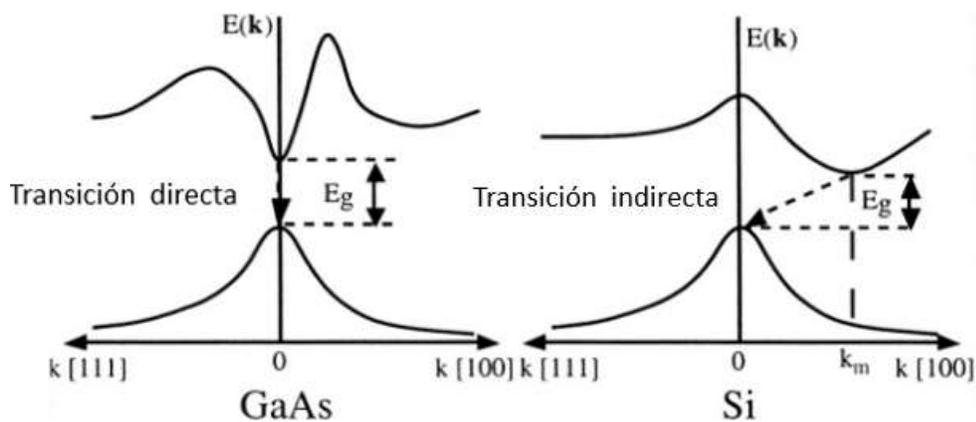


Figura 1-4. Recombinación de banda a banda en un semiconductor de brecha directa (izquierda) y en una brecha de banda indirecta (derecha)

Como la mayoría de los electrones ocupan la banda de conducción en o cerca de $k = 0$, la recombinación es un mecanismo muy probable. Cuando se produce un evento de recombinación, la ley de conservación de la energía también implica que se libera un cuanto de energía en forma de fotón. La energía de ese fotón es tal que donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, y E_g es la energía de banda prohibida.

La relación entre la longitud de onda del fotón y la banda prohibida y la energía se muestra en la ec.1-5.

$$E = h\nu \text{ y } \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda(\mu\text{m}) = \frac{1.24(\text{eV } \mu\text{m})}{E_g(\text{eV})} \quad \text{ec. 1-5}$$

donde ν , h y c son la frecuencia de fotones, la constante de Planck y la velocidad de la luz, respectivamente. Para el silicio y el germanio, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no se producen con el mismo valor k . Un semiconductor donde este es el caso se llama "semiconductor indirecto de banda prohibida".

a. GaAs

El GaAs es el segundo semiconductor en importancia tecnológica después del Si; este semiconductor puede ser dopado con elementos de diferente valencia (Fig. 1-5). Con el fin de obtener GaAs-n, la activación se puede hacer al introducir átomos de Si durante el crecimiento del material. Este fenómeno se da debido al reemplazo de átomos Ga trivalente en la red del semiconductor lo que ocasiona un estado donador asociado con el electrón extra. De manera similar ocurre con el GaAs-p en el que átomos de C tetravalente reemplazan átomos de As pentavalente ocasionando estados aceptores. En el GaAs la movilidad es un factor importante en el que los electrones tienen una mayor movilidad que los huecos. Electrones minoritarios tienen una movilidad aproximada de $5000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ para bajos niveles de dopaje y $1000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ para niveles de dopaje de $10^{18} / \text{cm}^3$. La movilidad de huecos minoritarios varía desde $300\text{-}400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ a bajos niveles de dopaje y menor a $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ para niveles del orden de $10^{18} / \text{cm}^3$ (valores a $T = 300\text{K}$).

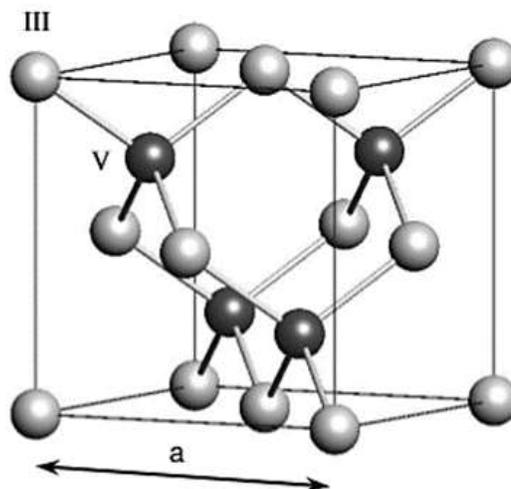


Figura 1-5. Red Bravais para un compuesto semiconductor (III, V). El cristal se caracteriza

por una única constante red 'a'. Los enlaces coordinados tetraédricos también están se indican.

b. GaSb

El antimonio de galio (GaSb) es un semiconductor muy atractivo debido a sus aplicaciones en electrónica y optoelectrónica, como, por ejemplo, en el desarrollo de diodo láseres fotodetectores de infrarrojo para aplicaciones militares y civiles, en detección de incendios y contaminación ambiental, y en dispositivos de alta frecuencia [4]. El GaSb tiene un ancho de banda directo que se encuentra entre 0.3-1.58 eV, dependiendo de la temperatura de operación (Fig.1-6). A temperatura ambiente (300 K) tiene un ancho de banda directo un gap de energía de 0.70 eV ($1.77\mu\text{m}$), y para una temperatura de 4K un ancho de banda de 0.81 eV [6]. El GaSb cristaliza en una estructura cubica FCC tipo Zinc Blenda, donde cada átomo de Galio tiene 4 átomos vecinos de antimonio en un arreglo tetraédrico [7]. La constante de red a temperatura ambiente ($T = 300\text{ K}$) es de 0.60959 nm. La dependencia del parámetro de red con la temperatura es: $a=a_0+a_1T+a_2T^2+a_3T^3+a_4T^4$ para $T > 680^\circ\text{C}$. Su grupo espacial a presión ambiente es T_d^2 [8].

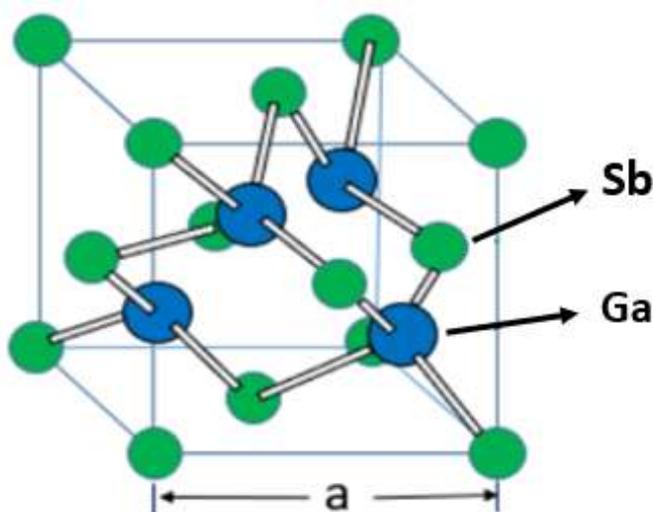


Figura 1-6 . Red Cristalina del Antimoniuro de Galio (GaSb) donde se muestra la posición de los átomos de Ga (azul) y los del Sb (verde)

1.3 Conceptos de Magnetismo

El comportamiento magnético de los materiales expuestos a un campo magnético externo es determinado por el origen de sus momentos dipolares magnéticos y la naturaleza de las interacciones entre ellos. El origen del momento dipolar magnético está ligado al movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo, que equivale a una corriente eléctrica a la cual se le puede asociar un momento magnético proporcional al momento angular orbital, y al momento angular no clásico proveniente de un grado de libertad intrínseco del electrón, denominado espín, cuya descripción pictórica considera al electrón como si fuera una nube de carga girando alrededor de su eje (ver Fig. 1-7 (a, b y c)).

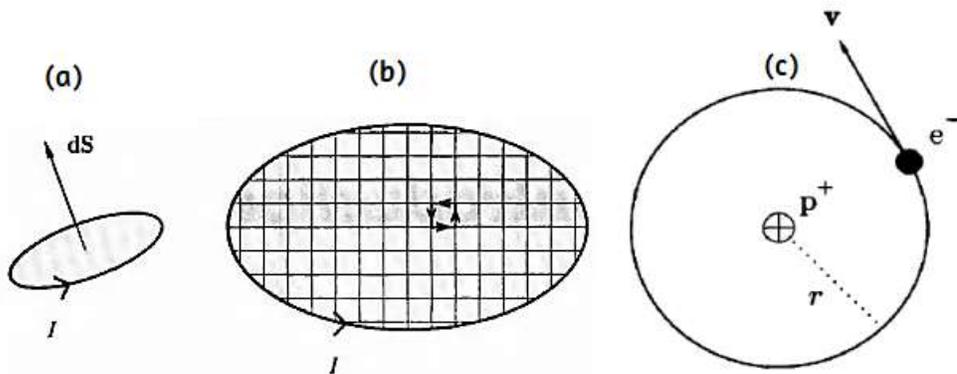


Figura 1-7. (a) un momento magnético elemental $d\mu = IdS$, debido a un bucle de corriente elemental. (b) un momento magnético $\mu = I \int dS$ (ahora visto desde arriba del plano del bucle de corriente) asociado con un bucle de corriente I , puede considerarse sumando los momentos magnéticos de muchos bucles de corriente infinitesimales. (c) un electrón en un átomo de hidrógeno que orbita con una velocidad v alrededor del núcleo que consiste en un solo protón [9].

La manifestación más sorprendente del magnetismo en los sólidos es la magnetización espontánea de materiales ferromagnéticos como el hierro o la magnetita. El magnetismo espontáneo generalmente se asocia con histéresis, un fenómeno estudiado por James Ewing y nombrado por él en 1881.

En el lazo de histéresis inicialmente en un estado virgen no magnetizado la magnetización aparece como un campo magnético aplicado H , modifica y eventualmente elimina la microestructura de los dominios ferromagnéticos magnetizados en diferentes direcciones,

para revelar la magnetización espontánea M_s . La remanencia M_r que permanece cuando el campo aplicado se restaura a cero, y la coercitividad H_c , que es el campo inverso necesario para reducir la magnetización a cero, se marcan en el bucle [7]. La característica esencial de cualquier material ferromagnético es la respuesta irreversible no lineal de la magnetización M a un campo magnético impuesto H . Esta respuesta se resume en el ciclo de histéresis mostrado en la Fig.1-8.

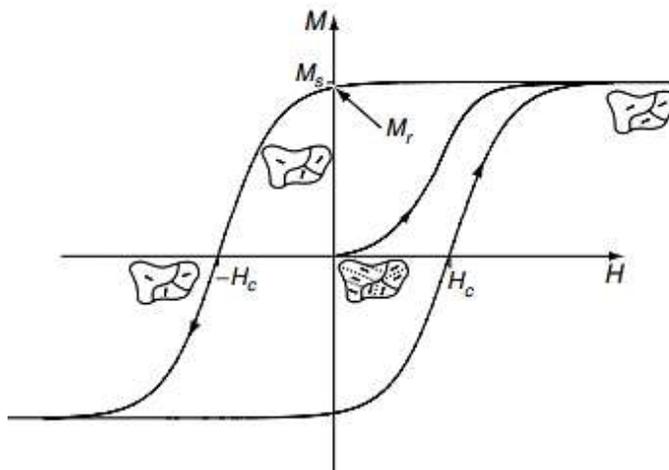


Figura 1-8 . Lazo de histéresis de un ferromagneto.

Los diversos parámetros de histéresis no son únicamente propiedades intrínsecas, sino que dependen del tamaño del grano, el estado del dominio, los esfuerzos y la temperatura. El estado magnético de un material se caracteriza por la cantidad denominada magnetización, M , el cual es un vector, M , definido como el momento de dipolo magnético por unidad de volumen V ,

$$M = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i \quad \text{ec. 1-6}$$

donde la sumatoria es realizada sobre todos los puntos i en los que hay dipolos de momento magnético μ_i , situados en el interior de un volumen V del material (ec.1-6). La magnetización, el momento dipolar magnético por unidad de volumen de material y el campo H se miden en amperios por metro ($A \cdot m^{-1}$). Otra cantidad física importante, es la susceptibilidad magnética χ , la cual representa la respuesta del material a un campo

magnético aplicado H , caracterizada por el comportamiento de M (ec.1-7). Para muchas sustancias o materiales, la relación entre M y H puede ser lineal y se puede expresar como:

$$M = \chi H \quad \text{ec. 1-7}$$

Los valores para la susceptibilidad χ varían en un rango amplio que se extiende desde 10^{-5} para materiales débilmente magnéticos hasta 10^6 en materiales fuertemente magnéticos e incluso en algunos casos la susceptibilidad es negativa y muy pequeña.

Desde el final del siglo XIX, se han realizado experimentos que muestran que en muchos materiales paramagnéticos la susceptibilidad varía con el inverso de la temperatura absoluta T , comportamiento que fue recogido en la denominada ley de Curie,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{ec. 1-8}$$

donde C es llamada la constante de Curie (ec.1-8). Para diferentes materiales, una relación más general es observada, la cual es establecida a través de la ley de Curie-Weiss (ec.1-9)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{ec. 1-9}$$

donde θ es otra constante, cuya unidad es la misma de la temperatura y puede asumir un valor positivo, negativo o cero.

1.3.1 Dominios Magnéticos

Un dominio magnético es una región dentro de un material magnético que tiene magnetización uniforme. Esto significa que los momentos magnéticos de los átomos individuales están alineados uno con el otro y que apuntan en la misma dirección. Cuando se enfría por debajo de una temperatura llamada temperatura de Curie, la magnetización de un material ferromagnético divide espontáneamente en muchas regiones pequeñas llamadas dominios magnéticos. La magnetización dentro de cada dominio apunta en una dirección uniforme, pero la magnetización de diferentes dominios puede apuntar en diferentes direcciones. Estructura de dominio magnético es responsable del comportamiento magnético de los materiales ferromagnéticos como hierro, níquel, cobalto y sus aleaciones, etc ferritas, tales como la formación de imanes permanentes.

La interacción de intercambio, que crea la magnetización es una fuerza que tiende a alinear los dipolos cercanos para que apunten en la misma dirección. Forzar dipolos adyacentes orientados en direcciones diferentes requiere energía. Por lo tanto, la creación de una pared de dominio requiere energía adicional, llamado el “intercambio de energía”, que es proporcional a la superficie de la pared.

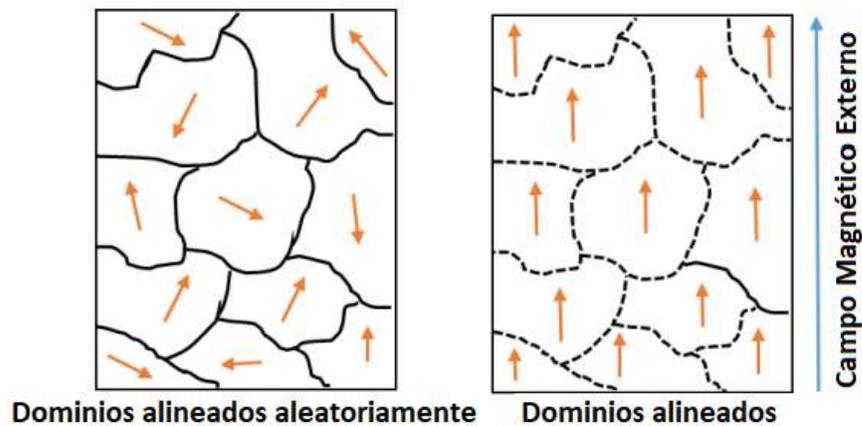


Figura 1-9. Representación esquemática de dominios ferromagnéticos en ausencia de campo magnético externo aplicado (izquierda) y en presencia de campo magnético externo aplicado (derecha). En el último caso (lado derecho), los límites están discontinuos, ya que cuando los dominios están alineados, la muestra alcanza el punto de saturación y no hay paredes de dominios [10].

1.3.2 Temperatura de Curie

La magnetización espontánea debido a la alineación de los momentos magnéticos atómicos depende de la temperatura, y cae precipitadamente a cero a la temperatura T_C de Curie.

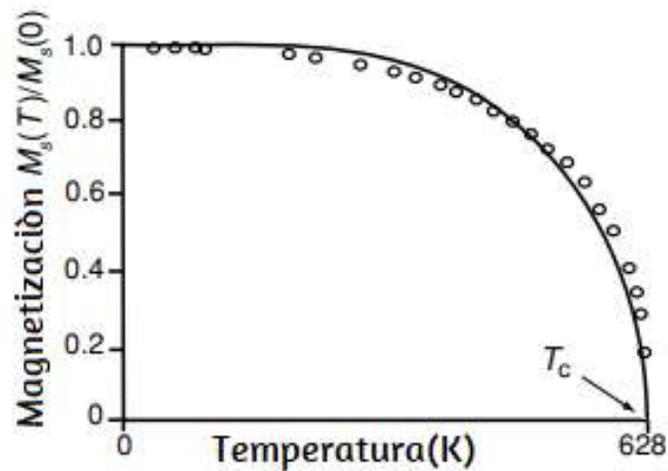


Figura 1-10. Dependencia de la temperatura de la magnetización espontánea de níquel. El punto Curie a 628 K está marcado [7].

Por encima de T_c , $M_s(T)$ es cero; debajo de T_c , $M_s(T)$ es reversible. Este comportamiento se ilustra para el níquel en la Fig.1-10. Las temperaturas de Curie de los tres metales ferromagnéticos, hierro, cobalto y níquel, son 1044 K, 1388 K y 628 K, respectivamente.

En el sistema CGS, la magnetización viene dada por emu/cm^3 , siendo emu (unidades electromagnéticas) la unidad de momento magnético. La unidad emu/cm^3 es formalmente equivalente a un Gauss (G). Ahora, como el Gauss es la unidad de B, y en el sistema CGS la relación entre B y M es dada por la ecuación (ec 1.7), se acostumbra a usar emu/cm^3 para la unidad de M y el Gauss para $4\pi M$. Por otro lado, en el sistema internacional SI, la unidad de M es A/m, mientras la unidad de $\mu_0 M$ es el Tesla. Dependiendo de los valores que toman estas cantidades, podemos describir los fenómenos magnéticos.

1.3.3 Diamagnetismo

Los materiales diamagnéticos se definen como sustancias que repelen los campos magnéticos. Más precisamente, los materiales diamagnéticos poseen un valor negativo de susceptibilidad magnética. Las sustancias diamagnéticas no tienen espines descompensados ni momentos angulares, en otras palabras, todos los electrones están apareados. Los materiales diamagnéticos al ser expuestos a un campo magnético externo,

la magnetización decrece a medida que el campo magnético crece de manera lineal [11,12]. Además, la susceptibilidad es independiente de la temperatura (Fig.1-11). Algunas sustancias diamagnéticas bien conocidas son: el Si, el cuarzo (SiO_2), GaAs, y GaSb.

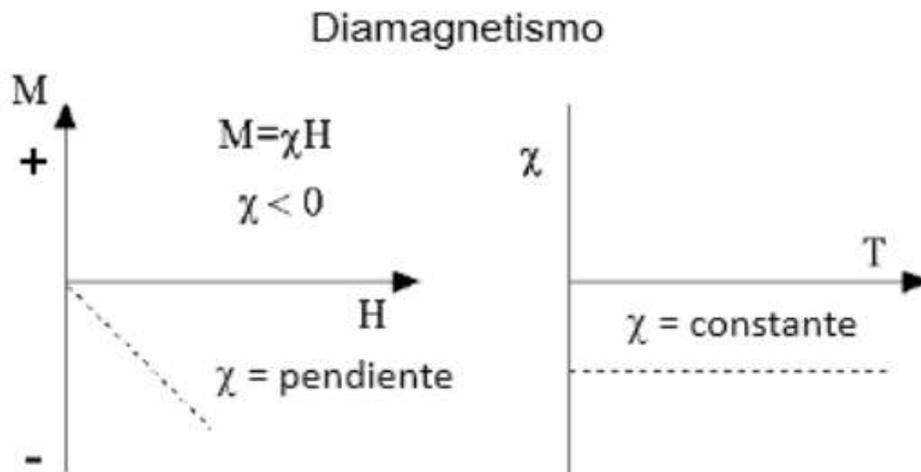


Figura 1-11. M vs H y M vs T para un material diamagnético.

Por otro lado un material superconductor de tipo I (que no permiten en absoluto que penetre un campo magnético externo) es perfectamente diamagnético. La superconductividad y el magnetismo interactúan y se superponen de diversas formas. Una de las propiedades fundamentales de los superconductores es el efecto Meissner, que establece que dentro de un superconductor (en el estado superconductor) la densidad de flujo magnético es cero. Esto no es una consecuencia de la resistencia eléctrica cero, sino una característica adicional de la superconductividad. De la ecuación básica del magnetismo $B = H + 4\pi M$ [$B = \mu_0(H + M)$] si $B=0$ y $H>0$ entonces $M<0$. Es decir, un superconductor sometido a un campo magnético positivo desarrolla una magnetización negativa. La magnetización negativa no es causada por la alineación o creación de momentos magnéticos en los átomos constituyentes. Es el resultado de una corriente eléctrica real que fluye (sin resistencia) en una película delgada alrededor de la superficie exterior del superconductor. En un superconductor, el flujo magnético en la muestra se cancela ($B = 0$) por una supercorriente real que fluye alrededor de la superficie de la muestra. Sin embargo, los efectos externos de esta corriente pueden estar representados por una magnetización (negativa) del conjunto de la muestra; por tanto, es habitual atribuir una magnetización a un superconductor en un campo magnético. Teniendo en cuenta la

condición $B = 0$ en el estado superconductor requiere que la permeabilidad ($\mu=B/H$) también sea cero, y la condición $H + 4\pi M = 0$ requiere que la susceptibilidad ($\chi = M/H$) sea $-1/4\pi$ (cgs) o -1 en (SI) [12].

1.3.4 Paramagnetismo

Esta clase de materiales, algunos de los átomos o iones en el material, tienen un momento magnético neto debido a que los electrones están desapareados y los orbitales están parcialmente llenos. Además, los momentos magnéticos individuales no interactúan magnéticamente, y al igual que el diamagnetismo, la magnetización es cero cuando se elimina el campo. En presencia de un campo, ahora hay una alineación parcial de los momentos magnéticos atómicos en la dirección del campo, lo que resulta en una magnetización neta positiva y una susceptibilidad positiva. La susceptibilidad de los materiales paramagnéticos es positiva y el valor se encuentra alrededor de 10^{-4} y 10^{-5} [11].

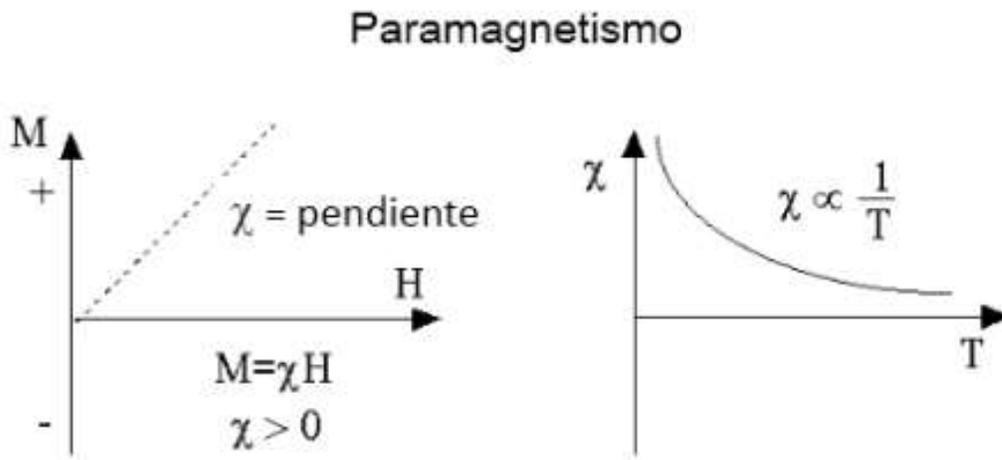


Figura 1-12. Curvas de M vs H y M vs T para un material paramagnético

Debido a efectos térmicos, la susceptibilidad magnética varía como el inverso de la temperatura (ley de Curie: $\chi \sim \frac{1}{T}$ (Fig.1-12)). Algunos metales como el aluminio, el titanio, y las aleaciones de cobre son sustancias paramagnéticas.

1.3.5 Ferromagnetismo

A diferencia de los materiales paramagnéticos, los momentos atómicos en los materiales ferromagnéticos exhiben interacciones muy fuertes. Estas interacciones son producidas por fuerzas de intercambio electrónico y resultan en una alineación paralela o antiparalela de los momentos atómicos. Los materiales ferromagnéticos exhiben una alineación paralela de momentos que resulta en una gran magnetización de la red incluso en ausencia de un campo magnético. Estas características se encuentran en metales de transición como el hierro, cobalto, níquel y en algunas tierras raras. Los materiales ferromagnéticos pueden tener susceptibilidades muy altas del orden de 10^6 . La relación se rige por la siguiente ecuación (ec.1-10):

$$B = \mu_0 M \quad \text{ec. 1-10}$$

Dos características de los materiales ferromagnéticos son: 1) la magnetización espontánea y, 2) la existencia de una temperatura de ordenamiento magnético. La magnetización espontánea es la magnetización neta que existe dentro de un volumen microscópico magnetizado uniformemente en ausencia de un campo. La magnetización de saturación es el momento magnético máximo inducido que se puede obtener en un campo magnético (H_{sat}); más allá de este campo no se produce ningún aumento adicional en la magnetización. La magnetización por saturación es una propiedad intrínseca dependiente de la temperatura. Se ha demostrado que en los sistemas nanoparticulados la magnetización de saturación es menor a la magnetización de saturación en *bulk*, puesto que en los nanosistemas la mayor cantidad material se encuentra en la superficie, y debido a efectos de borde, el ordenamiento cristalino se pierde, generando en la superficie una capa magnéticamente “muerta” que no aporta a la magnetización de la partícula. Dicha capa encapsula un nanocristal que si tiene la magnetización en *bulk*. Al ser una cantidad específica, y tener cierta cantidad de material que no responde igual que el nano cristal, la magnetización se ve reducida. A pesar de que las fuerzas de intercambio electrónico en los materiales ferromagnéticos son muy grandes, la energía térmica eventualmente supera el intercambio y produce un efecto aleatorio (Esto ocurre a la temperatura de Curie (T_c)).

1.3.6 Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos son semejantes a los ferromagnéticos, pero sus momentos magnéticos se alinean antiparalelo a los momentos vecinos. Esta alineación se produce espontáneamente por debajo de una temperatura crítica conocida como la temperatura del Neel (T_N). Por encima de la temperatura del Neel, el material se vuelve paramagnético (Fig.1-13). El Antiferromagnetismo se observa principalmente a bajas temperaturas. La magnetización de los antiferromagnéticos es lineal con el campo aplicado y la susceptibilidad es pequeña y positiva [11]. Los antiferromagnetos son típicamente cerámicos de metales de transición.

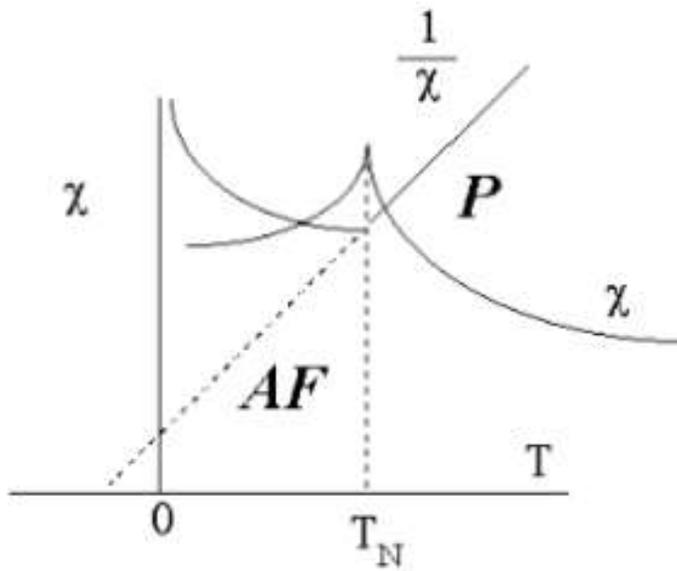


Figura 1-13. Susceptibilidad magnética para un material antiferromagnético

1.3.7 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo (SPM) es un tipo de magnetismo que ocurre en partículas de tamaño nanométrico (nanopartículas) ferromagnéticas o ferrimagnéticas. Las nanopartículas son de mono dominio y el momento magnético total de la partícula puede considerarse como un momento magnético gigante, compuesto por todos los momentos magnéticos individuales de los átomos que forman las nanopartículas. Se dice que estas nanopartículas tienen una anisotropía en esta dirección. Por lo general es una dirección preferencial, de anisotropía uniaxial. Si consideramos una partícula esférica de mono

dominio con anisotropía uniaxial y el campo aplicado que se encuentra en el eje fácil, en una primera aproximación, la energía de la anisotropía es proporcional a su volumen (V) (ec.1-11). La anisotropía magnética total viene dada por la siguiente expresión:

$$E(\phi) = KV\text{sen}^2(\phi) \quad \text{ec. 1-11}$$

Donde ϕ es el ángulo entre el eje fácil y el vector de la magnetización. Cuando el campo aplicado es cero hay dos mínimos para $\phi = 0$ y $\phi = \pi$, separado por la barrera de energía $E_B = KV$. EL comportamiento magnético de las partículas finas, dependen del tiempo de medición (τ_m) de la técnica experimental específica respecto al tiempo de relajación (τ) asociado con la superposición de la barrera de energía [14].

El tiempo característico de la fluctuación térmica de la magnetización de una partícula con anisotropía uniaxial es (ec.1-12)

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B / K_B T) \quad \text{ec. 1-12}$$

Donde $\tau_0 \approx 10^{-19}$ s (tiempo de giro elemental) [9].

Si $\tau_m \gg \tau$, la relajación aparece rápidamente durante el tiempo del experimento. Si $\tau_m \ll \tau$, no se puede observar ningún cambio en la magnetización durante el tiempo de medida. La relajación parece tan lenta que el momento magnético pareciera bloqueado en uno de sus mínimos. La temperatura que separa los dos estados se le conoce como temperatura de bloqueo (T_B) y se define como la temperatura para la cual $\tau_m = \tau$. Sin embargo, la T_B no es única y tampoco indica una transición de fase como lo es la temperatura de Curie y la temperatura de Neel. T_B depende de la escala de tiempo de la técnica experimental. Si un campo magnético se aplica a lo largo de la dirección del eje fácil, la energía de la partícula es (ec.1-13):

$$E(\phi) = KV\text{sen}^2(\phi) + HM_{esp} \cos(\phi) \quad \text{ec. 1-13}$$

Donde M_{esp} es la magnetización espontanea de la partícula. Las propiedades superparamagnéticas se pueden evidenciar realizando medidas a de M-T enfriando (Zero Field Cooling (ZFC) y calentando (Field Cooling (FC)) en presencia de un campo externo pequeño diferente de cero. Un esquema de estas medidas se puede observar en la Fig. 1-13, donde a altas temperaturas, cuando $T > T_B$, el super espín gira antiparalelo al eje de anisotropía de la nanopartícula en un campo magnético aplicado cero y el valor medido de

la magnetización es nulo (1). Después de enfriar el sistema en campo cero, los super momentos magnéticos se bloquean y la magnetización en general sigue siendo cero (2). Ahora, si aplicamos un campo magnético, se genera una pequeña rotación de los espines y se observa una pequeña magnetización ($M > 0$) (3). Al aumentar la temperatura, los super momentos magnéticos se desbloquean cada vez más y la magnetización aumenta con la temperatura (4). En $\tau = \tau_m$, el campo magnético aplicado mantiene la alineación neta y se observa un máximo en la temperatura de bloqueo en la curva ZFC (5). Para $T > T_B$ las fluctuaciones térmicas destruyen el alineamiento y la magnetización decrece con el incremento de la temperatura (6). En el caso de la FC, los super momentos magnéticos se congelan en una alineación para $H > 0$ (Fig.1-14). La magnetización aumenta a medida que la temperatura decrece (7).

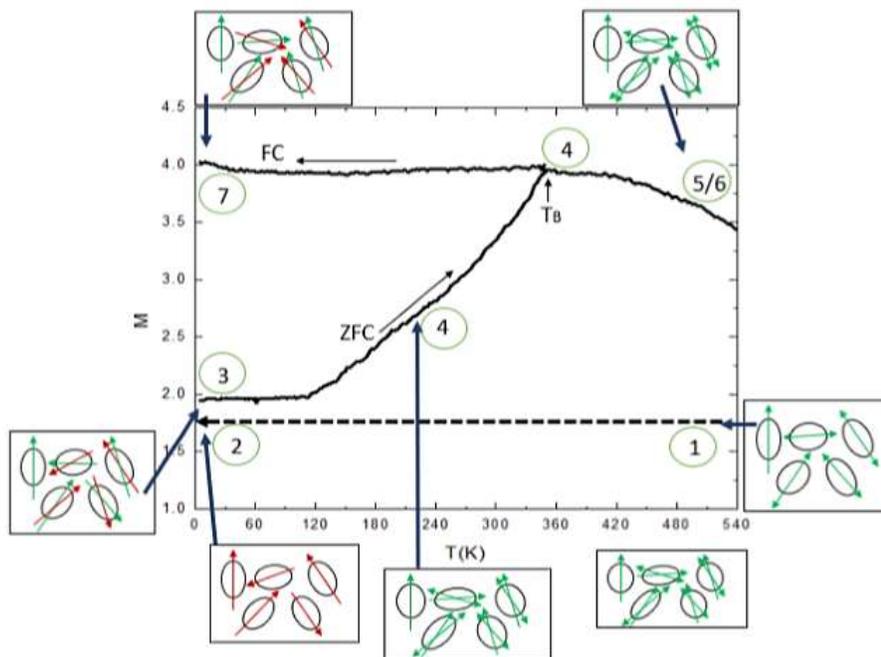


Figura 1-14. Ilustración esquemática de las curvas de magnetización ZFC y FC para sistemas superparamagnéticos. Flechas verdes indican los momentos “libres”, las flechas rojas indican los momentos bloqueados [15].

En la siguiente grafica (Fig.1-15) se resumen los tipos de magnetismo encontrados en la materia.

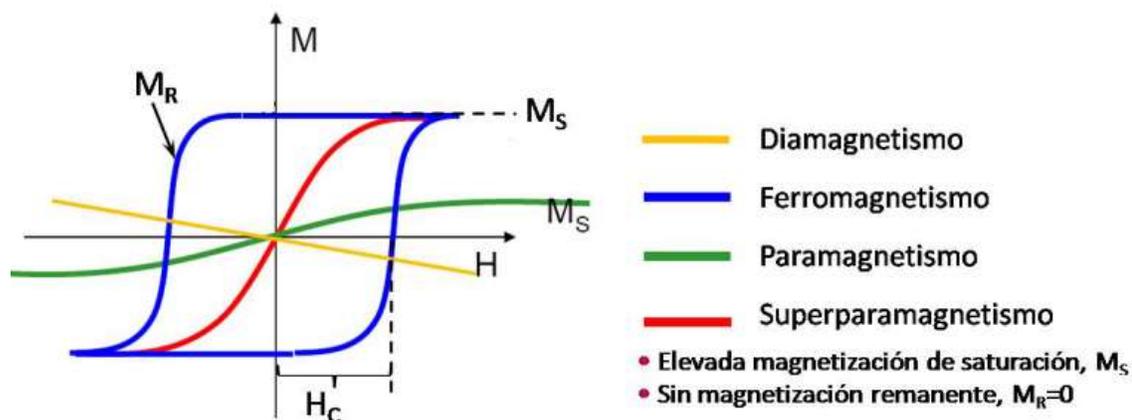


Figura 1-15. Tipos de magnetismo encontrados en la materia [16].

Desde el punto de vista energético, una relación importante es la de la energía de un dipolo magnético μ_i en presencia de un campo magnético B en un punto i del material, que viene dada como,

$$U = -\mu_i \cdot B_i \quad \text{ec. 1-14}$$

donde B_i es el campo en el interior de un material, el cual es la suma del campo magnético externo con los campos generados por los iones vecinos al punto i . Este campo interno es característico de cada material y marca en gran parte la diferencia en las propiedades magnéticas de un material y otro material. De la ec. (1-14), se pueden distinguir al menos tres situaciones interesantes, a saber: (1) cuando μ_i tiene la misma dirección y sentido del campo B_i , lo que lleva a que la energía sea mínima; (2) cuando μ_i es anti-paralelo a B_i , lo que implica que la energía es positiva y mayor que en el caso anterior, y (3) cuando μ_i es perpendicular a B_i , la energía sea cero. Por otra parte, la energía de interacción de los dipolos con el campo aumenta en relación con la energía térmica, lo cual lleva a que el alineamiento de los dipolos con el campo aumente en el material (Fig 1-16).

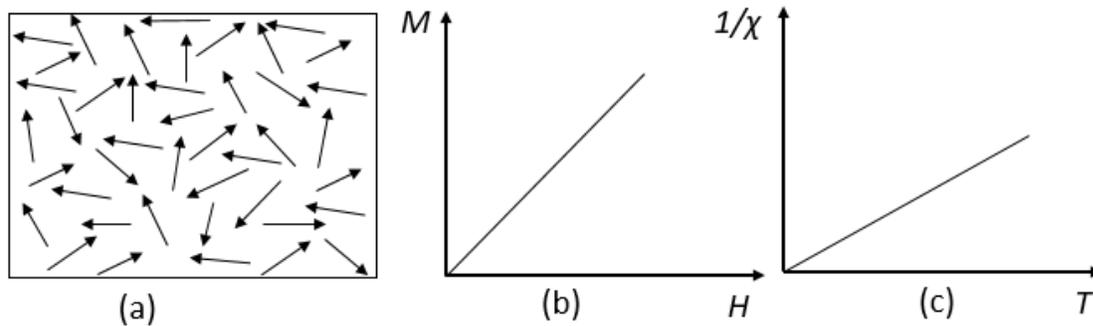


Figura 1-16. (a) Distribución de dipolos (espines) con magnetización promedio cero, (b) alineación de los dipolos, (c) disminución de la susceptibilidad (Figura adaptada [17]).

1.4 Espintrónica y Semiconductores Magnéticos

La espintrónica nació oficialmente después del descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) efecto descubierto por Albert Fert y Peter Grunberg [18] en 1988 por estudios independientes. En primer lugar, para generar una corriente polarizada de espín que se puede conseguir acoplando entre los espines del portador y los momentos magnéticos en el material, en este caso el acoplamiento de intercambio alineará el espín de los portadores paralelos entre sí (Fig.1-17). En segundo lugar, esta corriente polarizada de espín puede usarse para medir el estado de magnetización de una película delgada a través del efecto de magnetorresistencia. En este último caso, nuevamente es la interacción de intercambio la que determina la resistividad del material. Este es el proceso básico en dispositivos basados en GMR y TMR.

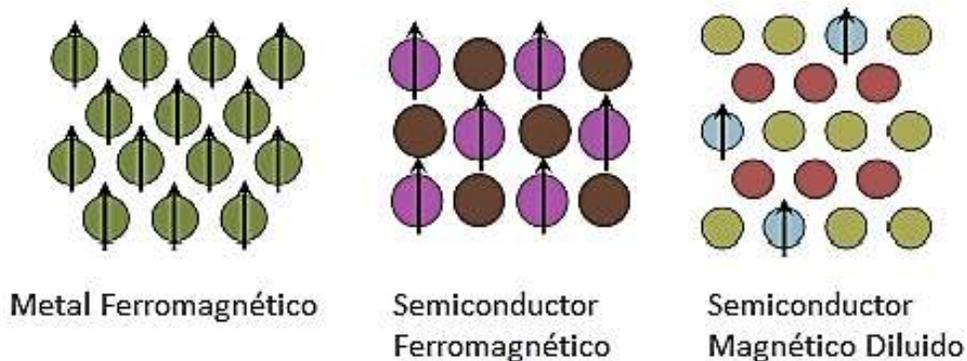


Figura 1-17. Esquema relativo a diferentes materiales que pueden aplicarse en espintrónica.

1.4.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)

Los materiales ampliamente estudiados como Si, GaAs y GaN están entre los semiconductores que se utilizan ampliamente no sólo por sus propiedades eléctricas (como dispositivos de la unidad de procesamiento) sino también por sus propiedades optoelectrónicas (LED). Para introducir propiedades magnéticas a estos sistemas tienen que ser dopados por iones magnéticos tales como los iones de metal de transición. Las ventajas de utilizar sistemas semiconductores en lugar de los sistemas metálicos radican en la capacidad de manipulación del estado magnético de estos materiales a través del control óptico, eléctrico y estructural. El inconveniente principal de estos materiales es su baja T_C . En la actualidad, las temperaturas críticas (temperatura de Curie) están todavía muy por debajo de la temperatura ambiente y evitan su aplicación directa (Fig.1-18).

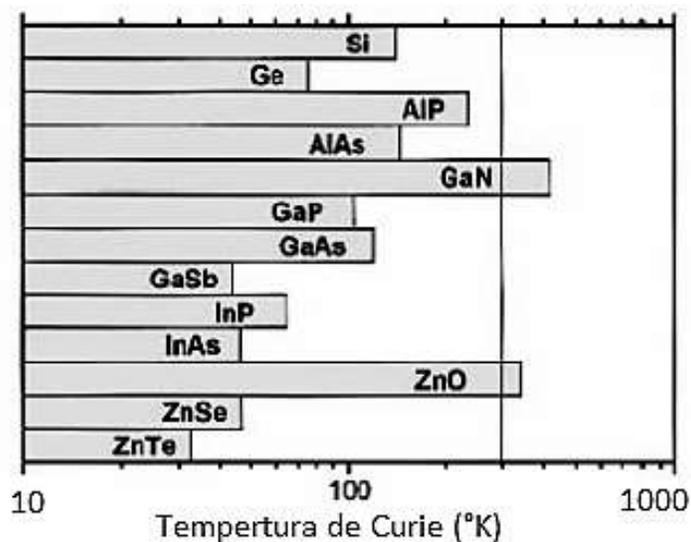


Figura 1-18. Temperatura de Curie (T_C) previsto para diferentes semiconductores dopados en un 5% de manganeso y para la concentración de huecos (p-tipo) de $\approx 10^{20}\text{cm}^{-3}$ [19].

1.5 Semiconductores del grupo III-V como DMS

Hasta ahora, los únicos miembros del grupo III-V que han mostrado un alto grado de ferromagnetismo intrínseco son GaMnAs y InMnAs. El InMnAs ha sido objeto de numerosos estudios, al igual que el GaAsMn. La alta compatibilidad de estos materiales

con la tecnología electrónica, además de su temperatura de Curie, que se ha incrementado desde su primera observación en $T \approx 50\text{K}$ hasta $T = 180\text{K}$ [20] [21]. *Ohno* [22], propuso un método de inducir magnetismo permanente a temperatura ambiente en los semiconductores utilizados habitualmente para el desarrollo de circuitos electrónicos. La inclusión de una pequeña fracción de átomos magnéticos en una matriz de un semiconductor. Esta fracción debe ser pequeña de manera que la estructura de bandas del material permanezca casi inalterada y conservando sus propiedades semiconductoras, por lo que estos materiales reciben el nombre de semiconductores magnéticos diluidos (DMS). En estos DMS, las impurezas magnéticas se encuentran en posiciones sustitucionales de la red del semiconductor, aisladas dentro de la matriz, separadas por largas distancias, de manera que no es posible una interacción directa ellas que produzca su polarización magnética en ausencia de campo (es decir, comportamiento ferromagnético). No obstante, sí puede haber una interacción indirecta entre las impurezas magnéticas a través de los electrones de conducción, el llamado mecanismo de Zener [23]. Puesto que estos electrones tienen espín, la presencia de las impurezas magnéticas en la matriz semiconductor introduce un nuevo término de energía en el sistema que es la ecuación (ec.1-15):

$$\Delta H = J_{pd} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{ec. 1-15}$$

Donde \vec{S}_i y S_i corresponden al espín de las impurezas magnéticas y los electrones de conducción respectivamente y J_{12} es la integral de canje de la interacción entre el espín de los electrones de la banda de conducción que se forma a partir de orbitales p del semiconductor y los momentos magnéticos localizados del orbital d de la impureza magnética [24]. Para inducir un estado ferromagnético es necesario incorporar concentraciones de manganeso por debajo del 6% [25].

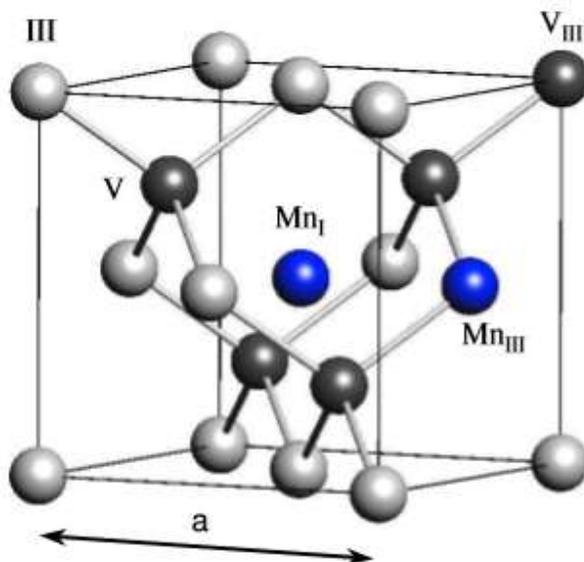


Figura 1-19. Posibles posiciones de los átomos de Mn en la red (III, V) zinc blenda. Los iones Mn_{III} ocupan sitios III y tienen un estado magnético. Los iones Mn_I intersticiales y los anti-sitios de tipo V_{III} actúan como defectos, y no contribuyen al magnetismo.

Cuando el Mn se incorpora en el sitio de cationes entra en la red como un ion Mn^{2+} que tiene la película delgadas d medio llena con un momento angular $L = 0$ y un momento magnético de $S = 5/2$. Sin embargo, los iones Mn^{2+} en el sitio catiónico grupo - III no sólo contribuye con un momento magnéticos $S = 5/2$ en la aleación III-V, sino que también actúa como aceptor de modo que las aleaciones resultantes $III_{1-x}Mn_xV$ contienen altas concentraciones de huecos. Hay que señalar que, a pesar de varios intentos teóricos y enfoques de la comprensión del origen del ferromagnetismo en aleaciones $III_{1-x}Mn_xV$ aún es necesario estudios adicionales para entender el magnetismo en estas aleaciones. Dependiendo de su concentración y posición energética dentro de la banda prohibida, los estados Mn^{2+} pueden formar una banda de impurezas o pueden actuar como un nivel de impureza, creando huecos de banda de valencia [26][27]. Esto indica que los iones Mn_{III} se comportan como aceptores en la banda de valencia, además, Mn también puede ocupar posiciones intersticiales en la red (Fig.1-19). Estos iones de Mn_I actúan como donadores y tienden a apaciguar los aceptores sustitutivos de Mn, y por lo tanto no contribuyen al ferromagnetismo. A concentraciones más altas, los átomos de Mn forman precipitados de segunda fase (es decir, inclusiones de MnAs en GaMnAs) con ubicaciones de Mn aleatorias que son incommensurables con la red cristalina del huésped, tales iones Mn no

proporcionan huecos libres y, por lo tanto, son irrelevantes en los mecanismos intrínsecos que dan como resultado el ferromagnetismo [22][28].

Los elementos en el compuesto (Ga, Mn) As tienen estructura atómica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^1$ para el Ga, $[\text{Ar}]3d^54s^2$ para el Mn y $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^3$ para el As. Esto sugiere que la posición más estable y, por lo tanto, más común de Mn en la red del GaAs está en el sitio Ga donde sus dos electrones 4s pueden participar en la formación de enlaces cristalinos. Debido al electrón 4p de valencia faltante, el Mn sustitucional (MnGa) actúa como un aceptor con un carácter de momento local. En el campo de cristal tetraédrico, los niveles d de los átomos magnéticos se dividirán en los niveles t_{2g} (xy, yz, zx) y e_g (x^2-y^2 , $3z^2-r^2$). En esta simetría los niveles tendrán menor energía. Debido a esto los orbitales t_{2g} tienen más probabilidades de hibridar con los estados p (p_x , p_y , p_z) de los átomos como se muestra en la Fig.1-20.

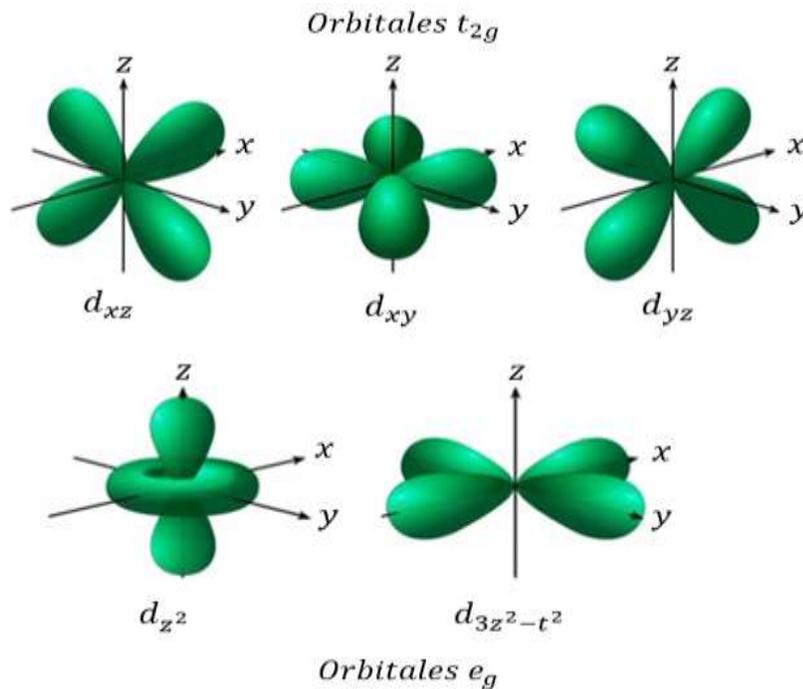


Figura 1-90. Representación esquemática de los cinco orbitales d.

Experimentalmente, se ha establecido que la T_C en $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ se incrementa con el aumento de concentración de huecos. Aunque cada átomo de Mn en la subred Ga es, en principio, espera que contribuya con un hueco para el sistema, en la práctica se encontró que la concentración de huecos en este material es significativamente menor que la

concentración de Mn (en un factor de 2 a 3) [22], especialmente como la concentración de Mn aumenta.

2. Capítulo 2. Técnicas Experimentales

En este capítulo, realizamos una descripción del método de preparación de las películas delgadas de GaMnAs, Ga Cr As y GaMnSb depositadas sobre un sustrato de Silicio (100), y de las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo de tesis. Se mencionan algunos aspectos teóricos relevantes y condiciones experimentales tenidas en cuenta al momento de la preparación y caracterización de cada una de las películas delgadas estudiadas en este trabajo y de las cuales se mencionaron algunas características generales en el capítulo anterior.

2.1 Técnicas de preparación: Pulverización asistida por campo magnético (Magnetron Sputtering)

La técnica de pulverización asistida por campo magnético o magnetron sputtering consiste en aplicar campos magnéticos para confinar los electrones cerca del blanco, aumentando así la cantidad de ellos que causan colisiones ionizantes como se muestra en la Fig.2-1. De esta manera aumenta la densidad de corriente en el blanco y, por tanto, la velocidad de depósito. La existencia de la pulverización reactiva consiste en introducir gases reactivos en la cámara durante el proceso de depósito; de esta forma, el material arrancado del blanco se combina con estos gases, habitualmente en el sustrato, dando lugar a compuestos. Es posible utilizar una fuente de radiofrecuencia en vez de una de continua para crear la descarga. Con dicha descarga de radiofrecuencia se evita que el blanco que es bombardeado se vaya cargando y repela la llegada de nuevos iones. Por este motivo, este tipo de fuente es el que se utiliza cuando el blanco es de un material aislante. En este tipo de sistemas la presión de trabajo es del orden de mTorr con el fin de que existan colisiones en el espacio de descarga, obteniendo entonces la tasa de erosión dada por R (ec.2-1).

$$R = \frac{kw_0}{t} \quad \text{ec. 2-1}$$

Donde k es un factor que depende de la configuración y diseño del equipo, t el tiempo de sputtering y w_0 la cantidad de partículas erosionadas, que viene dada por la ec 2-2:

$$w_0 = \left(\frac{j+}{e} \right) S \left(\frac{A}{N} \right) \quad \text{ec.2-2}$$

Siendo $j+$ la densidad de corriente, e la carga del electrón, S el rendimiento de la pulverización catódica (rendimiento sputtering), A el peso atómico del material a erosionar y N el número de Avogadro. Las películas delgadas y recubrimientos por lo general tienen propiedades únicas en comparación con un material en bulk y no hay manual para los valores de esas propiedades.

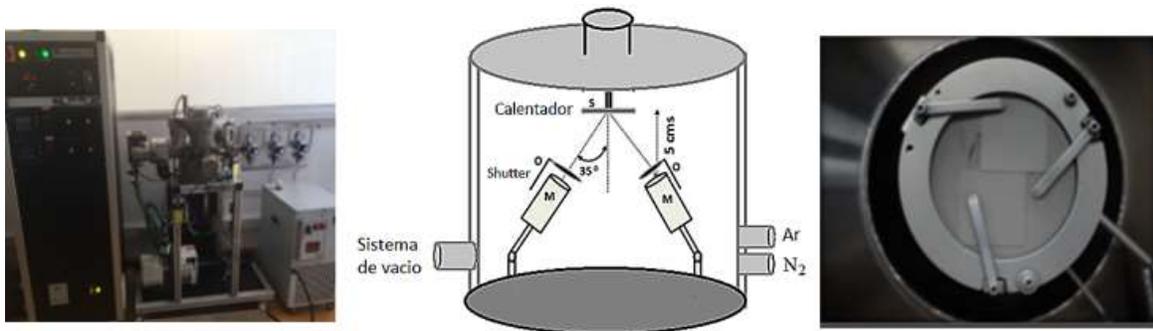


Figura 2-1. Configuración experimental Magnetron Sputtering (foto tomada en el laboratorio de nanoestructuras semiconductoras- Universidad Nacional sede Manizales)

2.2 Preparación de muestras

El sistema para el crecimiento de las películas delgadas está conformado por: una cámara de depósito de acero inoxidable de un diámetro aproximado de 80 cm, la cual cuenta con un serpentín de refrigeración; un sistema de vacío conformado por una bomba mecánica y una bomba turbo molecular, dos Magnetrones para Sputtering o co-sputtering modelo K.J. Leer Torus 2 con capacidad de albergar blancos de 2" de diámetro y 1" de diámetro, una fuente de alimentación RF K.J. Lesker de 300 W con adaptador de impedancia manual para magnetron de 2 pulgadas y una potencia máxima de trabajo de 200 W, una fuente de alimentación RF K.J. Lesker de 300 W con adaptador de impedancia manual para magnetron de 1 pulgadas y una potencia máxima de trabajo de 100 W. El equipo permite

trabajar desde temperatura ambiente hasta 950°C, con presiones desde 10⁻²Torr hasta 10⁻⁴Torr en atmósferas controladas de argón, nitrógeno, oxígeno, entre otros. El área máxima posible que recubrir es de 2" de diámetro sobre sustratos planos que pueden ser aislantes, metales o semiconductores. Los sustratos utilizados en este trabajo fueron vidrio comercial (20 mm y 10 x 10 mm) y Si orientado (100) cuya disposición se muestra en la Fig. 2-2. Todos los sustratos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza con alcohol industrial y posteriormente sometidos a un baño térmico en acetona durante diez minutos en una cámara de ultrasonido con el fin de eliminar la grasa de la superficie. Posteriormente, fueron colocados en la porta sustratos, donde se realizó un tratamiento superficial en un plasma de argón durante 10 minutos, a una temperatura de 600°C con el fin de remover la capa de óxido superficial.

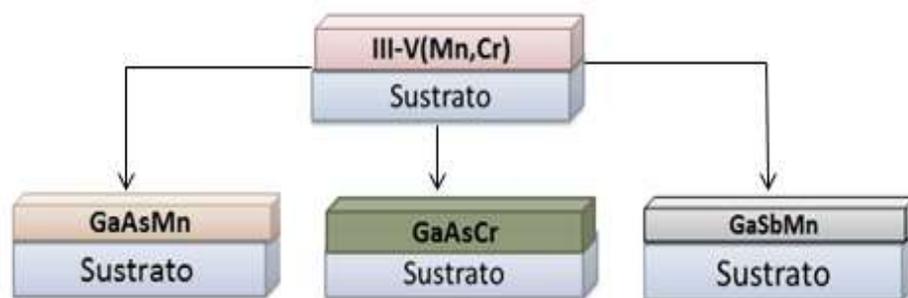


Figura 2-2. Estructura esquemática de las diferentes películas delgadas preparadas en el trabajo.

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas para preparar cada una de las muestras, se realizó un estudio de mapa morfológico para películas delgadas, donde se tuvieron en cuenta algunos de los parámetros físicos como temperatura de sustrato (T_s), presión de gases Ar + N₂ (según el caso), naturaleza o propiedades del sustrato y potencia de las fuentes r.f, que es la técnica utilizada, el cual alterna el potencial eléctrico de la corriente en el entorno de vacío a frecuencias de radio para evitar que se acumule una carga en ciertos tipos de materiales.

El procedimiento para la preparación de las películas delgadas se resume en los siguientes pasos.

- ✓ Limpieza de la cámara con el fin de evitar posibles contaminaciones en el semiconductor.
- ✓ Limpieza de los substratos por métodos convencionales.
- ✓ Montaje de substratos.
- ✓ Realizar vacío base (2×10^{-6} torr).
- ✓ Fijar temperatura de substrato
- ✓ Introducir Ar puro o una mezcla de Ar + N (según el caso), para posteriormente fijar la presión de trabajo (5×10^{-3} Torr)
- ✓ Depósito de la película delgada.
- ✓ Enfriamiento de las muestras hasta temperatura ambiente por inercia en alto vacío.
- ✓ Ventilación de la cámara y extracción de las muestras.

2.3 Técnicas de caracterización

Las películas delgadas fueron caracterizadas por medio de difracción de Rayos-X y espectroscopia Raman. Algunas otras técnicas fueron utilizadas dependiendo del interés al explorar cada una de las familias de muestras. En el presente capítulo se describe de manera muy general cada una de las técnicas utilizadas y su arreglo experimental al momento de hacer las medidas.

2.4 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. Si n no es un número entero, los rayos quedan en contrafase y se anulan o debilitan. Esta ley fue dada por Bragg, y se expresa en la ecuación (ec.2-3).

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

ec. 2-3

Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción entre los rayos incidentes y los planos de dispersión y λ es la longitud de onda de los rayos-X (Fig.2-3).

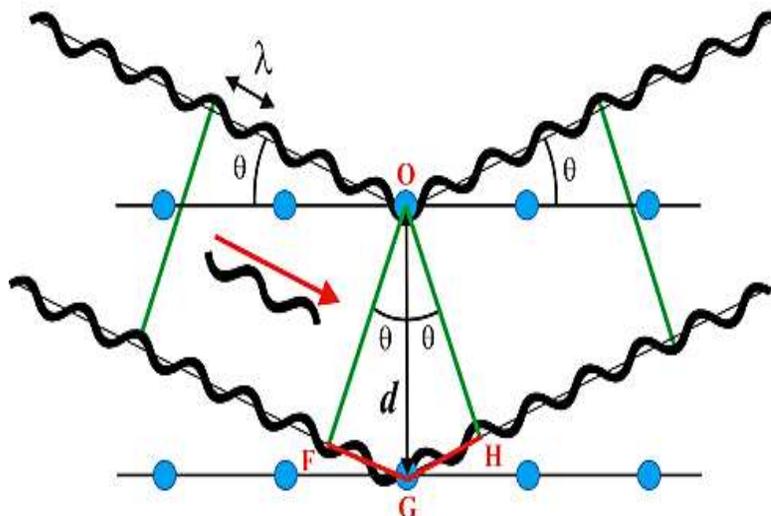


Figura 2-3. Esquema de descripción del modelo de Bragg.

✓ Arreglo experimental

Todas las películas delgadas fueron caracterizadas por difracción de rayos-x en geometría Bragg-Brentano, en un equipo RIGAKU, MINIFLEX II para polvos, Operado a temperatura ambiente y equipado con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) a 30 kV y 15 mA, en un rango de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Otros difractogramas fueron tomados en un equipo PANalytical X'Pert MRD and MRD (XL) en geometría Bragg Brentano y en ángulo rasante, el cual fue previamente calibrado con el fin de corroborar algunos corrimientos presentes en las películas delgadas y descartar el error instrumental.

2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Consiste básicamente en un haz ultradelgado de electrones que barre un área determinada de la superficie de una muestra, y de unos detectores que transforman las señales emitidas de la interacción haz-muestra, en señales eléctricas que se utilizan para reconstruir la imagen de la muestra (Fig.2-4). Los detectores más utilizados en esta técnica son el de electrones secundarios y electrones retro-dispersados.

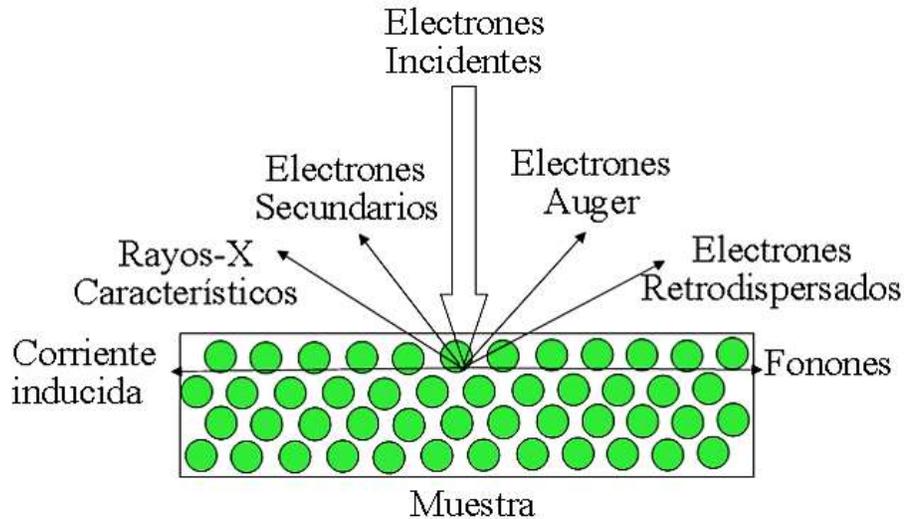


Figura 2-4. Esquema de tipo de interacciones cuando incide el haz de electrones con la muestra.

Electrones secundarios. El detector de electrones secundarios es encargado de contar o sensar aquellos electrones que salen de la muestra cuya resultante es la energía de los electrones del haz menos la energía necesaria para la ionización es por esto que estos siempre van a tener una energía menor a la del haz de incidencia en la muestra, y solo se detectan aquellos que son capaces de salir de la superficie de la muestra. Las imágenes tomadas en este modo se caracterizan por tener una imagen de mayor resolución, ya que estos se producen en un volumen pequeño, cercano al lugar donde incide el haz. Aunque no revelan información de la composición de la muestra, es decir que se hace eficiente al momento de observar la morfología de la muestra.

Electrones reto-dispersados. Los electrones reto-dispersados se caracterizan por salir de la muestra con energías superiores a los 50 eV y su intensidad depende del número atómico del elemento con el cual existe la interacción haz-muestra, lo que permite distinguir además de la topografía, diferentes fases del material, por contraste de color dependiendo del número atómico [29].

✓ Arreglo experimental

La toma de imágenes SEM se realizó en un microscopio FE-SEM JEOL JSM7000 (con resolución 1.0nm 15kV, 1.3nm 1kV (GB) y 0.8nm 30kV (SEM)) voltaje de aceleración de 100 V a 30 kV y magnificación de 25X a 1.000.000X. Las imágenes se tomaron en sección transversal y sobre el plano de cada una de las películas delgadas, con el fin de determinar

morfología y tipo de crecimiento. La preparación de las muestras para la toma de imágenes en sección transversal consistió solo de un corte limpio realizado con una punta de diamante.

2.6 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) es una herramienta muy poderosa para la caracterización morfológica, estructural, composición química, estudio de dislocaciones y fronteras de grano en materiales. Esta técnica se puede utilizar para estudiar el crecimiento de las películas delgadas, su composición y defectos en materiales semiconductores y semi-magnéticas. La alta resolución se puede utilizar para analizar la calidad, la forma, el tamaño y la densidad de nanocristales, al igual que la formación de aglomeraciones de nanopartículas. El esquema se muestra en la Fig.2-5.

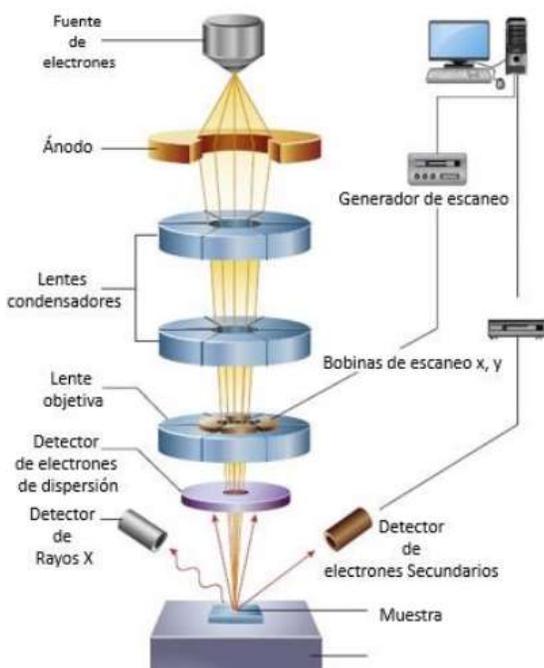


Figura 2-5. Componentes y radiación en un microscopio electrónico de transmisión [30].

Como sabemos el microscopio de luz, nos brindan una resolución de imagen de unas cuantas micras ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), mientras que el microscopio electrónico de barrido (SEM) nos proporciona una imagen de unos cuantos nanómetros ($1\text{ n} = 10^{-9} \text{ m}$) y alcanza, en este

equipo en donde se realizaron las medidas, magnificaciones de hasta 1.000.000 X, con resoluciones que varía desde los 3-10 nanómetros. Sin embargo, la resolución de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) moderno, puede alcanzar varios Angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$).

La información obtenida mediante TEM, es única por la resolución espacial (1nm) y temporal (1 ns), lo que permite realizar caracterización estructural (cristalografía) y composición química de un material de manera puntual, por su fuerte interacción electrón-átomo. En un microscopio electrónico de transmisión convencional, se irradia una muestra muy delgada con un haz de electrones de corriente uniforme. El voltaje de aceleración de los instrumentos de rutina es de 100 -200KV [31]. Un sistema de lentes de condensadores de tres o cuatro etapas permite la variación de la abertura de iluminación y el área de la muestra iluminada para obtener imágenes de muy alta resolución. La distribución de intensidad de electrones detrás de la muestra se enfoca con un sistema de lentes (3 o 8 lentes), en una pantalla fluorescente. Los electrones interactúan fuertemente mediante dispersión inelástica o elástica. Por tal motivo la muestra debe ser muy delgada, del orden de 5-100 nm, dependiendo de la densidad y la composición elemental del objeto y la resolución deseada [32].

Arreglo experimental (TEM)

En este trabajo, usaremos TEM para realizar análisis químico a nivel nanométrico, la formación de fases, la forma de los nanocristales y la formación de clústers. Las imágenes de TEM fueron tomadas en un equipo JEM 2100, dotado con un cañón de electrones termoiónico de LaB6, usando un voltaje de 200KV. Para la toma de imágenes, y el análisis químico mediante TEM, las muestras de GaSbMn/Si (100) fueron removidas del substrato (raspado mecánico), y luego fueron fijadas con resina en un portamuestras, con el fin de medirlas en ultra alto vacío. Un sistema de lentes de condensadores de tres o cuatro etapas permite la variación de la abertura de iluminación y el área de la muestra iluminada para obtener imágenes de muy alta resolución. La distribución de intensidad de electrones detrás de la muestra se enfoca con un sistema de lentes (3 o 8 lentes), en una pantalla fluorescente [15]. Las lentes utilizadas fueron lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

2.7 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La parte primordial de un AFM es la punta manométrica la cual es utilizada como transductor de la interacción entre la punta y la muestra. La utilización de un láser es utilizada con frecuencia para amplificar y medir el movimiento del cantiléver. El haz reflejado es detectado por un fotodiodo el cual proporciona un voltaje dependiendo de la posición del láser. Para la formación de la imagen se mueve la punta con respecto a la muestra o viceversa, en ambos casos los movimientos son proporcionados por materiales piezoeléctricos con capacidad de movimiento de alta precisión y en cada punto se mide la deflexión del cantiléver, lo que permite realizar un mapa de la topografía de la muestra. La Fig. 2.6 muestra un esquema del principio de funcionamiento de la técnica de microscopia de fuerza atómica.

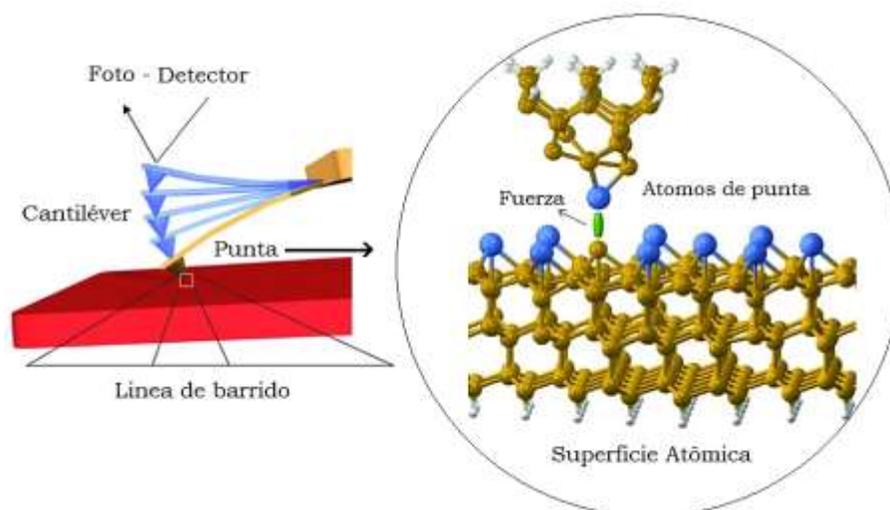


Figura 2-6. Diagrama ilustrativo de interacción de cantiléver con la muestra en un típico experimento AFM.

✓ Arreglo experimental (AFM)

Las imágenes AFM se tomaron en modo de no contacto (AFM-NC) o modo dinámico. El cual es representado por la curva de la fuerza neta experimentada y el sistema punta-superficie en función de la distancia. El régimen de no contacto o atractivo está sometido por fuerzas de largo alcance tipo Van der Waals, las cuales actúan en rangos de varias decenas de nanómetros. La topográficas de las películas delgadas se construyeron con un equipo N8 NEOS SENTERRA de Bruker equipado con un Nano's N8 NEOS AFM, el

cantiléver utilizado fue un PPP-NCLR con frecuencia de resonancia de 190 kHz y una constante de fuerza de 48N/m y velocidades de escaneo de 0.7l/s, 0.5 l/s y 0.2 l/s.

2.8 Microscopia de Fuerza Magnética (MFM)

En los experimentos de microscopía de fuerza, los dipolos magnéticos están usualmente contenidos en los materiales ferromagnéticos de las puntas y el campo magnético es producido por una muestra ferromagnética o una distribución de corriente localizada en las proximidades de la punta. La interacción de la punta MFM con el campo magnético de una muestra, puede ser calculada a través de la energía magnetostática total E , del sistema punta-muestra (ec.2-4):

$$E = \mu_0 \int M_{punta} \cdot H_{muestra} dV \quad \text{ec.2-4}$$

Donde μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío, M la función de magnetización espacial de la punta, y H la función de intensidad de campo magnético generado por la muestra, en coordenadas espaciales. La componente vertical de la fuerza magnética que actúa sobre la punta se puede calcular por la ecuación (ec.2-5):

$$E_z = -\mu_0 \int \left[M_{punta}(x, y, z) \cdot \frac{\partial}{\partial z} H_{muestra}(x, y, z) \right] dV \quad \text{ec.2-5}$$

Las ecuaciones anteriores permiten obtener los rangos de valores para las interacciones; sin embargo, estas cantidades dependen fuertemente del material de la punta y la muestra, así como del medio circundante entre ellas. El material que se usa con mayor frecuencia para las puntas MFM es el Cobalto, sobre el cual una muestra ferromagnética puede generar fuerzas de interacción del orden de algunos nanoNewton o inclusive picoNewton. La configuración instrumental de un MFM no difiere mucho de un AFM -NC, como se observa en la Fig. 2-7.

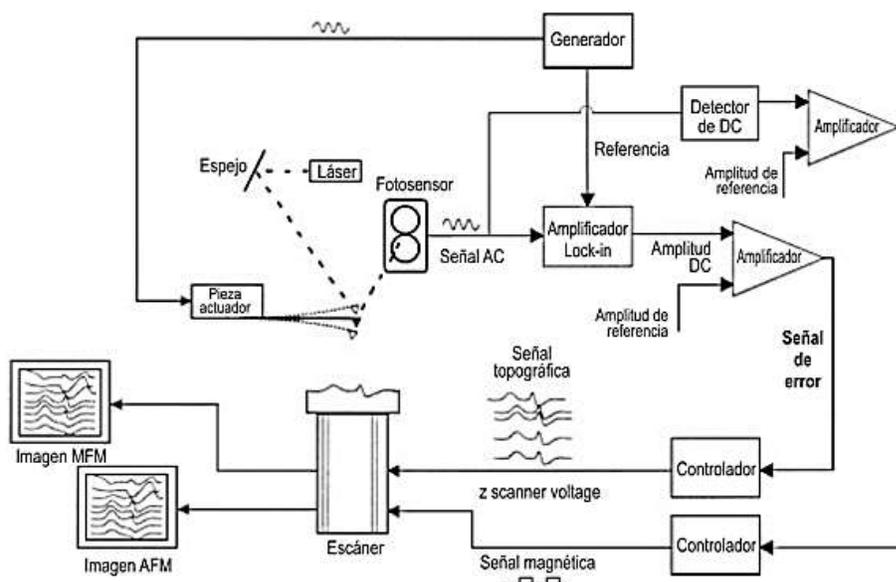


Figura 2-7. Esquema funcional de un MFM [33].

Básicamente se tiene como componente adicional un detector de DC o off-set de la señal AC respuesta, ya que la interacción magnética produce un par magnético que desplaza de manera permanente la señal AC, de acuerdo con la respuesta magnética de la muestra bajo análisis.

2.9 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica en la que una colisión inelástica de un fotón con una molécula resulta en una excitación vibracional y un fotón dispersado que reduce la energía utilizada para el proceso vibracional. La luz dispersada que mantiene la misma frecuencia que la incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la muestra analizada, cuando la luz dispersada no mantiene la misma frecuencia que la luz incidente, ésta presenta información molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman y en este caso se dan dos fenómenos: el primero de ellos es si el fotón tiene una frecuencia menor a la incidente la cual se conoce como dispersión Raman Stokes; y el segundo cuando el fotón tiene una frecuencia mayor a la incidente y se conoce como dispersión Raman anti-Stokes. La segunda de estas dos dispersiones es despreciada en la mayoría de los casos [34]. En su forma general, la intensidad Raman se expresa como (ec.2-6):

$$I(\omega_L) \propto \omega_s^4 |\hat{e}_s \cdot R \cdot \hat{e}_L|^2 \left| \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{(E_\alpha - \hbar\omega_L)(E_\beta - \hbar\omega_L)} \right|^2 \quad \text{ec.2-6}$$

Donde ω_s y ω_L son las frecuencias incidente y dispersada del láser; E_α y E_β son la energía de los estados intermedios del cristal, R es el tensor Raman, y e_s y e_L son los vectores de polarización incidente y dispersada. El primer término se debe a la radiación de la transición de dipolo, mientras que el segundo término se debe a las reglas de selección. De acuerdo con la Fig. 2-8, la intensidad de dispersión para los dos casos en los que la polarización de la luz dispersada es paralela y perpendicular al plano de dispersión (plano x, z), respectivamente.

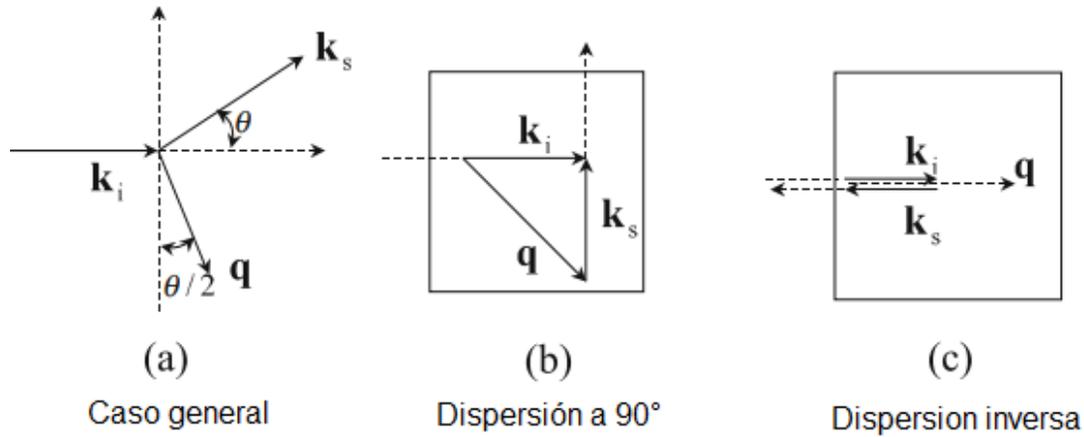


Figura 2-8. Geometría del experimento de dispersión de luz. (a) Caso general, (b) geometría de dispersión en ángulo recto (90°) y (c) geometría de dispersión inversa k_i es el vector de onda del fotón incidente, k_s es el vector de onda del fotón disperso y q es el vector de onda del fonón.

De acuerdo con las reglas de selección en el caso de los semiconductores III-V tipo zincblenda (ZB) en el centro de la zona de Brillouin $ZB \Gamma_4$ existe una representación triplemente degenerada, donde para un fonón óptico polarizado a lo largo de la dirección X , Y o Z tenemos tres tensores Raman, donde d es la componente linealmente independiente del tensor de tercer rango (ec.2-7).

$$\mathfrak{R}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{ec.2-7}$$

Tabla 2-1. Regla de selección para la dispersión Raman en el grupo Td (incluye cristal blende de zinc como GaAs) en geometrías de dispersión inversa y dispersión en ángulo recto [35].

Dispersión geométrica	Reglas de selección	
	Fonones TO	Fonones LO
Dispersión inversa $z(y, y)\bar{z}; z(x, x)\bar{z}$	0	0
$z(x, y)\bar{z}; z(y, x)\bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
Dispersión a 90° $z(x, z)x$	$ d_{TO} ^2$	0
$z(y, z)x$	$ d_{TO} ^2/2$	$ d_{LO} ^2/2$
$z(x, y)x$	$ d_{TO} ^2/2$	$ d_{LO} ^2/2$

Los experimentos de dispersión Raman generalmente se llevan a cabo usando un láser en la región visible. La energía del fotón es más alta que la banda prohibida de muchos semiconductores como GaAs y Si y, por lo tanto, la luz no se transmite. En tales semiconductores, el fotón incidente se absorbe en la región de la superficie y, por lo tanto, no es posible realizar mediciones Raman con una geometría de dispersión en ángulo recto (90 °). En tal caso, se adopta la geometría de retrodispersión.

En la Tabla 2-1, encontramos que solo los fonones LO son detectados por dispersión Raman. Para detectar fonones TO mediante la dispersión Raman tenemos que utilizar la siguiente configuración. Cuando definimos nuevos ejes y' y z' a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}1]$, respectivamente, las configuraciones Raman $y'(z', x)\bar{y}'$ y $y'(z', z')\bar{y}'$ proporcionarán una intensidad Raman proporcional a $|d_{TO}|^2$ para fonones TO y cero para fonones LO [35].

✓ Arreglo experimental

Las películas delgadas de GaAsMn, GaAsCr y GaSbMn fueron caracterizadas en un micro Raman (Raman Dilor XY Labram spectrometer) en configuración backscattered (retro-dispersados) en dirección perpendicular a la muestra, equipado con líneas láser de 488

nm, 532nm y 632 nm y un microscopio Olympus BX40. Estas películas delgadas se caracterizaron utilizando un equipo N8 NEOS SENTERRA Bruker equipado con un espectrómetro Raman SENTERRA y un microscopio de fuerza atómica Nano's N8 NEOS, equipado con líneas láser verde (532 nm a 20 mW y diámetro de spot 350 nm), y roja (785 nm a 100 mW con diámetro de spot de 550 nm).

2.10 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

La espectrometría de masas de iones secundarios SIMS es una técnica instrumental de análisis composicional en sólidos y se basa en la detección de partículas cargadas (iones secundarios) las cuales son expulsadas desde la superficie de la muestra al ser bombardeada por un haz generalmente Cs⁺, Ga⁺ o Ar⁺, con energía en el rango de 1-25 keV (iones primarios). Estas partículas entrantes en la muestra son llamadas iones primarios los cuales ocasionan colisiones en cascada en un rango de 3 nm. Mediante SIMS en teoría se puede encontrar cualquier átomo individual presente en una muestra. La Fig. 2-9 muestra de manera esquemática el proceso que hace parte de un experimento SIMS. El espesor R de la zona involucrada por el haz incidente está dada por la siguiente ecuación (ec.2-8)

$$R = \int_0^E \frac{1}{dE/dx} dE \quad \text{ec. 2-8}$$

Donde E es la energía del haz incidente y dE/dx es la pérdida de energía por unidad de longitud perpendicular a la superficie [34].

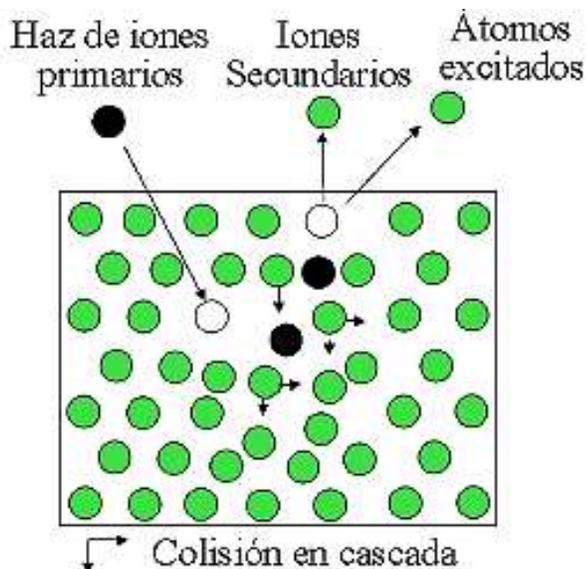


Figura 2-2. Esquema de fenómeno ocurrido en la técnica de espectroscopia de masas de iones secundarios.

✓ Arreglo experimental

Las medidas se realizaron en un equipo SIMS-IMS GF el cual está equipado con un haz primario de energía 5 keV con un ángulo aproximado de 45° con respecto a la muestra. Los iones secundarios CsM⁺ (M es el elemento de interés) se analizaron mediante un espectrómetro de masas doblemente enfocado y equipado con un fotomultiplicador. Las muestras en todos los casos fueron escaneadas en un área de 100x 100 μm. Los iones emitidos desde la región central de la muestra fueron los focalizados en el espectrómetro de masas. La escala de profundidad fue realizada por otras técnicas y luego se utilizó en el tratamiento de datos.

2.11 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos es una técnica utilizada principalmente para investigar la química de la superficie de una muestra. El principio fundamental de la técnica consiste en fotones de una energía específica $h\nu$ que son usados para excitar estados electrónicos de átomos de la superficie de la muestra. Los electrones que son eyectados de la muestra son filtrados en analizadores (en su mayoría

semiesféricos) donde la intensidad es definida en función de la energía por medio de un detector, finalmente mostrando los datos en un espectro con picos característicos de la estructura electrónica de los átomos presentes en la muestra. La energía cinética del electrón (E_k) es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero depende de la energía de los fotones de rayos-X empleada. La energía de enlace de los electrones es el parámetro que permite realizar una identificación para elementos y niveles de energía atómica; la relación entre estos parámetros involucrados está dada por (ec. 2-9)

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad \text{ec. 2-9}$$

Donde W es la función de trabajo y E_B es la energía de enlace ya mencionada. Un proceso de fotoemisión se muestra de manera esquemática en la Fig.2-10 [36].

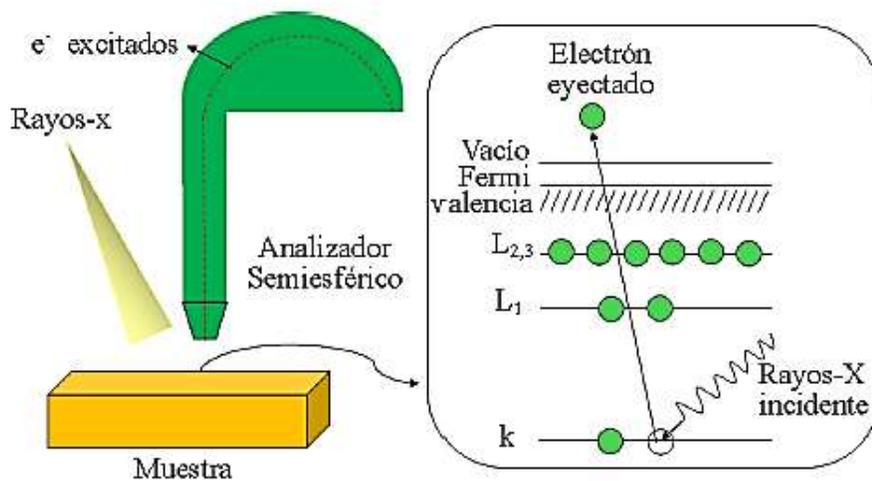


Figura 2-3. Esquema experimental de XPS y diagrama ilustrativo de fenómeno ocurrido en la interacción con la muestra en el experimento.

✓ Arreglo experimental

En el presente trabajo se realizaron medidas XPS en un equipo Alpha 10 Hemispherical Analyser equipado con: un sistema de vacío que permite llegar a 10^{-9} Torr, un analizador semiesférico, un cañón de rayos-X con configuración de doble ánodo de $MgK\alpha$ eV y $AlK\alpha$ el cual proporciona energías de y 1253.6 eV 1486.6 eV, respectivamente. Los resultados

fueron recolectados en el software terma scientific del equipo y comparados con la base de datos de la misma compañía.

2.12 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

El Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (*Vibrating Sample Magnetómetro* [37]) basa su funcionamiento en la ley de inducción magnética de Lenz – Faraday. El esquema se muestra en la Fig. 2-11. Se trata de una técnica óptima para realizar caracterización magnética de materiales debido a su gran confiabilidad y versatilidad para observar el comportamiento de los espines magnéticos frente a campo magnético aplicado sobre cualquier tipo de materiales, las principales características que se pueden observar con el análisis del material en la técnica son curvas de magnetización en función de campo y curvas de magnetización en función de temperatura.

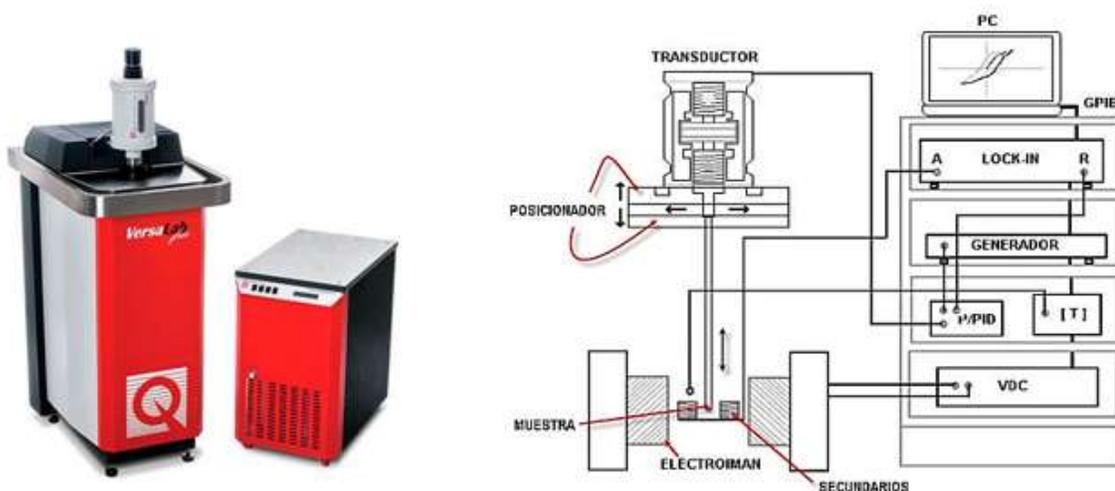


Figura 2-4. Esquemas de un magnetómetro de muestra vibrante [38].

El magnetómetro de muestra vibrante utilizado para desarrollar el presente trabajo es un VersaLab Free 3 Tesla Cryogen-Free VSM, fabricado por la Compañía Quantum Design, el cual permite medir valores de magnetización con una sensibilidad de 10^{-6} emu. Dicha técnica se utilizó para realizar medidas de magnetización en función del campo magnético, temperatura y tiempo. Se trabajó en un intervalo de temperaturas entre 50 y 330 K en el modo estándar, y con el modo Oven (Horno de alta temperatura) se trabajó desde 300 K

hasta 980 K. En ambos casos, el campo magnético DC generado por la bobina superconductora del Magnetómetro Versa-Lab es hasta 30 KOe con una sensibilidad de censado de alrededor de 10^{-6} . Los datos de caracterización fueron adquiridos a través del programa MultiVu, el cual es provisto por el equipo y el tratamiento gráfico de dichos datos se realizó empleando el programa *Origin versión 8.1*. Este sistema de medición es enfriado por gas He de alta pureza (99.999) a alta presión suministrado por un compresor en ciclo cerrado que permite trabajar desde temperaturas de 50K hasta 400 K, en el modo estándar, y con el modo Oven (Horno de alta temperatura) permite realizar mediciones desde 300 hasta 1000K, como comentado anteriormente. Los anteriores rangos de temperatura, campo magnético, y sensibilidad, permiten realizar una buena caracterización magnética de diferentes tipos de materiales, incluidos los estudiados en este trabajo. Otra facilidad experimental del anterior sistema de medición es que permite realizar medidas con una baja cantidad de material (0.1mg aprox), el cual es colocado en porta-muestras diseñados para tal propósito y de acuerdo con la morfología del material y ubicado en la cámara de enfriamiento por medio de una varilla de fibra de carbono no reactiva al proceso de aplicación de campo; de este modo, la muestra se posiciona a la altura de medición en el coil-set o bobina sensora.

✓ **Arreglo experimental**

Las medidas $M(H)$ fueron realizadas hasta un campo de 3T, en rangos de 0 a 1 KOe con un incremento de 10 Oe/s y de 1 kOe hasta 30 KOe con un de incremento de 100 Oe/s alrededor del paso a punto de saturación del material. Las medidas en función de temperatura fueron realizadas desde 50 K hasta una temperatura superior a 300K, de acuerdo con la temperatura de Curie, T_c , estimada para cada muestra, con una rata de incremento de 10k/min tomando medida cada 0.5K, con lo cual se aseguró la observación de transición magnética del material de ferro a paramagnético. Como se trató en el apartado anterior, el efecto que tiene la temperatura de crecimiento en las propiedades magnéticas de las muestras de GaSbMn/Si (100) es muy relevante y causa efectos en el tipo de ordenamiento magnético. Para corroborar lo anterior se hace un análisis mediante curvas magnetización en función de temperatura (M vs T). Todas las muestras presentan una tendencia similar: a altas temperaturas, la forma de las curvas de magnetización en los procesos ZFC y FC es compatible con el comportamiento de un material ferromagnético

en presencia de un campo magnético, que se produce en las proximidades de la temperatura de Curie, T_C .

El campo magnético es generado por un electroimán de material superconductor DC a baja temperatura, el cual puede generar un campo variable de 3 Teslas axial a la muestra, un transductor electromecánico genera una vibración a 40Hz que se aplica a la muestra lo cual se traduce en la inducción de una fuerza electro motriz (f.e.m) en el material, facilitando la formación de dipolos magnéticos y una señal de diferencia de potencial debida al campo inducido, la cual será captada por la bobinas sensoras para obtener el promedio de la magnetización del material equivalente a la respuesta magnética al campo aplicado y a la temperatura a los cuales se esté realizando la prueba, y es presentado en el computador gracias al software MultiVu desarrollado por QD. Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados (LMMA) de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales.

2.13 Fotoacústica

Este sistema consiste principalmente de una fuente de excitación (láseres de estado sólido de 650 nm y 535 nm óptica Flex BWTEK), el cual es modulado en frecuencia por un obturador mecánico (chopper) SR-430 Stanford Research Systems, antes de excitar a la muestra. La señal fotoacústica de la muestra es detectada por un transductor, y amplificada por un amplificador lock-in digital de doble canal, modelo SR-830 Stanford Research Systems, sensible a fase y frecuencia, conectado a una PC a través de un puerto USB, donde se registra la fase y la amplitud fotoacústica, utilizando un código desarrollado en el laboratorio mediante software NI Labview.

✓ Arreglo experimental

El diagrama básico de la celda fotoacústica abierta y cerrada se muestra en la Fig. 2-12 . En la configuración de celda abierta (Fig.2-13. a), el micrófono funciona como celda fotoacústica, ya que la muestra sella el sistema al ponerse en contacto sobre el micrófono con grasa de vacío. La celda cerrada implementada en al laboratorio (Fig. 2-13. b), está construida en acrílico, la cual esta comunicada con un micrófono electrete a través de un conducto muy estrecho para evitar fugas indebidas de la señal FA de la muestra. La luz

del haz laser que excita la muestra pasa a través de una ventana de cuarzo que sella herméticamente la celda.

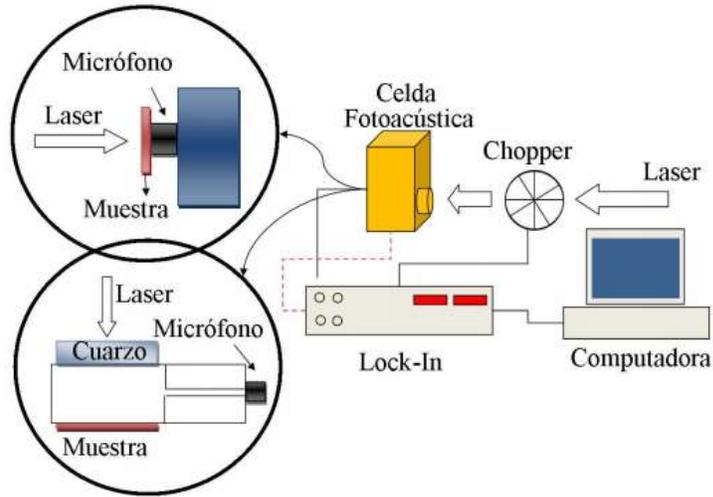


Figura 2-5. Esquema de sistema de medida de fotoacústica.

Las medidas de fotoacústica (señal FA) pueden ser realizadas sobre obleas comerciales de Si (100) tipo-p, pulido espejo por la cara A y rugosa por la cara B, y GaSb (111) tipo-p pulido espejo por las caras A y B.

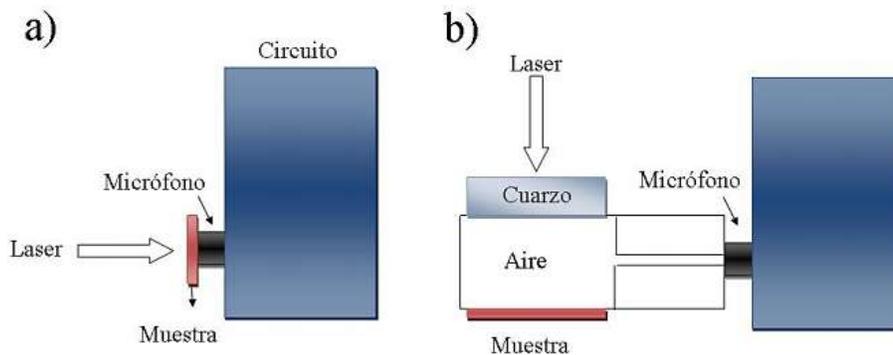


Figura 2-6. a) Corte transversal de celda fotoacústica abierta. b) corte transversal de Celda fotoacústica cerrada [39].

3. Capítulo 3. Resultados de Películas Delgadas de (Ga, As) (Mn, Cr)

En este capítulo, se hace un estudio sobre películas delgadas de GaAs-GaAsMn depositadas sobre silicio y vidrio con el fin de hacer un análisis de las diferentes propiedades. Inicialmente empezaremos con las películas delgadas de GaAs depositadas sobre silicio. Seguidamente se analizará el sistema GaAsCr y GaAsMn con el objetivo de analizar el efecto que tiene el Mn dentro de la estructura del GaAs. Finalmente se analizará películas delgadas de GaAsMn sintetizadas sobre sustrato de silicio (100).

Las técnicas experimentales para la caracterización de las películas delgadas semi-magnéticas de (Ga, As) (Mn, Cr) sobre Si (100) y vidrio, con el fin de determinar sus propiedades son: Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) entre otras.

3.1 Caracterización de películas delgadas de GaAs y (Ga, As) (Mn, Cr) sintetizadas por Magnetron Sputtering r.f

Los patrones de difracción de rayos X de GaAs y GaAsMn indican que la película de GaAs es policristalina y presenta una orientación preferencial a lo largo de la dirección (111), mientras que la película delgada de GaAsMn tiene una fase de GaAs (002) y una fase asociada a MnAs. Los espectros Raman de GaAs y GaAsMn evidencian modos vibracionales LO y TO asociados a GaAs y otros modos vibracionales asociados a defectos en la película delgada de GaAsMn. Los resultados de los fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) indican que la superficie de la película delgada GaAs contiene enlaces de 18.45 y 18.46 eV debidos a Ga3d y As3d, respectivamente. Las medidas SIMS en perfil de concentración vs profundidad sobre la película delgada de GaAsMn indican señales asociadas a los elementos Ga, As y Mn, siendo éste un buen indicativo de la formación de la aleación ternaria GaAsMn. La caracterización magnética demostró que la capa de GaAs tiene un comportamiento diamagnético a bajas y altas temperaturas, mientras que la película delgada de GaAsMn exhibe un comportamiento paramagnético desde 50 hasta 300 K. La curva de M vs. T presenta un comportamiento anómalo por debajo de 50 K,

donde el aumento de la magnetización se debe a un incremento de la polarización de espines. Los sustratos de silicio fueron limpiados y desengrasados por métodos convencionales en una atmósfera de argón a una presión de 5×10^{-3} Torr por 60 minutos y a una temperatura de 580 °C. Durante el proceso de deposición se empleó un blanco de GaAs de dos pulgadas de diámetro y uno de Mn de una pulgada, respectivamente. Para el depósito de GaAs se utilizó una potencia de 30 W. La película delgada de GaAsMn se realizó por co-evaporación utilizando una potencia de 30 W para el blanco de GaAs y de 15 W para el blanco de Mn.

3.2 Películas delgadas de GaAs depositadas sobre Si (100)

3.2.1 Difracción de Rayos X

Difracción de rayos X se utilizó para determinar la fase de la película delgada de arseniuro de galio (GaAs) depositada sobre un sustrato de Si (100). La película delgada presenta una estructura cubica tipo zinc blenda (ZB) con una constante de red ($a = 5.65 \text{ \AA}$) y una orientación preferencial a lo largo de la dirección (111) como lo ilustra la Fig.3-1 (el plano principal (004) de reflexión del silicio no se muestra en el difractogramas). Tomando el plano (111) localizado en $2\theta = 27.26^\circ$, se determinó el ancho a la altura media ($\beta = 0.375$) para calcular el tamaño del cristalito ($D = 27.7 \text{ nm}$) a partir de la fórmula de Scherrer ($\beta = k\lambda/D\cos\theta$) donde $k = 0.9$ y $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, correspondiente a la radiación $K\alpha$ de una fuente de Cu [40].

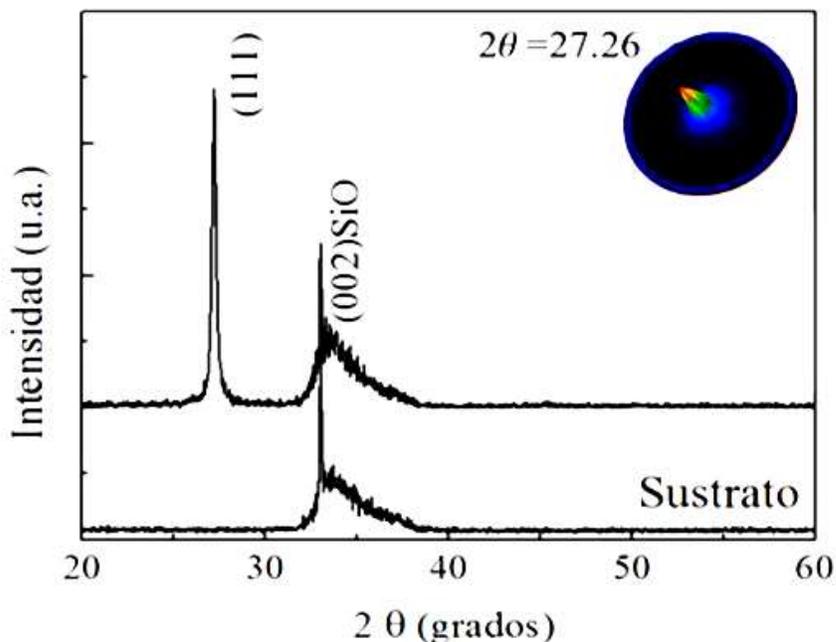


Figura 3-1. Difractograma de difracción de rayos X de la película delgada de GaAs depositada sobre un sustrato de Si (100) (a) y de un sustrato de Silicio (100) tomado como referencia (b). El inset muestra el diagrama de polos – 3D, en un ángulo de difracción de $2\theta = 27.26^\circ$.

El valor de β indica que la película delgada tiene una buena calidad cristalina. El plano (002) localizado en $2\theta = 32.5^\circ$ se atribuye a una película delgada superficial de SiO₂, debido a que este plano también aparece en el difractograma del sustrato de Si tomado como referencia (Fig. 3-1). Con el fin de determinar la textura cristalográfica de la película delgada de GaAs se tomó una figura de polos tridimensional (figura de polo 3D), en la cual un eje (o polo) cristalográfico de un número representativo de cristales son trazados en una proyección estereográfica, junto con sus direcciones cristalográficas relevantes. En esta figura el ancho del perfil es una figura de mérito del grado de texturización de la muestra.

En la Fig 3-1 se muestra una figura de polo-3D de la película delgada de GaAs tomada alrededor de $2\theta = 27.26^\circ$, corroborando que la muestra tiene una orientación preferencial, sin fases secundarias presentes en la película delgada [42]. En el recuadro se representa en tres dimensiones mostrando una proyección de la orientación de un plano seleccionado (un polo) con respecto al sistema de referencia de la muestra los cuales surgen de la simetría propia del cristal. Complementaria a la figura de polo directa se tiene la *figura de*

polos inversa. Una figura de polos inversa muestra la distribución de ejes cristalográficos paralelos a una dirección de la muestra. Para las figuras directas se selecciona el polo de interés, mientras que en las inversas lo que se selecciona es una dirección de la muestra.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Para corroborar la calidad cristalina de la película de GaAs se realizó espectroscopia Raman utilizando configuración de retrodispersión. Con el fin de evitar al máximo la dispersión Raman del sustrato, se utilizó la línea de 632.8 nm de un láser de He-Ne como fuente de luz de excitación, con una potencia de 20 W, y una longitud de penetración $\delta = \lambda/(4\pi k) = 250$ nm. La Fig. 3-2 ilustra el espectro Raman de la película de GaAs/Si (100), en donde se observa que la intensidad integrada del modo TO (260.5 cm^{-1}) es mayor que la del modo LO (285.14 cm^{-1}), de acuerdo con la relación $I_{TO}/I_{LO} = 3.3$, lo cual es congruente con las reglas de selección.

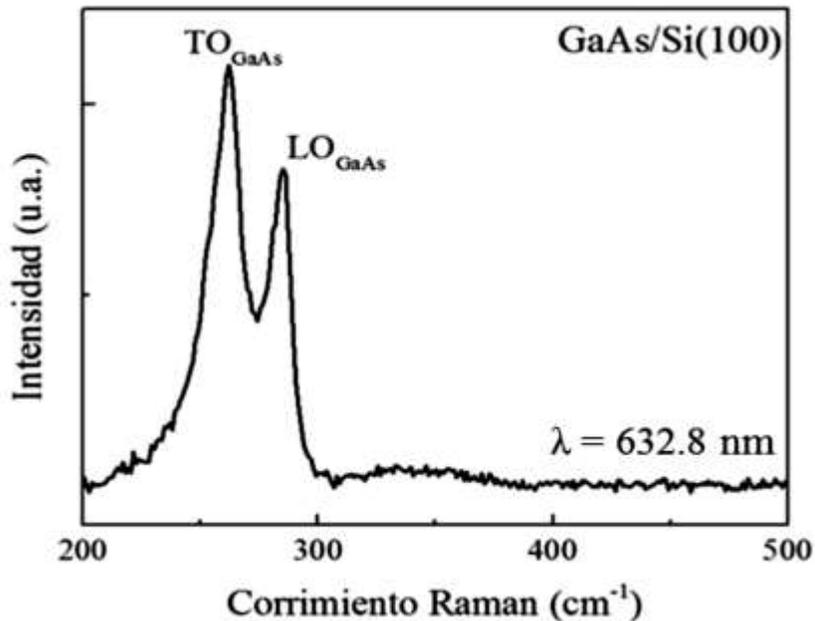


Figura 3-2. Espectro Raman de la película delgada de GaAs (111) depositada sobre un sustrato de Si (100) [41].

El corrimiento observado en los modos TO y LO del GaAs (111) respecto al de un cristal de GaAs (111), está asociado a esfuerzos inducidos al momento de la preparación de la película delgada debido al desacople de los parámetros de las redes película-sustrato y

por efectos térmicos entre otros [42]. Estos efectos Raman han sido reportados para semiconductores con estructura cristalina y policristalina [43].

3.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica

La imagen de AFM tomada sobre la superficie de la capa de GaAs en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (Fig. 3-3) se empleó para analizar la topografía en la superficie, con el fin de determinar el valor de la rugosidad promedio y la altura media. De acuerdo con esta imagen, la superficie es homogénea con una rugosidad promedio RMS = 22.5 Å y un volumen medio de partícula 0.01382 μm^3 . La altura máxima estimada del perfil de altura vs la longitud a lo largo de la muestra fue de ≈ 139 Å [42]. Se observa una distribución gaussiana para el tamaño de la partícula.

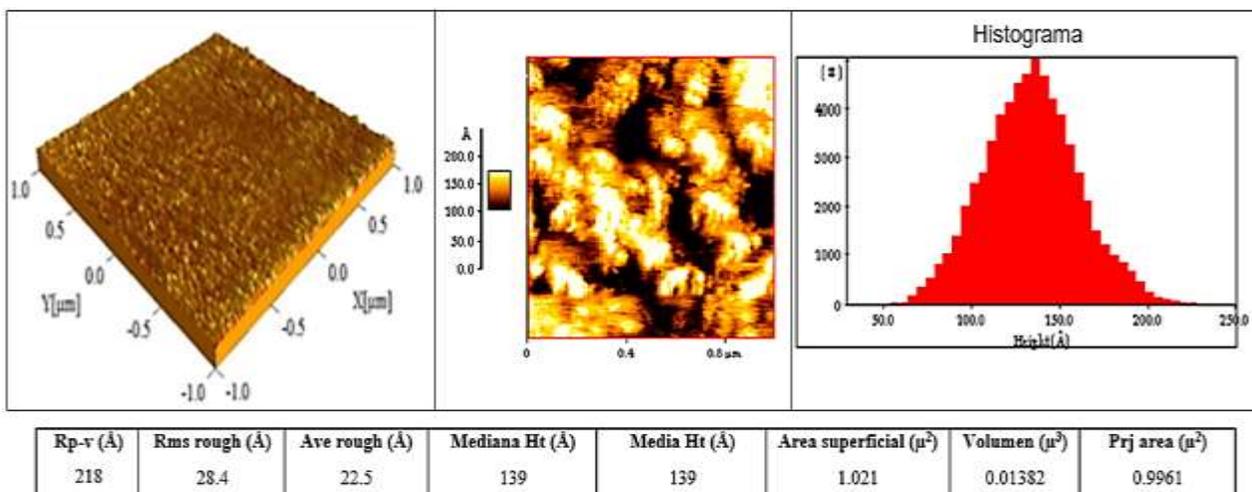


Figura 3-3. Imagen de AFM de la película delgada de GaAs sobre un sustrato de Si (100).

3.2.4 Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Mediante un análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) realizado en la superficie y en sección transversal de la muestra, se determinó la composición estequiométrica de la película delgada de GaAs. La Tabla 3-1 muestra los porcentajes atómicos obtenidos para la película delgada de GaAs/Si (100). La distribución de los elementos en la superficie de la película delgada se corroboró mediante mapeos composicionales de As y Ga, mostrando una buena homogeneidad sobre el área analizada. Los valores obtenidos en

porcentaje tanto en sección trasversal como en la superficie no difieren significativamente y están dentro del error experimental ($\sim 1\%$) [41].

Tabla 3-1. Porcentaje atómico de Ga y As determinado a partir de un análisis EDS en la superficie y en sección transversal, en la película delgada de GaAs/Si (100).

Película	Superficial		Sección transversal	
	As($\%$) ± 0.1	Ga($\%$) ± 0.1	As ($\%$) ± 0.1	Ga($\%$) ± 0.1
GaAs	51.5	48.5	52.9	47.1

3.2.5 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

Un análisis complementario fue realizado mediante espectroscopia de masas de iones secundarios en perfil de profundidad (SIMS) con el fin de corroborar la homogeneidad de la película delgada de GaAs. La Fig. 3-4 muestra el perfil de profundidad de la película delgada GaAs/Si (100), donde se puede observar que el porcentaje atómico ($\%$) de cada uno de los elementos es aproximadamente 50 %, verificando que la película delgada de GaAs es estequiométrica.

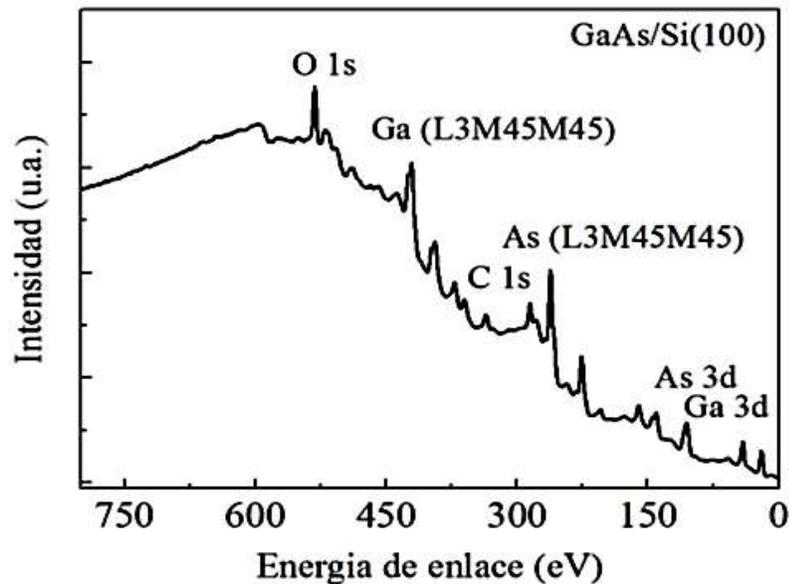


Figura 3-4. Perfil de profundidad obtenido por espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS) sobre la película de GaAs/Si (100). La imagen SEM de fondo muestra un espesor estimado de la película de GaAs es de 680 nm.

Por arriba de los 680 nm (interface película-substrato) se observa una fuerte caída del Ga y As y un aumento de la señal de Si, indicando que la interface del semiconductor está muy bien definida, lo cual es un indicativo que la película tiene una buena calidad estructural. No se observó la formación de gotas o clústeres ricos en Ga o As a lo largo de la película delgada, mostrando que solo se generan enlaces entre Ga y As [41].

3.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

En la Fig. 3-5 se muestra los espectros realizados sobre la película delgada de GaAs/Si (100). En el espectro se observan picos asociados al Ga3d y As3d, además de picos asociados al C1s y O1s, debidos a contaminación por la exposición de la muestra con el medio después del proceso de preparación de la muestra. La corrección de los espectros se realizó tomando como referencia el valor de energía de enlace del C-C 384.4 eV. Otros picos fueron atribuidos a señales Auger, tal como se indica en las gráficas. Un espectro tomado en la región angosta característica de Ga3d y As3d, permitió realizar una discretización y discusión de los resultados sobre el comportamiento de la superficie de la muestra después de ser expuesta al ambiente.

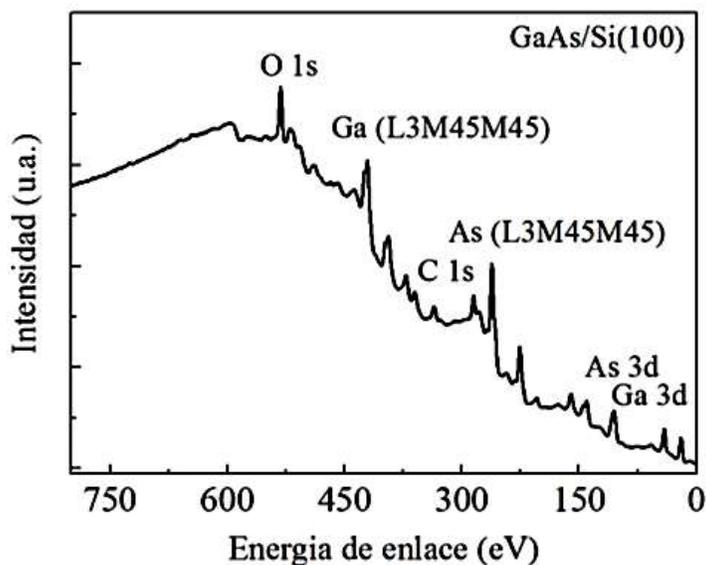


Figura 3-5. Espectro XPS de exploración de la película de GaAs/silicio (100) [45].

El análisis se hizo teniendo en cuenta que los óxidos estables de GaAs son: As_2O_3 , As_2O_5 , Ga_2O_3 , Ga_2O , GaAsO_4 . Este resultado junto con una comparación de los estados de Metal

$2O_3$, permite concluir que los óxidos de As son más inestables que los óxidos de Ga. Por otro lado, se sabe que los óxidos nativos de arseniuro de galio son principalmente As^{5+} , As^{3+} , Ga^{3+} y Ga^{1+} , de acuerdo con lo reportado en la literatura [44]. Los espectros de la región característica del Ga se tomaron en la región entre 14 y 24 eV (Fig.3-6 (a)). En cada uno de ellos, se ve la línea experimental, además del ajuste realizado, lo cual permitió identificar los estados de hibridación del Ga. Las energías de enlace en 18.45 eV y 18.46 eV corresponden al estado Ga^{3d} , valor que está de acuerdo con lo reportado para el arseniuro de galio [NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) – SRDATA at NIST]. El GaO presente en ambas muestras es atribuido a contaminación superficial posterior al proceso de preparación de la muestra. Su aparición en los espectros se debe a que XPS es una técnica de análisis estrictamente superficial, donde la longitud de penetración máxima es del orden de los 9 nm. Este fenómeno de oxidación en la superficie fue corroborado en los resultados SIMS y Raman, debido a que en SIMS la señal de oxígeno aparece hasta una región no mayor a 50 nm y en Raman no se observó GaO al aumentar la longitud de penetración utilizando líneas láser de mayor longitud de onda (no mostrados aquí).

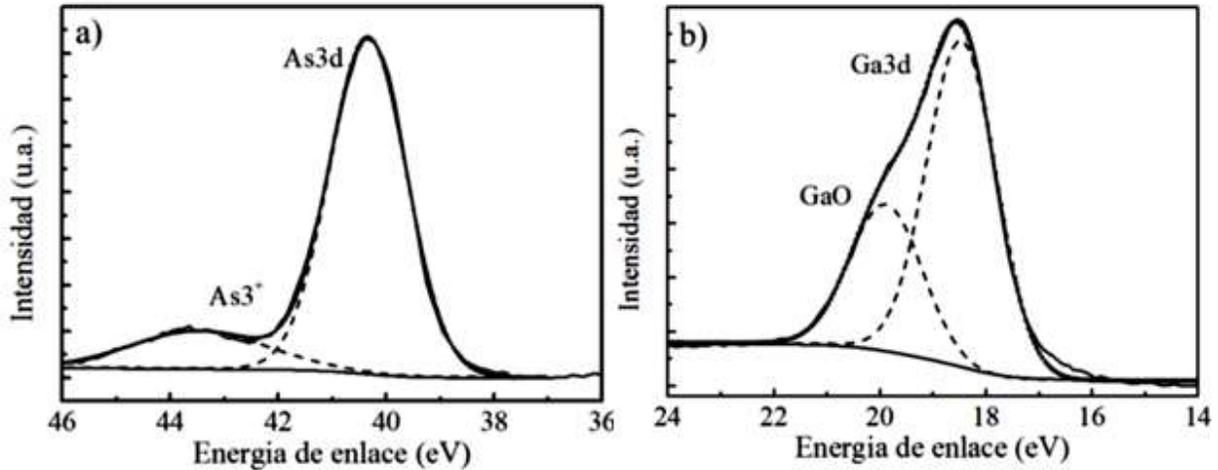


Figura 3-6. Espectros XPS en regiones características de Ga^{3d} 14 – 24 eV (a) y As^{3d} 36 – 48 eV (b) para la película delgada de GaAs depositada sobre Si.

En los espectros de As tomados en la región 36 – 48 eV (Fig 3-6 (b)) se realizó un tratamiento similar que, para el Ga, en estos espectros, la posición del As^{3d} (V0: 40.29 eV y S0: 40.33 eV) está de acuerdo con lo reportado para el GaAs, pero también aparecen

estados de hibridación con el oxígeno As_3O . Lo anterior es congruente con los resultados de SIMS de la sección anterior, en donde se han reportado óxidos tanto para el Ga como para el As a pesar de que los óxidos de As son más inestables y menos frecuentes a altas temperaturas de preparación [41].

3.2.7 Fotoacústica

La técnica fotoacústica, como ya se había mencionado, permite medir diferentes tipos de materiales (películas delgadas, bulk, líquidos, y gases) [39] [46]. Con el fin de estimar el valor del ancho de banda prohibido (E_g) del semiconductor, se realizaron medidas de espectroscopia fotoacústica a temperatura ambiente (PAS) en la película delgada de GaAs depositada sobre un sustrato de Si (100). Lo anterior debido a que el sustrato es opaco en el visible, y no es posible determinar el ancho de banda por absorción óptica. La Fig.3-7 muestra el espectro de la intensidad de la señal fotoacústica en función de la energía de excitación.

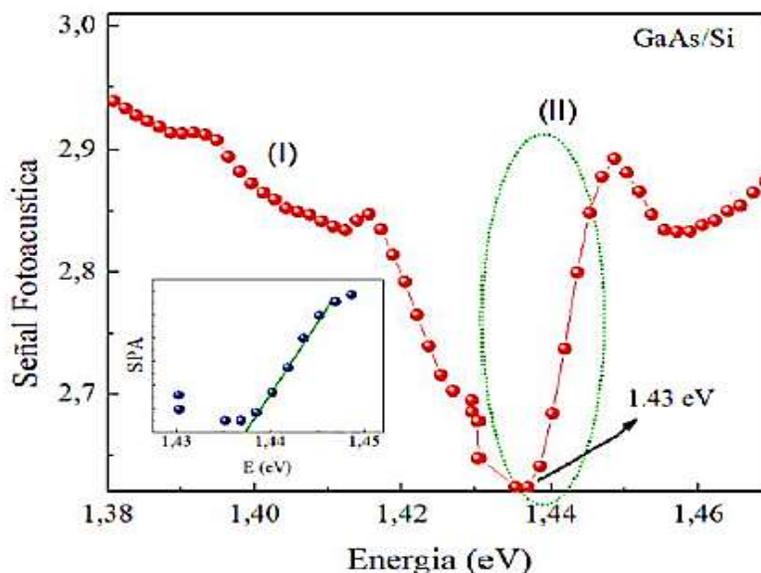


Figura 3-7. Intensidad de señal fotoacústica en función de la energía de excitación, para una película de GaAs sobre un sustrato de Si (100).

En la primera región marcada (I) en la gráfica, se observa como decrece la señal fotoacústica con el aumento de la energía de excitación, hasta alcanzar el mínimo justo en

el borde de absorción del arseniuro de galio. Este criterio fue utilizado para determinar el ancho de banda del semiconductor encontrando un valor de $E_g = 1.43$ eV. El mínimo en la señal fotoacústica es característico de una transición entre procesos de recombinación en volumen y de recombinación superficial [41].

El borde de absorción del GaAs se indica en la región (II) con línea punteada. El recuadro de la Fig.3-7 ilustra un ajuste usando la ec. 3-1 para un semiconductor de ancho de banda directo

$$\alpha(h\nu) = \lambda \hbar w \left[\Gamma^2 + (h\nu - E_g)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \lambda_0 \quad \text{ec. 3-1}$$

Donde Γ es un parámetro de ajuste y λ_0 es una constante introducida con el fin de corregir el posible error en los datos [47]. El valor del ancho de banda obtenido mediante la ec.3-1 fue $E_g = 1.435$ eV, que está en buen acuerdo con lo reportado para este semiconductor a temperatura ambiente [48]. Los picos observados por arriba del borde de absorción pueden ser atribuidos a excitones libres y demás fenómenos de absorción de GaAs.

3.3 Películas delgadas de GaAsMn depositada sobre Si (100)

La Fig. 3-8 (a) se muestra la imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) tomada en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, donde se observan una superficie muy homogénea con una rugosidad promedio (RMS) de 42 \AA . En esta escala no se observa la formación de poros, la cual es corroborada mediante la imagen SEM que se muestra en la Figura 3-8 (b), tomada con una magnificación de 5000 X en una escala de $1 \mu\text{m}$. La distribución granular calculada a partir de AFM se muestra en el inserto de la Fig.3-8 (b), donde los granos tienen una altura promedio de 10 nm .

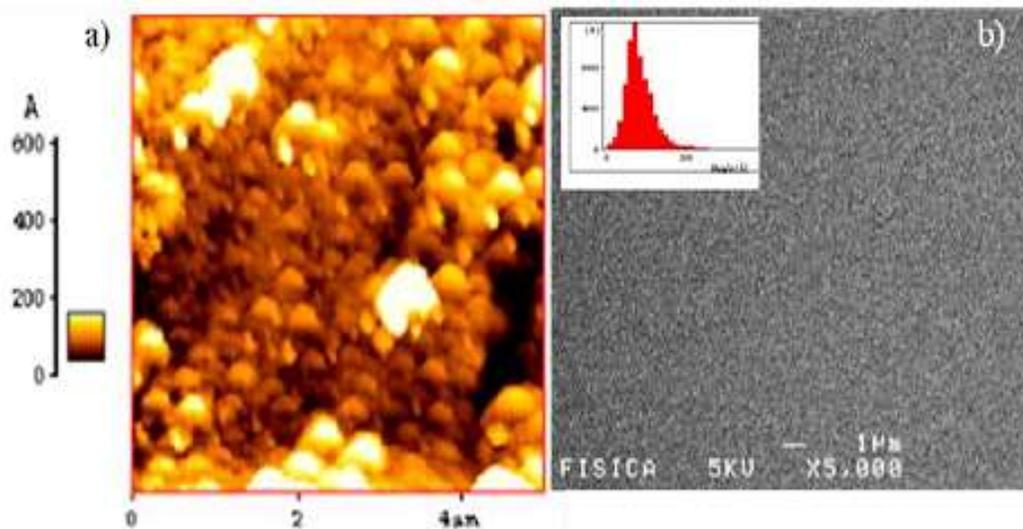


Figura 3-8. (a) Imagen de AFM tomada en una escala de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. b) Imagen SEM tomada en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. En el inset de la Figura b) se muestra la distribución de altura.

Con el fin de determinar la estructura cristalina de la muestra de GaAsMn se presenta un difractograma de rayos X en el rango de 20 hasta 80 grados, como se muestra en la Fig.3-9. En este difractograma se identifica el plano principal de reflexión del substrato de Si (100) localizado en $2\theta = 68.5^\circ$. En el background del difractograma se identifica el plano (002) muy bien definido correspondiente a GaAs localizado en $2\theta = 26^\circ$, indicando que la muestra tiene una orientación preferencial en esta dirección.

Además, se identifica las reflexiones en $2\theta = 43.4^\circ$, 52.8° y 60.1° , correspondientes a fase tetragonal de MnAs debido posiblemente a la segregación de Mn, o a la formación de agregados (inclusiones de MnAs de tamaño nanométrico) típicos en esta aleación, debido al alto contenido de Mn (16%). Es de anotar que MnAs presenta una estructura hexagonal tipo niquelina (NiAs) con parámetro de red $a = 3.7187 \text{ \AA}$ y $c = 5.7024 \text{ \AA}$, y presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente [49]. Todos los planos presentan un corrimiento hacia ángulos mayores respecto a la posición del plano (002) de GaAs en *bulk*, a excepción el plano del substrato (004), lo cual es un indicativo que se debe a efectos combinados de aleación por el alto contenido de Mn y esfuerzos biaxiales de estiramiento generados durante el crecimiento por la diferencia del parámetro de red del substrato y de la película delgada de GaAsMn.

Estos esfuerzos de estiramiento se deben a la creación de defectos anti-sitios MnAs, ocupación de átomos de Mn en los sitios de Ga, Mn intersticial en la red de GaAs por la formación de estructuras granulares como lo muestran las imágenes de AFM [41].

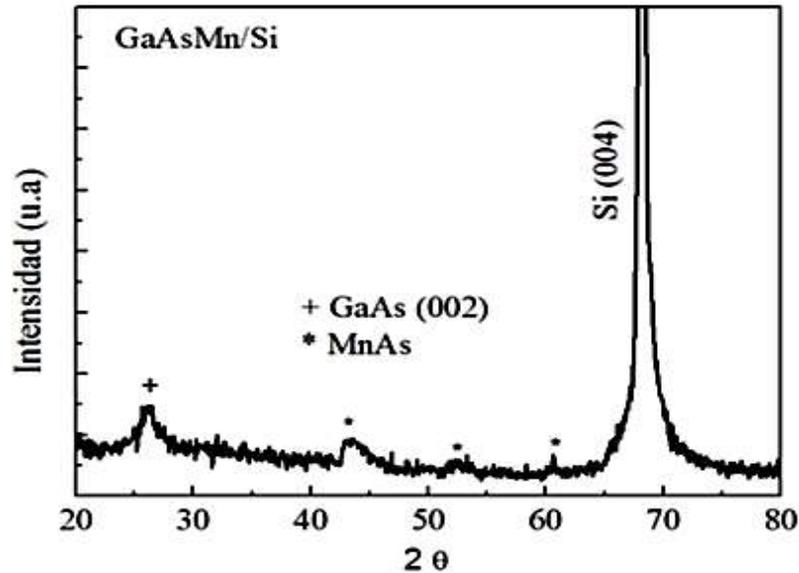


Figura 3-9. Difractograma de difracción rayos X de la muestra de GaAsMn. El plano de mayor intensidad corresponde al sustrato de Si (100). Los planos etiquetados con (+) y (*) corresponde a la fase de GaAs y MnAs.

La Fig. 3-10 muestra los espectros Raman de un cristal de GaAs (001) (tomado como referencia) donde se identifican los modos vibracionales TO y LO en 290 y 265 cm^{-1} , respectivamente. Para la película delgada de GaAsMn, adicional a los modos vibracionales de GaAs, se observa la aparición de un modo fonónico LO de plasmones acoplados (CLOPM: coupled LO plasmon mode) entre los modos TO y LO de GaAs, debido a un desorden de la red por defectos internos inducidos cuando una alta concentración de Mn ($> 7\%$) se incorpora en la matriz de GaAs. Los modos TO y LO del ternario presentan un corrimiento de 5 cm^{-1} hacia valores menores de k , respecto a los valores del cristal GaAs, debido a esfuerzos internos generados durante el crecimiento de las películas delgadas.

Se observa, además, que la intensidad del modo LO de la película delgada de GaAsMn disminuye drásticamente, mientras que la intensidad del modo TO aumenta por la incorporación de átomos de Mn en la matriz de GaAs característico de un desorden estructural. Por otro lado, se observaron dos modos longitudinales acústicos (DALA L y DALA X) activados por defectos en 199 cm^{-1} y 226 cm^{-1} . Resultados similares se han reportado en muestras de GaAs por la implantación de iones de Mn en un cristal de GaAs [50].

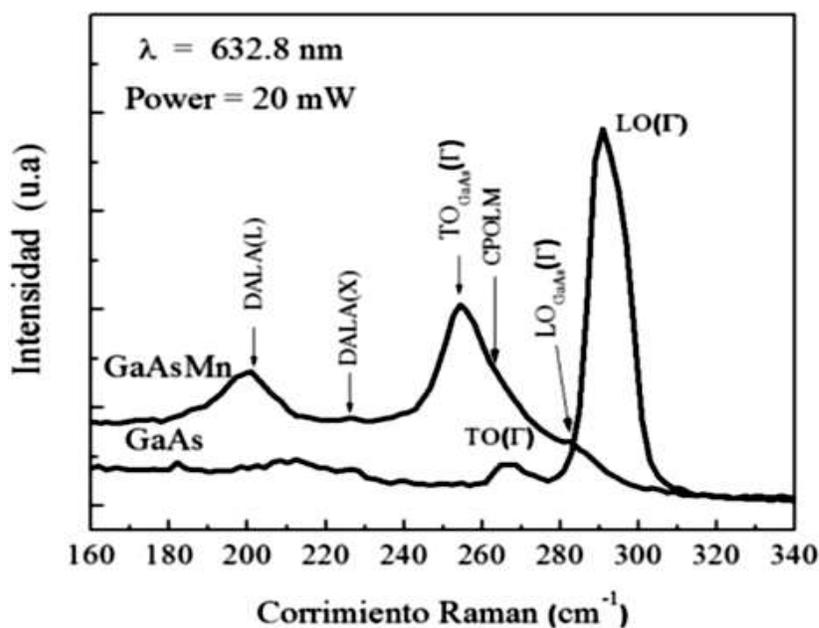


Figura 3-10. Espectros Raman de un cristal de GaAs tomado como referencia y de una película de GaAsMn/Si [41].

Las medidas de SIMS se realizaron en perfil de profundidad (desde la superficie hacia el interior y en dirección hacia el sustrato) sobre la muestra de GaAsMn como se muestra en la Fig. 3-11.

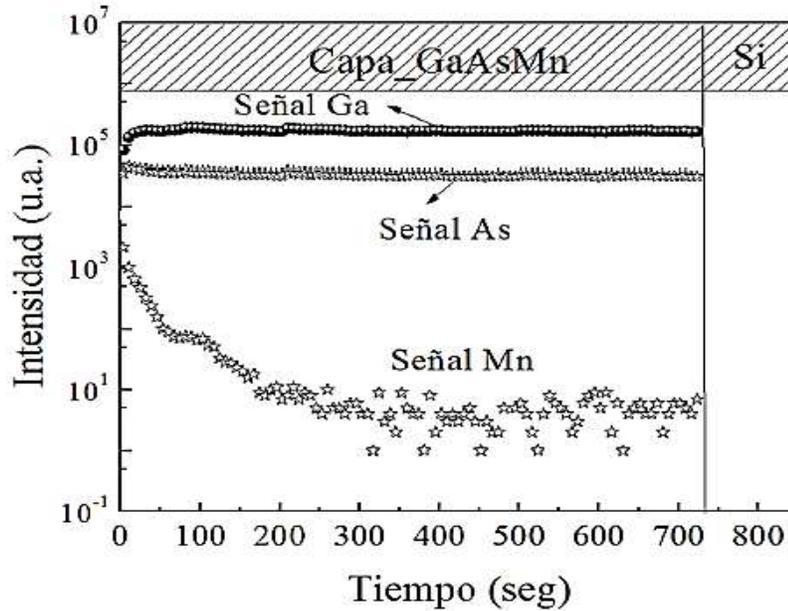


Figura 3-11. Medidas de SIMS en profundidad sobre la muestra de GaAsMn.

En el espectro se evidencia la existencia de Ga, As y Mn. Es importante resaltar que la concentración de Ga y As a lo largo de la muestra es uniforme, lo cual indica que la muestra es homogénea. De otro lado, se observa que la cantidad de Mn tiende a aumentar en la superficie y disminuye considerablemente al interior de ella. Este efecto se debe probablemente a la desorción de átomos de Ga durante los últimos instantes de preparación de la muestra, y aun aumento en los átomos de Mn que los reemplazan. Para analizar el comportamiento magnético de la película delgada GaAsMn/Si se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura, usando los procesos de enfriamiento a campo magnético cero, ZFC, y enfriamiento con magnético campo aplicado, FC. Para tal efecto se aplicó un campo magnético externo de 250 Oe paralelo a la superficie de la muestra. Los resultados son ilustrados en la Fig. 3-12.

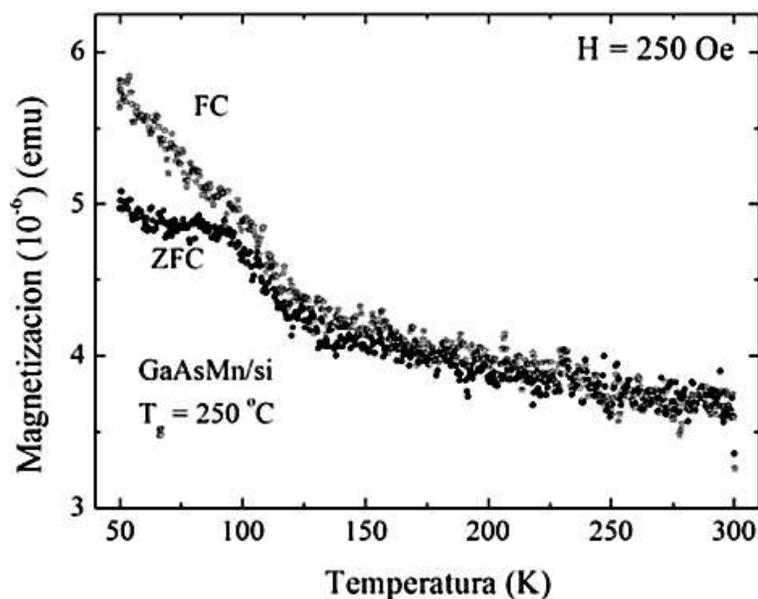


Figura 3-12. Magnetización vs Temperatura para la película de GaAsMn/Si [41].

La curva de magnetización ZFC a bajas temperaturas presenta un pico alrededor de 98 K. Además, se observa una pequeña irreversibilidad cuando se comparan los resultados de magnetización obtenidos en los procesos ZFC y FC. Esta irreversibilidad inicia aproximadamente un poco por encima de la anterior temperatura. Posteriormente la curva ZFC decrece y alrededor de la temperatura 130 K presenta una débil estructura de un mínimo, para finalmente decrecer a medida que la temperatura aumenta presentando un típico comportamiento paramagnético. El magnetismo en las películas delgadas de GaAsMn probablemente se debe a la formación de clúster de Mn_xAs_y , el cual da como consecuencia un cambio estructural orden - desorden de la matriz de GaAs por incorporación de átomos de Mn. El aumento en la magnetización por debajo de 40K se debe posiblemente a un atrapamiento de los portadores de espines polarizados, debido a fuertes campos de dispersión de clusters de MnAs ferromagnéticos [51].

3.4 Películas delgadas de GaAsMn/Si cambiando condiciones de crecimiento

Se crecieron películas delgadas de GaAsMn con el fin de estudiar el efecto de la temperatura en el crecimiento de las películas delgadas. Previo a la deposición de las películas, los sustratos fueron sometidos previamente a un tratamiento de limpieza en una cubeta ultrasónica durante 10 minutos en alcohol y acetona con el fin de remover la grasa superficial. En la Tabla 3-2 se resumen las condiciones de crecimiento de las películas delgadas.

Tabla 3-2. Condiciones experimentales de la preparación de las películas de GaAsMn.

Parámetros	Muestras (M1, M2)
Presión residual (Torr)	1.0×10^{-6}
Presión de trabajo (mTorr)	10×10^{-3}
Distancia blanco - sustrato (cm)	5
Gas de trabajo	Argón
Temperatura de crecimiento (°C)	100 (M1), 200 (M2)
Potencia fuente r.f (W)	40
Tiempo de crecimiento (min)	60

3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Fig.3-13 muestra los resultados de difracción de rayos-x de las películas delgadas obtenidas a temperaturas de 100°C (M1) y 200°C (M2), respectivamente. En los difractogramas se observan planos cristalográficos (200), (220), (311) y (400) de GaAs. Adicionalmente, se identifican los planos cristalográficos (111) y (202) pertenecientes a Mn_2As y el plano (224) de la fase γ de óxido de manganeso (γ - Mn_2O_3) [52], debido a oxidación de la superficie por exposición con el aire. Al comparar los resultados de M1) y M2) no se observa un cambio significativo en las intensidades de los picos correspondientes a GaAs, pero la posición de los planos de GaAs presentan un corrimiento en $2\theta = 2^\circ$, debido a esfuerzos de aleación. Algunos reportes indican que las fases asociadas a Mn_2As y γ - Mn_2O_3 pueden desaparecer realizando un tratamiento térmico a las muestras a una temperatura aproximada de 840°C.

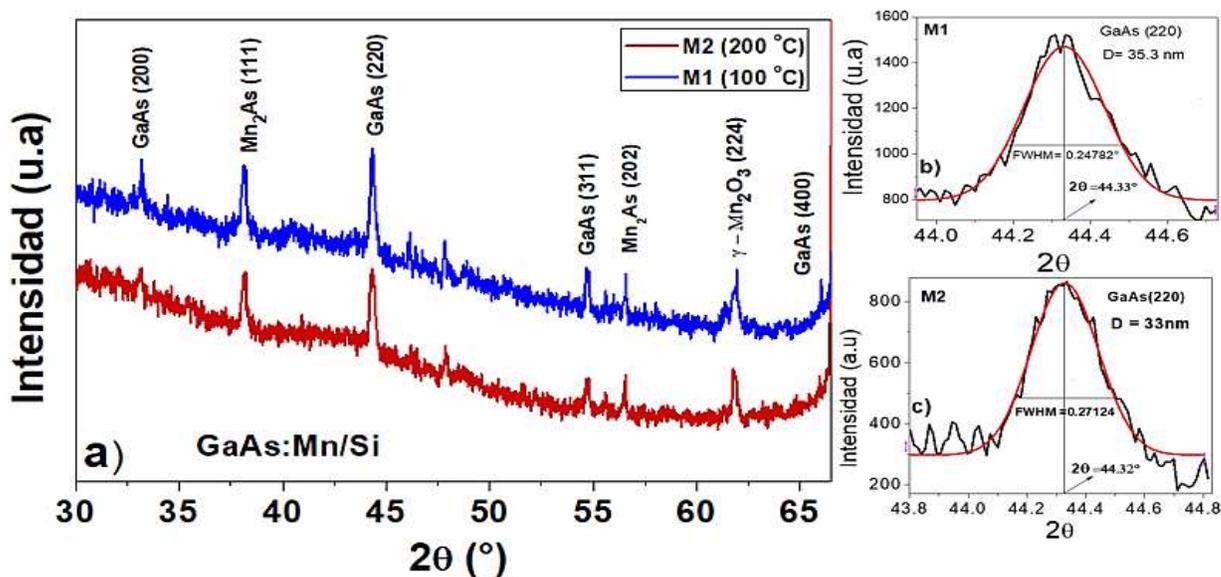


Figura 3-13. Difracción de rayos – X de películas delgadas de GaAsMn depositadas sobre silicio a diferentes temperaturas del sustrato. En el lado derecho se muestra un ajuste con una función Gaussiana del plano (220) para M1) y M2).

A partir de los resultados de rayos-X, se realizó un estimativo del tamaño de cristalito utilizando la fórmula de Scherrer [53]. Para tal efecto se realizó una deconvolución del pico (200) de GaAs utilizando una Gaussiana que permitió determinar el ancho medio a la mitad del pico y el ángulo de difracción, como se indica en el lado derecho de la Fig. 3-13.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ec. 3-2}$$

donde β es el ancho medio del pico (FWHM), λ es la longitud de onda de los rayos-X ($\text{Cu-K}\alpha = 0.154 \text{ nm}$), $k = 0.9$ es una constante relacionada con la geometría del cristalito y θ es el ángulo de difracción y D es el tamaño de cristal como se muestran en la ec. 3-2. Los valores obtenidos de tamaño de cristalito (D) fueron de 35.3 nm y 33.0 nm para las muestras M1) y M2), respectivamente. Un estimativo del valor del parámetro de red de las muestras M1) y M2) se realizó, tomando en cuenta los planos $(h_1 \ k_1 \ l_1) = (220)$ y $(h_2 \ k_2 \ l_2) = (331)$, utilizando las ecuaciones ec.3-3 y la ec. 3-4 para una estructura cubica zinc blenda tenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{2a}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} \text{sen}(\theta_1 + \Delta\theta) = \lambda \right) \\ \left(\frac{2a}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \text{sen}(\theta_2 + \Delta\theta) = \lambda \right) \end{array} \right\} \quad \text{ec. 3-3}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X. Resolviendo para $\Delta\theta$ en la ec. 3-3, se obtiene

$$a = \left(\frac{2\lambda}{\text{sen}(\theta_2 + \Delta\theta)} \right) \quad \text{ó} \quad a = \left(\frac{\lambda}{\text{sen}(\theta_1 + \Delta\theta)} \right) \quad \text{ec. 3-4}$$

El valor estimado usando la ec. 3-4 para $\Delta\theta = 4.976522^\circ$. Obteniendo así un valor para el $a_{\text{GaAs}} = 0.575790$ nm para M1) y $a_{\text{GaAs}} = 0.575790$ nm para M2), que son comparables con el valor el reportado en la literatura [54].

3.4.2 Espectroscopía Raman

En la Fig.3-14 se muestran los espectros obtenidos para las películas delgadas depositadas a temperaturas de 100°C (M1) y 200°C (M2), donde se evidencian los modos vibracionales longitudinal óptico (LO) y transversal óptico (TO) de GaAs. Se observa, además, un corrimiento de 5 cm^{-1} en la posición de los modos vibracionales TO y LO con el aumento de la temperatura, lo que puede estar asociado con esfuerzos inducidos al momento de preparación debido al desacople de los parámetros de red y por efectos térmicos del sustrato y de la película [55]. Adicionalmente, se observan el modo 2TO (Γ) de GaAs situado en 532 cm^{-1} . Resultados similares han sido reportados en películas delgadas de GaN dopadas con Mn [56].

Un modo plasmon acoplado al modo LO (CLOPM: Coupled LO-phonon plasmon mode), en 269 cm^{-1} se observa entre los modos TO y LO el cual se debe a la presencia de portadores libres, debido a fluctuaciones en el potencial del cristal. Se ha reportado que, tanto los modos TO, LO y el modo CLOPM se corren hacia bajas energías con el aumento del contenido de Mn [57]. Los modos transversal acústicos TA(X), 2TA(X) y DALA(X),

localizados en 75.4 cm^{-1} , 153.7 cm^{-1} y 195 cm^{-1} respectivamente, provienen de vibraciones activadas por desorden estructural [43]. Resultados similares se han reportado en muestras de GaAs por la implantación de iones de Mn en un cristal de GaAs [50].

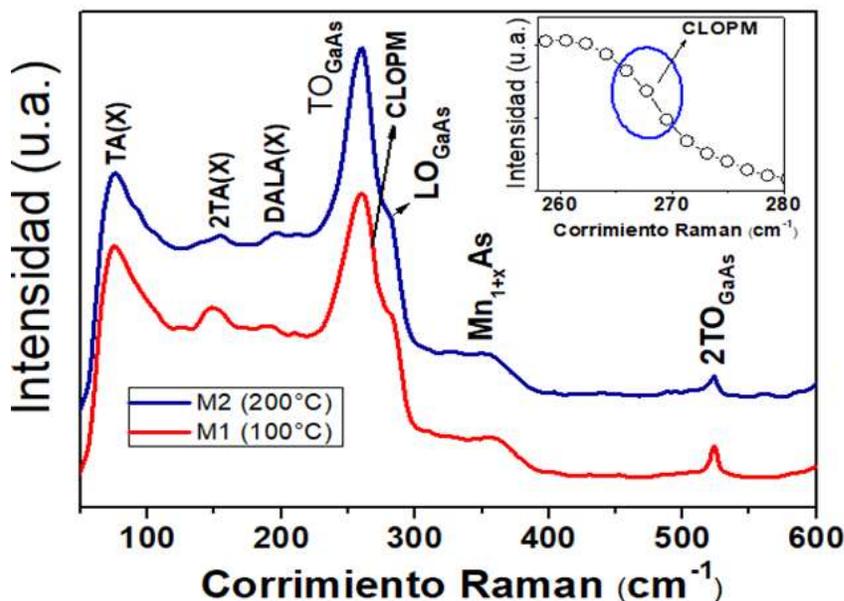


Figura 3-14. Espectros Raman de películas delgadas de GaAsMn depositadas sobre silicio, utilizando una línea láser de longitud de onda de 632 nm como fuente de excitación. En el inset, se muestra la frecuencia Raman del modo CLOPM.

3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Elemental (SEM - EDS)

La Fig. 3-15 a) muestra una imagen SEM tomada en sección transversal de la muestra M1) a 33.000X aumentos. En la imagen se observa una interfaz muy bien definida entre la película y el sustrato, evidenciando un crecimiento uniforme y columnar a lo largo del espesor de la película, típico del crecimiento por pulverización catódica. El espesor de las películas es de aproximadamente 500 nm. En la Fig. 3-15) se muestra una micrografía de la película M1) tomada sobre la superficie, donde se observa una superficie plana con una baja rugosidad ($R_{\text{RMS}} 1.62\text{ nm}$), compuesta de nanopartículas con tamaño del orden de 30 nm de diámetro. Sobre la superficie se observa inclusiones de Mn, debido probablemente a la segregación asociada a las fases mencionadas en los resultados de rayos X. Una imagen similar se obtuvo en la película M2).

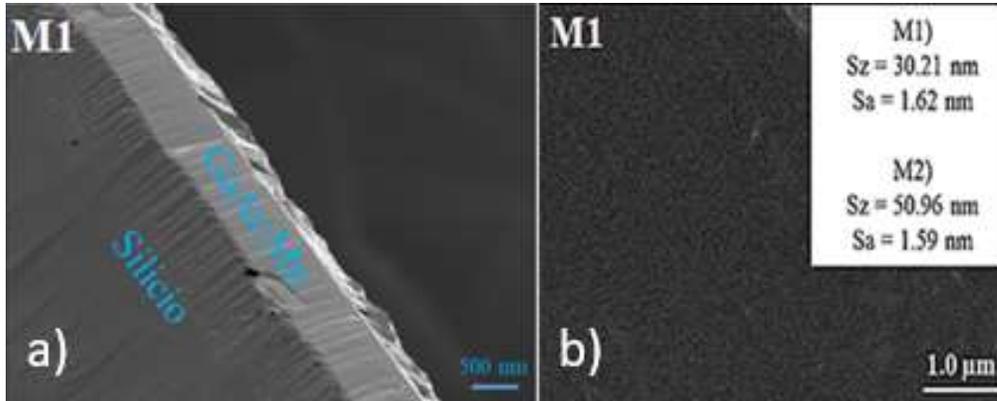


Figura 3-15. a) Imagen SEM en sección transversal a 33.000X aumentos para la película M1). b) Imagen SEM para la película M1) tomada sobre la superficie.

Con el fin de corroborar la presencia de Mn en las películas de GaAsMn se realizó un microanálisis elemental SEM-EDS, utilizando espectrometría de rayos - X de energía dispersa (EDS). Para cada muestra se tomaron 5 espectros en diferentes regiones en un barrido de $5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$, obteniendo valores en % atómico sin variaciones significativas para los diferentes elementos, lo que indica una alta homogeneidad en composición en las películas de GaAsMn.

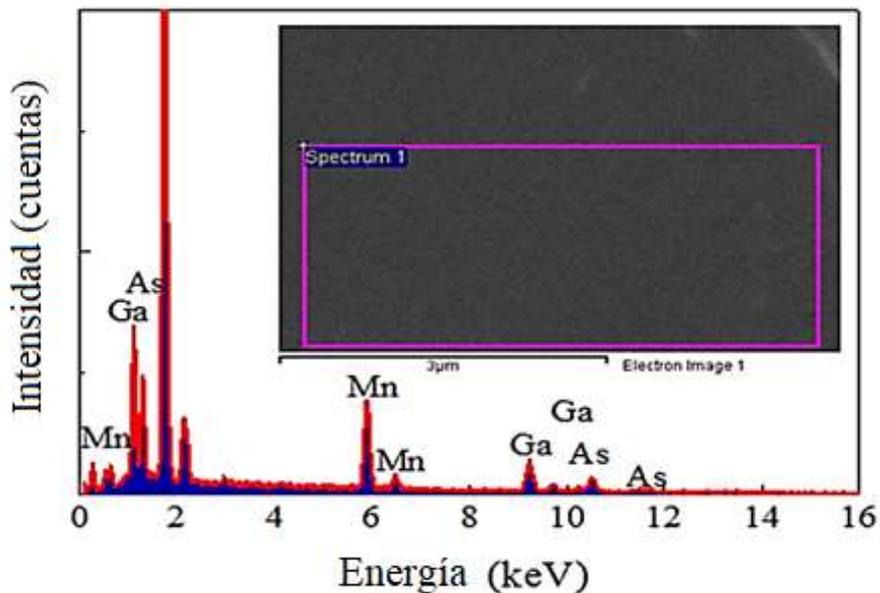


Figura 3-16. Espectro de EDS para la muestra M1). En el recuadro se muestra la imagen SEM en una escala de $3 \mu\text{m}$, en donde se tomó el espectro EDS.

En la Fig. 3-16 se muestra el espectro EDS obtenido para M1) en el área indicada en el recuadro. En el espectro se identificaron señales asociadas a la línea $K\alpha$ de Ga, As y Mn, respectivamente. Los resultados obtenidos del promedio de cada elemento se muestran en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3. Porcentaje atómico de Ga, As y Mn determinado a partir de un análisis EDS en la película delgada de GaMnAs/Si (100).

<i>Elemento</i>	<i>Peso% (± 0.1)</i>	<i>Atómico% (± 0.1)</i>
M1)		
Mn	31.82	38.05
Ga	33.31	31.38
As	34.87	30.57
M2)		
Mn	27.79	33.62
Ga	35.26	33.61
As	36.95	32.77

3.4.4 Microscopía Fuerza Atómica (AFM)

A partir de imágenes de AFM tomadas en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ como se muestra en la Fig. 3-17, (M1) - (M2). En las dos imágenes se observa una superficie altamente homogénea, lo cual fue corroborado desde los valores promedio de rugosidad y tamaño de grano. En la imagen de la película crecida a 100°C (M1) se observan algunas partículas dispersas sobre una superficie plana probablemente asociados a regiones ricas en Mn, debido a una menor movilidad de los átomos de Mn sobre el sustrato como una consecuencia de la baja temperatura de crecimiento, generando segregación de fases de GaAs y Mn_{1+x}As , como se observa en los resultados de rayos - X. Un resultado similar se obtuvo para muestra crecida a una temperatura de 200°C (M2), lo cual está de acuerdo con lo descrito en secciones anteriores.

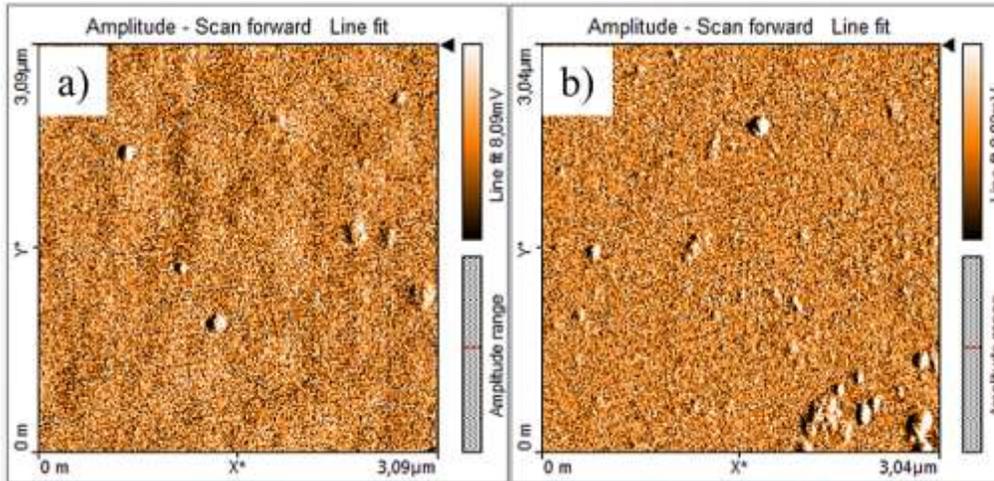


Figura 3-17. Imágenes de AFM tomadas en una región de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ en las películas delgadas de GaAsMn sintetizadas a temperaturas de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (M1) y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (M2).

3.4.5 Microscopía Fuerza Magnética (MFM)

Las imágenes que se muestran en la Fig. 3-18, corresponden medida de MFM tomadas a temperatura ambiente (300 K) en las muestras M1) y M2) sobre un barrido de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. La formación de aglomeraciones de MnAs en la matriz de GaAs presenta propiedades magnéticas interesantes que, dependen de la temperatura de preparación de las películas.

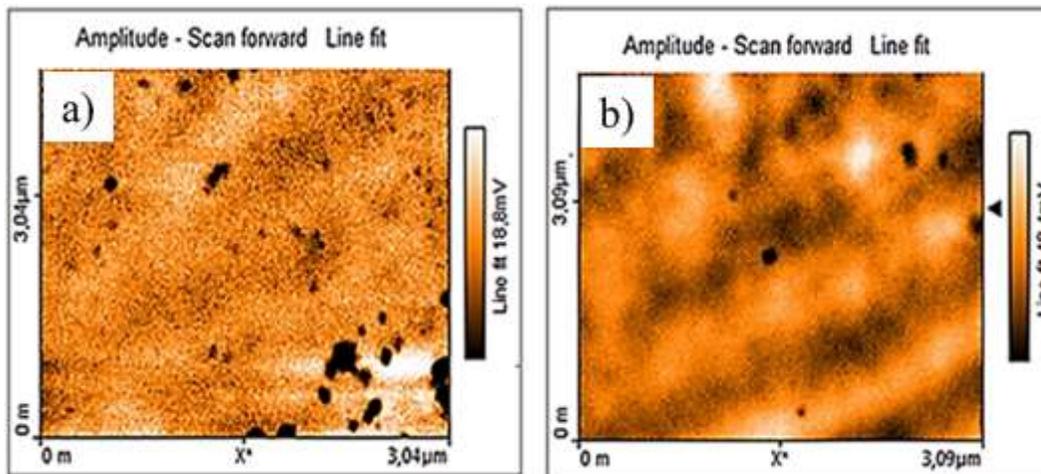


Figura 3-18. Imágenes de MFM en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ sobre la superficie de las películas delgadas de GaAsMn preparadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (M1) y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (M2).

Se observa que en las regiones más brillantes marcan áreas más sensibles al comportamiento paramagnético, mientras que las áreas más oscuras corresponden a dominios ferromagnéticos, lo cual significa que se pueden utilizar para almacenar información magnética en estas aleaciones semimagnéticas.

Se ha reportado que por encima 125 °C la estructura ortorrómbica se relaja y el material experimenta una transición de fase de segundo orden (puramente estructural) y vuelve a su estructura hexagonal original, mostrando propiedades paramagnéticas (γ -fase) [58]. La formación de la fase MnAs ortorrómbica está de acuerdo con los resultados Raman discutidos (Fig. 3-14). La Fig. 3-18 muestra el contraste topográfico de las muestras M1) y M2), respectivamente, en donde se observan regiones claras y oscuras, en la imagen MFM es debida a la presencia de dominios magnéticos que coinciden paralela o antiparalelamente con la dirección de magnetización de la punta. Este contraste en las imágenes de MFM se debe posiblemente a la presencia de la fase α -MnAs (crestas) que corresponden a la componente ferromagnética, débil en este caso, mientras que los valles a la componente paramagnética β -MnAs.

3.5 Difusión interfacial del Cr sobre GaAs

Se depositaron películas delgadas de GaAs/Cr/GaAs sobre un sustrato de Si (100) por pulverización catódica, variando el tiempo de la deposición de la película delgada intermedia de Cr para $t = 5$ min y 10 min. La interacción de los metales de transición (ej Cr, Fe, Ni) que reaccionan con un semiconductor (ej GaAs o InP) en la interfaz metal/semiconductor (M/S) bajo condiciones experimentales controladas es interesante debido a la formación de fases secundarias por difusión en las interfaces M/S. El cromo (Cr) es un metal de transición con interesantes propiedades magnéticas cuando se deposita sobre una aleación semiconductor como GaAs, porque el desajuste de red (Δa) es inferior al 1,7%. Recientemente, se ha encontrado que para bajas temperaturas recocidos ($T_a < 500^\circ\text{C}$), el Ga y As no reaccionan con Cr en la interface. Las reacciones interfaciales comienzan con la difusión del metal de transición de Cr en el GaAs a $T_a > 500^\circ\text{C}$, resultando en la formación de un posible compuesto Cr_2X ($\text{X} = \text{Ga}$ o As o ambos) [59]. Los compuestos CrAs crecidos sobre sustrato de GaAs presentan una estructura de zinc-blenda, con una estructura de banda semimetálica, pero tiene propiedades ferromagnéticas interesantes a temperatura ambiente importantes para aplicaciones espintrónica [60], con una alta temperatura de Curie (TC) predicho en cálculos teóricos [61].

3.5.1 Condiciones experimentales

Las muestras consisten en una bicapa de GaAs con una película intermedia de Cr (GaAs/Cr/GaAs) que varía el tiempo de deposición de la película intermedia de Cr. Las muestras se preparan como sigue: La película delgada de GaAs se deposita durante una hora, a una temperatura del sustrato de 580°C, y un suministro de energía r.f. al objetivo de GaAs de 30 W sobre el sustrato de Si (100). Para las películas delgadas GaAs/Cr/GaAs, primero se deposita una película delgada de GaAs sobre un sustrato de Si durante 20 min a una temperatura del sustrato de 500°C. A continuación, la temperatura del sustrato se reduce lentamente a 100°C en aproximadamente 30 minutos para depositar una película delgada de Cr durante 5 min (muestra M1) y 10 min (muestra M2). Finalmente, la temperatura del sustrato se elevó a 500°C en aproximadamente 30 min para depositar la segunda película delgada de GaAs en 20 min. Las fuentes r.f de alimentación de los objetivos GaAs y Cr se mantuvieron constantes a 30 W y 10 W, respectivamente. Finalmente, después de la deposición de las películas delgadas, la alimentación de r.f. y el suministro de gas se apagaron, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente en 5 h aproximadamente. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4. Condiciones experimentales de crecimiento para la película de GaAs y películas delgadas GaAs/Cr/GaAs/Si (100)

Parámetros	Valor
Presión de fondo (Torr)	1.0×10^{-6}
Presión de pulverización catódica (Torr)	5.0×10^{-3}
Objetivo - distancia del sustrato (cm)	5
Temperatura de crecimiento de la película delgada de GaAs (°C)	580
Temperatura de crecimiento de las películas delgadas GaAs/Cr/GaAs(°C)	520/100/520
Crecimiento de tiempo de Cr sobre película delgada de GaAs	5min,10min

3.5.2 Difracción de Rayos X (GaAs)

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X revelaron que la película delgada de GaAs depositada sobre Si (100) presentó una estructura cristalina de tipo ZB con una orientación preferencial a lo largo de la dirección (111), como se muestra en la Fig. 3.1. El pico es intenso y estrecho, mostrando que la muestra de GaAs tiene una buena calidad cristalina y granulometría fina. El plano (002) situado en $2\theta = 32,5^\circ$ se atribuye al sustrato de Si, tomado como referencia. No hay picos de difracción adicionales correspondientes a las fases de GaAs, lo que indica que la muestra de GaAs es cristalina. El tamaño de los cristalitas se calcula utilizando la ecuación de Scherrer del plano (111) obtenido un valor de 28 nm, tal como se muestra en la Fig. 3.19.

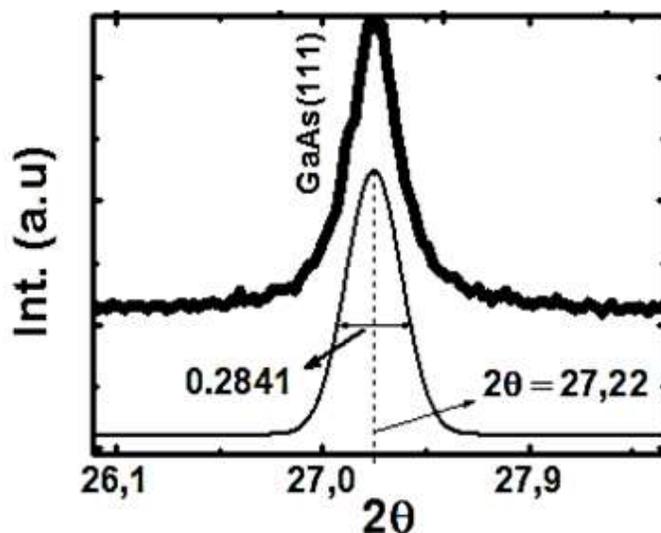


Figura 3-19. Espectros de difracción de rayos X de una película delgada de GaAs sobre (100) Si. La línea más delgada muestra la deconvolución del plano (111) GaAs utilizando una función gaussiana.

La Fig. 3-20 muestra la imagen SEM transversales a lo largo de todo el espesor de película delgada depositado sobre sustrato de Si (100) a una ampliación de 50.000 X y una escala de 100 nm. Una clara interfaz es visible entre película delgada y sustrato. Un modo de crecimiento columnar uniforme a lo largo del espesor de la película delgada, y cualquier porosidad se observa en ella.

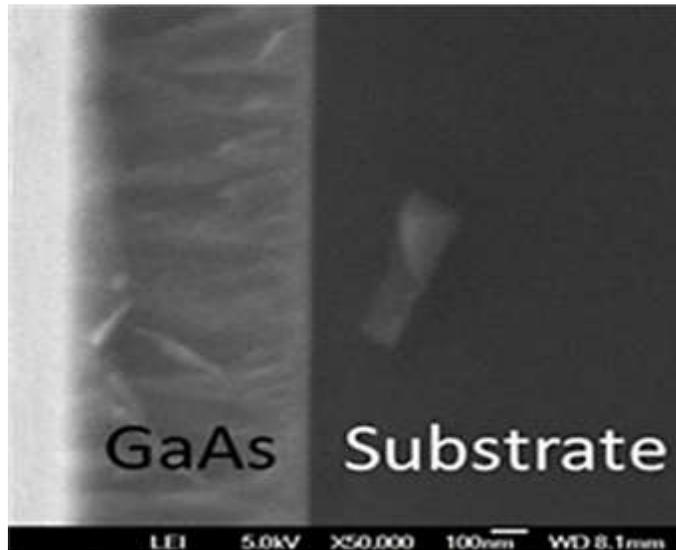


Figura 3-20. Imágen de SEM en sección transversal (ampliación de 50.000 X, escala de 100 nm) a lo largo del espesor de la película delgada de GaAs sintetizadas sobre sustrato de Si (100).

3.5.3 Difracción de Rayos X (GaAs/Cr/GaAs)

La Fig. 3-21 muestra los difractogramas de rayos X de la bicapa (GaAs/Cr/GaAs) que varían el tiempo de crecimiento (t_g) de la película delgada intermedia de Cr para $t_g = 5$ min (muestra M1) y 10 min (muestra M2). La temperatura de crecimiento de la película delgada de GaAs era de 500°C con el fin de evitar la segregación de Cr sobre la película delgada de GaAs. En los espectros M1 ($t_g = 5$ min) en donde se puede ver claramente los planos de reflexión (111) (102), (220), (004) situados a $2\theta = 27, 49^\circ, 31, 9^\circ, 39, 5^\circ, 46, 9^\circ, \text{ y } 68^\circ$ correspondiente a la estructura cristalina cúbica de GaAs ($a = 0,5408$ nm). Los planos cristalográficos (220) y (211) a $2\theta = 81,2^\circ$ y $85,6^\circ$ pertenecientes a Cr de la película delgada intermedia [62]. También se identificaron planos adicionales a $39, 3^\circ, 62, 90^\circ$ y 70° de CrGa y CrAs debido a la difusión de Cr sobre película delgada de GaAs o GaAs sobre película delgada de Cr. El plano (200) situado a $32, 7^\circ$ pertenece al sustrato de Si. Para el crecimiento de la película delgada intermedia de Cr durante 10 minutos (marcado con M2 en la Fig.3-21), es interesante observar que el espectro de rayos X de la muestra M2 presenta una estructura mejor que M1, ya que el espesor (t) de la película delgada

intermedia Cr del M2 es aproximadamente dos veces mayor que la muestra M1 ($t_{M2} \approx 2t_{M1}$), considerando una tasa de crecimiento lineal. En este caso, la intensidad de los planos GaAs y Cr anteriormente mencionados es aproximadamente la misma que la muestra M1; Los planos del compuesto GaCr tienden a desaparecer, pero aparecen nuevos picos a 52° , 64° y 72° relacionados con el compuesto CrAs [62]. La formación de las fases binarias CrAs es interesante por sus propiedades magnéticas por encima de la temperatura ambiente importantes para aplicaciones espintrónica.

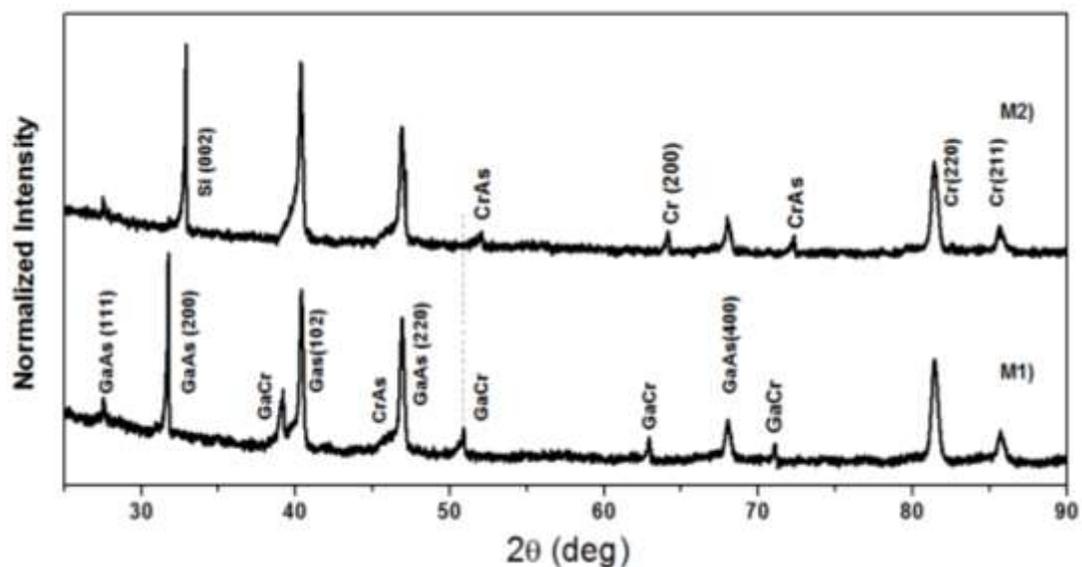


Figura 3-21. Los patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de GaAs/Cr/GaAs para el tiempo de crecimiento Cr película delgada intermedia de 5 min (M1) y 10 min (M2).

La Fig. 3-22 muestra la imagen SEM (escala de 100 nm, Mag = 134,07 kX) del crecimiento de la muestra M2) sobre sustrato de Si (100) durante un crecimiento de tiempo de 10 min de la película delgada intermedia de Cr. En esta imagen, se puede distinguir claramente una película delgada más fina y bien definida de Cr (película delgada intermedia) entre dos películas delgadas de GaAs de aproximadamente 70 nm de grosor cada una. En esta imagen, la película delgada de GaAs que apunta a un largo de dirección (111) tiene una estructura policristalina, y presenta un modo de crecimiento columnar.

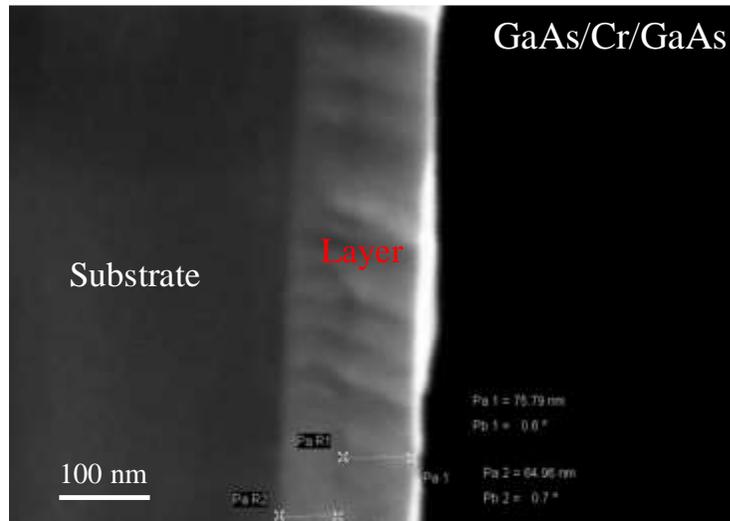


Figura 3-22. Imagen de SEM en sección transversal de la bicapa de GaAs/Cr/GaAs para un tiempo de crecimiento de la película delgada intermedia de Cr de 10 min. La imagen fue tomada en una escala de 100nm y un aumento X134.07.

La difusión de Cr sobre la película delgada de GaAs, se analizó mediante medidas de espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (SEM-EDS) a lo largo del espesor de la película delgada. La Fig.3.23 muestra una imagen de distribución de los elementos de Ga (línea roja), As (línea verde) y Cr (línea azul) dentro de las películas delgadas GaAs/Cr/GaAs.

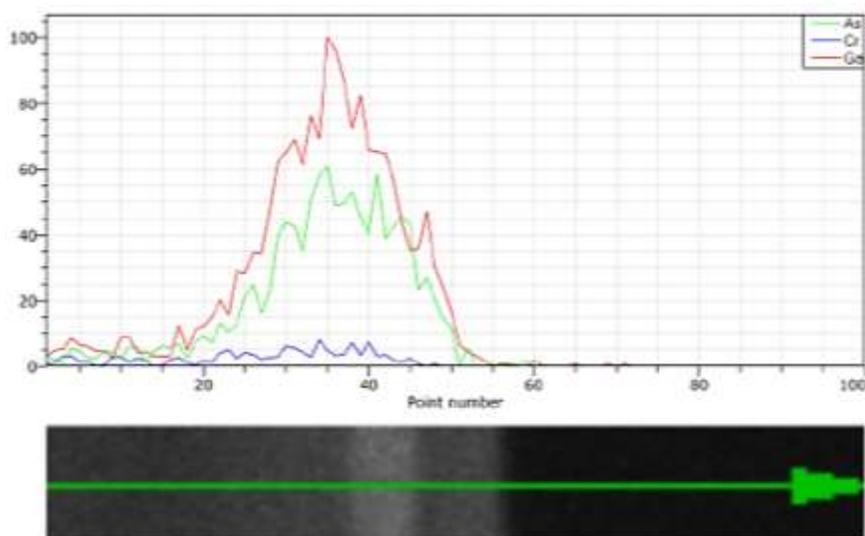


Figura 3-23. Barrido por EDS realizado a lo largo de todo el espesor de películas delgadas GaAs/Cr/GaAs. La línea verde (As), la línea roja (Ga) y la línea azul (Cr) representan los elementos presentes en las películas delgadas.

El análisis químico elemental SEM-EDS realizado en sección transversal de la película delgada de GaAs/Cr/GaAs se muestra en la Tabla 3-5. En esta tabla, se observa que la relación estequiométrica del compuesto binario $\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ cambió a $\text{Ga}_{0.39}\text{As}_{0.30}$ por inclusión de $\text{Cr}_{0.31}$ en ella. Del análisis EDS se puede concluir que ocurrió una difusión interfacial desde la película delgada de Cr a la película delgada de GaAs, promoviendo la formación de compuestos de GaCr y AsCr [62], lo cual es consistente con las mediciones de difracción de rayos X (Fig. 3-21). La difusión de Cr/GaAs han sido reportados por muchos autores mediante el uso de métodos de crecimiento de epitaxial [63][64][65].

Tabla 3-5. Análisis químico elemental por EDS.

<i>E1</i>	<i>#Atómico</i>	<i>Series</i>	<i>unn</i> (% en peso)	<i>C. norm</i> (% en peso)	<i>C. Atom</i> (% en peso)	<i>C. Error</i> (% en peso)
Ga	31	L-series	5.97 ± 0.1	41.78 ± 0.1	39.44 ± 0.1	0.64 ± 0.1
As	33	L-series	4.85 ± 0.1	33.95 ± 0.1	29.82 ± 0.1	1.63 ± 0.1
Cr	24	L-series	3.47 ± 0.1	24.27 ± 0.1	30.74 ± 0.1	0.59 ± 0.1
		Total:	14.29 ± 0.1	100 ± 0.1	100 ± 0.1	

3.5.4 Espectroscopia Raman

Con el fin de determinar los modos de vibración de la película delgada policristalina GaAs y modos de vibración GaCr y AsCr, llevamos a cabo la medición de Raman utilizando la línea de un láser de argón de 632 nm como fuente de excitación. La Fig. 3-24 muestra los espectros Raman de primer orden de una película delgada (M0) GaAs (111) y películas delgadas intermedias (M1) - (M2) Cr para un tiempo de deposición de 5 min y 10 min a temperatura ambiente, respectivamente.

Para analizar los resultados de Raman, realizamos una deconvolución del espectro Raman usando la función de Lorentz en el rango de 200 cm^{-1} a 350 cm^{-1} . Para la película delgada de GaAs (111), se observaron claramente los modos de vibración característicos LO y TO a 161 cm^{-1} y 284 cm^{-1} .

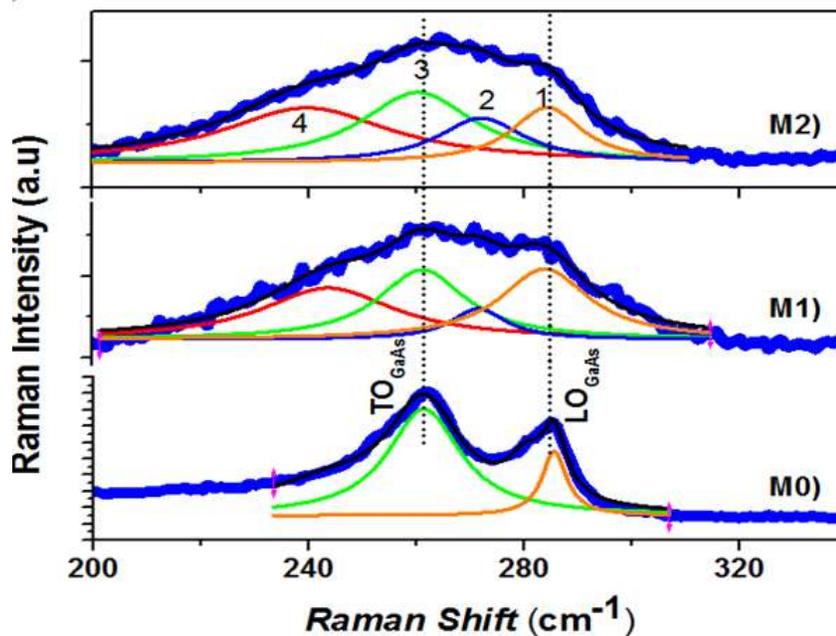


Figura 3-24. Los espectros Raman de la película delgada de GaAs se tomaron como referencia (M0). Espectros Raman de la película delgada GaAs/Cr/GaAs crecida sobre Si (100), el tiempo de crecimiento de la película delgada intermedia Cr fue 5 min para (M1) y 10 min para (M2). Las líneas de color son la deconvolución del espectro Raman en cuatro funciones lorentzianas correspondientes a los modos de fonón vibracional de GaAs (4), TO-GaAs (3), AsCr (2) y (1) LO-GaAs.

La relación de intensidad de integración ($I_{TO} : I_{LO} = 5.34$) obtenida de la deconvolución de los espectros de Raman usando dos funciones lorentzianas (línea naranja y verde), indican que el GaAs (111) tiene una buena calidad cristalina, y es consistente con la regla de selección de Raman para el plano (111). Los modos TO y LO del GaAs (111) presentan

un desplazamiento al rojo de 10 cm^{-1} respecto al valor reportado para el GaAs / Si (100) debido al desacople en el parámetro de red es del (4%) con relación al sustrato de Si (100). Después del crecimiento de una película delgada intermedia de Cr durante 5 min (M1) y 10 min (M2), la forma de los espectros Raman se muestra en la Fig. 3-24 (M1) - (M2) difieren considerablemente respecto al espectro del GaAs (111) para los cuales la línea es estrecha y más simétrica que la anterior. Los espectros Raman de las películas delgadas (M1) y (M2) son asimétricas y muestran un aumento hacia las frecuencias más bajas cuando el crecimiento del tiempo de la intercapa Cr aumentó de 5 min a 10 min. En estos espectros se identifican cuatro picos etiquetados como (1), (2), (3) y (4) correspondientes a los modos fonón LO (3) y TO (1) GaAs. La relación de intensidad integrada ($I_{\text{TO}}/I_{\text{LO}}$) es aproximadamente la misma en cualquier desplazamiento (cm^{-1}) en la posición de los modos de LO y TO del fonón de GaAs. Una banda más ancha centrada alrededor de 240 cm^{-1} (4), corresponden al modo amorfo de GaAs, ya que la temperatura de crecimiento de $T_g = 550^\circ\text{C}$ no es óptimo para crecerlo [64][65]. Esto da lugar al modo acústico activado por el desorden (DALA) ($100 \text{ cm}^{-1} < k < 200 \text{ cm}^{-1}$), que es un modo acústico longitudinal activado por estados electrónicos como resultado del desorden del campo cristalino. Deformación de la forma de línea en el espectro Raman entre los modos fonón vibratorio LO y TO de GaAs, se debe posiblemente, a la sustitución de As por Cr por inter-difusión en la interfaz, generando modos de vibración locales (LVM) de AsCr (modo 2). La incorporación de Cr en GaAs genera una ruptura de simetría de la red del potencial anarmónico por la ruptura local de la red. Un modo LVM requiere alta concentración de impurezas para ser observado, pero su influencia sobre el fonón óptico es muy sutil. Una característica especial de la difusión del cromo en el GaAs está relacionada con la actividad química del Cr. Según el diagrama de fases del sistema Ga-As-Cr [66], se produce la formación de compuestos de Cromo con Galio y Arsénico (CrGa , CrGa_4 , Cr_3Ga , CrAs , Cr_2As , etc.); es importante que algunos de estos compuestos tengan una temperatura de fusión inferior a las temperaturas de difusión, es decir, que estos compuestos puedan existir en estado líquido en el curso de la difusión. Además, la fase líquida del galio puede formarse como resultado de la disociación parcial de GaAs. Durante el recocido, se forma una película delgada de fase compleja en la superficie del GaAs; en esta película delgada se detectaron trazas de compuestos de CrGa y CrAs mediante el análisis de la estructura de los rayos X como se observa en la Fig. 3-21. Durante la difusión los átomos de Cr pasan de sustitucionales a intersticiales, y un cierto número realiza esta conversión inicialmente y puede difundirse rápidamente, sin embargo, en el GaAs se saturan vacantes

y no más átomos se convierten en intersticiales y se difunden hasta que las vacantes puedan eliminarse [66]. Esto puede suceder por las vacantes que se difunden en la superficie, que es un sumidero de vacantes natural. Cerca de la superficie, donde el nivel de Cr es aproximadamente el mismo que la concentración de electrones, el Cr compensa los electrones libres y el material se vuelve semi-aislante. Sin embargo, más profundo en la muestra, el nivel de Cr es más bajo y la densidad neta de electrones es mayor que el nivel de Cr. Por lo tanto, debido a la reacción el cambio en la concentración de electrones o huecos, el coeficiente de difusión efectivo debe reducirse. Por otra parte, el grado de disminución de la difusividad está directamente relacionado con la densidad electrónica; por lo tanto, habrá diferentes grados de reducción en la difusividad, dependiendo de las densidades de electrones [66]. El recocido de la primera película delgada de GaAs crecida a 520°C debido al depósito de la película delgada de Cr a 100°C, aumenta la concentración de vacantes de galio y mejorar la difusión de Cr.

4. Capítulo 4. Resultados de Películas Delgadas de (Ga, Sb) (Mn)

Se prepararon películas delgadas de GaSbMn mediante magnetrón sputtering r.f sobre sustratos de vidrio y Si (100). La concentración de Mn se controló variando la temperatura de deposición entre 200 y 400°C, respectivamente. Por facilidad, las muestras las llamaremos M1, M2 y M3. En la Tabla 4-1 se ha resumen las condiciones de crecimiento de las películas delgadas.

Tabla 4-1. Condiciones de crecimiento para la película GaMnSb/vidrio

Parámetros	Valor
Presión base (Torr)	997.6×10^{-9}
Presión de trabajo (Torr)	997.6×10^{-6}
Distancia Blanco - sustrato (cm)	5
Temperatura de crecimiento (°C)	200, 300 y 400
Potencia (W)	40
Tiempo de crecimiento (horas)	1

4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Fig. 4-1 muestra los espectros de difracción de rayos X de películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio a temperaturas de 200°C (M1), 300°C (M2) y 400°C

(M3), respectivamente. Las películas delgadas son policristalinas con orientación preferencial en la dirección (220). Para la muestra a 200°C (M1) se identifican el plano (220) de GaSb y dos planos de menor intensidad de Mn₂Sb. A medida que la temperatura de crecimiento aumenta a 200°C (M2) y 300°C (M3), respectivamente, emerge otro plano que corresponde a GaSb (marcado por +) y se observa un aumento de la intensidad de los planos de Mn₂Sb, lo que sugiere una segregación de fase. En el recuadro de la Fig. 4-4, se puede ver que la posición del plano (220) de GaSb para la muestra crecida a 200°C muestra un corrimiento en $2\theta = 0.22^\circ$ con respecto a la posición del mismo plano para las muestras sintetizadas a 300°C y 400°C; Esto indica que el corrimiento se debe a los efectos de la aleación, lo que resulta en la formación de la aleación ternaria GaSbMn. Al aumentar la temperatura de crecimiento (muestras M2 y M3) no hay un cambio apreciable en la posición del plano en 2θ del plano (220) de GaSb, y la razón de intensidad ($I_{(220)} / I_{Mn_2Sb}$) del plano (220) de GaSb con respecto al de Mn₂Sb disminuye; Esto es una indicación de que la fase de Mn₂Sb aumentó, probablemente debido a la formación de aglomeraciones de Mn_xSb de tamaño nanométrico en la matriz de GaSb.

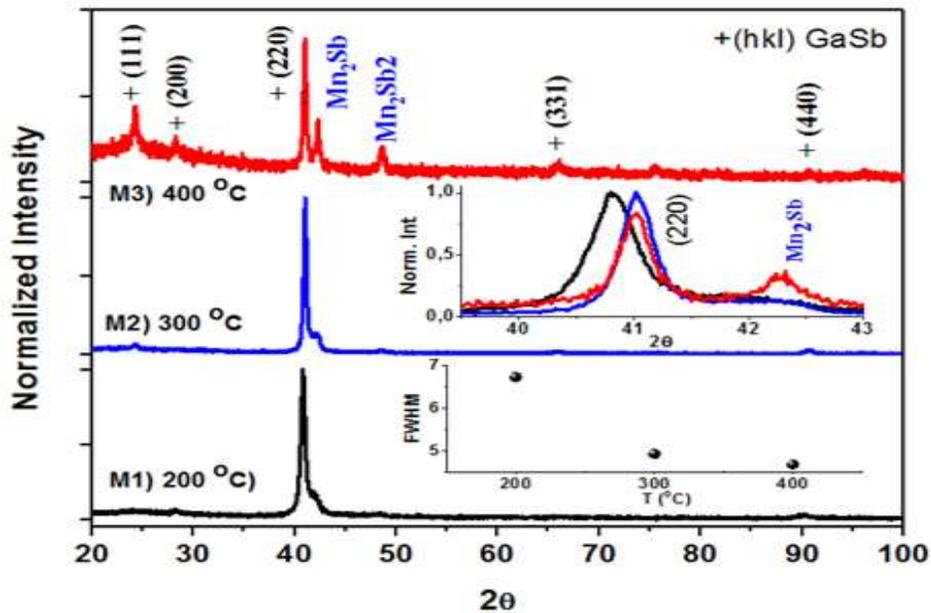


Figura 4-1. Espectros de DRX de películas delgadas de GaSbMn depositadas sobre sustrato de vidrio a diferentes temperaturas. Los espectros DRX ampliados del pico (220) y el ancho a la mitad del máximo (FWHM) Vs temperatura de crecimiento, se muestran en los recuadros de esta figura.

A partir de los espectros de rayos X, y el plano (220) se estimó el tamaño de grano utilizando la ecuación de Scherrer (ec.4-1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ec. 4-1}$$

donde D es el tamaño del grano, k es una constante ($k = 0,9$), λ es la longitud de onda de rayos X, β (FWHM) es el ancho a la mitad del máximo (ancho a media altura), y θ es el ángulo de difracción en una dirección dada. El valor de FWHM para el pico (220) en función de la temperatura de crecimiento se muestra en el recuadro de la Fig. 4-1. En el recuadro, se puede observar que FWHM disminuye a medida que aumenta la temperatura, tomando valores de 23 nm, 31 nm y 33,5 nm para las temperaturas del sustrato de 200°C, 300°C y 400°C respectivamente. El valor de FWHM disminuye, lo que indica un aumento en la cristalinidad de la película. Por otro lado, la variación de temperatura de crecimiento permite la formación de fase las fases GaSb y $\text{Mn}\beta_2\text{Sb}$ debido a una mayor movilidad por agitación térmica de los átomos de la superficie y permite la unión entre los diferentes elementos.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido y análisis químico elemental (SEM-EDS)

Con el fin de correlacionar la morfología de las películas delgadas GaSbMn con la temperatura de crecimiento, se realizó un análisis de la morfología superficial, la distribución de los elementos (Ga, Sb y Mn) sobre la superficie y la composición química elemental por medio de EDAX-SEM. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) tomadas en una escala de $0.5 \mu\text{m}^2$ y X30000 aumentos, y la distribución de los elementos constitutivos en superficie para muestras depositadas a 200°C (M1), 300°C (M2) y 400°C (M3), se muestran en las Figuras 4-2 a), b) y d), respectivamente. En la muestra M1), se observa una superficie plana con una rugosidad superficial de 6 nm (obtenida a partir de imágenes AFM, que no se muestra aquí). Sin embargo, la rugosidad de la superficie aumentó de 9,5 nm a 15,4 nm para la muestra M2) y M3, debido a la formación de microprecipitados de diferentes tamaños de Mn_{1+x}Sb , distribuidos uniformemente sobre la superficie. En las imágenes de la distribución de los elementos de Sb, Mn y Ga que se muestran en la Fig. 4-2. b)-(d), se observa una distribución homogénea

de los elementos en el área de escaneo. Sin embargo, la morfología de la superficie cambia aumentando la temperatura de crecimiento de 200 a 400 ° C, respectivamente.

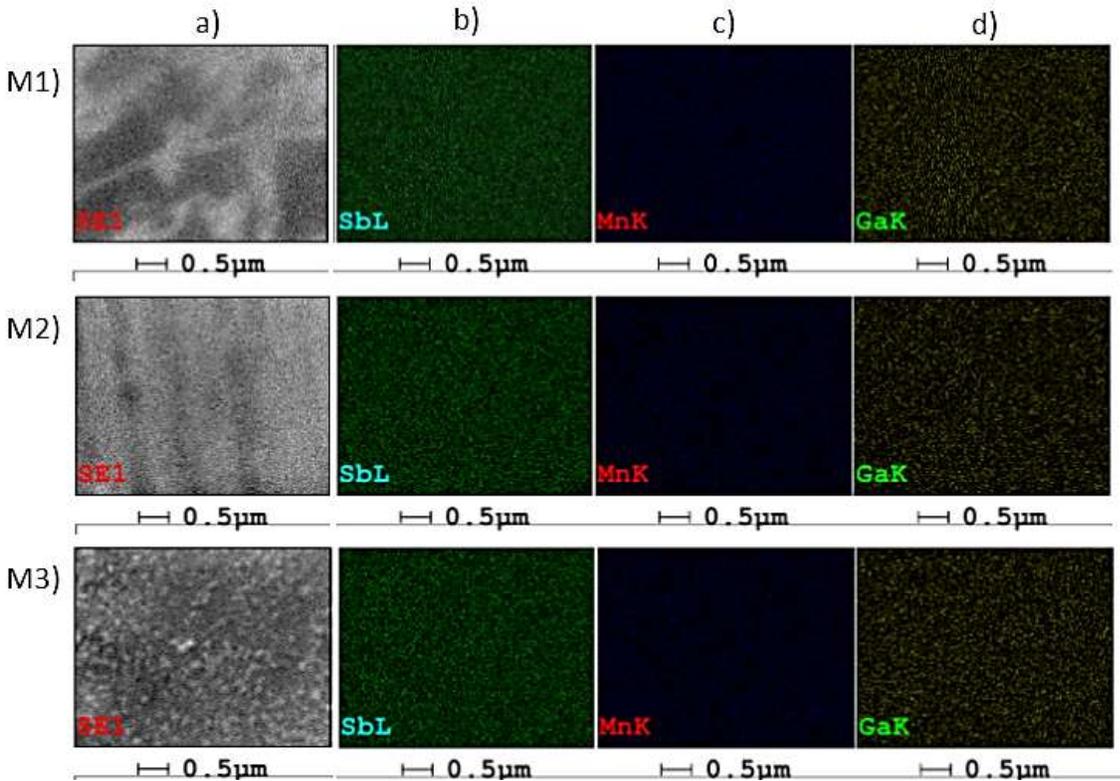


Figura 4-2. Imágenes EDS-SEM para las películas de GaMnSb.

A través de un análisis químico elemental por EDS realizado en 3 puntos diferentes en la superficie de las muestras, se determinaron los elementos presentes en las películas de GaSbMn. Los espectros EDS muestran energías pertenecientes a la línea K_{α} de Ga y Mn y línea L_{α} de Sb respectivamente. El valor medio del porcentaje atómico (At%) para cada elemento (Sb, Mn y Ga) se muestra en la Tabla 4-2, para las muestras M1 (200°C), M2 (200°C) y M3 (400°C), respectivamente. Se encontró que el contenido de Mn aumentó ligeramente a medida que aumentaba la temperatura de crecimiento.

Tabla 4-2. Valor medio de los elementos detectados en las películas de GaSbMn.

	M1 (200 °C)	M2 (300 °C)	M3 (400 °C)
Elemento	Porcentaje atómico (%)	Porcentaje atómico (%)	Porcentaje atómico (%)
SbL	62.27± 0.1	60.77± 0.1	58.68± 0.1
Mn K	10.19± 0.1	11.57± 0.1	12.7± 0.1
GaK	27.54± 0.1	27.66± 0.1	28.62± 0.1
	100± 0.1	100± 0.1	100± 0.1

4.1.3 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las películas delgadas GaSbMn sintetizadas a temperaturas de sustrato de 200°C (M1), 300°C (M2) y 400°C (M3) se muestran en la Fig. 4-3. La señal Raman es intensa y estrecha para muestras sintetizadas a alta temperatura (Fig. 4-5 (c)), en comparación con la señal Raman de las muestras b) M2 (300°C) y a) M1 (200°C) lo que indica que M3 tiene una mejor calidad cristalina, como lo muestran los resultados de rayos

- X

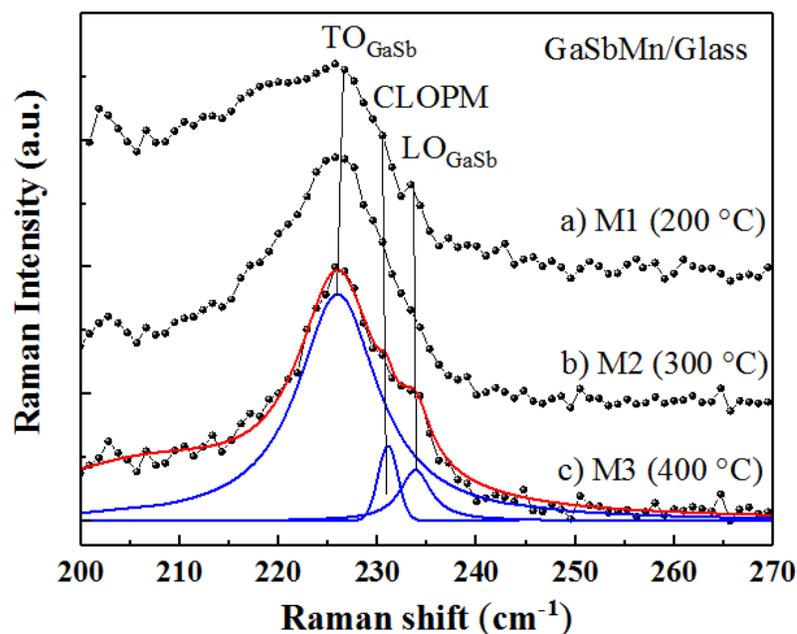


Figura 4-3. Corrimiento Raman de los modos vibracionales TO y LO para las películas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, preparadas a temperaturas de 200°, 300° y 400°C, respectivamente.

Los modos vibratorios TO y LO, asociados a la matriz de GaSb, se observan debido a su estructura zinc blenda y al carácter policristalino de las películas delgadas. Un desplazamiento o corrimiento Raman ($\Delta k \sim 3\text{cm}^{-1}$) de los modos vibratorios LO_{GaSb} y TO_{GaSb} se percibe como una función de temperatura del sustrato, respecto a los valores reportados para GaSb en bulk ($\text{TO} = 226.5\text{ cm}^{-1}$ y $\text{LO} = 235.2\text{ cm}^{-1}$) [67]. El corrimiento es probablemente debido a un cambio en el parámetro de red generado por los esfuerzos durante la deposición y por la variación (x) del contenido de Mn en las muestras $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ [68]. Además de los modos TO y LO característicos de GaSb, se identificaron los modos fonónicos relacionados con MnSb y un modo LO de plasmon acoplado (CLOPM: Coupled LO-Phonon-Plasmon Mode) acoplado, debido a fluctuaciones de carga. El modo CLOPM cambia de posición entre los modos TO y LO, y su ubicación (cm^{-1}) depende de la concentración de portadores en películas $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. La aparición de CLOPM se atribuye a la alta difusividad de Mn en el matriz de GaSb [69]. Hay varios modelos para describir el modo CLOPM en algunos semiconductores III-V. El modelo para describir la contribución electrónica para el dieléctrico determina cómo se tratan los diferentes procesos en el sistema phonon-plasmon. La frecuencia (ω_p) CLOPM, se puede determinar a partir de los espectros Raman (Fig. 4-3) y, utilizando la ecuación (ec.4-2) de acuerdo con la teoría del modo acoplado, podemos calcular la concentración de huecos (p) en las muestras de GaSbMn sintetizadas a 200°C , 300°C , and 400°C . Los valores estimados son del orden de 10^{19} cm^{-3} .

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi p e^2}{\epsilon_\infty m_h^*} \quad \text{ec. 4-2}$$

donde ω_p está la frecuencia de plasmón, p es la concentración del hueco, ϵ_∞ es la constante dieléctrica óptica, y m^* es la masa efectiva del hueco libre [70].

Las mediciones Raman se llevaron a cabo en un régimen de semiconductor magnético diluido (DMS) III-V: Mn, que mostró que si el átomo de Mn en un cristal III-V toma el sitio III, un cristal III-Mn-V sigue a la estructura $\text{III}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}$ ($x < 6\%$). Sin embargo, si el contenido de Mn es alto ($x > 8\%$), una dispersión Raman de cristal III-Mn-V muestra el comportamiento de dos modos de vibración fonónicos, que corresponden a la matriz III-V y los modos

fonónicos tipo MnV, respectivamente. Si el contenido de Mn en nuestras muestras de GaSbMn es muy alto, observaremos modos fonónicos similares a GaSb y MnSb, como podemos observar en los espectros Raman de la Fig. 4-3. Los modos fonónicos similares a MnSb se encuentran a 242 cm^{-1} (LVM) y 251 cm^{-1} (TO) y 264 cm^{-1} (LO), que se muestran en los espectros Raman en la Fig. 4-3, y coinciden con los modos de fonón vibratorio de MnSb como se reporta en la literatura [71] [72][73].

4.1.4 Medidas magnéticas

La magnetización en función de la temperatura se midió, aplicando un campo magnético externo pequeño y constante paralelo a la superficie de la muestra, siguiendo los siguientes procedimientos: 1) La muestra inicialmente se enfrió hasta 50 K en ausencia de un campo magnético externo ($H=0$). Luego se aplicó un campo externo pequeño ($H\neq 0$) y se midió la magnetización incrementando la temperatura desde 50 K hasta 750 K. 2). La muestra se enfrió en presencia de un campo magnético externo pequeño diferente de cero ($H\neq 0$) hasta 50 K. Luego se midió la magnetización calentando la muestra en el rango de 50 K hasta 750 K. Para las películas de GaSbMn/vidrio sintetizadas a una temperatura de M1 (200°C), M2 (300°C) y M3 (400°C). Los ciclos de histéresis de magnetización se determinaron después de restar la señal diamagnética del sustrato de vidrio. Todos los ciclos presentan una forma simétrica, pero su ancho aumenta a medida que aumenta la temperatura de crecimiento, como podemos observar en la susceptibilidad magnética normalizada (χ / M_s) frente a H en la Fig. 4-4 (a – c).

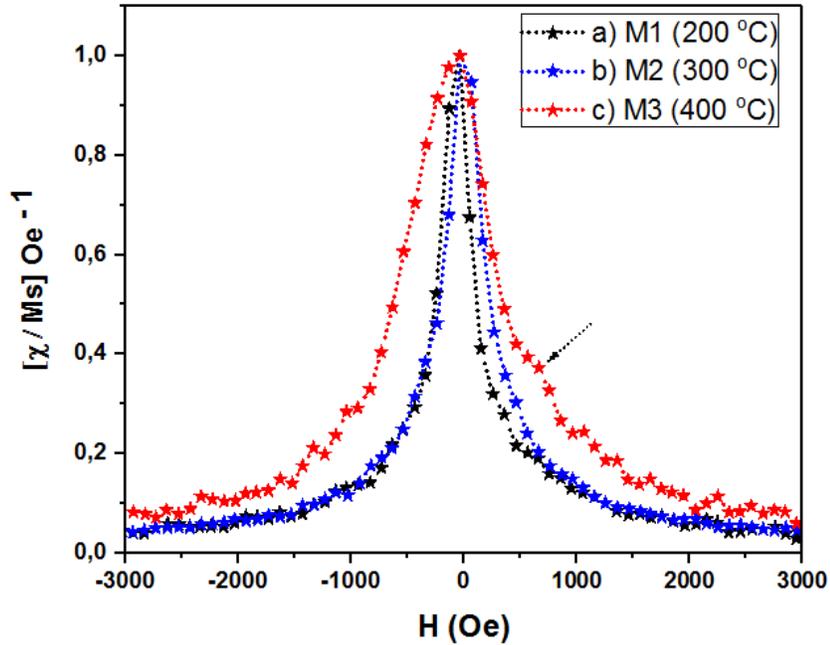


Figura 4-4. Susceptibilidad normalizada en función del campo magnético externo para las muestras M1 (200°C), M2 (300°C) y M3 (400°C).

Además, en M2 y M3, una pequeña joroba puede observarse en (indicada por una flecha) en la Fig.4-4, lo que puede ser indicativo de una composición no homogénea y separación de fases de GaSb y $Mn_{1+x}Sb$, lo cual es consistente con los resultados de DRX [ver figura 4-1]. Se observan diferencias entre los ciclos de las muestras, que incluyen una disminución en la magnetización de saturación y un pequeño campo coercitivo para M2 y M3 en comparación con M1 (ver recuadro en la Fig.4-5). Las curvas de magnetización a altas temperaturas siguen la ley de escala superparamagnética clásica en la magnetización reducida M / M_s vs (H / T) (Fig.4-4) [74], sugieren que las películas GaSb dopadas con Mn son superparamagnéticas.

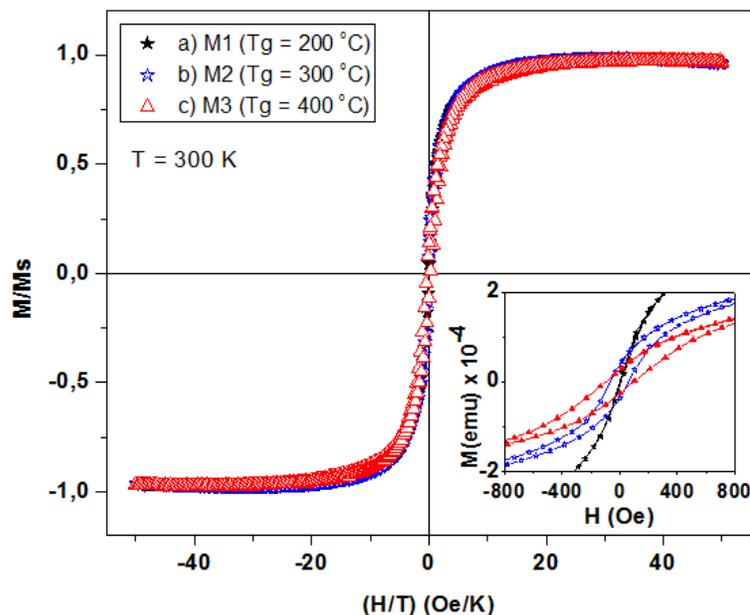


Figura 4-5. Las curvas de magnetización antiesteretica a altas temperaturas, siguiendo la ley de escala superparamagnética clásica en la magnetización reducida M / M_S vs (H / T) .

Las medidas de magnetización muestran que para la muestra crecida a $T_g = 200^\circ\text{C}$, la curva M vs H tiene forma de S, la magnetización de saturación (M_s) es de aproximadamente 4.607×10^{-4} emu, la magnetización remanente (M_r) y el campo magnético coercitivo (H_c) tiende a cero (ver el recuadro en la Fig. 4-5), lo que sugiere que esta muestra tiene un comportamiento superparamagnético sin interacciones a temperatura ambiente.

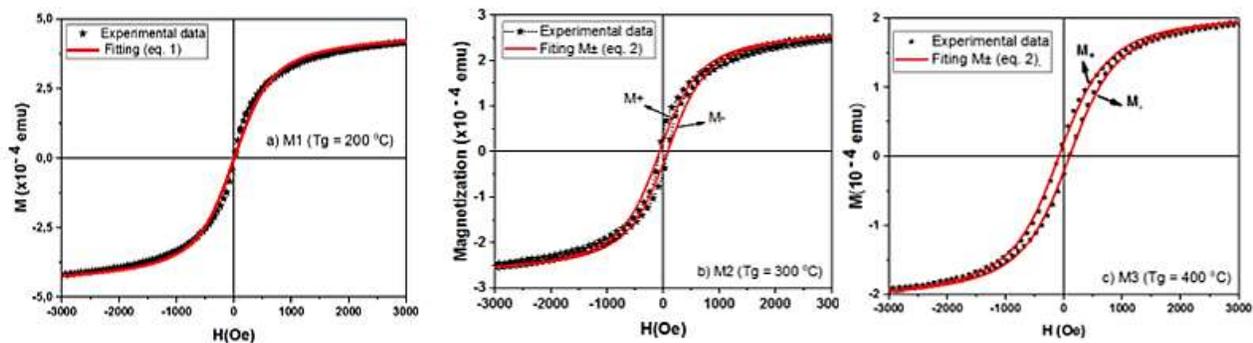


Figura 4-6. Magnetización versus campo magnético externo (H) para la muestra M1 (200°C), M2 (300°C) y M3 (300°C).

Las estrellas cerradas son los datos experimentales, y la línea roja es el ajuste mediante la ec (4-3) o ec. (4-4). En este caso, los datos se ajustan muy bien en una función Langevin modificada, considerando que las partículas tienen un momento magnético μ .

A campos bajos, la magnetización aumenta linealmente con el campo mientras que para campos más altos, a medida que los espines se acercan a su valor de saturación, este comportamiento lineal se rompe. El comportamiento de los iones paramagnéticos desde el comportamiento lineal de campo bajo hasta el comportamiento de saturación de campo alto se aprecia en la ecuación clásica de Langevin. El comportamiento de los conjuntos paramagnéticos y superparamagnéticos puede ser similar, pero la forma en que llegan a este comportamiento es muy diferente. Si bien la ecuación de Langevin podría usarse para aproximar el comportamiento de un solo ión paramagnético en un campo magnético, no tiene relación con el comportamiento de una sola partícula superparamagnética. Esto se debe a que las partículas superparamagnéticas tienen un momento magnético fijo que varía solo en dirección. La ecuación de Langevin predice correctamente que en campo cero la magnetización neta de un gran conjunto de partículas superparamagnéticas es cero, pero la magnetización de cada partícula individual permanece en su valor fijo. La falta de magnetización neta en ausencia de un campo se debe a la orientación aleatoria de los espines de las diversas partículas.

Se puede generar un tratamiento simple de estas partículas si las pensamos como un conjunto de espines gigantes, es decir, partículas con un solo momento de magnitud fija cuya dirección se puede reorientar. La aplicación de un campo magnético induce a algunas de las partículas a girar para reorientarse en la dirección del campo. La proporción de partículas que se reorientan y su grado de orientación aumenta al aumentar el campo. Este proceso continúa aumentando el campo hasta que todos los giros están orientados lo mejor posible y se produce la saturación. Es importante tener en cuenta que las partículas en sí no se reorientan necesariamente, ya que los espines pueden reorientarse dentro de la partícula magnética. La alineación de los espines crea un momento magnético neto, pero la eliminación del campo permite que las partículas regresen a un estado aleatorio sin momento.

Hay algunas cosas importantes para tener en cuenta que hacen que las propiedades magnéticas de las partículas superparamagnéticas sean tan útiles. Primero, es que la reorientación de los espines se puede lograr en campos relativamente bajos, lo que significa que las partículas superparamagnéticas pueden tener susceptibilidades iniciales

muy altas. Sin embargo, el campo requerido para alinear completamente todos los giros puede ser bastante alto, por lo que la saturación a menudo no se ve hasta que se emplean campos de más de varios Tesla. Otra propiedad útil de las partículas superparamagnéticas es que no tienen coercitividad. Cuando el campo se elimina de las partículas superparamagnéticas, la energía térmica les permite reorientar libremente sus espines para que no sea necesario aplicar energía externa para desmagnetizar el sistema.

Debido a que el superparamagnetismo es un equilibrio entre la energía magnética y la energía térmica, el fenómeno ocurre en un rango limitado. Por debajo de cierta temperatura, no hay suficiente energía térmica para permitir que los espines se realineen fácilmente y aparece la coercitividad. Esta temperatura se denomina "temperatura de bloqueo" y, por debajo de esta temperatura, el comportamiento de las partículas es ferromagnético (aunque siguen siendo de dominio único). En la práctica, la temperatura de bloqueo también tiene un componente de tiempo, y la temperatura de bloqueo se define generalmente como el punto en el que el dipolo de una partícula es capaz de reorientarse bajo la influencia de un campo magnético específico en 100 s (una escala de tiempo típica para una medición). La temperatura de bloqueo de una muestra es importante ya que representa el máximo en susceptibilidad, y el límite inferior de comportamiento superparamagnético.

$$M = M_s \left[\coth \left(\frac{s\mu_B H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad \text{ec. 4-3}$$

M_s es la magnetización de saturación, s es el número de átomos de Mn por partícula de MnSb, y $\mu = s\mu_B$ es el momento magnético de las partículas finas superparamagnéticas. La relación entre esas cantidades se presenta en la ec.4-3. A través del ajuste, fue posible determinar que $\mu = 1.7\mu_B$ y $M_s = 4.607 \times 10^{-4}$ emu. La densidad del momento magnético ($n = N/V$) es de $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A medida que las temperaturas de crecimiento aumentan de 300°C (Fig 4-6. b) a 400°C (Fig 4-6.c), muestran un ciclo de histéresis muy pequeño, debido a la interacción entre el espín local de Mn y los electrones de conducción, indicando un ferromagnético débil (o un comportamiento magnético débil). Se debe tener en cuenta el efecto de interacciones entre partículas magnéticas, modificando el argumento de la función de Langevin e introduciendo un término de campo medio (H_{medio}) [ec. (4-4)], que resulta de una interacción dipolar entre cualquiera de los dos momentos μ_i y μ_f a una

distancia r_{ij} entre sí, según el modelo de campo medio propuesto por Allia et al [74]. Usando este modelo, podemos calcular aproximadamente el campo medio de interacción dipolar a una temperatura específica (300 K).

$$M_{\pm} = M_s \left[\coth \left(\frac{\mu}{k_B T} (H \pm H_{medio}) \right) - \frac{k_B T}{\mu (H \pm H_0)} \right] = L \left(\frac{\mu}{k_B T} (H \pm H_{medio}) \right) \text{ ec. 4-4}$$

Ajustando cada rama los bucles simétricos (M_{\pm}) medidos entre valores opuestos del campo magnético externo (H) con ec. (4.4), se puede obtener la magnetización de saturación (M_s), H_{medio} y $s\mu_B$.

Los valores calculados de M_s , H_{medio} y μ de las muestras b) M2 (300°C) y c) M3 (400°C) se resumen en la Tabla 4-3. M_s y M_r disminuyen de 2.5×10^{-5} emu a 1.7×10^{-5} emu y de $0,45 \times 10^{-4}$ emu a $0,5 \times 10^{-4}$ emu, mientras que H_c aumenta de 50 Oe a 80 Oe a medida que aumentan las temperaturas de crecimiento.

Tabla 4-3. Propiedades magnéticas de las películas delgadas GaMnSb depositadas sobre un sustrato de vidrio a diferentes temperaturas.

$T_g(^{\circ}\text{C})$	Tamaño de grano (nm)	M_s ($\times 10^{-4}$ emu)	M_r ($\times 10^{-4}$ emu)	H_c (Oe)	H_{medio}	
					H+	H-
200	23	4.607	0	0	0	0
300	31	2.788	0.40	50	68.482	71.134
400	33	2.234	0.25	80	90.425	91.673

Los ciclos de histéresis a temperatura ambiente se deben posiblemente a la presencia de fases ferrimagnéticas de Mn_2Sb y ferromagnéticas de Mn_2Sb_2 colocadas en una matriz de GaSb, como se muestra en los resultados de difracción de rayos X (ver Fig. 4-1). Es bien sabido que el MnSb a granel presenta ferromagnetismo hasta la temperatura ambiente ($T_c = 530$ K), que depende de la calidad del cristal, el método de crecimiento y la formación de aglomeraciones de $Mn_{1+x}Sb$. Con el fin de asociar las propiedades magnéticas con el tamaño de las nanopartículas y / o aglomeraciones en películas de GaSbMn, se obtuvo el campo de coercitividad (H_c) en función del tamaño de las nanopartículas (D) en los resultados de DRX, como se muestra en la Fig.4-7.

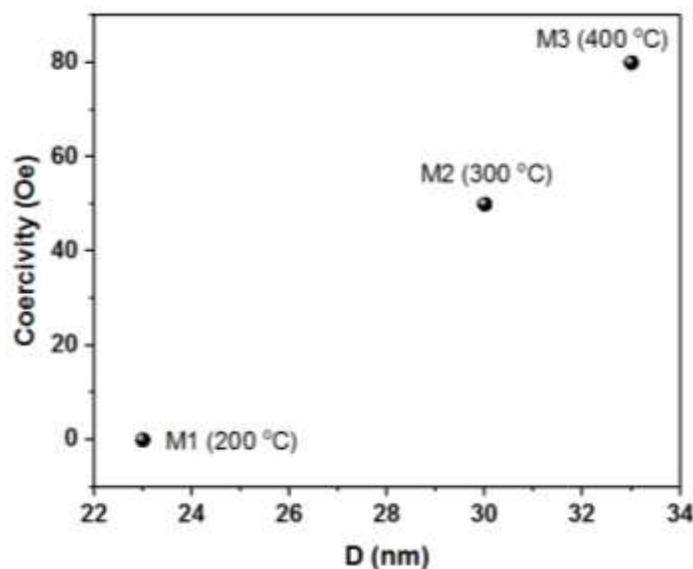


Figura 4-7. Correlación entre la coercitividad y el tamaño promedio de cristal de las nanopartículas.

El valor mejorado del H_c , cuando aumenta el tamaño de la partícula, coincide con las características de un sistema superparamagnético; cada nanopartícula se comporta como un átomo paramagnético con un momento magnético (μ). Los cambios en la magnetización de las nanopartículas no se producen a través del momento de la pared de dominio, pero estos requieren un campo magnético coherente de la partícula, que conduce a altos valores de coercitividad. A partir de la relación entre el volumen de la nanopartícula (V_{np}), considerando que tiene forma esférica, y el volumen de la celda unitaria (V_{uni}) de la estructura de zinc blenda de GaSb ($a_{GaSb} = 0,609$ nm), una estimación del número de átomos en una nanopartícula siguiendo la referencia [75]. Los resultados se muestran en la Tabla 4-3. Los cambios en la magnetización de las nanopartículas no ocurren a través del momento de la pared del dominio, pero requieren un campo magnético coherente de la partícula rotacional, lo que conduce a altos valores de coercitividad. Los resultados de ZFC y FC para M vs. T en la muestra M3 se ilustran en la Fig. 4-8 para los campos aplicados $H = 0.03$ T y 0.04 T. Las curvas M_{ZFC} y M_{FC} muestran un máximo amplio en $T = T_{max}$ y una disminución monótona, respectivamente.

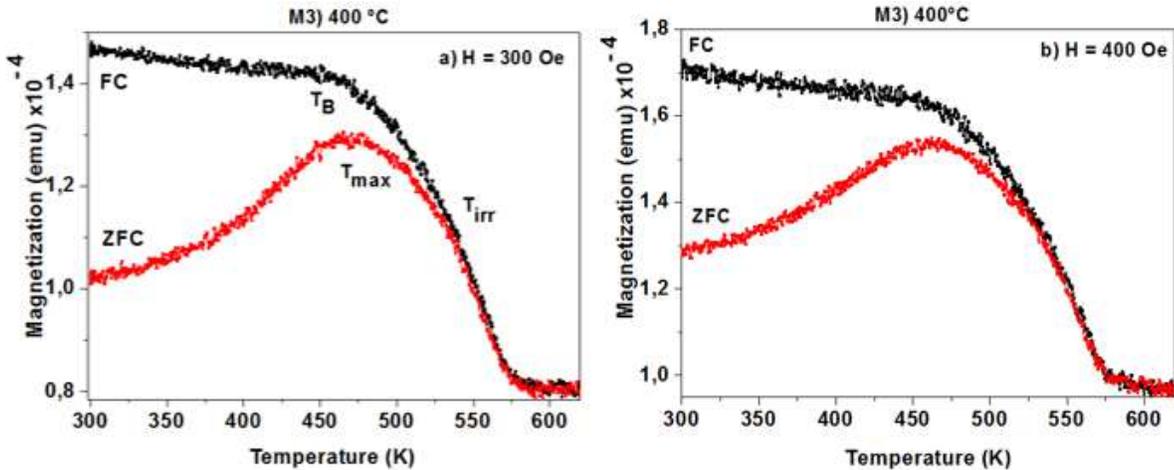


Figura 4-8. Curvas de magnetización versus temperatura para la muestra M3(400°C)

El amplio máximo de M_{ZFC} cambia a temperaturas más bajas a medida que aumenta el campo. Se encontró un comportamiento similar (no mostrado aquí) en las muestras M1 y M2. Las características anteriores se han utilizado bastante para caracterizar el comportamiento magnético de un material como uno superparamagnético [76]. En la Fig. 4-8, las curvas FC y ZFC muestran una fuerte caída de la magnetización de 470 a 600 K para ambos campos magnéticos externos (300 Oe y 400 Oe). Mediante un ajuste lineal de 530 a 570 K se puede encontrar un $T_c \approx 582$ K, lo que probablemente se deba a la presencia de la fase $Mn_{1+x}Sb$, y está cerca de la temperatura de Curie del volumen de MnSb ($T_c = 582$ K). Comportamiento similar en GaSb: se ha informado sobre aleaciones digitales de Mn, donde el ferromagnetismo a alta temperatura se atribuye a microprecipitados de MnSb incrustado en la película delgada de GaSb [77], lo cual es consistente con los resultados mostrados en la imagen SEM de la Fig. 4-2 a) para la muestra M3). Los precipitados magnéticos muestran ciclos de histéresis y un efecto hall anómalo desde temperaturas bajas hasta temperaturas superiores a la temperatura ambiente, y sus momentos magnéticos son comparables a MnAs ($T_c = 580$ K), MnSb ($T_c = 560$ K) o GaMn ($T_c = 650$ K) en bulk, lo cual es interesante para el desarrollo de dispositivos espintrónicos que funcionan a temperatura ambiente. Varios informes indican que las fases secundarias de MnAs, GaMn y MnSb son responsables del ferromagnetismo observado por encima de la temperatura ambiente en las aleaciones semimagnéticas GaAsMn [78] y GaSbMn [79] [80][81]. Las propiedades estructurales nos permitieron identificar la formación de nanopartículas de Mn_xSb_y incrustadas en la matriz de GaSb. Los modos vibracionales del MnSb ubicados en 242 cm^{-1} (LVM) y 251 cm^{-1} (TO) y 264 cm^{-1}

(LO) que coinciden con los modos vibracionales de MnSb descritos en la literatura. El agujero de densidad ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) se estimó a partir de la frecuencia CLOPM (ω_p) Raman. La fase Mn_2Sb es responsable de la magnetización a altas temperaturas. La magnetización en función del campo magnético externo presenta curvas de magnetización antiesterética a altas temperaturas, que sigue la clásica ley de escalado superparamagnético en magnetización reducida M / M_S vs (H / T) .

4.2 Caracterización Magnética de Películas Delgadas de GaSbMn/ Si (100)

Para continuar con nuestro análisis correspondiente a aleaciones ternarias III-V (Mn, Cr) se crecieron de películas delgadas de GaSbMn sobre sustrato Si (100) mediante la técnica Magnetron Sputtering r.f. Las películas delgadas se crecieron aun una temperatura del sustrato (T_s) de 300°C, 400°C, 500°C y 600°C. Como se había discutido antes, las propiedades magnéticas del GaSbMn hacen que este material interesante se vuelva un material interesante para posibles aplicaciones en espintrónica. En la Tabla 4-4 se muestra el resumen de las condiciones de crecimiento.

Tabla 4-4. Condiciones experimentales de la preparación de las películas delgadas de GaSbMn

Parámetros	Muestras			
	M1	M2	M3	M4
Presión de fondo (Torr)	1.0 x 10 ⁻⁶			
Presión pulverización catódica (Torr)	1.0 x 10 ⁻³			
Distancia objetivo - sustrato (cm)	5			
Temperatura de crecimiento (°C)	300	400	500	600
Potencia de crecimiento GaAs y Mn (W)	40			
Tiempo de crecimiento GaAs y Mn (hora)	1			

4.2.1 Difracción de Rayos X Rasantes (GIXRD)

La técnica de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) se usa fundamentalmente para caracterizar materiales depositados o crecidos sobre sustratos tanto amorfos como monocristalinos, pudiendo realizar identificación de fases, cambios de fase, cálculo de tamaño de grano, deformaciones de red, estudios en perfil, estado de oxidación, propiedades mecánicas superficiales. Los sistemas convencionales de DRX

presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas, la solución al problema es aplicar la geometría de ángulo rasante descrita por [82], donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato en las Fig.4-9 y Fig.4-10 se muestra la configuración de esta técnica.

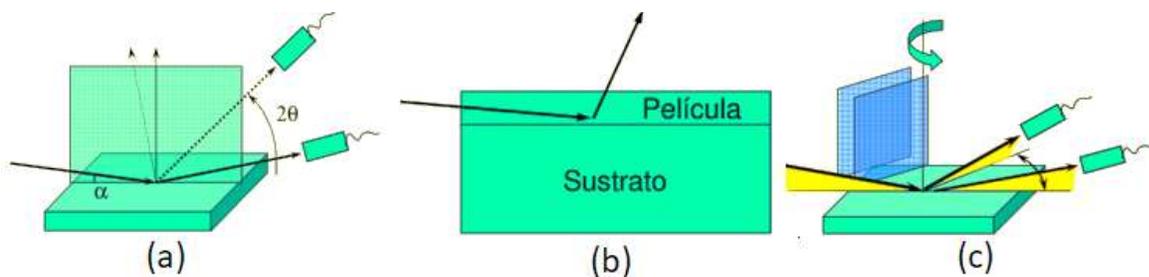


Figura 4-9. Esquema de rayos – X: a) rasantes convencionales, b) esquema película delgada –sustrato, y c) rasantes con rotación de la película [83].

La medición del difractograma se realiza manteniendo constante el haz de incidencia mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra, a diferencia de una configuración simétrica en la que el ángulo de entrada θ cambia constantemente. Al graficar la intensidad en función de 2θ se encuentra que las posiciones de las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica [84]. En la configuración de GIXRD las reflexiones con distintos ángulos θ_{hkl} son producidas por planos de red que no necesariamente son paralelos con la superficie de la película o paralelos entre sí. Para el caso de una orientación aleatoria de los cristalitas, como en una muestra en polvo, los difractogramas obtenidos en las configuraciones simétrica y asimétrica son comparables. Si se incide con un ángulo pequeño, los rayos X recorren un camino largo sobre la película y los picos del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino. Se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia (α) fijo (típicamente 1-5°) y 2θ variable. La ventaja de usar esta técnica radica en que es una técnica no destructiva y tiene una alta sensibilidad superficial. Realizando experiencias con distintos ángulos de incidencia y distintas

longitudes de onda, es posible hacer analizar la muestra a distintas profundidades. Esto se puede aprovechar para realizar perfiles de concentración de fases en función de la profundidad.

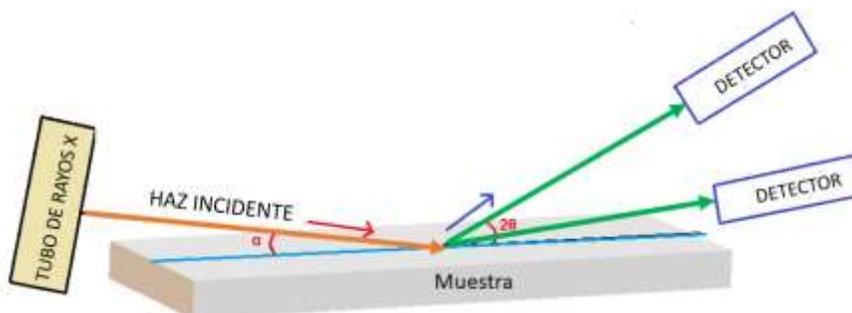


Figura 4-10. Diagrama de la configuración de incidencia para el estudio de películas delgadas

A diferencia de la difracción de polvos convencional con geometría $\theta/2\theta$, con la cual observamos planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, en el caso de incidencia rasante analizamos planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra.

La profundidad de análisis para la medida se utiliza la siguiente ec.4-6.

$$d = \left[\mu \left(\frac{1}{\text{sen}(\alpha)} + \frac{1}{\text{sen}(2\theta - \alpha)} \right) \right]^{-1} \quad \text{ec. 4-6}$$

μ = coeficiente de absorción lineal (depende del compuesto y de la radiación incidente).

Si el ángulo de incidencia está fijo en un valor pequeño y se cumple $\alpha \ll \theta$, se puede aproximar a través de la ec.4-7:

$$d = \frac{\text{sen}(\alpha)}{\mu} \quad \text{ec. 4-7}$$

Se observa que la profundidad no varía durante el barrido. Cuando se hace un barrido $\theta/2\theta$ en un difractómetro convencional, la profundidad de análisis es de orden de las micras (puede ser de decenas de micras según la radiación incidente). En general, esto causará que observemos los picos del sustrato, mientras que la señal de la película será débil, la profundidad de análisis varía durante el barrido y se expresa por la ec.4-8.

$$d = \frac{\text{sen}(\theta)}{2\mu} \quad \text{ec. 4-8}$$

A diferencia de la difracción de polvos convencional con geometría $\theta/2\theta$, con la cual observamos planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, en el caso de incidencia rasante analizamos planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra, es decir:

Si $\alpha = \theta$ (barrido simétrico, difracción de polvos convencional), resulta la ec.4-9:

$$d = \frac{\text{sen}(\theta)}{2\mu} \quad \text{ec. 4-9}$$

La caracterización estructural de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100), se utilizó la técnica de difracción de rayos X rasante (DRXR). Se usó radiación de una fuente de $\text{Cu} - k\alpha_1$, con longitud de onda, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, y una geometría de incidencia rasante de 1° y 5° , un paso mínimo de $2\theta = 0.0001$ y con un ángulo de rotación con tamaño de paso mínimo en $\theta = 0.0001^\circ$ el rango de medida fue entre $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$, un voltaje de 45 KV y una corriente de 40mA. Las medidas realizadas en este trabajo fueron tomadas con diferentes ángulos de inclinación (α), con el fin de resaltar las características de las películas delgadas de GaSbMn, como se muestra en la Fig. 4-11 para la muestra M1(300°C), M2(400°C), M3(500°C) y M4(600°C).

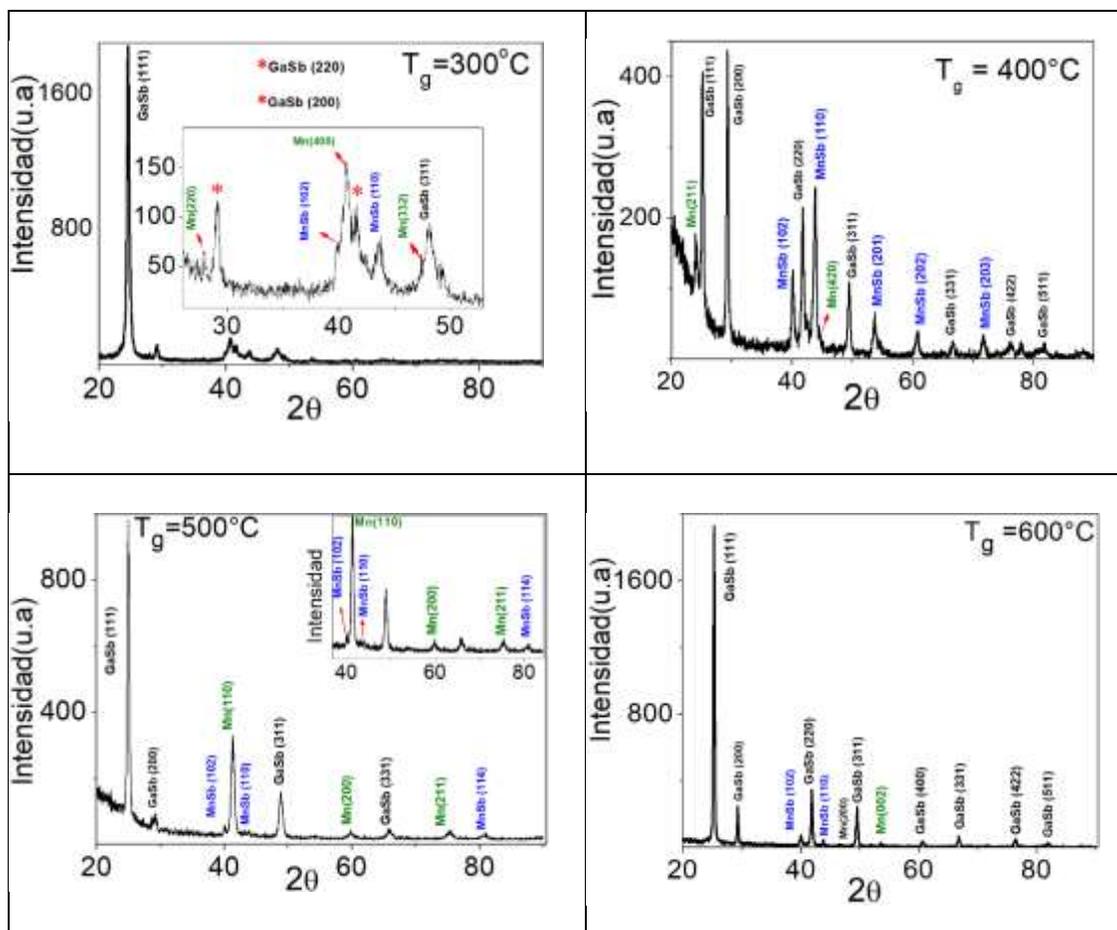


Figura 4-11. Espectros de Rayos X para para las películas sintetizadas a temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C y 600°C.

En este patrón de difracción se observan reflexiones cristalográficas (111), (200), (220) y (311) correspondientes a la fase cubica de la estructura zinc blenda de GaSb (etiquetados de color negro). Las reflexiones cristalográficas (220), (400) y (322), corresponden a Mn (etiquetados de color verde) para la muestra M1(300°C). Para la muestra M2(400°C) se etiquetan las siguientes direcciones cristalográficas (hkl) que corresponden a la fase MnSb y de Mn como se muestra en la Tabla 4-5, debido probablemente a la segregación de Mn.

Todas las muestras son policristalinas, con orientación preferencial en la dirección (111) debido a que en este plano hay mayor probabilidad de ocurrencia (mayor intensidad).

Tabla 4-5. Planos cristalográficos para Mn y MnSb presentes en la muestra M2(400°C)

	(hkl)	(hkl)	(hkl)	(hkl)	(hkl)
Mn	(211)	(420)	—	—	—
MnSb	(102)	(110)	(201)	(202)	(203)

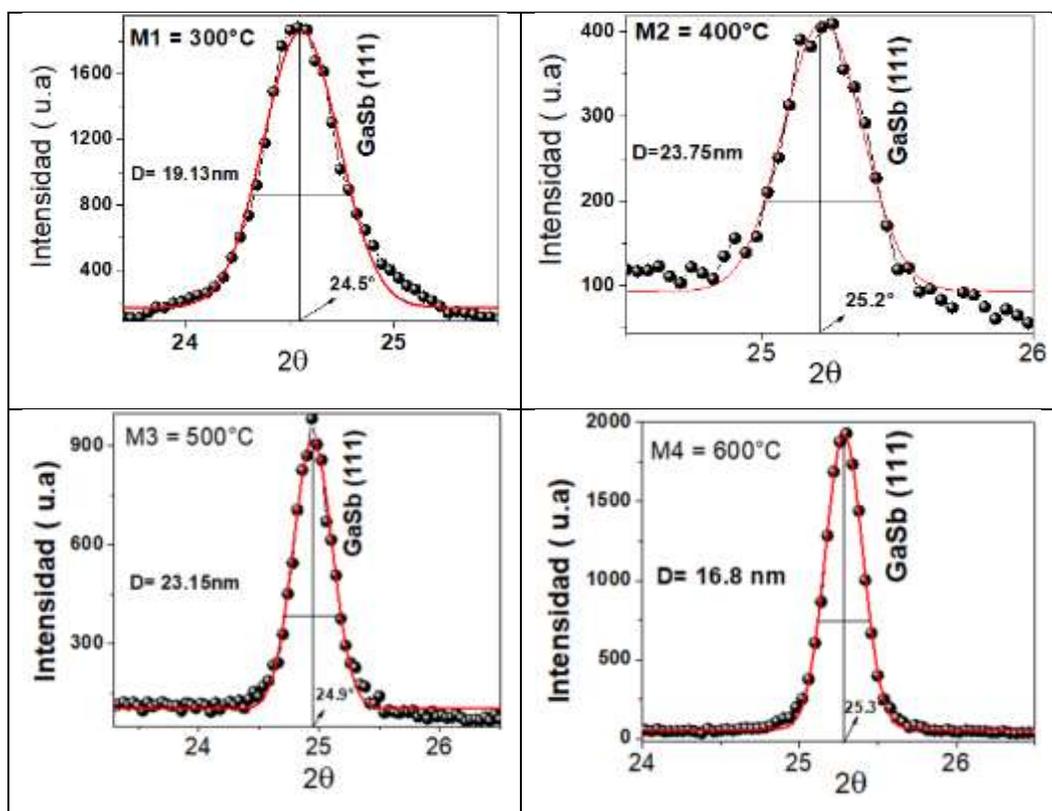
Las posiciones de todos los planos cristalográficos presentan un corrimiento de 1.5° respecto a la reportada en la tarjeta código 53965 (ICSD collection code: 53965), debido a esfuerzos de aleación y por diferencias en el parámetro de red de la película de GaSbMn y del sustrato de Si (100). No se observan diferencias significativas en los dos difractogramas tomados a dos ángulos de incidencia rasante diferentes, lo cual significa que las muestras son homogéneas en el espesor.

A partir de los resultados de rayos-X, se realizó un estimativo del tamaño de cristalito utilizando la fórmula de Scherrer [53]. Tomando como base que el plano de mayor intensidad es el (111) localizado en $2\theta = 25.27^\circ$, se calculó el parámetro de red de GaSb como se indica en la Fig.4-11.. Para tal efecto se realizó una deconvolución del pico (111) de GaSb utilizando una Gaussiana que permitió determinar el ancho medio a la mitad del pico y el ángulo de difracción (ec.4-10).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ec. 4-10}$$

Los parámetros de red se calcularon utilizando la ley de Bragg para una estructura cubica como se indica en la referencia [54].

Figura 4-12. Valores del tamaño de grano y el parámetro de red del GaSb para las muestras M1, M2, M3 y M4.



También se observa en la Fig.4-13 el comportamiento, lo reportado en la Tabla 4-6, en donde se evidencia la dependencia del tamaño del grano y el parámetro de red en función de la temperatura.

Tabla 4-6. Tamaño del cristal y parámetro de red de GaSb calculado para la dirección cristalográfica (111), como función de la temperatura de crecimiento.

GaSb	Tamaño del cristalito D (nm)	Parámetro de red GaSb (nm)	Temperatura de crecimiento (°C)
M1	19.13	0.5926	300
M2	23.75	0.6188	400
M3	23.15	0.6229	500
M4	16.80	0.6548	600

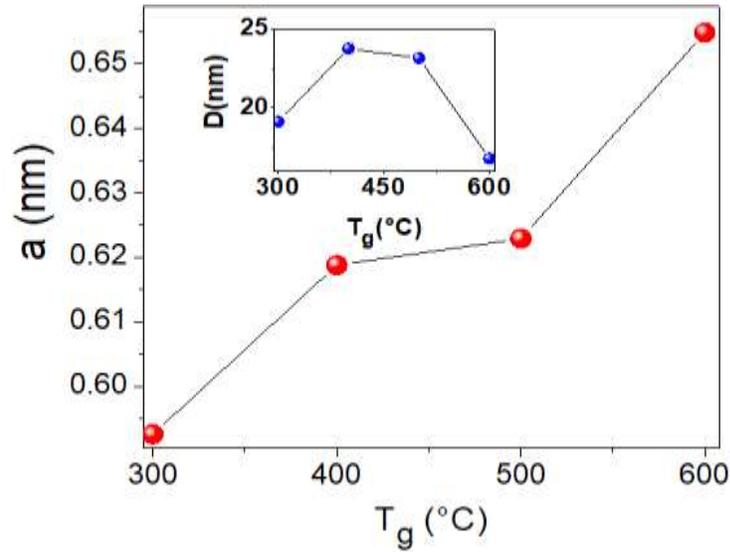


Figura 4-13. Cambio del parámetro de red con la temperatura de crecimiento de las películas de GaSbMn.

El parámetro de incompatibilidad o desacople (lattice mismatch) entre la película y el sustrato está dado por la ec. 4-11.

$$\Delta a = \frac{a_{Si} - a_{GaSbMn}}{a_{Si}} \quad \text{ec. 4-11}$$

donde $a_{Si} = 0.543 \text{ nm}$, y a_{GaSbMn} es el parámetro de red de $Ga_{1-x}SbMn$ que depende de la concentración de Mn, considerando que los átomos de Mn remplazan a los átomos de Ga de manera sustitucional. Se puede obtener una aproximación del parámetro de red de $Ga_{1-x}SbMn$ mediante la ley de Vegard (ec. 4-12) para una concentración de $x = 0$ (a_{GaSb}) hasta $x = 1$ (a_{MnSb}), considerando el parámetro de red de MnSb en el plano ($a = b = 0.4082 \text{ nm}$) de la fase hexagonal.

$$a_{GaSbMn} = a_{MnSb}x + a_{GaSb}(1-x) \quad \text{ec. 4-12}$$

Una aproximación del parámetro de red mediante la ec.4-12 se presenta en la Tabla 4-7

Tabla 4-7. Aproximación del parámetro de red y del parámetro de desacople para GaSbMn mediante la ley de Vegard.

$x(\text{Mn})$	a_{GaSbMn}	Δa
0.01	0.6076	-0.1189
0.02	0.6056	-0.1152
0.03	0.6035	-0.1114
0.04	0.6015	-0.1077
0.05	0.5995	-0.1041
0.10	0.5894	-0.0854
0.20	0.5693	-0.0484
0.30	0.5492	-0.0114
0.40	0.5290	0.0258
0.50	0.5089	0.0628
0.60	0.4888	0.0998
0.70	0.4686	0.1370
0.80	0.4484	0.1742
0.90	0.4283	0.2112
1.0	0.4082	0.248

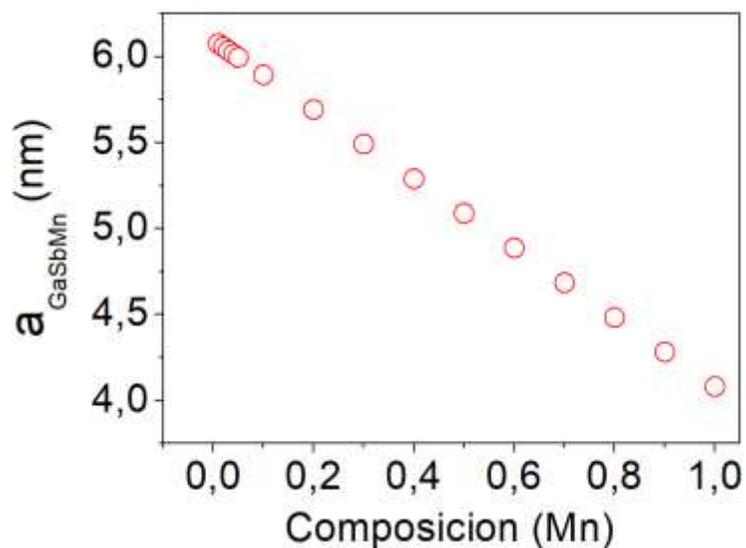


Figura 4-14. Parámetro de red en función de la concentración de Mn.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la Tabla 4.7 podemos deducir que para las concentraciones de Mn son menores al 6% valor aceptable en el dopaje para semiconductores magnético diluido (DMS), el esfuerzo biaxial ($\Delta a < 0$) es negativo, es decir la red de *GaSbMn* debe comprimirse para acomodarse a la red del silicio, generando una deformación de la red, y defectos cristalográficos (Fig.4-14). Para concentraciones mayores al 10% el esfuerzo biaxial es positivo, generando un estiramiento de la red en la película [15]. En la Fig 4-15, se ilustra los esfuerzos generados por diferencia en la constante de red del sustrato y de la película de $Ga_{1-x}SbMn_x$. El tipo de esfuerzos es un factor determinante en las características de película sobre el sustrato, en cuanto a estructura, textura y formación de fases. Resultado similar fue obtenido por [15]

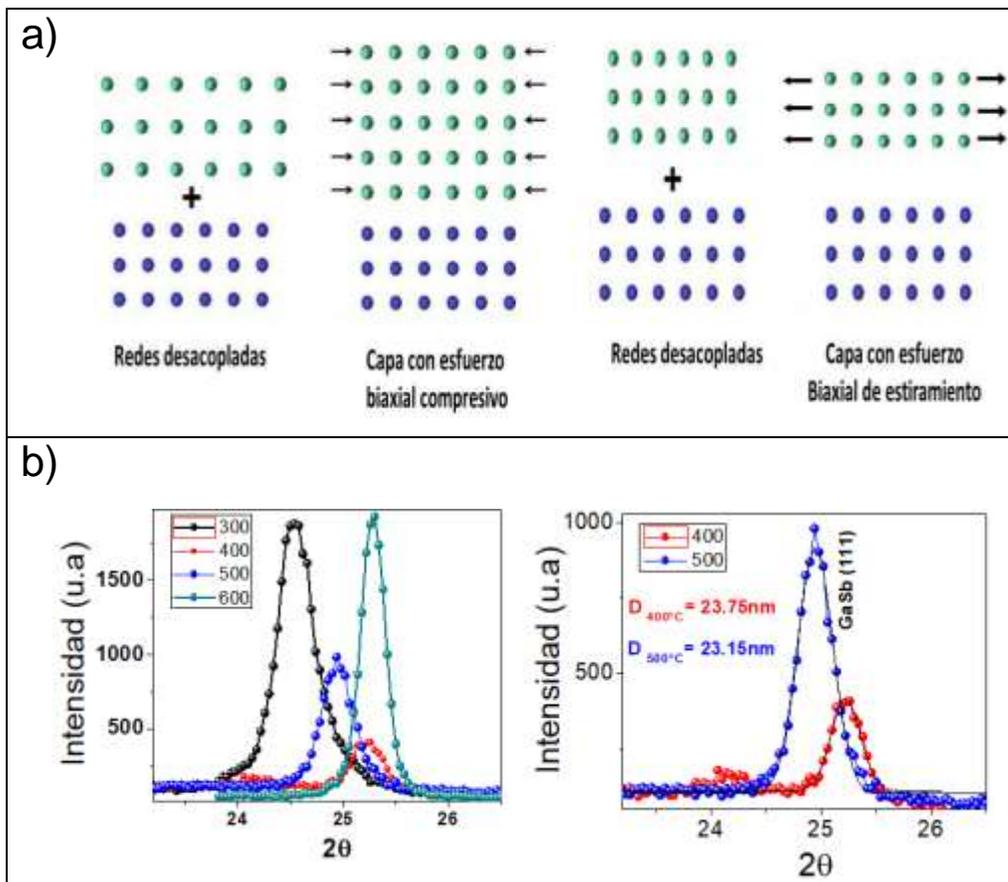


Figura 4-15. (a) Esquema de esfuerzos de estiramiento y de compresión (b) Comparación de la dirección cristalográfica GaSb (111) para las muestras M1(300°C), M2(400°C), M3(500°C) y M4(600°C).

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En Las imágenes SEM de la Fig. 4-16 y 4-17, se observa que para la muestra M1 (300°C) y M2 (400°C), una superficie homogénea y compuesta de cristales de tamaño nanométrico. Al cambiar la temperatura del sustrato de 300 °C y luego a 400°C, la superficie se vuelve más rugosa; además, se evidencia la presencia de aglomeración de partículas (clústers).

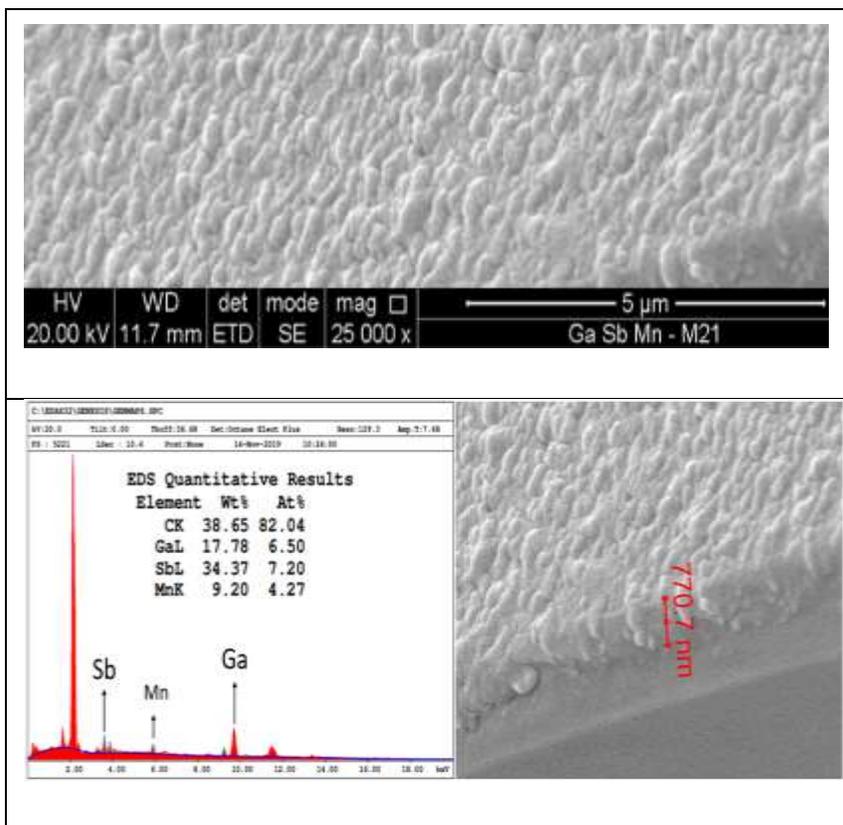
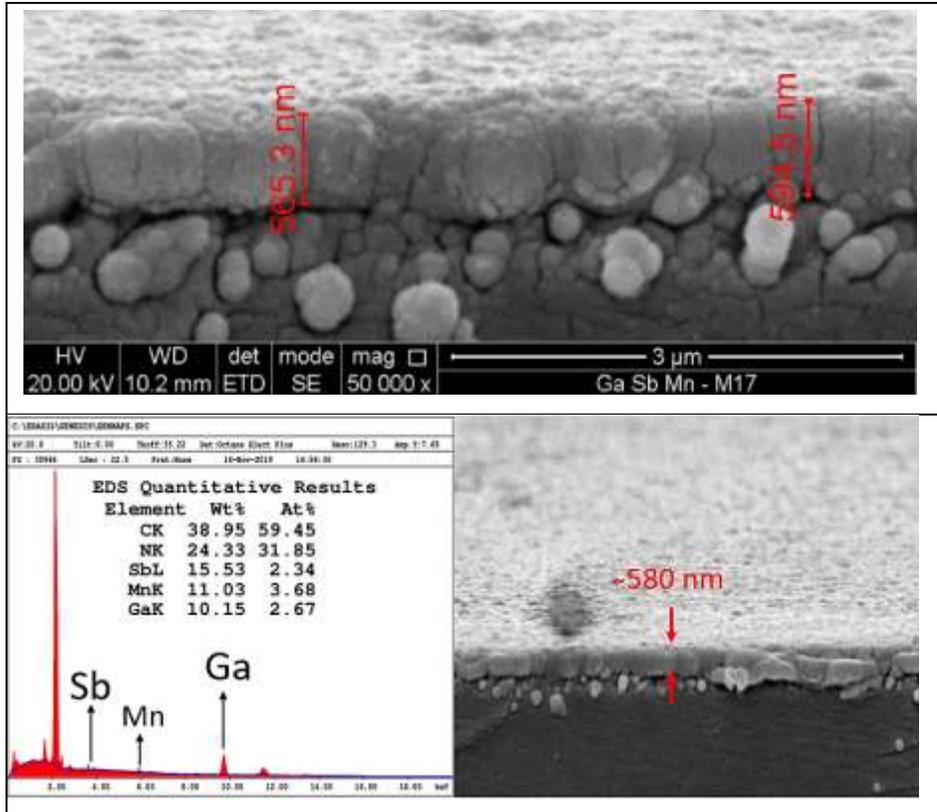


Figura 4-16. Imágenes MEB de la morfología superficial de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100), crecida a 300°C, y tomadas en una escala de 5μm, y un aumento X25000.



Figura

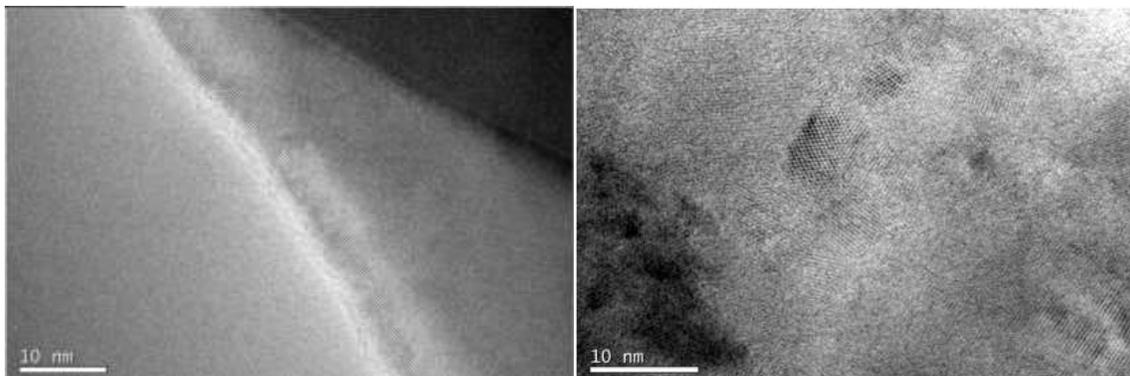
4-171.

Imágenes MEB de la morfología superficial de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100), crecida a 400°C, y tomadas en una escala de 5μm, y un aumento X25000.

Los clústers aumentan de tamaño para las muestras para la muestra M2(400°C), debido posiblemente a la coalescencia de partículas más pequeñas aumentando el tamaño de grano. Las películas tienen un espesor aproximado de 770 nm y 580 nm respectivamente [15]. Al lado izquierdo de cada figura se encuentra el análisis elemental EDS de cada muestra en donde la medida se hizo en regiones puntuales de las micrografías con magnificación de 50000X y en una escala de 200 nm.

4.2.3 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

En las imágenes TEM en una escala de 10 nm (Fig. 4-18), permiten observar planos cristalográficos en diferentes orientaciones y las fronteras de grano, evidenciando la policristalinidad de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100). La imagen de la muestra (400°C) no se presenta, debido a contaminación sufrida en el momento de su preparación para la medida TEM.



a) $T_g=300^\circ\text{C}$

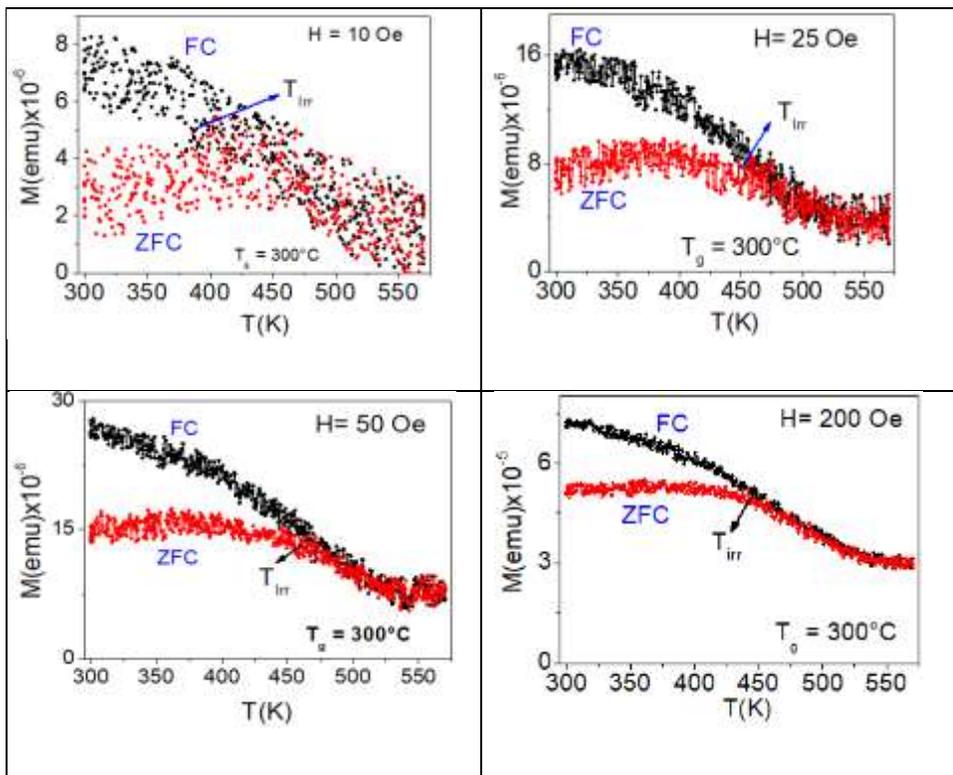
b) $T_g= 500^\circ\text{C}$

Figura 4-18. Imágenes de MET para las muestras a) $T_g = 300^\circ\text{C}$ y b) $T_g=500^\circ\text{C}$ a una escala de 10 nm.

4.3 Caracterización Magnética

La magnetización en función de la temperatura se midió, aplicando un campo magnético externo pequeño y constante paralelo a la superficie de la muestra, siguiendo los siguientes procedimientos: 1) La muestra inicialmente se enfrió hasta 50 K en ausencia de un campo magnético externo ($H=0$). Luego se aplicó un campo externo pequeño ($H\neq 0$) y se midió la magnetización incrementando la temperatura desde 50 K hasta 750 K. (calentando la muestra). Este procedimiento se conoce como zero field cooling (ZFC). 2). La muestra se enfrió en presencia de un campo magnético externo pequeño diferente de cero ($H\neq 0$) hasta 50 K. Luego se midió la magnetización calentando la muestra en el rango de 50 K hasta 750 K. La magnetización vs campo externo (M-H) se hizo mediante ciclos de histéresis variando el campo externo, para un valor de temperatura constante. Ciclos de histéresis el cual permitió conocer las características magnéticas en las muestras de $\text{Ga}_{1-x}\text{SbMn}_x$ sintetizadas a temperaturas de M1 (300°C), M2(400°C), M3(500°C) y M4 (600°C), tales como la magnetización de saturación (M_s) y el campo coercitivo (H_c).

Para todas las muestras, las medidas de M vs T fueron realizadas enfriando y calentando la muestra en presencia de un campo magnético externo el cual se mantenía constante para cada medida, este campo está comprendido entre $50\text{Oe} \leq H \leq 5000\text{Oe}$. Para la medida de ZFC, la muestra se enfría desde temperatura ambiente hasta 50K, sin campo magnético aplicado ($H=0$). Luego se registra la medida elevando la temperatura de la muestra hasta 350 K en presencia de un campo magnético externo. Para la medida de FC, la muestra se enfría hasta 50 K aplicando el campo magnético de H (Oe), luego se registra la magnetización calentando la muestra conservando el campo externo aplicado hasta 350 K. En la Fig. 4-19, se muestran las curvas de M vs T , FC (línea negra) y ZFC (línea roja) de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100) etiquetadas como M1 (300°C), M2 (400°C) y M4 (600°C), medidas en un rango de temperaturas desde 50 hasta 350 K.



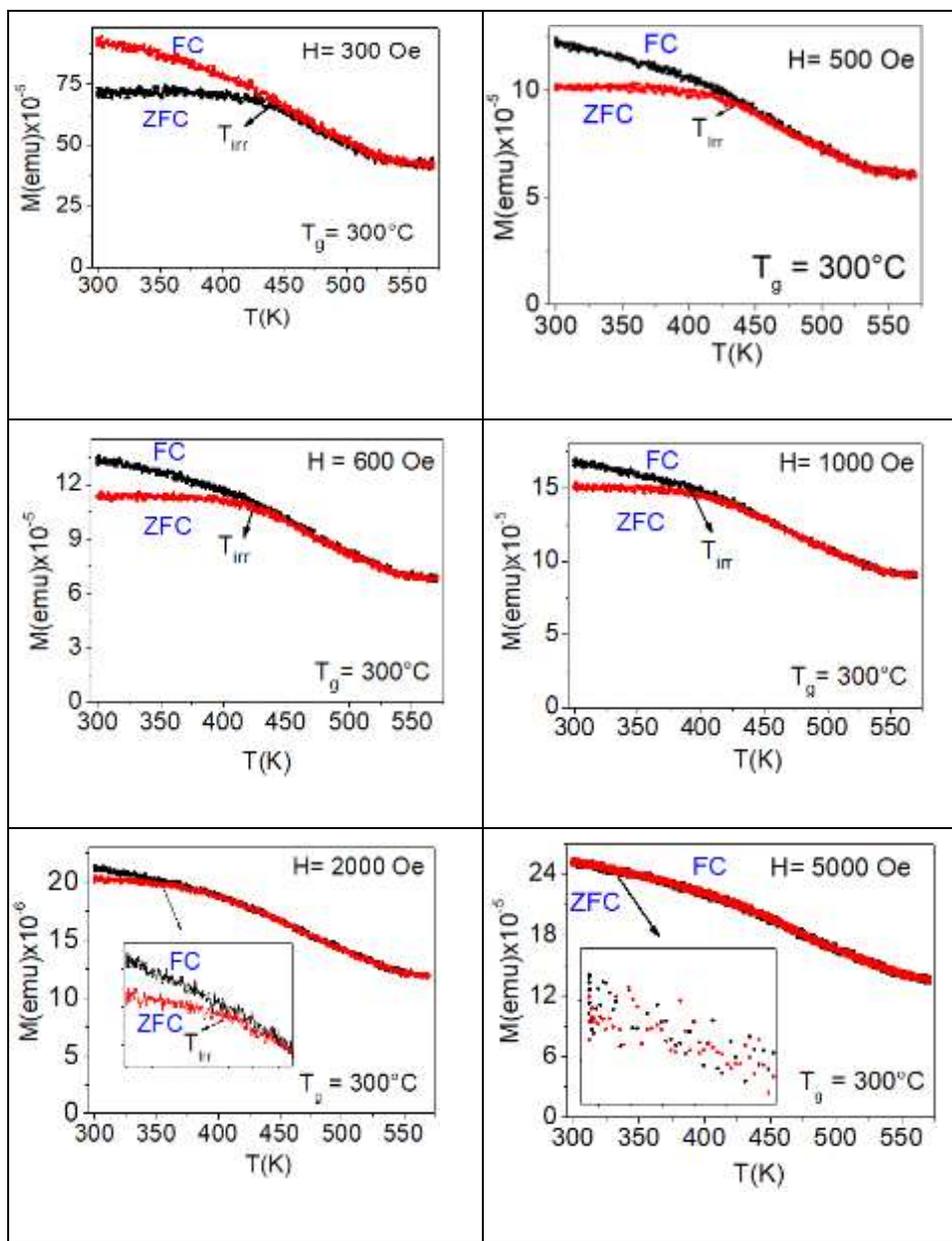


Figura 4-19. Curvas FC y ZFC para M1(300°C) para altas temperaturas.

En la Fig. 4-19 se muestran las curvas magnetización de ZFC y FC para la muestra M1 (300°C) medida a diferentes campos. En la Tabla 4-8 se indican los parámetros de la medida.

Tabla 4-8. Parámetros de medida para la muestra M1(300°C)

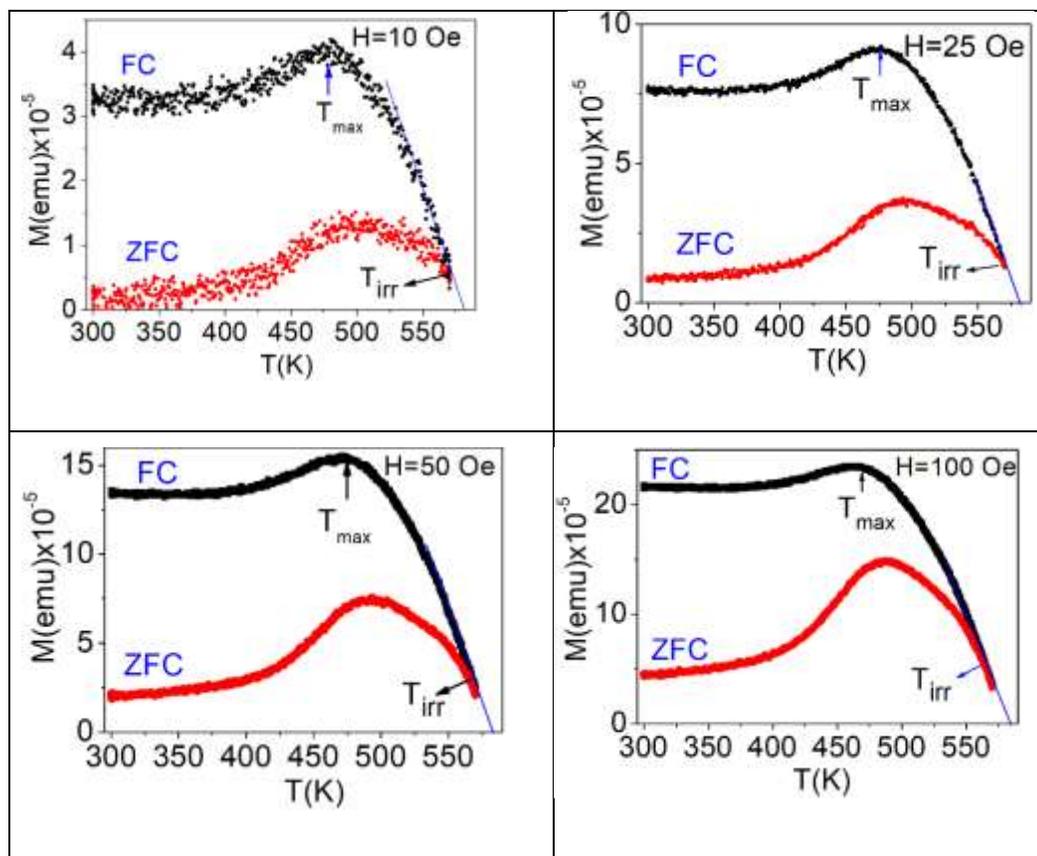
Temperatura de crecimiento	Campo externo H_{ext} (Oe)	Rango de temperatura
$T_g = 300^\circ\text{C}$	$10\text{Oe} \leq H \leq 2000\text{Oe}$	$300\text{K} \leq T \leq 570\text{K}$

En todas las medidas se muestran un comportamiento irreversible. Observe que la bifurcación entre las gráficas ZFC y FC comienza desde ~ 358 K. Esta temperatura de irreversibilidad, también llamada, termo-magnética (TMI) se define como la temperatura a la cual las curvas ZFC y FC se bifurcan entre sí. Como se puede ver en estos valores, T_{irr} , comienza a disminuir desde 10 Oe y baja notablemente hasta un campo de 2000 Oe. Para este último valor las gráficas FC y ZFC son casi indistinguibles, es decir, adquieren el mismo comportamiento sin importar la forma de hacer la medida, indicando con esto que los momentos magnéticos se orienta en dirección del campo, aun estando a baja temperatura en donde el efecto de la anisotropía magnética es pequeño. Tampoco se observa una transición magnética clara para esta temperatura de crecimiento.

4.3.1 Curvas de Magnetización vs Temperatura para altas temperaturas (M2=400°C)

Las medidas M-T de la muestra M2 (400°C) para un campo externo aplicado paralelo al plano de la película se muestra en la Fig.4-20. Se puede notar una joroba en las curvas FC y ZFC el cual hemos señalado con $T_{\text{máx}}$ y que luego empieza a disminuir en función del campo H_{ext} . Las curvas FC - ZFC exhiben un máximo y ancho centrada en la temperatura definida como $T_{\text{máx}}$, posteriormente se bifurcan hasta el punto T_{irr} en donde se presenta la transición marcada con extrapolación de la línea con dependencia lineal de las curvas M-T en la región de alta temperatura. La curva ZFC exhibe un máximo muy ancho centrada en la temperatura definida como $T_{\text{máx}}$ (correspondiente a la temperatura de bloqueo - T_B), luego la curva ZFC decrece hasta encontrarse con la curva FC en una temperatura definida como la temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) termodinámica [87] [96]. Adicionalmente, a medida que la temperatura disminuye, se observan diferencias entre la magnetización obtenida en los procesos FC y ZFC. En el proceso FC la magnetización disminuye con el aumento de temperatura como se esperaba debido a la competencia entre el desorden entrópico (asociado con la energía térmica) y la energía interna que contiene a las interacciones entre los espines, además de la energía Zeeman

proporcionada por el campo magnético aplicado. Por el contrario, La magnetización ZFC, aumenta conforme aumenta la temperatura, y además de la amplia transición PM - FM en T_C , muestra un pico a una cierta temperatura T_{max} . Para calcular la temperatura de Curie se hizo una extrapolación de los datos experimentales en la curva decreciente de la gráfica M versus T, debido a la imposibilidad de realizar medidas por encima de 550 °C, debido a que notamos que las muestras se deterioraron. El intercepto de esta recta con el eje de la temperatura (eje x) será la temperatura de Curie. Esto de presenta debido a que los aumentos de temperatura provocan, por efecto de la agitación térmica, que los dipolos elementales no puedan alinearse de forma perfectamente paralela. El alineamiento paralelo de espines desaparece y también desaparecen los dominios magnéticos.



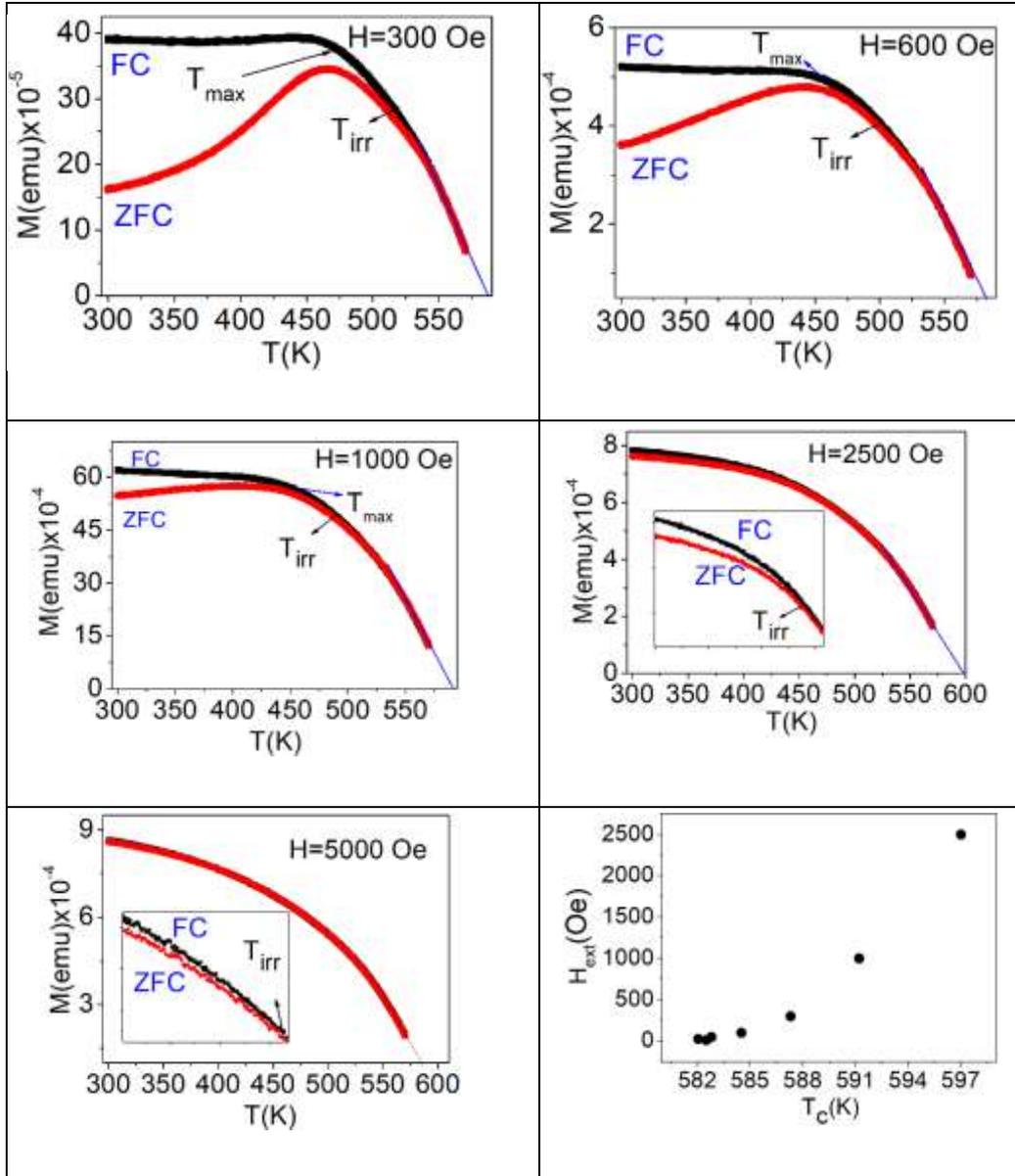


Figura 4-20. Curvas FC y ZFC para $M_2(400^\circ\text{C})$ para altas temperaturas.

La temperatura en la cual existe la intersección con el eje de la temperatura lo marcamos como la temperatura de Curie (T_C). Este resultado está de acuerdo con lo discutido anteriormente que el ferromagnetismo (débil) proviene de fases de Mn_{1+x}Sb ($T_C \approx 560\text{K}$) [85]. La curva FC toma un valor aproximadamente constante por debajo de la temperatura de bloqueo ($300\text{K} \leq T \leq 400\text{K}$) el cual alcanza una saturación en la magnetización en dicho rango de temperatura, lo cual sugiere la existencia de interacciones entre las

partículas y/o aglomeraciones de nanopartículas ,probablemente de origen dipolar [86] [87]. Este comportamiento, posiblemente se deba a la presencia de una fase ferromagnético (FM) -antiferromagnético (AFM), de una fase secundaria de $Mn_{1+x}Sb$, y aglomeraciones de átomos de Mn lo cual genera un estado de congelamiento tipo “espín-glass” (vidrio de espín) donde los espines de material FM ($Mn_{1+x}Sb$) están influenciados por los espines antiferromagnéticos de Mn más cercanos. Por consiguiente, no se forman dominios magnéticos, por el contrario, la orientación de los momentos magnéticos individuales se hace aleatoria y el sistema magnético entra en un estado metaestable, donde no hay cambios en la magnetización en función de la temperatura. Otra posible explicación, es la existencia de una superposición de los momentos magnéticos AFM -FM, cuyo resultado es el que la magnetización no varía con la temperatura. Sin embargo, este sistema no describe todo el comportamiento magnético, ya que hay otros mecanismos involucrados, como por ejemplo el tamaño de grano de las partículas de GaSb, Mn y MnSb [87].

Por otro lado, en la Fig. 4-20 también se observa que las curvas FC-ZFC para altas temperaturas ($T > 400$ K) decrecen fuertemente entre 450 y 570 K, desmagnetizándose debido a la orientación aleatoria de los espines por efectos térmicos ($k_B T \gg \mu H$), hasta que finalmente la magnetización tiende a cero a la temperatura de Curie (T_c). La fase ferromagnética a altas temperaturas se debe a la presencia de aglomeraciones de $Mn_{1+x}Sb$ presente en las películas delgadas de GaSbMn y posiblemente a de átomos de manganeso (altas concentraciones) reemplazaron a los átomos de galio de manera sustitucional. Adicionalmente, en la Fig. 4-20 (Campo externo vs temperatura de Curie) se podría pensar que este comportamiento continuo con este modelo, pero no es cierto dado que para valores de $H_{ext} = 5000$ Oe, la temperatura cae nuevamente a $T_c \sim 583$ K. De igual manera para un campo de 600 Oe la temperatura de Curie es $T_c \sim 582$ K, es decir no hay cambio. Para los campos H_{ext} con valores de 300 Oe, 1000 Oe y 2500 Oe, T_c es mayor que la temperatura de Curie de MnSb ($T_c \sim 560$ K), posiblemente por diferencias en la estequiometría, y la calidad cristalina de la muestra tal como se observa en los resultados de rayos -X (Fig. 4-10), o bien a los efectos de superficie de partículas de MnSb [88].

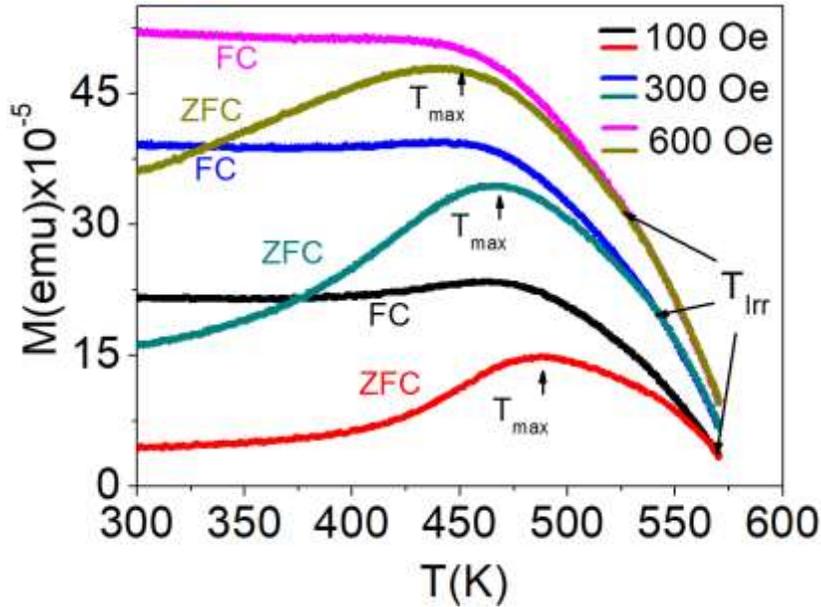


Figura 4-21. Curva H-T para la muestra M2(400°C) para los campos 100, 300 y 600Oe.

A campos crecientes, se aprecia un desplazamiento y ensanchamiento del máximo de la curva ZFC, el máximo de la curva FC desaparece, y la temperatura donde se separan las curvas FC y ZFC (T_{irr}) disminuye hasta igualarse a la temperatura del máximo de la curva ZFC (T_{max}). En estas curvas se da una mezcla de la fenomenología de los sistemas superparamagnéticos y los vidrios de espín. Un primer rasgo del carácter de irreversibilidad, a campos bajos, se inicia a $T_{irr} > T_{max}$, se debe al bloqueo de la imanación en las partículas de mayor tamaño. El achatamiento de la curva ZFC y la progresiva desaparición de la irreversibilidad al aumentar el campo son habituales tanto en espín glass como en superparamagnéticos (en los que estos rasgos se explican sencillamente en términos de la superación del campo de anisotropía y la saturación de las partículas). Mientras que la curva FC permanece constante en el rango de temperaturas 300K a 450 K. Este comportamiento, posiblemente se deba a la presencia de una fase ferromagnética $Mn_{1+x}Sb$, y aglomeraciones de átomos de Mn lo cual genera un estado de congelamiento tipo “espín-glass” (vidrio de espín) como se había discutido anteriormente.

Una de las características mostradas en la Fig. 4-21, es la presencia del comportamiento irreversible de la magnetización por debajo de la temperatura de irreversibilidad respecto a los procesos FC–ZFC y su disminución al aumentar el campo. En la curva ZFC a medida que se calienta la muestra, las paredes de dominio van adquiriendo movilidad y la

magnetización aumenta a medida que se aproxima a sus valores de equilibrio, lo que en general, resulta en el pico ubicado en T_{max} . El campo en el que aparece el pico T_{max} puede ser correlacionado con la fuerza coercitiva y puede ser identificado como el umbral para activar el movimiento de las paredes de dominios. En la curva FC, a bajas temperaturas los momentos de las partículas están bloqueados en la orientación fácil más cercana al campo magnético aplicado en el que han sido enfriados. Al calentar, el momento de algunas partículas, las más pequeñas, tienen ya un tiempo de relajación τ suficientemente corto como para girar varias veces durante el tiempo de medida, de manera que no contribuye a la imanación neta. La fracción de tales partículas va creciendo a medida que aumenta la temperatura y, en consecuencia, se aprecia una caída progresiva de la imanación. El pico en la curva ZFC se entiende de manera similar, el campo H aplicado a baja temperatura no es suficiente para cambiar la orientación de los momentos, que se encuentran bloqueados en direcciones al azar, puesto que el sistema se enfrió sin campo. Al aumentar la temperatura, el momento de una fracción de las partículas, para los que τ no es ni mucho mayor ni menor que el tiempo típico de medida, se desbloqueará y alineará con el campo (o, más precisamente, en la orientación fácil más cercana a la dirección del campo). Para temperaturas aún mayores, cada vez más partículas tienen un τ demasiado corto y no contribuyen a la imanación. Así, la anchura del pico en la curva ZFC está relacionada con la anchura de la distribución de tamaños. La temperatura de irreversibilidad T_{irr} está relacionada con el bloqueo de las partículas más grandes, en número suficiente para hacer la diferencia de imanación apreciable. Debe enfatizarse que el máximo del ZFC, T_{max} , no marca una transición de fase (no existe interacción entre las partículas), sino el cambio progresivo de régimen magnético de un conjunto de momentos magnéticos independientes. Sin embargo, se ha detectado un máximo suave en $T_{max}(H)$ a bajo H , que se ha atribuido a la presencia de tunelamiento cuántico o a pequeñas variaciones inducidas por el campo en la distribución de barreras de anisotropía [89].

Todas las muestras presentan una tendencia similar, a altas temperaturas, la forma de las curvas de magnetización en los procesos ZFC y FC es compatible con el comportamiento de un material ferromagnético en presencia de un campo magnético, que se produce en las proximidades de la temperatura de Curie, T_C . Este comportamiento irreversible es acompañado de un exceso en la magnetización $\Delta M \equiv M_{FC} - M_{ZFC}$ en las curvas FC en comparación con las curvas ZFC y depende de la temperatura de trabajo y el campo magnético aplicado, es decir, $\Delta M = M(H, T)$. En las Fig.4-22, se traza $\Delta M(H)$ a diferentes

temperaturas, donde se puede evidenciar que a medida que la temperatura disminuye, se observan diferencias entre la magnetización obtenida en los procesos FC y ZFC.

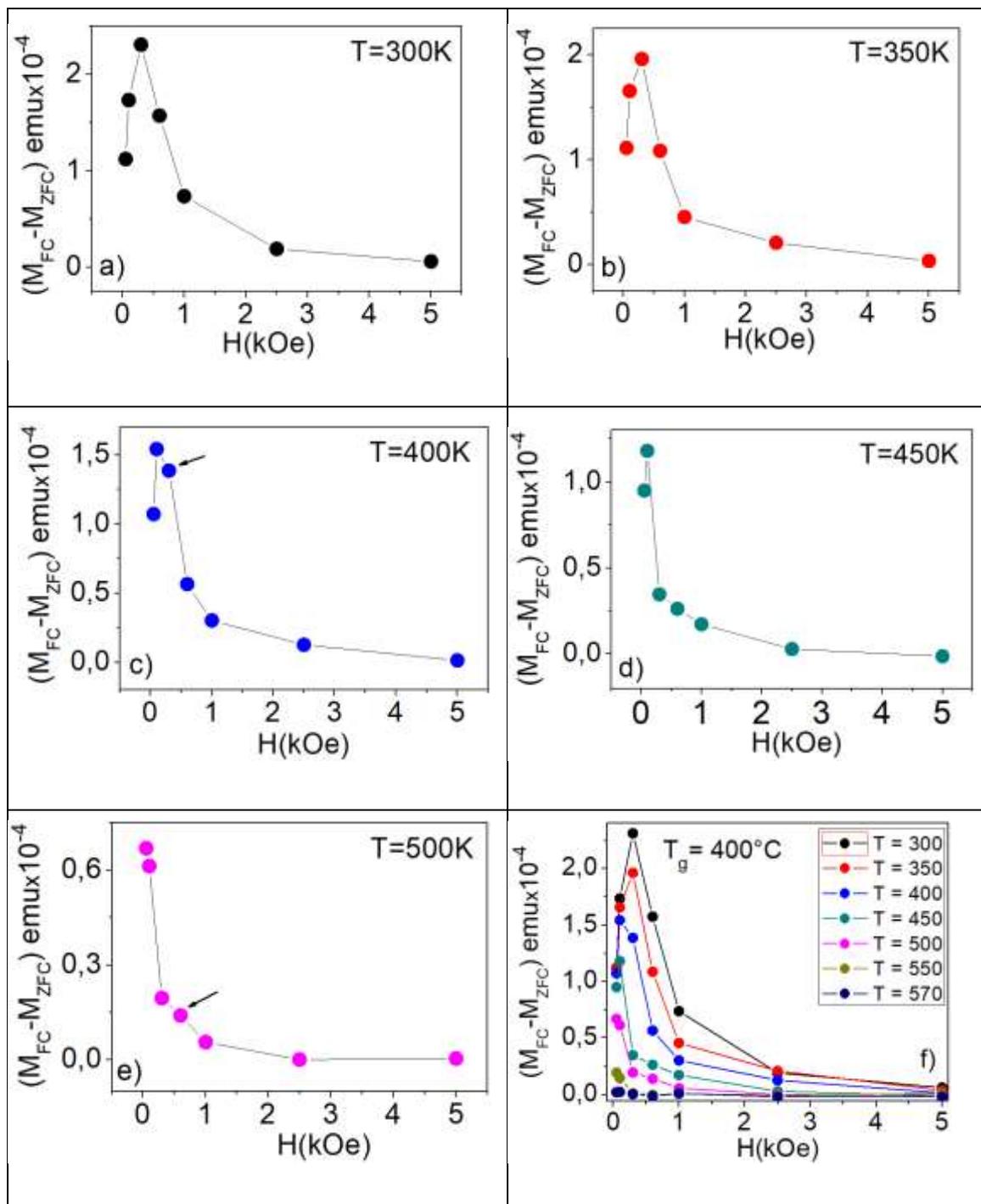
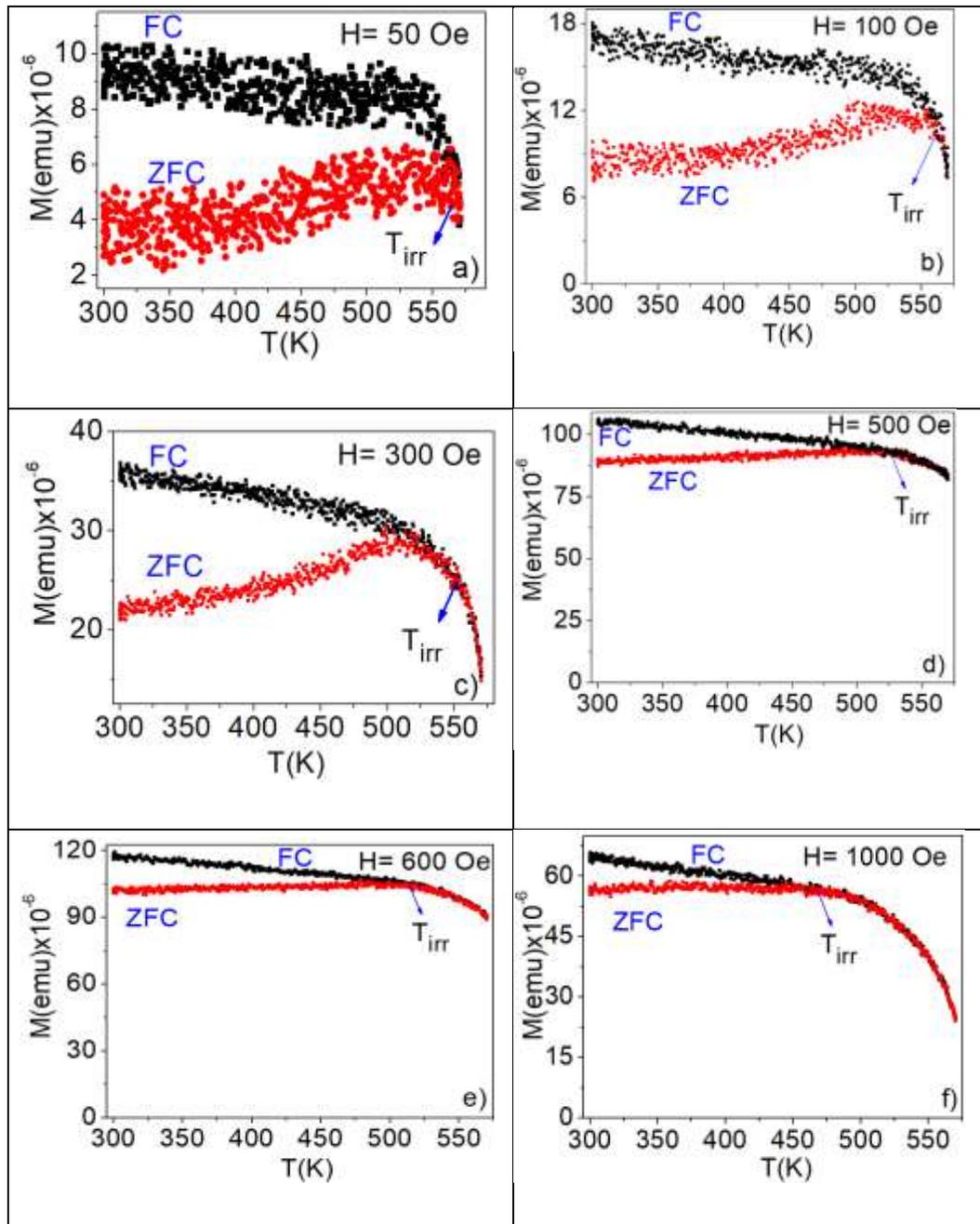


Figura 4-22. ΔM vs H para la muestra M2(400°C)

En el proceso FC la magnetización disminuye con el aumento de temperatura como se esperaba debido a la competencia entre el desorden entrópico (asociado con la energía térmica) y la energía interna que contiene a las interacciones de intercambio entre los momentos magnéticos, además de la energía Zeeman proporcionada por el campo magnético aplicado. Por el contrario, la magnetización ZFC, aumenta conforme aumenta la temperatura, y además de la amplia transición PM – FM. Para campos bajos, el exceso de magnetización aumenta primero, mostrando una dependencia casi lineal con campo para valores comprendidos entre 50-300 Oe. Para estos campos la curva $\Delta M(H)$ alcanza un pico que indica una máxima alineación de los dominios a lo largo de la dirección del campo. Incluso, para un campo H encima de 300 Oe, el exceso de magnetización $\Delta M(H)$ invierte su dependencia con el campo y disminuye rápidamente con el aumento de H. Dicho comportamiento es debido a la orientación con el campo magnético externo de los dominios que aparecen en el proceso de ZFC. En la Fig.4-23 (f) se muestra las gráficas de ΔM vs H, incluyo para las temperaturas 550 K y 570 K, el cual no sigue el comportamiento señalado para temperaturas inferiores. Esto indica donde se presenta la transición, prácticamente en la fase paramagnética. Sin embargo, se puede observar en la Fig. 4-23(c) y (e), que a medida que aumenta el campo, $\Delta M(H)$ primero disminuye y después pasa de nuevo a través de un pequeño pico (señalado con flechas) en el campo H hasta finalmente llegar a cero. Con el incremento de H incluso, el pico en M_{ZFC} desaparece (para magnitudes de campo del orden de 300 Oe y 600Oe, respectivamente) y la tendencia del exceso de magnetización tiende a cero. Para $H > 570$ Oe (este valor de campo depende de la muestra en estudio) las irreversibilidades en ZFC- FC ya no son notorias, lo que indica que el tamaño medio del dominio ZFC tiende a un dominio FC.

4.3.2 Curvas de Magnetización vs Temperatura para altas temperaturas (M4=600°C)

A continuación, se presentan los resultados de M-T para la muestra crecida a M4(600°C). La medición para la curva M-T se hicieron bajo las mismas condiciones que las muestras M1(300°C) y M2(400°C) descritas en secciones anteriores.



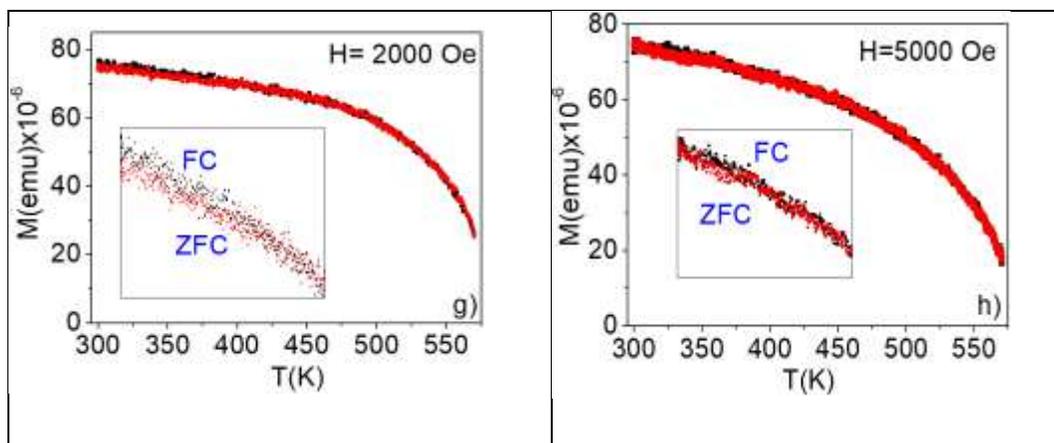


Figura 4-23. Curvas M-T para la muestra M4(600°C)

Las curvas ZFC y FC para la muestra M4 (600°C) mostradas en la Fig.4-23, no exhiben, en la curva ZFC un T_{\max} definido como en las muestras anteriores. Para la curva FC con excepción de las curvas, Fig.4-23 (g) y (h), toman un valor aproximadamente constante por debajo de la temperatura de irreversibilidad ($30\text{K} < T < 450\text{K}$). Se observa, además, que la magnetización de saturación inicial (M_i) posee cambios considerables a diferentes campos como se observa en la Fig.4-23.

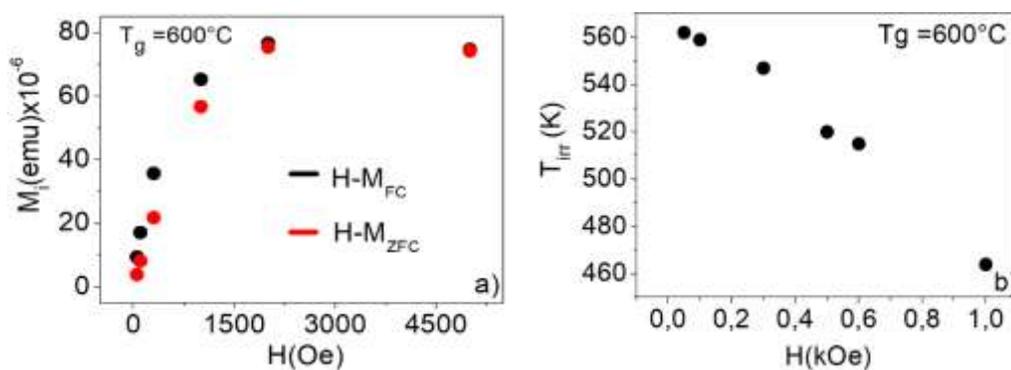


Figura 4-24. (a) Magnetización inicial (M_i) contra campo (H). b) Temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) contra campo (H)

Se puede ver que a medida que el campo aumenta la magnetización inicial para cada medida aumenta, como debe ser, luego alcanza un máximo y empieza a tener una tendencia de decrecimiento. En la Fig.4-24 (b) tiene el mismo comportamiento que el mostrado en la Fig.4-31 (f) para la muestra M2(400°C).

Esto posiblemente se deba a la existencia de interacciones entre las partículas y/o aglomerado de nanopartículas, probablemente de origen dipolar como se había mencionado anteriormente. Si bien se acepta generalmente que el ferromagnetismo se debe a una interacción efectiva entre los iones magnéticos (Mn) mediados por portadores móviles (huecos, ya que Mn, es un elemento del grupo II sustituye a Ga, un elemento del grupo III), los diferentes modelos que buscan explicar estos sistemas difieren en detalle. Ahora se acepta que el ferromagnetismo está mediado por los "portadores itinerantes" introducidos después de la sustitución de Ga, de por Mn de valencia Mn^{2+} . Pero también está la gran posibilidad de que el ferromagnetismo sea originado por fases $(Mn_{1+x}Sb)$ el cual hemos discutido a lo largo del documento y de la influencia que tiene sobre las propiedades magnéticas en las aleaciones III-V (Mn, Cr) en películas delgadas, que fue nuestro caso.

4.3.3 Ciclos de histéresis: Magnetización vs Campo (M-H) para bajas temperaturas.

Los ciclos de histéresis magnética (M-H) de las películas delgadas de GaSbMn/Si (100) se midieron desde 50K hasta los 570K. En todas las muestras se observa que exhiben un comportamiento de un material ferromagnético débil, en donde la magnetización de saturación es pequeña (del orden de 10^{-4} y 10^{-5} emu) con un campo de saturación de 5000 Oe aproximadamente. La Fig.4-25 muestra el comportamiento de la curva H-M para la muestra M1(300°C), M2(400°C), M3(500°C) y M4(600°C), para bajas temperaturas de medición.

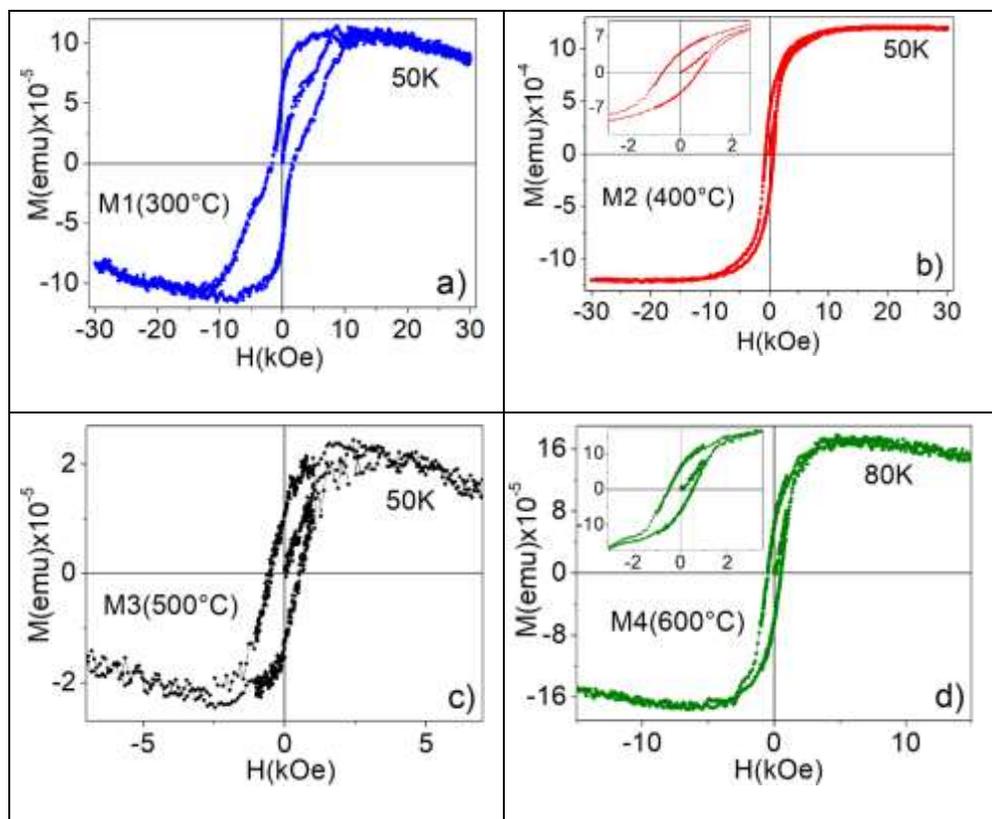


Figura 4-25. Curvas de histéresis para las muestras M1(300°C) a bajas temperaturas

Se observa claramente que en la muestra M2 (400°C) campos de saturación alto (alrededor de 15 kOe) en comparación con el campo de saturación para las muestras M1(300°C), M3(500°C) y M4(600°C). En todas las muestras, se identifica la magnetización de saturación (M_s), la magnetización a campo magnético cero, o sea, la magnetización de remanencia (M_r) y el campo coercitivo (H_c) cuando la magnetización es cero, con características de materiales ferromagnéticos. Esta curva de histéresis la medición se hizo a la temperatura 50K y 80K respectivamente. En las Fig. 4-26 y 4-27 se observan los resultados para las mismas muestras, pero a una temperatura mayor (200K y 300K) en donde el comportamiento magnético (ferromagnetismo débil) persiste con un claro ciclo de histerias en cada muestra. En el inset de cada figura de se observa el ciclo de histéresis de manera más clara en donde se observa el campo coercitivo (H_c) y la remanencia (M_r).

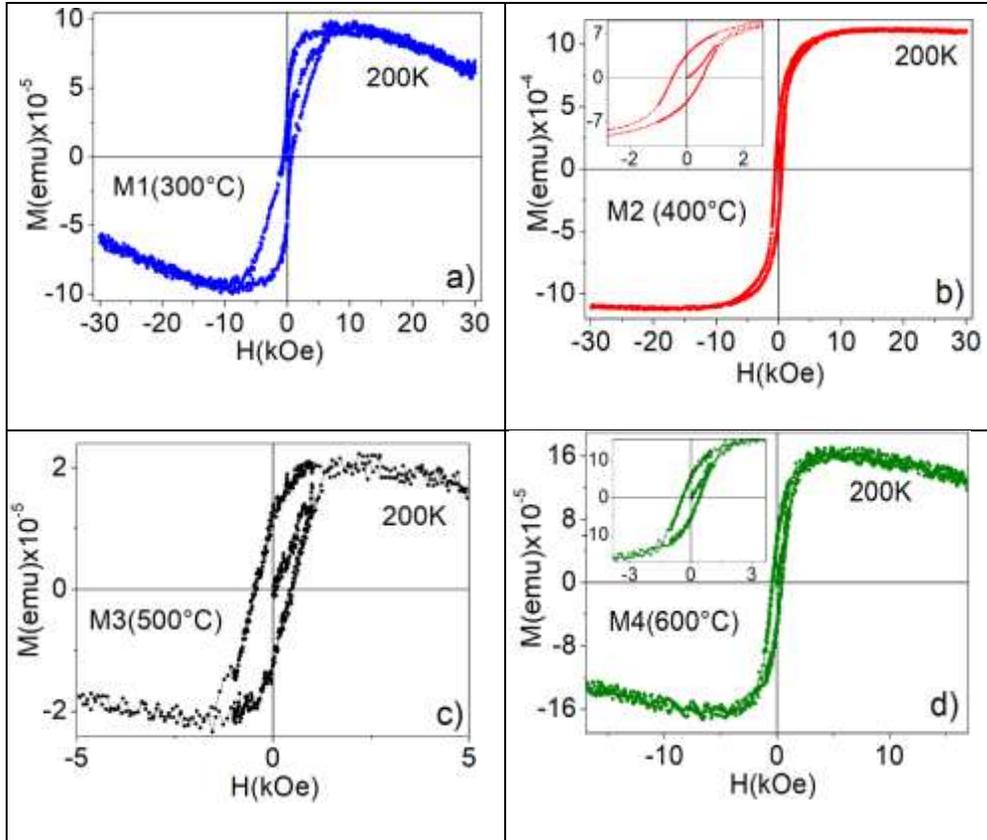


Figura 4-26. Histéresis magnéticas para las muestras M1, M2, M3 y M4 cuando se aplica campo paralelo a la película y con una temperatura de medición de 200 K.

Para campos altos se observa una fuerte componente diamagnética debida al sustrato y posiblemente a GaSb, especialmente para las muestras M1(300°C), M3(500°C) y M4(600°C). Centraremos la atención en la muestra M2 (400°C), el cual fue crecida a una temperatura de $T_g = 400^\circ\text{C}$, debido a que presente un mejor comportamiento magnético que puede ser interesante para posibles aplicaciones en espintrónica. La disminución del comportamiento ferromagnético se atribuye principalmente a las condiciones de crecimiento, como la temperatura, las imperfecciones de la estructura cristalina, así como al creciente número de defectos compensadores que reducen la concentración de huecos. Por consiguiente, dado que los iones de Mn son donadores, y en el caso de la conductividad de los huecos de MnSb el aumento de la cantidad de iones intersticiales de Mn resulta en la disminución de la concentración de los huecos [90] [91]. Por tanto, los espines de Mn en las posiciones intersticiales son antiparalelos a los espines del Mn en posiciones de sustitución. Así, el aumento de la composición x en Mn_{1+x}Sb da lugar a una

disminución simultánea de la concentración de portadores y de la magnetización de saturación [92] [93]. Por otra parte, en la muestra M1(300°C) se observa un efecto asociado a la anisotropía magnética, el cual es inducido por la tensión mecánica y por el desacople entre el sustrato y las películas delgadas. Este tipo de comportamiento es típico para las inclusiones hexagonales de MnSb.

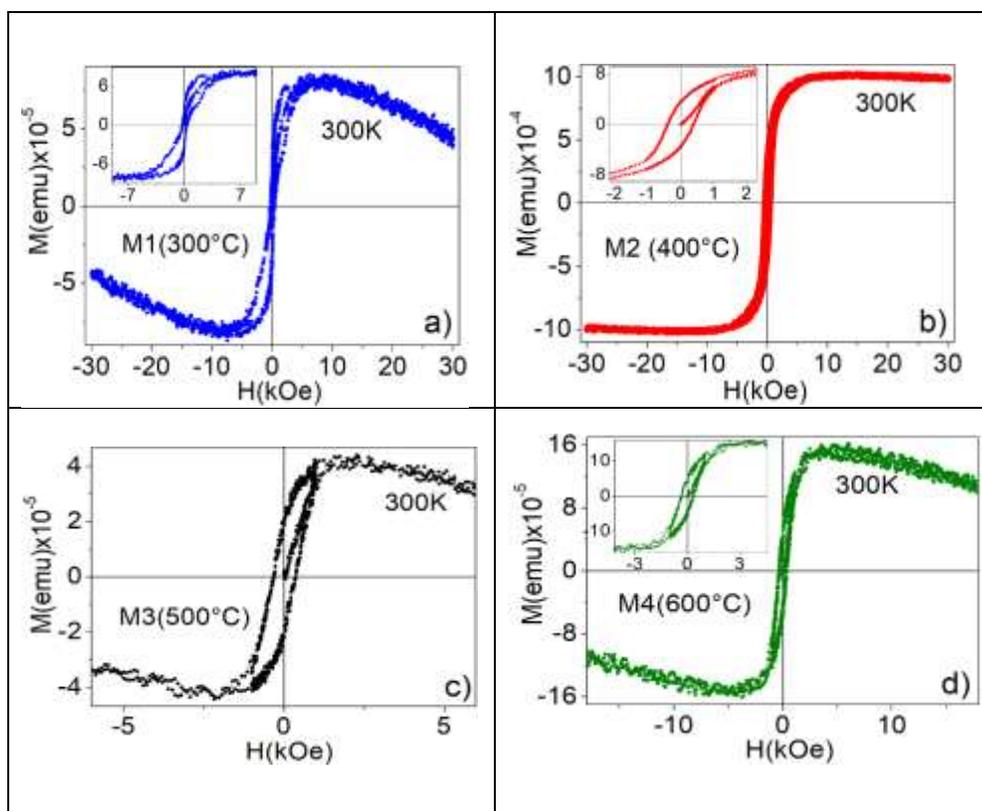


Figura 4-27. Histéresis magnéticas para las muestras M1, M2, M3 y M4 cuando se aplica campo paralelo a la película y con una temperatura de medición de 300K.

Este comportamiento anisotrópico evidenciado se debe a que la energía de vibración no fue suficiente para superar la barrera anisotrópica y proporcionar una ocupación uniforme de los ejes de magnetización fáciles. En un sólido cristalino, los orbitales de los electrones desapareados se ven fuertemente influenciados por el campo cristalino, produciendo, en muchos casos, una anulación del momento orbital y es especialmente significativo en los elementos 3d. Debido a este hecho, el acople espín-órbita, que normalmente es pequeño, cobra gran importancia y refleja la simetría de la red cristalina. La anisotropía magneto-cristalina, tiene su origen en este acople y describe la preferencia de la magnetización por

diferentes direcciones cristalográficas relevantes del sistema. Es también observable la componente diamagnética para campos altos y para algunas temperaturas incluso aquellas cercanas a la temperatura ambiente. En ninguna de las muestras se ha restado la señal del sustrato el cual justifica la aparición de la componente diamagnética. La disminución en la magnetización con la temperatura puede ser debido, posiblemente, a la interacción spin-órbita que induce una frustración en el acoplamiento Mn - Mn como una posible fuente de la magnetización reducida en la fase ferromagnética para bajos campos con respecto al número total de momentos de Mn ($S = 5/2$) [94] [95]. Adicionalmente, la falta de la fase ferromagnética para bajas temperaturas es debido a las grandes distancias medias de Mn - Mn y a la baja densidad de los huecos mediadores, principalmente en las muestras M1(300°C), M3(500°C) y M4(600°C) (ver Fig.4-28).

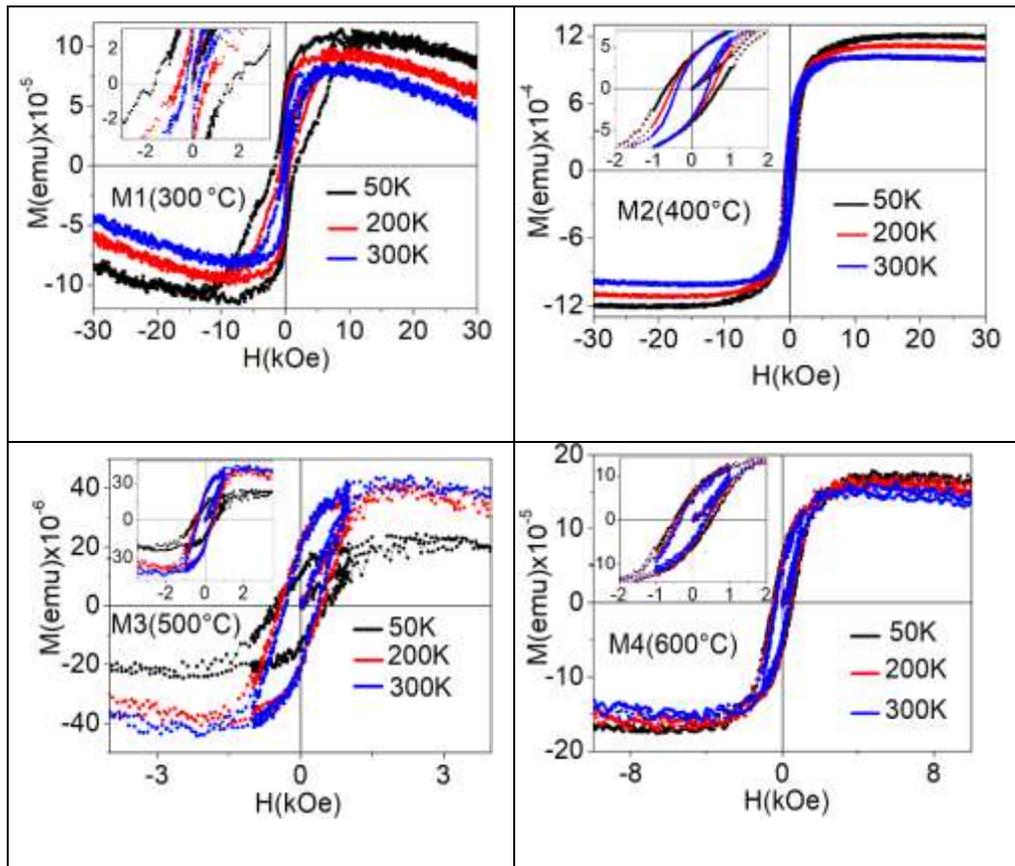


Figura 4-28. Histéresis magnética para las temperaturas de 50K,200K y 300K.

En todos los casos, la existencia de un orden ferromagnético, incluso a temperatura ambiente, se debe a la presencia de clúster de MnSb que tiene una temperatura de Curie

de $T_c \approx 560$ K. La saturación de la magnetización de la película de GaSbMn viene dada por $M_s = N_{Mn} g \mu_B S$ donde N_{Mn} es el número de átomos de manganeso en la muestra g es el factor de Landé para Mn y μ_B es el magnetrón de Bohr, y S es el espín del Mn. Los posibles valores de S son $\frac{5}{2}$ para Mn^{2+} y 2 para Mn^{3+} . Teniendo en cuenta la ecuación anterior, el valor aproximado de N_{Mn} es de (1.1×10^{17}) , número de átomos de manganeso por unidad de volumen, para la muestra M2 (400°C).

El ferromagnetismo mediado, por clúster de MnSb implica que se puede proponer una explicación de la dependencia de la magnetización del MnSb con la concentración de huecos en estas muestras. El ferromagnetismo del clúster de MnSb está controlado por el espín total de los electrones d de Mn, cuya densidad de estados depende de la dirección del espín. Los estados de "spin-up" están por debajo del nivel de Fermi de acuerdo con la estructura de bandas del MnSb propuesta por [96]. Los estados de "spin down" están parcialmente por encima del nivel de Fermi. Los cambios en la estequiometría de las agrupaciones de $Mn_{1+x}Sb$ debido al aumento de la fracción de manganeso x aumentan la cantidad de electrones d con "spin-down", el cual está relacionado con la temperatura de crecimiento.

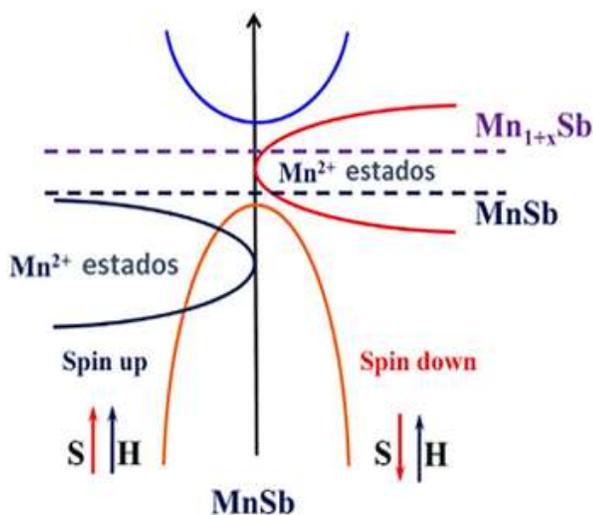


Figura 4-29. Representación del ferromagnetismo asociado a MnSb en películas delgadas. Figura adaptada de [81].

Las energías de los electrones de "spin-down" están cerca del nivel de Fermi. Por esa razón, la transición de estos electrones de MnSb a GaSb es energéticamente favorable y

el aumento de la fracción de Mn en los clústeres de MnSb el cual resulta en la disminución de la concentración de huecos en GaSb (ver Fig.4-29). Así, el efecto de la concentración de huecos en la magnetización de los clústeres de MnSb puede asociarse con el proceso de $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$ dentro de los clústeres o con el efecto de la estequiometría de los clústeres en la cantidad de electrones d "spin-down", cuyas energías están cerca del nivel Fermi de MnSb. La primera interpretación es aplicable a los pequeños clústeres en los que los portadores de carga están localizados, y la cantidad de electrones transferidos de MnSb a GaSb está controlada por una relación de concentración de $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ dentro del clúster. La segunda interpretación es aplicable a los grandes clústeres que contienen portadores de carga deslocalizados, que se transfieren a través de la barrera de energía de la matriz del clúster que depende de la cantidad de d-electrones "spin-down" cercanos al nivel de Fermi en MnSb [81].

4.3.4 Ciclos de histéresis: Magnetización vs Campo (M-H) para temperaturas por encima de la temperatura ambiente.

A continuación, se hace un análisis sobre el comportamiento magnético de las muestras M1(300°C), M2(400°C), y M4(600°C), para temperaturas por arriba de temperatura ambiente.

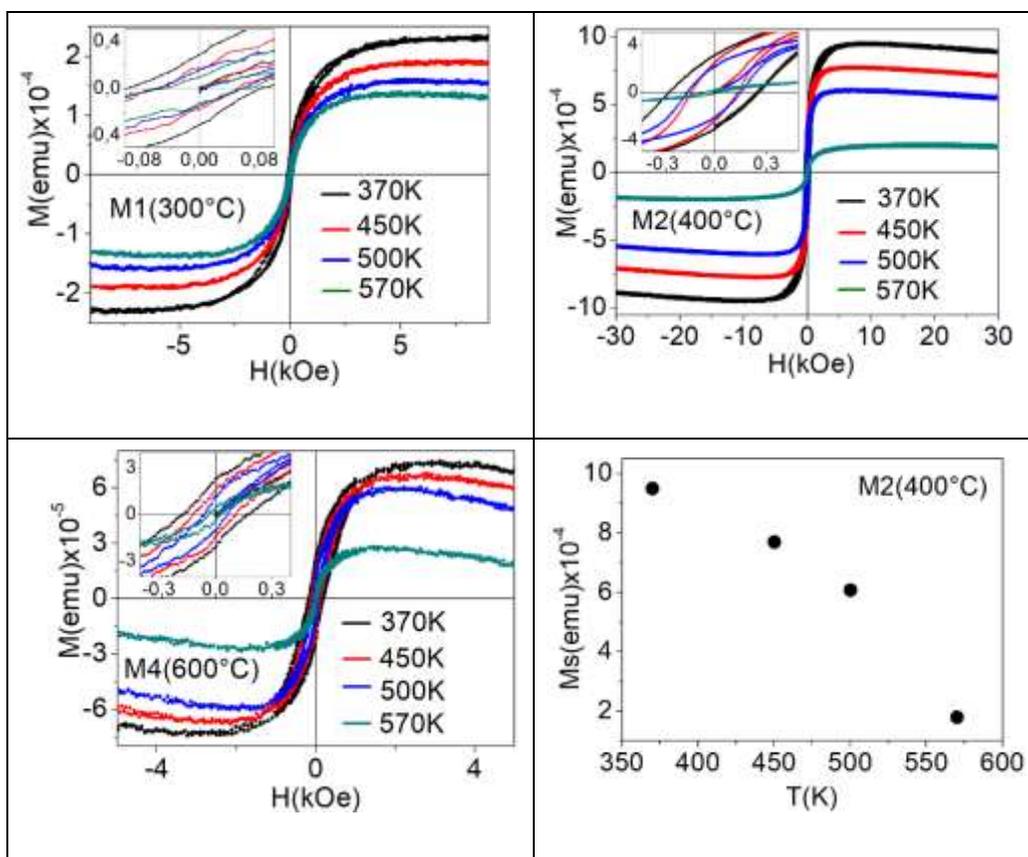


Figura 4-30. Histéresis magnética de las muestras M1), M2) y M4), para temperaturas de 370K,450K ,500K y 570K, respectivamente.

En la Fig. 4-30 se muestra los ciclos de histéresis para temperaturas por encima del ambiente. También se presenta la gráfica de M_s vs T para la muestra M2(400°C) en donde se puede observar el cambio de la magnetización con la temperatura.

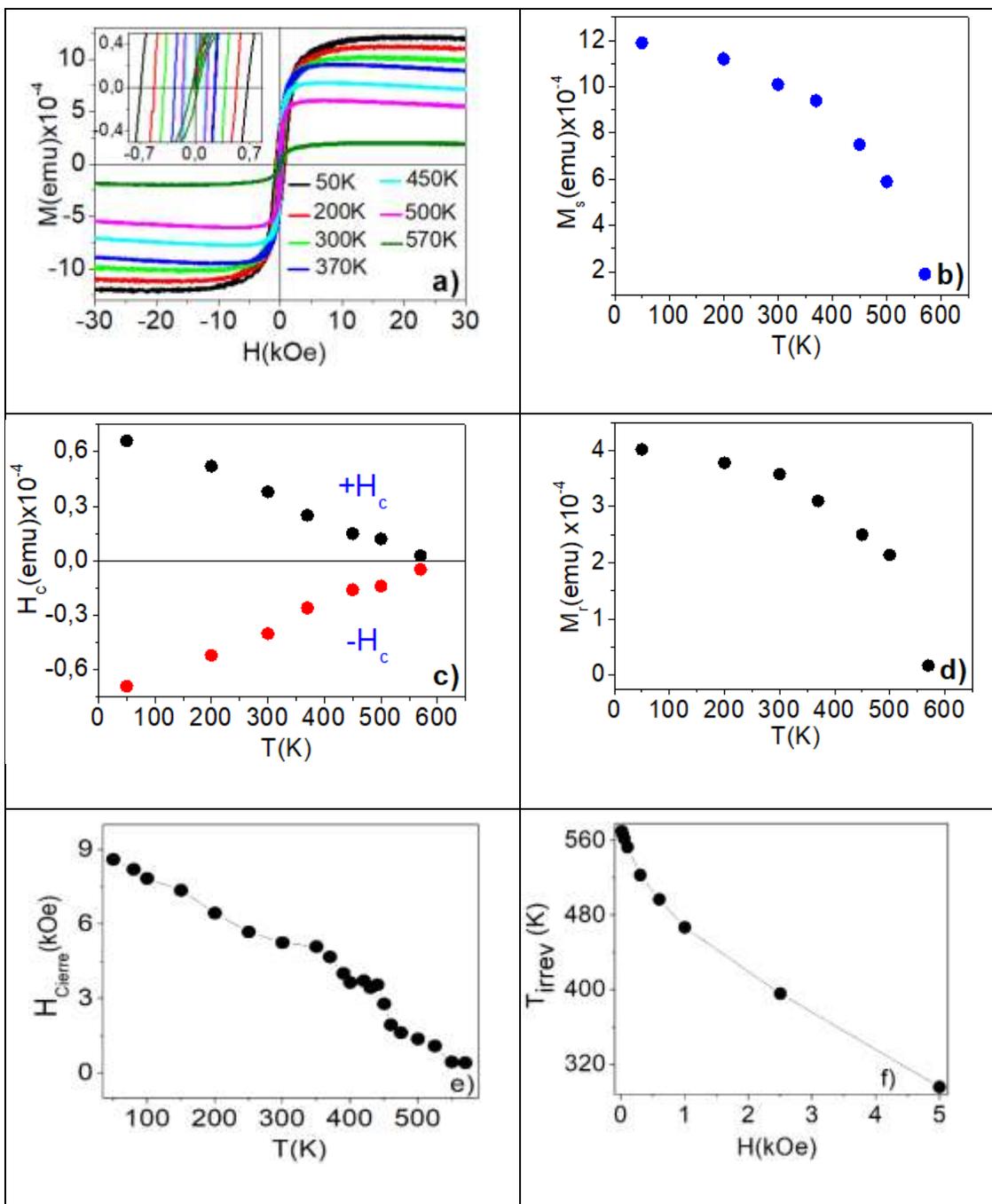


Figura 4-31. a) Curva de histéresis para la muestra M2(400°C) para baja y altas temperaturas. b) Magnetización de saturación versus temperatura. c) Campo coercitivo versus temperatura d) Magnetización remanente versus temperatura.

En la Fig. 4-31 a) se reportan las medidas de M vs H se realizaron a diferentes temperaturas, 50, 200, 300, 370, 450, 500 y 570 K. Los ciclos de histéresis se obtuvieron con la aplicación de un campo externo en el rango de $-30 \text{ kOe} < H_{\text{ext}} < 30 \text{ kOe}$. En el recuadro de la misma figura se muestra la región ampliada alrededor del origen en donde la coercitividad se hace más visible para las diversas temperaturas. Una de las características notables en los ciclos de histéresis es que las bajas temperaturas magnetización la saturación es cada vez menor. Esto se atribuye generalmente a los espines canteados o desordenados en la superficie de las nanopartículas que son difíciles de alinear a lo largo de la dirección del campo causando una magnetización no saturada en estas partículas.

La disminución de la magnetización por saturación en nanopartículas se hace más pronunciada con la disminución del tamaño de las nanopartículas, donde la relación superficie-volumen se hace más grande [97].

La diferencia del valor de la magnetización de saturación entre 50, 200, 300, 370, 450, 500 y 570K sugiere una transición, de ferro a para, debido a la energía $k_B T$ que actúa sobre el momento magnético de los electrones. Es claro que la muestra M2(400°C) arroja resultados más consistentes en comparación con los mostrados en las películas sintetizadas a temperaturas de 300°C, 500°C y 600°C. Esto reside en el hecho de la solubilidad limitada de los metales de transición en los compuestos III-V. Las condiciones experimentales para el crecimiento de las películas, especialmente la temperatura, la cual provoca en estos materiales cambios en la concentración de huecos y es factor importante para una buena calidad de estas. Esto se hace para evitar segregación en la superficie y /o la formación de segundas fases (por ejemplo, GaSb y MnSb) el cual son las responsables del ferromagnetismo observado y por tanto suprimen el ferromagnetismo mediado por huecos. En el apartado anterior se hizo una discusión con relación a estas fases. En general, la magnetización de saturación y otros parámetros como la magnetización de remanencia y la coercitividad incrementan gradualmente cuando la temperatura disminuye, esto debido a cómo se organiza la red a bajas temperaturas y hace posible la fuerte interacción entre espines y momentos magnéticos.

El campo coercitivo como función de la temperatura se ilustra en la Fig. 4-30. (c), se observa un aumento monótono de la coercitividad con la disminución de la temperatura de las nanopartículas. La razón del aumento de la coercitividad con la disminución de la temperatura puede entenderse considerando los efectos de las fluctuaciones térmicas del momento bloqueado a través de la barrera de anisotropía [98].

Tabla 4-9. Características de la curva de histéresis para la muestra M2(400°C)

T(K)	Ms (emu)x10 ⁻⁴	Mr (emu)x10 ⁻⁴	+Hc (kOe)	-Hc (kOe)
50	11.9	4.02	0.66	-0.69
200	11.2	3.78	0.52	-0.52
300	10.1	3.58	0.38	-0.4
370	9.4	3.1	0.25	-0.26
450	7.5	2.5	0.15	-0.16
500	5.9	2.14	0.12	-0.14
570	1.9	0.17	0.028	-0.048

En la Tabla 4-9 se presentan las cantidades derivadas de la Fig.4-31 y que son el punto de partida para entender el tipo de magnetismo que surge en las películas de GaMnSb. La curva Fig.4-31 (d) muestra cómo cambia la magnetización remanente (M_r) con la temperatura el cual exhiben una monótona disminución conforme aumenta la temperatura, la cual es similar a la de la magnetización a campo cero de un material ferromagnético simple volumétrico. Este comportamiento proporciona evidencia cualitativa de que la configuración de la magnetización se encuentra predominantemente en el plano de las películas.

5. Conclusiones, perspectivas y trabajo a futuro

5.1 Conclusiones

➤ Películas delgadas de GaAs y GaMnAs

1. Se prepararon películas delgadas de GaAs y GaMnAs por pulverización catódica asistida por campo magnético. La película delgada de GaAs es policristalina con orientación preferencial (111) consistente con las reglas de selección Raman. Las propiedades estructurales de la película delgada de GaAsMn muestran la formación de una fase de MnAs.
2. Los resultados SIMS de la película delgada de GaAsMn muestran una composición que es homogénea en todo su espesor. Las medidas de magnetización como función de la temperatura para ZFC y FC muestran que ésta presenta un comportamiento paramagnético posiblemente debido a la formación de una fase de MnAs.
3. En las películas delgadas de GaAsMn/Si (100) sintetizadas por magnetron sputtering en donde se cambiaron las condiciones de crecimiento se observó que los parámetros experimentales (ejemplo: temperatura), favorece la cinética de los iones y la inclusión efectiva de átomos de Mn de manera sustitucional en la red de GaAs, consiguiendo películas delgadas en distintas concentraciones, lo que indica que la obtención de películas delgadas semiconductoras GaAs dopadas con Mn, por magnetron sputtering, es factible y reproducible.
4. A partir de difracción de rayos-x se evidenció la co-existencia de fases de GaAs y MnAs, lo cual fue confirmado los espectros Raman, donde se identificaron modos vibracionales característicos de MnAs y GaAs (TO y LO del semiconductor GaAs). La relación de intensidades de los modos TO para las muestras sintetizadas a 100 °C y 200 °C puede estar asociada a un reordenamiento estructural en la matriz de GaAs por la inclusión de átomos de Mn, posiblemente de manera sustitucional.

5. A través de imágenes AFM, se determinó el valor promedio de rugosidad y tamaño de partícula en cada una de las muestras. También se observaron inclusiones de MnSb originados probablemente en regiones ricas en Mn y con menor movilidad del Mn a una baja temperatura del sustrato. Finalmente, las imágenes de MFM permitieron constatar la formación de dominios magnéticos ligados a la presencia de aglomeraciones de MnAs, responsable del magnetismo a altas temperaturas en aleaciones semi-magnéticas de GaAsMn.

➤ **Películas delgadas de GaAs y GaAs/Cr/GaAs**

6. En la caracterización de una película delgada GaAs y películas delgadas policristalinas GaAs / Cr / GaAs, los espectros de EDS muestran que el cromo difundido de la película delgada intermedia de Cr hacia la película delgada de GaAs reaccionó con As y Ga y dio lugar a compuestos CrAs y CrGa. La inclusión de Cr causó un desorden estructural en la matriz de GaAs. Observamos que la aparición de un modo de fonón de CrA entre los modos TO y LO GaAs es responsable de la deformación de la forma de la línea Raman de 260 a 285 cm^{-1} .

➤ **Películas delgadas de GaMnSb/(vidrio)**

7. Se prepararon películas finas semi-magnéticas GaSbMn/vidrio mediante pulverización catódica con magnetron RF, variando la temperatura del sustrato. Se demostró que la dependencia de las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas es función de la temperatura del sustrato en las películas delgadas de GaSbMn. La espectroscopía Raman muestra los modos de fonón TO y LO correspondientes a GaSb y MnSb como consecuencia de la fase de separación observada en los resultados de DRX.
8. La ley de escala de la magnetización normalizada (M / M_s) en función de H / T , mostró que las muestras presentan un comportamiento superparamagnético. Las interacciones de largo alcance entre los momentos magnéticos aislados se analizaron en términos del modelo de campo medio y los resultados muestran que el campo de interacción dipolar (H_0) depende de la temperatura de crecimiento.

-
9. Las altas temperaturas de Curie encontradas en las muestras se deben a la existencia de la fase $Mn_{1+x}Sb$. Finalmente, Magnetron sputtering es una técnica importante para preparar semiconductores III-V dopados con Mn con respuesta magnética y de buena calidad cristalina.

➤ **Películas delgadas de GaMnSb / Si (100)**

10. Se prepararon películas delgadas de GaSbMn sobre sustratos de Si (100) por Magnetron Sputtering con estructura Zinc-Blenda. Se evidencia que las propiedades físicas de la película delgada de GaSbMn dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento, especialmente la temperatura de crecimiento. La segregación de fases es más evidente a altas temperaturas de crecimiento.
11. Los Difractogramas de DRX mostraron la formación de dos fases: una de GaSb y una segunda fase de MnSb en la película delgada; además, se observó una mejor calidad cristalina a mayores temperaturas de crecimiento. Por otro lado, el tamaño del cristalito se encuentra entre de 16 - 23 nm y tiende a aumentar con el incremento de la temperatura de crecimiento a excepción de la muestra M4(600°C) que no sigue un comportamiento creciente como se muestra en la Tabla 4.6
12. En las curvas H-M se observaron curvas de histéresis definidas con campos coercitivos pequeños y magnetización de saturación bajas. Esto fue más evidente para las muestras M1(300°C), M31(500°C), y M4(600°C).
13. Se evidenció que la temperatura de Curie (T_c) está por encima de la temperatura ambiente. La máxima T_c se encuentra alrededor de 583 K. Sin embargo, la T_c varía dependiendo de la formación de clústers de $Mn_{1-x}Sb$.
14. Las curvas de H-T permitieron identificar una ferromagnética débil para altas temperaturas, principalmente para la muestra M2(400°C).

5.2 Recomendaciones

1. A partir de los parámetros utilizados se puede seguir el protocolo para preparación de algunos otros compuestos semiconductores ternarios de la familia III-V (Mn, Cr).
2. Basados en la experiencia y en los resultados obtenidos, es recomendable preparar las muestras de GaSbMn/Si (100), a una temperatura de sustrato de 400°C para obtener mejores propiedades magnéticas, la cual es fundamental para aplicaciones a espintrónica.
3. También se recomienda hacer la medición de las propiedades magnéticas principalmente en las curvas M-T (FC-ZFC) a bajas temperaturas de manera exhaustiva.

PERSPECTIVAS

1. Elaborar un dispositivo espintrónico
2. Desarrollo de un sensor de campo magnético por Efecto Hall.
3. Desarrollo de un dispositivo de Medida de Campo Magnético por Efecto Hall.
4. Sintetizar nanopartículas superparamagnéticas para aplicaciones biomédicas en la direccionalización de fármacos y diagnósticos como resonancia magnética nuclear de imagen (RMI).

A. Anexo A: Publicaciones

1. *Revista Superficie y Vacío. Characterization of GaAs and GaAsMn layers deposited by magnetron sputtering (septiembre de 2016)*

C.A. Pulzara-Mora, J. Doria-Andrade, A. Pulzara-Mora, R. Bernal-Correa, A. Rosales-Rivera y M. López-López

ABSTRACT

In this work we present results on the growth and characterization of layers of GaAs and the semi-magnetic alloy GaAsMn deposited by magnetron sputtering over silicon (100) substrate. X ray diffraction patterns of GaAs and GaAsMn indicate that GaAs layer is polycrystalline with preferential orientation along the (111) direction, while the GaAsMn layer has a phase of GaAs (002) and a phase associated to MnAs. The Raman spectra of GaAs and GaAsMn evidence LO and TO vibrational modes associated to GaAs and other vibrational modes associated to defects in the GaAsMn layer. The spectra for X ray photoelectrons indicate that the surface of GaAs layer contains bonds at 18.45 and 18.46 eV due to Ga3d and As3d, respectively. SIMS measurements in depth profile of concentration on the GaAsM layer indicate signals associated with Ga, As and Mn elements, being a good indicative on the formation of the ternary alloy GaAsMn. The magnetic characterization shows that GaAs layer has a diamagnetic behaviour at low and high temperatures, while the GaAsMn layer exhibits a paramagnetic behaviour from 50 to 300 K. The M vs T curve shows an anomalous behaviour below 50 K, where the increment on magnetization is owed to an increase in spin polarization. Finally, it is concluded that it is feasible to obtain GaAs and GaAsMn polycrystalline layers with interesting physical properties using a non-epitaxial deposition technique.

2. ***Revista Materia UFRJ. Segregation of Mn into GaAsMn thin films prepared by magnetron sputtering (2020).***

José Doria-Andrade, Camilo Pulzara-Mora, Roberto Bernal-Correa, Andrés Rosales-Rivera y Álvaro Pulzara-Mora

ABSTRACT

Currently, the manufacture of thin films of GaAs doped with Mn (GaAsMn) on Si (100), is an object of great interest, due to its possible integration with silicon technology, generating a significant development in the functionality of the devices optoelectronics and spintronics. In this work, we present a systematic study of the structural, optical, morphological and magnetic characterization of GaAsMn thin films prepared by r.f sputtering on a Si (100) substrate, for growth temperatures of 100 and 200 oC, respectively. From Raman spectra, the transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) vibrational modes, located at 290 cm^{-1} and 265 cm^{-1} of GaAs were identified. Additionally, vibrational modes of MnAs were identified, due to the replacement of Ga atoms with Mn atoms in high concentrations. The segregation of Mn was bear out by X-ray diffraction, where crystalline planes are evidenced in the directions (400) and (200) of polycrystalline GaAs, and crystallographic planes belonging to the Mn_{1+x}As phases. The morphology and growth mode of the thin films of GaAsMn / Si (100), was carried out by means of atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) images, taken on the surface and in cross-section, respectively. Finally, an analysis of the magnetic properties of the GaAs thin films made from magnetic force microscopy (MFM) images, evidence surface magnetic domains formation, which depending on growth conditions. We concluded that, all properties of GaAsMn thin films are depending on growth conditions.

B. Anexo B: Congresos

1. Congreso Nacional de Física (Armenia, septiembre de 2019)



José Gregorio Doria Andrade

participó como asistente en el XXVIII Congreso Nacional de Física llevado a cabo en el Centro de Convenciones de la ciudad de Armenia, durante los días comprendidos entre el 9 y el 12 de septiembre de 2019.

2. Segunda Escuela de Magnetismo y Materiales Magnéticos (Bogotá, diciembre de 2019)



3. Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, México from August 14th to 19th, 2016.



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2016

TO WHOM IT MAY CONCERN

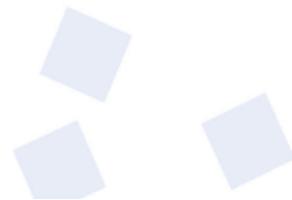
P r e s e n t

This is to certify that *Camilo Andrés Pulzara Mora, José Doria Andrade, Roberto Bernal Correa, Andrés Rosales Rivera, Alvaro Pulzara Mora* presented the contribution: **INTERFACIAL REACTION OF Cr ON GaAs LAYERS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,



José Gerardo Cabañas Moreno
President



4. Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016



August 2016

TO WHOM IT MAY CONCERN

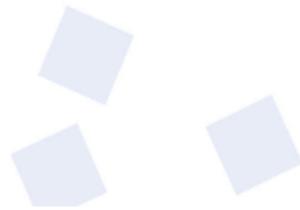
P r e s e n t

This is to certify that *Jose Gregorio Doria Andrade, Camilo Andrés Pulzara Mora, Alvaro Orlando Pulzara Mora, Andres Rosales Rivera, Roberto Andres Bernal Correa, Agustín Conde Gallardo* presented the contribution: **STUDY OF III-V:MN TERNARY LAYERS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING RF**, in the Advances In Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,



José Gerardo Cabañas Moreno
President



5. **Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016**



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2016

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Camilo Andrés Pulzara Mora, José Doria Andrade, Roberto Bernal Correa, Andrés Rosales Rivera, Alvaro Pulzara Mora* presented the contribution: **INTERFACIAL REACTION OF Cr ON GaAs LAYERS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,



José Gerardo Cabañas Moreno
President

6. VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum October 6-10,2014 Ensenada, Baja California



*VII International Conference on Surfaces,
Materials and Vacuum
October 6 - 10, 2014
Ensenada, Baja California*

**Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología
de Superficies y Materiales**

The Conference Organizing Committee certifies that

Alvaro Pulzara Mora, Ricardo Medina echavarría, Camilo A. Pulzara Mora, José Doria Andrade, Roberto Bernal Correa, Andrés Rosales Rivera

presented the following poster contribution

223- SEM

"AlMnN, GaAsMn and GaAsCr Semimagnetics Alloys"

**Dra. Claudia Mendoza Barrera
President SMCTSM**

6. Bibliografía

- [1] D.C. Cronemeyer, Perpendicular Anisotropy in, 18 (2009) 85–89.
<https://doi.org/10.1063/1.3141747>.
- [2] S.A. Chambers, Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics, Surf. Sci. Rep. 61 (2006) 345–381.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.05.001>.
- [3] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, Electric-field control of ferromagnetism, Nature. 408 (2000) 944–946.
<https://doi.org/10.1038/35050040>.
- [4] L. Angarita, Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro, Tesis. 1 (2017) 11–92.
- [5] R. Hummel, Electronic Properties of Materials 20 Edition, n.d.
- [6] J. Su, T. Liu, J. Liu, J. Yang, G. Shen, Y. Bai, Z. Dong, F. Wang, Y. Zhao, Electrical and optical property of annealed Te-doped GaSb, J. Semicond. 38 (2017).
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/4/043001>.
- [7] J.M.D.COEY, Magnetism and Magnetic Materials, Trinity College, Dublin, 1395.
- [8] M.E. Straumanis, C.D. Kim, Lattice parameters, thermal expansion coefficients, phase width, and perfection of the structure of GaSb and InSb, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3822–3825. <https://doi.org/10.1063/1.1713955>.
- [9] S. Blunde, Stephen Blundell Magnetism in condensed matter 2011.pdf, (2011).
- [10] M. Oberflächen-nanostrukturierung, Mechanical Surface Nano-patterning of Indium Phosphide and Silicon for Subsequent Electrochemical Processing, (2006).
- [11] N. A. Spaldin-J. Mansbridge, Magnetic materials: fundamentals and applications, Second edi, University of California, Santa Barbara, 2010.
- [12] B. D. CULLITY-C. D. GRAHAM, INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS, n.d.
- [13] and W.J.W. D. R. Askeland, P. P. Fulay, Ciencia e ingeniería de materiales, Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci. 18 (1963) 753–756.
<https://doi.org/10.1515/znb-1963-0911>.
- [14] D. Fiorani, J.L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia, A.M. Testa, Collective magnetic state in nanoparticles

- systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 196 (1999) 143–147.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00694-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00694-5).
- [15] C. A. Pulzara, Aleaciones semi-magnéticas de GaSbMn para aplicaciones en el desarrollo de sensores de campo magnético por efecto hall, Univ. Nac. Manizales. (2017).
- [16] S. Romero, Efecto de diversos recubrimientos sobre la propiedades magnéticas de partículas superparamagnéticas de Fe₃O₄, (2011) 7–19.
<https://www.repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/11799>.
- [17] Sergio M. Rezende, Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Universidade, Pernambuco, Recife, 1996.
<https://www.passeidireto.com/arquivo/24120600/materiais-e-dispositivos-eletronicos-2-a-ed-sergio-m-rezende-pt-1>.
- [18] F. Bloch, Nuclear induction, *Phys. Rev.* 70 (1946) 460–474.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>.
- [19] S. MacK, R.C. Myers, J.T. Heron, A.C. Gossard, D.D. Awschalom, Stoichiometric growth of high Curie temperature heavily alloyed GaMnAs, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2927481>.
- [20] X. Liu, Y.Y. Zhou, J.K. Furdyna, Angular dependence of spin-wave resonances and surface spin pinning in ferromagnetic (Ga,Mn) As films, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.195220>.
- [21] U. Wurstbauer, M. Sperl, M. Soda, D. Neumaier, D. Schuh, G. Bayreuther, J. Zweck, W. Wegscheider, Ferromagnetic GaMnAs grown on (110) faced GaAs, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 19–22. <https://doi.org/10.1063/1.2884683>.
- [22] H. Ohno, Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic Downloaded from, *Science* (80-.). 281 (1998) 951–957.
www.sciencemag.org<http://science.sciencemag.org/>.
- [23] C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Phys. Rev.* 81 (1951) 440–444. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.440>.
- [24] A. Quesada, M.A. García, J.F. Fernández, A. Hernando, Semiconductores magnéticos diluidos : Materiales para la espintrónica, (2007).
- [25] K. Khazen, Ferromagnetic Resonance Investigation of GaMnAs Nanometric Layers, (2008).
- [26] and M.T. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, Angle-resolved photoemission study of Ga_{1-x}MnxAs. *Phys. Rev. B*, 64, 125304. pdf, (n.d.).
- [27] E. J. Singley, R. Kawakami, D. D. Awschalom, and D. N. Basov. Infrared Probe of Itinerant Ferromagnetism in Ga_{1-x}MnxAs. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 097203 (2002).pdf, (n.d.).

- [28] J. Blinowski, P. Kacman, Spin interactions of interstitial Mn ions in ferromagnetic GaMnAs, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003) 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.121204>.
- [29] S. Burary, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages (Hardback, \$75.00) ISBN 0-306-47292-9, *Microsc. Microanal.* 9 (2003) 484–484. <https://doi.org/10.1017/s1431927603030617>.
- [30] BJ Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, in: 2016: pp. 17–43.
- [31] Zhiping Luo, *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy, Volume II: Advanced Microscopy*, Kindle, 2016. <https://www.amazon.com/Practical-Guide-Transmission-Electron-Microscopy-ebook/dp/B01A11R3VY>.
- [32] L. Kohl, Helmut ; Reimer, *Transmission Electron Microscopy : Physics of Image Formation*, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-40093-8>.
- [33] Mauricio Arroyave Franco (Universidad EAFIT), *La microscopia*, 44 (2008) 68–83. http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo3_4.htm.
- [34] R.B. Correa, Estudio de capas (Ga,As)(In,N) obtenidas por magnetron sputtering con posible aplicación en celdas solares, (2015).
- [35] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, Second Edi, 2010. <https://www.springer.com/gp/book/9783642033025>.
- [36] J.W. J. Watts, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, 2015. <http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>.
- [37] S. Foner, Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer, *Rev. Sci. Instrum.* 30 (1959) 548–557. <https://doi.org/10.1063/1.1716679>.
- [38] A. Rosales Rivera, J.A. Restrepo, M.A. Sanin, O.E. Patiño, Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, *Rev. Colomb. Física.* 38 (2006) 77–80.
- [39] R. Bernal-correa, DIFUSIVIDAD T ERMICA DE MONO-CRISTALES DE GaSb Y Si (100) THERMAL DIFFUSIVITY OF Si (100) AND GaSb Introducci ´ on En los u ´ ltimos a ñ os la t ´ ecnica fotoac ´ ustica ha tomado gran inter ´ es debido a su alto potencial en el estudio de los materi, (2015) 31–44.
- [40] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [41] L.D.N. Semiconductoras, G.A. Madero, Caracterización de capas de GaAs y GaAsMn depositadas por magnetron sputtering, *Superf. y Vacío.* 29 (2016) 98–104.

-
- [42] S.C. Jain, M. Willander, H. Maes, Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 641–671. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/5/004>.
- [43] M. Sinyukov, R. Trommer, M. Cardona, Resonant Raman scattering in InP, *Phys. Status Solidi.* 86 (1978) 563–568. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220860216>.
- [44] T. Mihailova, N. Velchev, V. Krastev, T. Marinova, XPS study of residual oxide layers on p-GaAs surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997) 213–219. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00249-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00249-3).
- [45] P. Streubel, R. Hesse, L. Makhova, J. Schindelka, R. Denecke, A Practicable Method for Thickness Estimation of Ultrathin Layers from XPS Data with UNIFIT 2011, (2011) 15.
- [46] M.C. Siqueira, R.N.A. Maia, R.M.T. Araujo, K.D. Machado, S.F. Stolf, J.C. De Lima, C.M. Poffo, Determination of thermal and photothermal properties of an amorphous GaSe9 alloy, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4894184>.
- [47] J.C. de Souza, A.F. da Silva, H. Vargas, Optical fundamental band-gap energy of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *J. Phys. IV JP.* 4 (1994). <https://doi.org/10.1051/jp4:1994731>.
- [48] J.S. Blakemore, Semiconducting and other major properties of gallium arsenide, *J. Appl. Phys.* 53 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.331665>.
- [49] J. Mira, F. Rivadulla, J. Rivas, A. Fondado, T. Guidi, R. Caciuffo, F. Carsughi, P.G. Radaelli, J.B. Goodenough, Structural Transformation Induced by Magnetic Field and “Colossal-Like” Magnetoresistance Response above 313 K in MnAs, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.097203>.
- [50] T. Concerns, Pressure on, (1961) 241.
- [51] Y. Shuangli, Magneto-transport in (Ga , Mn) As-based alloys and hybrids, (2005).
- [52] J. Yang, N.F. Chen, Z. Liu, S. Yang, C. Chai, M. Liao, H. He, (Ga,Mn,As) compounds grown on semi-insulating GaAs with mass-analyzed low energy dual ion beam deposition, *J. Cryst. Growth.* 234 (2002) 359–363. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01722-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01722-5).
- [53] P. Scherrer, Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Math. Klasse.* (1918) 98–100.
- [54] N. Chen, H. Xiu, J. Yang, J. Wu, X. Zhong, L. Lin, Content analyses in GaMnAs by double-crystal X-ray diffraction, *Chinese Sci. Bull.* 47 (2002) 274–275. <https://doi.org/10.1360/02tb9066>.
- [55] M.E. Mendoza-Alvarez, C. Tabares-Muñoz, Óxidos Como Sustratos Para Películas Delgadas De Superconductores De Alta Temperatura Crítica, *Rev. Mex. Fis.* 46 (2000) 8–13.

- [56] Y.H. Zhang, L.L. Guo, W.Z. Shen, Study on the Raman scattering measurements of Mn ion implanted GaN, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 130 (2006) 269–272. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.014>.
- [57] H.W.L. Alves, L. Scolfaro, F. Eronides, S. Jr, Lattice dynamics of Ga_{1-x}Mn_xN and Ga_{1-x}Mn_xAs by first-principle calculations, 1 (2012) 1–5.
- [58] J.B. Kim, Y.P. Lee, K.S. Ryu, S.C. Shin, H. Akinaga, K.W. Kim, Investigation of the micromagnetic structure of MnAs film on GaAs(001), *J. Magn. Mater.* 310 (2007) 1799–1800. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.711>.
- [59] J.L. Xu, M. Van Schilfgaarde, G.D. Samolyuk, Role of disorder in Mn:GaAs, Cr:GaAs, and Cr:GaN, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.097201>.
- [60] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, M. Yuri, H. J. Lin, H. H. Hsieh, and C. T. Chen. Epitaxial growth of zincblende CrAs GaAs multilayer. *Journal of Applied Physics* 91, 7917 (2002) doi 10.1063/1.1344729.
- [61] K. Zhang, C. Tenailleau, P. Alphonse, J.Y. Chane-Ching, Realization of aligned three-dimensional single-crystal chromium nanostructures by thermal evaporation, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 100 (2010) 1049–1055. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5905-8>.
- [62] S.L. Duan, J.O. Artman, B. Wong, D.E. Laughlin, Study of the growth characteristics of sputtered Cr thin films, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 4913–4915. <https://doi.org/10.1063/1.344729>.
- [63] D. Beazley, B.K. Jones, Critical development stages for the reactive Cr-GaAs(110) interface, *Python Cookb.* 31 (2013) 706. <http://oreilly.com/catalog/errata.csp?isbn=9781449340377>.
- [64] H. Akinaga, T. Manago, M. Shirai, Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 37–40. <https://doi.org/10.1143/jjap.39.11118>.
- [65] D. H. Mosca, P. C. de Camargo, J. L. Guimaraes, W. H. Schreiner, A. J. A. de Oliveira, P. E. N. Souza, M. Eddrief, V. H. Etgens. Magnetic and chemical aspects of Cr-based films grown on GaAs (001). *J. Phys. Condens.* (n.d.).
- [66] M.D. Deal, D.A. Stevenson, Diffusion of chromium in gallium arsenide, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 2398–2407. <https://doi.org/10.1063/1.336341>.
- [67] S. Torres-Jaramillo, C. Pulzara-Mora, R. Bernal-Correa, M.V. de la Cerda, S. Gallardo-Hernández, M. López-López, A. Pulzara-Mora, Structural and optical study of indium and gallium arsenide nanostructures prepared by magnetron sputtering, *Univ. Sci.* 24 (2019) 523–542. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.SC24-3.saos>.
- [68] G. Yang, F. Zhu, S. Dong, Fabrication of ferromagnetic GaMnSb by thermal diffusion of evaporated Mn, *J. Cryst. Growth.* 316 (2011) 145–148.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.12.022>.
- [69] M.R. Islam, M.M. Hasan, N. Chen, M. Fukuzawa, M. Yamada, Raman scattering study of vibrational modes and hole concentration in $Ga_xMn_{1-x}Sb$, *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/25/9/095010>.
- [70] R. Fukasawa, S. Perkowitz, Raman-scattering spectra of coupled LO-phonon-hole-plasmon modes in p-type GaAs, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 14119–14124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.14119>.
- [71] X.Y. Chong, Y.H. Jiang, R. Zhou, J. Feng, Pressure dependence of electronic structure and superconductivity of the MnX ($X = N, P, As, Sb$), *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep21821>.
- [72] M. Romcevic, M. Gilic, L. Kilanski, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin, N. Romcevic, Phonon properties of $ZnSnSb_2 + Mn$ semiconductors: Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 1678–1685. <https://doi.org/10.1002/jrs.5421>.
- [73] I. Conference, C. E. Icece, E. Engineering, S. M. Science, and C. Academy, in: *Vib. Modes Ga x Mn 1- x Sb Stud. by Raman Spectrosc.*, n.d.
- [74] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, W.C. Nunes, Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 64 (2001) 1444201–14442012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.144420>.
- [75] Cathy Murphy, Sustainable Nano,” The center for sustainable nanotechnology, 2016, in: n.d.
- [76] J. Tejada, X. Zhang, and J. M. Hernández, *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*. Greece, 1996..pdf, (n.d.).
- [77] B.D. McCombe, M. Na, X. Chen, M. Cheon, S. Wang, H. Luo, X. Liu, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, S.J. Potashnik, P. Schiffer, Novel ferromagnetism in digital GaAs/Mn and GaSb/Mn alloys, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 16 (2003) 90–98. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00594-5](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00594-5).
- [78] Y.A. Danilov, A. V. Kruglov, M. Behar, M.C. Dos Santos, L.G. Pereira, J.E. Schmidt, Formation of clusters and the magneto-optical Kerr effect in gallium arsenide implanted with manganese ions, *Phys. Solid State.* 47 (2005) 1626–1629. <https://doi.org/10.1134/1.2045344>.
- [79] H. Luo, G.B. Kim, M. Cheon, X. Chen, M. Na, S. Wang, B.D. McCombe, X. Liu, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, G. Boishin, L.J. Whitman, Ferromagnetic GaSb/Mn digital alloys, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 20 (2004) 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.030>.
- [80] A.I. Dmitriev, A.D. Talantsev, O. V. Koplak, R.B. Morgunov, Magnetic fluctuations sorted by magnetic field in MnSb clusters embedded in GaMnSb thin films, *J. Appl.*

- Phys. 119 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4942005>.
- [81] A.D. Talantsev, O. V. Koplak, R.B. Morgunov, Ferromagnetism and microwave magnetoresistance of GaMnSb films, *Phys. Solid State*. 57 (2015) 322–330. <https://doi.org/10.1134/S1063783415020353>.
- [82] G.L. Parrish, C. Ortiz, M. Hart, M. Bellotto, Grazing incidence synchrotron x-ray diffraction method for analyzing thin films, *J. Mater. Res.* 2 (1987) 471–477. <https://doi.org/10.1557/JMR.1987.0471>.
- [83] U. Complutense, “Centro de Asistencia a la Investigación Difracción de Rayos X.,” in: n.d. <http://webs.ucm.es/centros/webs/cai5084/index.php?tp=Difracci%F3n de Polvo&a=dir3&d=23115.php>.
- [84] D. Chateigner, Thin film analysis by X-ray scattering. By Mario Birkholz, with contributions by P. F. Fewster and C. Genzel. Pp. xxii+356. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co., 2005. Price (hardcover) EUR 119, SFR 188. ISBN-10: 3-527-31052-5; ISBN-13: 978-3-527-31052-4. , *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 925–926. <https://doi.org/10.1107/s0021889806034698>.
- [85] F. Matsukura, E. Abe, H. Ohno, Magnetotransport properties of (Ga, Mn)Sb, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 6442–6444. <https://doi.org/10.1063/1.372732>.
- [86] T. Dietl and H. Ohno, Engineering magnetism, *Mater. Today*. 9 (2006) 18–26.
- [87] and U.D. D. K. Sadana, M. H. Norcott, R. G. Wilson, *Rapid Thermal Processing: Science and Technology*, n.d.
- [88] and D.N.S. D. Isheim, M. S. Gagliano, M. E. Fine, *Atom Probe Microscopy*, n.d.
- [89] G.A. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun, C.B. Murray, Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 64 (2001) 124081–124084. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.012408>.
- [90] Y.M. T. Okita, Crystal magnetic anisotropy and magnetization of MnSb, (n.d.).
- [91] R. Masrour, E.K. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, O. Mounkachi, H. El Moussaoui, Electronic and Magnetic Properties of MnSb Compounds, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 1815–1819. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2947-8>.
- [92] M. Asanuma, The magnetic properties of B8 type structure compounds in transition elementsetin systems, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962)].pdf, (n.d.).
- [93] A.E. Taylor, T. Berlijn, S.E. Hahn, A.F. May, T.J. Williams, L. Poudel, S. Calder, R.S. Fishman, M.B. Stone, A.A. Aczel, H.B. Cao, M.D. Lumsden, A.D. Christianson, Influence of interstitial Mn on magnetism in the room-temperature ferromagnet Mn_{1+δ}Sb, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224418>.

- [94] G. Zaránd, B. Jankó, [Formula presented]: A Frustrated Ferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.047201>.
- [95] G.A. Fiete, G. Zaránd, B. Jankó, P. Redliński, C. Pascu Moca, Positional disorder, spin-orbit coupling, and frustration in Ga_{1-x}Mn_xAs, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–16. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115202>.
- [96] G.R.S. Tu Chen, W. Stutius, J.W. Allen, Proceedings of the 21st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, AIP, New York, 1976, in: *Magn. Mater.* e 1975, n.d.
- [97] C. Caizer, M. Stefanescu, Magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite powder prepared by the glyoxylate precursor method, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 3035–3040. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/23/301>.
- [98] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, M.F. Bertino, Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 2199–2202. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.010>.