

# Nanomateriales que revolucionan la tecnología

Perspectivas  
y aplicaciones  
en Espintrónica

Anderson Dussán Cuenca  
Heiddy Paola Quiroz Gaitán  
Jorge Arturo Calderón Cómbita







# **Nanomateriales que revolucionan la tecnología**

Perspectivas y aplicaciones  
en espintrónica



# Nanomateriales que revolucionan la tecnología

Perspectivas y aplicaciones  
en espintrónica

Anderson Dussán Cuenca  
Heiddy Paola Quiroz Gaitán  
Jorge Arturo Calderón Cómbita



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

Bogotá, D. C., Colombia, junio de 2020

- © Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias - sede Bogotá
- © Anderson Dussán Cuenca  
Jorge Arturo Calderón Cómbita  
Heiddy Paola Quiroz Gaitán

Primera edición, 2020

ISBN 978-958-794-160-9 (papel)

ISBN 978-958-794-161-6 (digital)

**Edición**

Angélica María Olaya Murillo  
Coordinación de publicaciones - Facultad de Ciencias  
coorpub\_fcbog@unal.edu.co

**Corrección de estilo**

Hernán Rojas Rodríguez

**Diseño de la colección**

Leonardo Fernández Suárez

**Maqueta LaTeX**

Camilo Cubides

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales

Impreso y hecho en Bogotá, D. C., Colombia

# Contenido

Lista de símbolos	IX
Siglas y abreviaturas	XI
Presentación	XIII
Prólogo	XV
Agradecimientos	XVII
Capítulo <i>uno</i>	
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Capítulo <i>dos</i>	
<b>Desarrollo histórico de los materiales espintrónicos</b>	<b>7</b>
Capítulo <i>tres</i>	
<b>Materiales basados en GaSb <math>\Delta</math> (<math>\Delta</math>=Mn, Ni) y TiO<sub>2</sub>:Co</b>	<b>21</b>
Diferencia entre semiconductores diluidos y aleaciones . . . . .	23
Técnica de preparación: DC <i>magnetron co-sputtering</i> . . . . .	24
Parámetros de síntesis . . . . .	29
Propiedades de los materiales (Ga $\Delta$ )Sb: $\Delta$ = Mn, Ni . . . . .	31
Propiedades estructurales: refinamiento Rietveld . . . . .	39
Constantes ópticas y correlación . . . . .	50
Propiedades magnetoeléctricas y de transporte . . . . .	55
Aplicaciones . . . . .	73
Capítulo <i>cuatro</i>	
<b>Otros materiales diluidos basados en semiconductores</b>	<b>77</b>

Anexo

**Palabras clave y conceptos asociados** **89**

Referencias **97**

Índice **107**

Autores **109**

## Lista de símbolos

$(h, k, l)$	Índices de Miller
$E_x$	Componente x del campo eléctrico
$E_y$	Componente y del campo eléctrico
$\vec{B}$	Campo de flujo magnético de inducción
$B_z$	Componente del flujo magnético de inducción
$E_c(k)$	Energía de la banda de conducción
$E_g$	Brecha de energía o <i>gap</i>
$E_v(k)$	Energía de la banda de valencia
$\vec{H}$	Campo magnético externo
$J_x$	Densidad de corriente en la dirección
$\vec{M}$	Magnetización
$R_H$	Coefficiente Hall
$V_H$	Voltaje Hall
$j_x$	Corriente x en la dirección
$j_y$	Corriente y en la dirección
$n_0$	Densidad de electrones
$v_x$	Velocidad en la dirección
$\mu_0$	Permeabilidad magnética del vacío
$\mu_{hh}$	Movilidad de huecos
$\mu_n$	Movilidad de electrones

$\rho_0$	Resistividad sin campo magnético aplicado
$\rho_{xx}$	Magnetorresistencia
$\rho_{yx}$	Resistividad Hall
$\varphi_n$	Ángulo del haz difractado de rayos X
$\psi_n$	Ángulo del haz incidente de rayos X
$h$	Constante de Planck
$H_c$	Campo coercitivo
$M_r$	Magnetización remanente
$T_c$	Temperatura crítica
$T_g$	Temperatura de crecimiento
$\Delta\rho/\rho_0$	Cambio relativo de la resistividad
$\lambda$	Longitud de onda
$I$	Intensidad de los picos de rayos X
$W$	Espesor de la muestra
$p$	Densidad de huecos
$q$	Carga eléctrica
$\alpha$	Coefficiente de absorción
$\theta$	Ángulo de difracción de rayos X
$\kappa$	Coefficiente de extinción
$\rho$	Tensor de resistividad
$\nu$	Frecuencia del fotón incidente
$\chi$	Susceptibilidad magnética

## Siglas y abreviaciones

AC	Alternate Current
AFM	Atomic Force Microscopy
CMR	Colossal Magnetoresistance
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DFT	Density Functional Theory
O-DMS	Oxide-Based Diluted Magnetic Semiconductors
DMS	Diluted Magnetic Semiconductors
FWHM	Full Width at Half Maximum
GMR	Giant Magnetoresistance
HR-TEM	High Resolution-Transmission Electron Microscopy
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrared
ITO	Indium Tin Oxide
LT-MBE	Low Temperature-Molecular Beam Epitaxy
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MFM	Magnetic Force Microscopy
Mosfet	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MRAM	Magnetoresistive Random Access Memory
MTJ	Magnetic Tunnel Junction

NNH	Nearest Neighbor Hopping
NVM	Non Volatile Memory
PDB	Protein Data Base
PDF	Powder Diffraction File
PID	Proportional Integral Derivative
PLD	Pulsed Laser Deposition
PPMS	Physical Property Measurement System
QDS	Quantum Dots
ReRAM	Resistive Random-Access Memory
SEM	Scanning Electron Microscope
SEMPA	Scanning Electron Microscopy with Polarization Analysis
SLED	Spin Light Emission Dispositive
SOT	Spin-Orbit Torque
SRAM	Static Random Access Memory
STT	Spin-Transfer Torque
TEM	Transmission Electron Microscopy
TMR	Tunnel magnetoresistance
VRH	Variable Range Hopping
VSM	Vibrating Sample Method
WD-Motion	Wall Domain-Motion
XRD	X Ray Diffraction

# Presentación

El texto *Nanomateriales que revolucionan la tecnología: perspectivas y aplicaciones en espintrónica* representa una primera aproximación a la posibilidad de comprender y afianzar muchos de los conocimientos existentes, y otros nuevos, generados a partir del estudio minucioso y detallado de los sistemas que nos gobiernan, como lo son, específicamente, los nanomateriales.

Este libro contiene fundamentos importantes desarrollados en trabajos de investigación, análisis y documentación, que permiten conocer la incidencia positiva de nuevos materiales basados en nanoestructuras semiconductoras y sus potenciales aplicaciones en sistemas de resguardo de la información y en la revolución tecnológica marcada por la espintrónica.

Queremos también resaltar la relevancia de trabajar con aliados estratégicos a manera de concurso mancomunado con redes y grupos de investigación, centros de excelencia, personal científico, laboratorios, tecnología soportada por firmas de reconocimiento mundial y alta calidad científica y tecnológica, entre otros factores. Por lo anterior, es importante mencionar la colaboración con la empresa privada Intercovamex de México, gracias a su aporte e interacción, fue posible la vinculación de nuevos sistemas de alta tecnología y el desarrollo de las ideas y proyectos. Gracias a la cooperación con esta empresa que, desde su creación en 1991, ofrece al mundo de la ciencia y la industria soluciones tecnológicas para depósitos de películas delgadas en alto y ultraalto vacío, con marcas y productos mundialmente reconocidos; de igual manera se resalta su trabajo con los más altos estándares de calidad en soporte técnico y un departamento de ingeniería que ha desarrollado y fabricado sistemas de depósito para la síntesis de nuevos materiales avanzados como las nanoestructuras magnéticas presentadas y estudiadas a lo largo de este libro.

Por último, queremos resaltar la participación del Ing. Jean Marc Zisa, fundador y presidente de la compañía, con más de 30 años de experiencia en instrumentación científica para este campo, quien se vinculó como coeditor, contribuyendo a la divulgación científica y transmisión del conocimiento para los lectores inquietos por el tema y las futuras generaciones.



Distribuidor y fabricante de equipos de vacío industrial  
e instrumentos científicos para I+D y control de calidad.





# Prólogo

El mundo de los materiales semiconductores y magnéticos ha sido acogido durante los últimos años por un alto número de investigadores e instituciones a nivel mundial, con el objetivo de aprovechar al máximo sus propiedades y comportamientos. Actualmente, el interés de la comunidad científica se ha enfocado en obtener sistemas y estructuras denominados semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés) y diversos materiales para el desarrollo de la espintrónica.

El presente trabajo centra su atención en el estudio de materiales y sistemas que, basados en matrices semiconductoras, permiten su disposición en aplicaciones directas a la espintrónica. Así mismo, el documento pretende sintetizar, dando relevancia a la investigación realizada alrededor de sistemas DMS basados en  $(\text{Ga}\Delta)\text{Sb}$ :  $\Delta=\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Co}$ ) y destacando los conceptos y elementos importantes para la comprensión de algunas propiedades que gobiernan este tipo de compuestos, junto con los resultados obtenidos para su aplicación en dispositivos y desarrollo de uso nanotecnológico.

Los temas han sido abordados de manera sencilla, sin dejar de lado el trato riguroso de los conceptos involucrados y el análisis de los resultados en comparación con muchos reportes citados. A lo largo del texto se incluyen ideas de un sin número de trabajos reportados en literatura científica de alto impacto derivados de la investigación que, sin lugar a duda, soportan la validez y contundencia de lo estudiado, generando nuevas expectativas y trabajos futuros para su aplicación en dispositivos innovadores.

Este es un texto divulgativo e investigativo que puede considerarse como introductorio en temas de materiales basados en tecnología emergente que explota tanto la carga del electrón como su espín, y que, indiscutiblemente, puede llegar a ser una buena excusa para adentrarse en el campo de la nanotecnología y su incidencia en el desarrollo de la tecnología mundial. Estudiantes de final de carrera, iniciantes de programas de posgrados e inquietos por el conocimiento básico de la física, podrán encontrar fundamentos importantes para describir el funcionamiento de los DMS desde la etapa de la síntesis, las técnicas experimentales para su caracterización y, posteriormente, la construcción de posibles sistemas de almacenamiento

de la información. De igual manera, al final del documento, se definen algunos de los conceptos involucrados a lo largo del texto que permitirán al lector una mayor comprensión de los temas tratados en torno al objeto del mismo.

**Los autores**

## Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia, cuyos compromisos misionales están enfocados en la generación de nuevo conocimiento, lo que la convierte en líder del desarrollo y la innovación científica y tecnológica en el país. Estos esfuerzos institucionales se reflejan en la producción de textos como el aquí presentado, puesto que gran parte de los resultados experimentales han sido posibles gracias al apoyo logístico brindado a través de sus convenios nacionales e internacionales que fomentan el trabajo en equipo entre investigadores, científicos y actores esenciales para la generación de ciencia, y que son administrados por el Departamento de Física, la Facultad de Ciencias, Sede Bogotá, a quienes extendemos nuestro sentimiento de gratitud y el reconocimiento en la asistencia y guía para la obtención de esta publicación.

Además, agradecemos a Colciencias por la financiación de proyectos, particularmente, el titulado “Semiconductores Magnéticos Diluidos Nanoestructurados Basados en Ga-(Mn,Ni)-Sb para Aplicaciones en Espintrónica”, que permiten la vinculación y formación de estudiantes de pregrado, maestría y doctorado en Ciencias – Física, y de los cuales provienen muchos de los resultados experimentales mostrados en este documento. También esta institución nacional nos ofreció la oportunidad de contar con el soporte experimental requerido para el desarrollo de los trabajos de tesis en torno a la investigación de materiales en espintrónica y la obtención de aportes significativos en la frontera del conocimiento. De forma atenta, manifestamos nuestra gratitud a esta institución por el soporte dado a los coautores Heiddy Paola Quiroz Gaitán y Jorge Arturo Calderón Cómbita a través de las becas 727 y 785 de Doctorado Nacional, apoyo fundamental en la producción y culminación de los productos sobre los que trata la disertación de este libro.

Así mismo, queremos resaltar el apoyo recibido por medio de la financiación del proyecto titulado “Efectos de la Adición de Co Sobre la Microestructura y las Propiedades Morfológicas de Aleaciones Intermetálicas Basadas en  $\text{TiO}_2$ ”, por parte de la Dirección de Investigación y Extensión Sede Bogotá (DIEB) de la Universidad Nacional de Colombia, con el cual fue posible explorar la fabricación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas

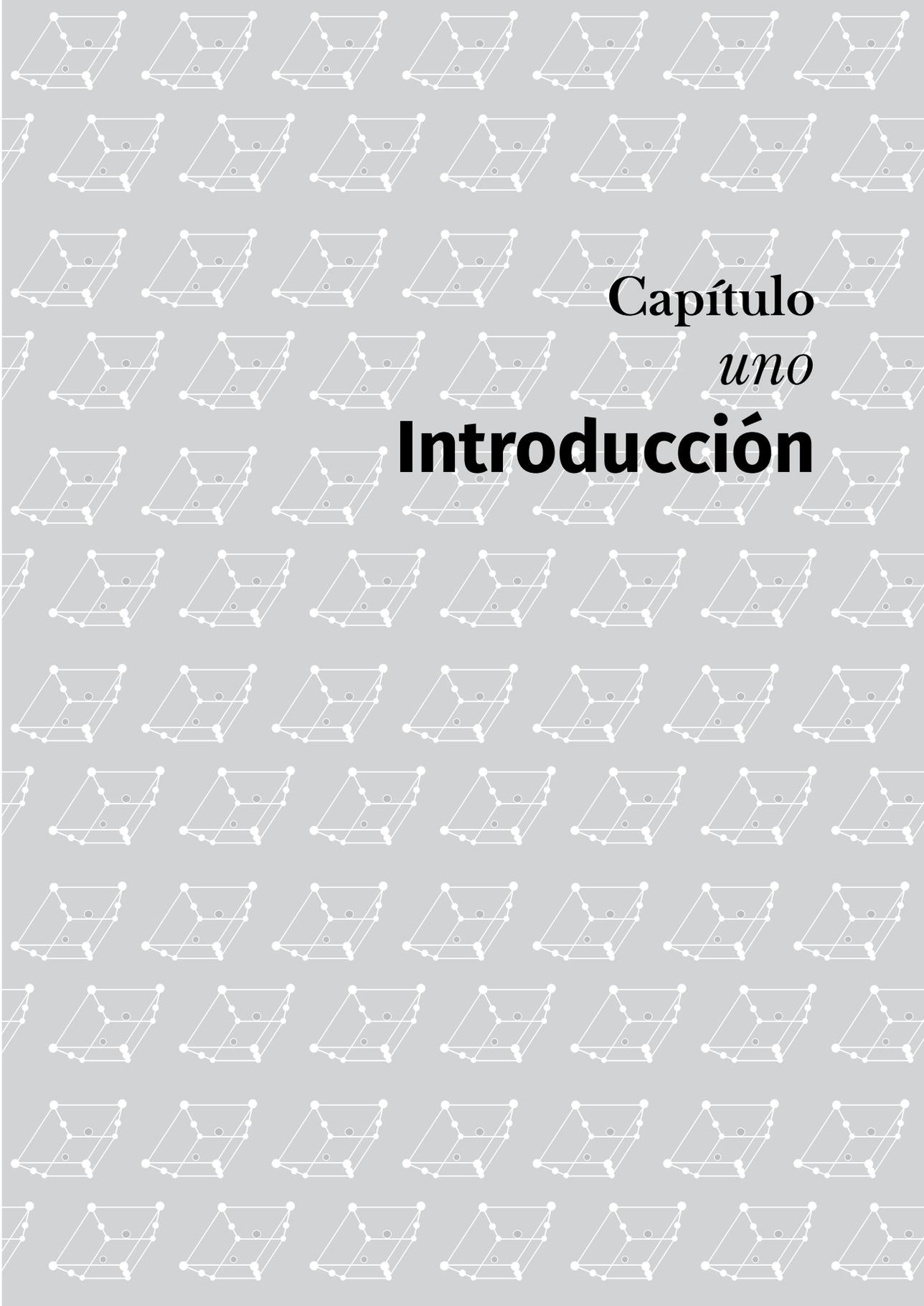
con Co como material para el desarrollo de compuestos en la electrónica moderna, las memorias no volátiles y la espintrónica.

También queremos manifestar un especial agradecimiento al Ing. Jean Marc Zisa, presidente de la compañía Intercovamex, quien, además de su labor como empresario, colaborador y amigo, siempre estuvo presto a compartir experiencias investigativas y laborales, y jugó un papel importante como coeditor de esta publicación.

Finalmente, damos las gracias a todos aquellos profesores, colegas y estudiantes, particularmente, a los miembros del Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, con quienes compartimos la travesía vivida desde la obtención de las muestras de estudio, su análisis, la generación de artículos de alto impacto científico y productos de investigación que soportan los ejes temáticos del presente texto, hasta la escritura y la revisión de esta primera edición.

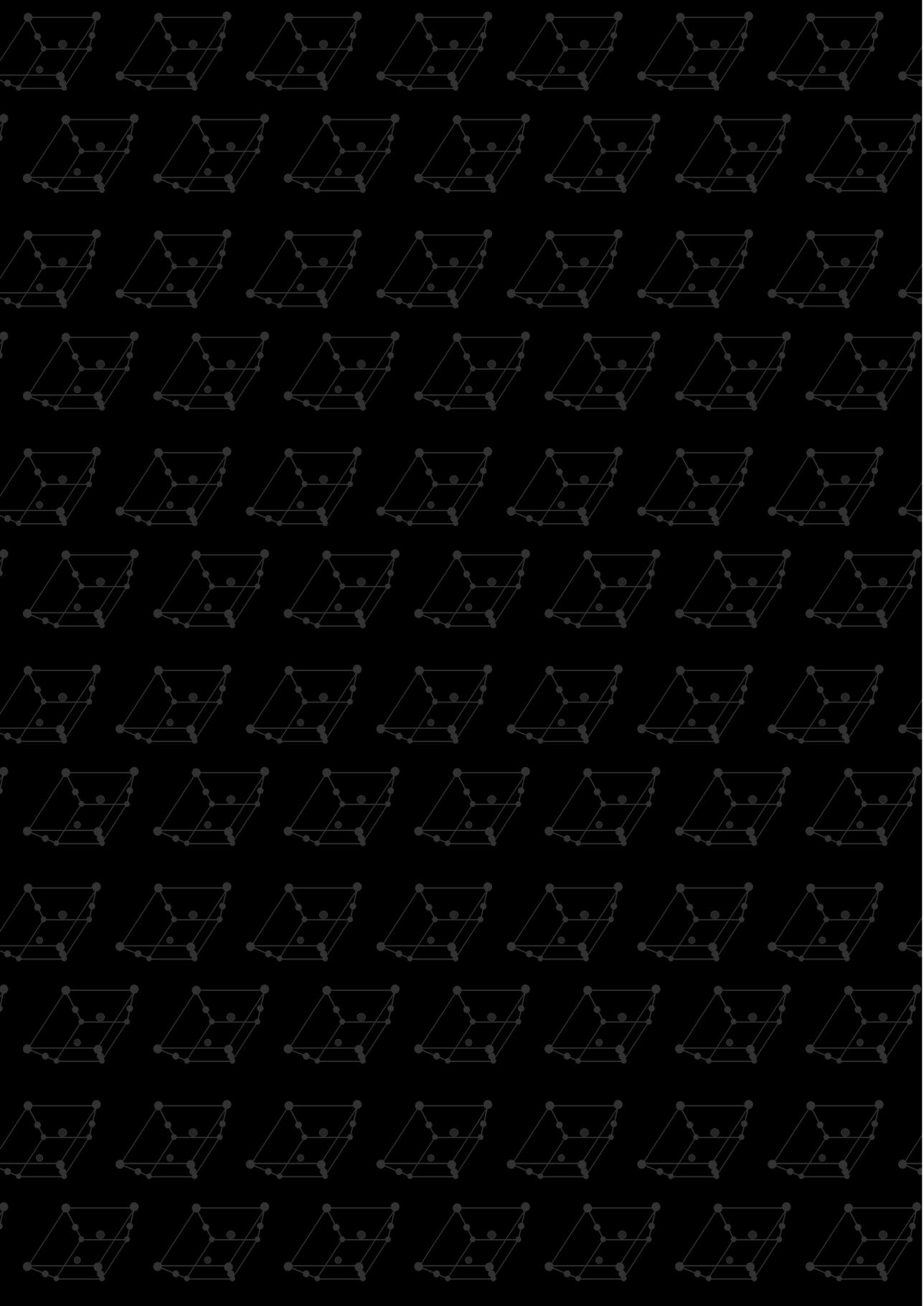
A nuestros familiares y amigos, por su gran paciencia y apoyo incondicional para el alcance de esta meta. A todos aquellos que de una u otra forma nos permitieron la materialización de nuestras ideas y la divulgación del saber científico. A todos ustedes, ¡mil y mil gracias!

**Los autores**



Capítulo  
*uno*

**Introducción**



La evolución humana ha estado vinculada al conocimiento sobre los fenómenos físicos que gobiernan su entorno y al ingenio en la construcción de herramientas que ayuden a enfrentar las dificultades de la existencia misma. La indagación, impulsada por la curiosidad intrínseca de los seres humanos, ha sido capaz de diseñar una manera de entender los fenómenos físicos para convertir herramientas en algo más que una mera extensión de los sentidos básicos; ha sido capaz de transformar y construir ideas y conceptos que sobrepasan las fronteras de los sentidos, y logran mostrar una profunda comprensión del universo en que vivimos.

En este sentido, el estudio de las propiedades físicas de los materiales ha sido un campo de investigación permanente desde el cual se ha promovido la transformación de las herramientas con las que exploramos el mundo. La investigación, innovación y el desarrollo tecnológico se han vuelto los pilares sobre los que la civilización humana se ha posado para su crecimiento. Esto ha permitido pasar de la investigación de metales y aleaciones y semiconductores al diseño de materiales novedosos con aplicaciones en el desarrollo de la computación cuántica, conocidos como materiales espintrónicos.

En los últimos setenta años el desarrollo tecnológico se ha enfocado en la investigación y aplicación de dispositivos electrónicos basados en materiales semiconductores que tienen propiedades optoelectrónicas interesantes como son el arseniuro de galio (GaAs), antimoniuro de galio (GaSb), el óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) o el silicio (Si) microcristalino, conocido por su gran relevancia en aplicaciones con sistemas fotovoltaicos, entre otros [1,2,3]. Sin embargo, la necesidad de tener dispositivos cada vez más pequeños, de mayor capacidad y velocidad de respuesta frente a la señal adquirida ha desencadenado la investigación en nuevos materiales que aprovechen tanto la carga electrónica como la propiedad de espín de los portadores de carga. A los materiales que explotan estas características para mejorar las propiedades físicas de los dispositivos electrónicos se les conoce como materiales espintrónicos.

Es de resaltar que la investigación alrededor de las propiedades físicas de los materiales espintrónicos basados en semiconductores primarios para el desarrollo de dispositivos electrónicos actuales, tales como el GaAs, GaSb,  $\text{TiO}_2$ , entre otros, se ha enfocado principalmente en conseguir la inclusión de elementos de transición como lo son el manganeso (Mn), níquel (Ni) o el cobalto (Co) en dichas matrices semiconductoras, permitiendo que estos materiales presenten propiedades magnéticas con temperaturas críticas superiores a la temperatura ambiente (300 K) y así facilitar su implementación en aplicaciones directas y en la producción a nivel industrial de dispositivos espintrónicos [4,5]. Así mismo, es indispensable comprender los mecanismos de transporte, la determinación de la naturaleza magnética y la respuesta a la interacción con estímulos físicos externos, como las ondas electromagnéticas, para lograr el control de dichas propiedades en

relación con los métodos de fabricación y los parámetros involucrados en los procesos de síntesis.

En este sentido, es importante comprender que la reducción de las dimensiones de los materiales utilizados para la obtención de dispositivos electrónicos es, hoy por hoy, un objetivo fundamental en el desarrollo de la nanotecnología para lograr la modificación de las propiedades físicas en las que se basa la funcionalidad de los mismos. La búsqueda del dominio en la orientación de los espines de los portadores de carga y la vinculación entre las propiedades de transporte y la capacidad para mantener las propiedades magnéticas necesarias para lograr el control de las corrientes de espín polarizado requeridas para la codificación de la información son sustancialmente afectadas por el espesor de las capas del material, integradas en la construcción de los dispositivos electrónicos. Así, el estudio de materiales alternativos a la electrónica convencional igualmente promisorios como el grafeno ha sido de gran interés científico para la obtención de posibles materiales espintrónicos [6].

De esta manera, los esfuerzos dirigidos a la fabricación de materiales DMS nanoestructurados no solo se han centrado en la obtención de películas delgadas, sino también en el estudio de sistemas mesoscópicos como puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés). La síntesis con estructuras morfológicas tipo nanobarras, nanohilos y nanopartículas han sido también parte de un amplio campo de descubrimientos [7,8]. La fabricación de nanopartículas de materiales DMS inmersas en estructuras tipo andamio fabricadas a partir de nanotubos o de materiales mesoporosos [9], silica mesoporosa, por ejemplo, ha dado vía libre para pensar que estos mecanismos compuestos de nanoestructuras puedan contribuir en la obtención de materiales que permitan un mejor control de la dinámica de espines asociada a la manifestación de propiedades magnéticas y de transporte favorables para el avance de la espintrónica y la computación cuántica.

Es necesario aclarar que la obtención de los materiales espintrónicos no debe suponerse atada a los semiconductores no orgánicos, ya que estudios recientes muestran que es posible obtener un comportamiento de la dinámica de espín en compuestos orgánicos análogo a los manifestados por los DMS basados en compuestos inorgánicos, lo que también hace que las posibilidades para el progreso de la espintrónica tengan una mayor proyección y resultados promisorios [10].

Los caminos que pueden tomar las diversas investigaciones sobre los materiales espintrónicos dependen, significativamente, del propósito de su aplicación, de la reproducibilidad y control de las propiedades físicas en relación con los parámetros de síntesis, la manifestación de un comportamiento magnético estable a temperaturas comparables con la temperatura ambiente o superiores, la durabilidad, su amabilidad con el medio ambiente y su eficiencia y consumo de energía, entre otras

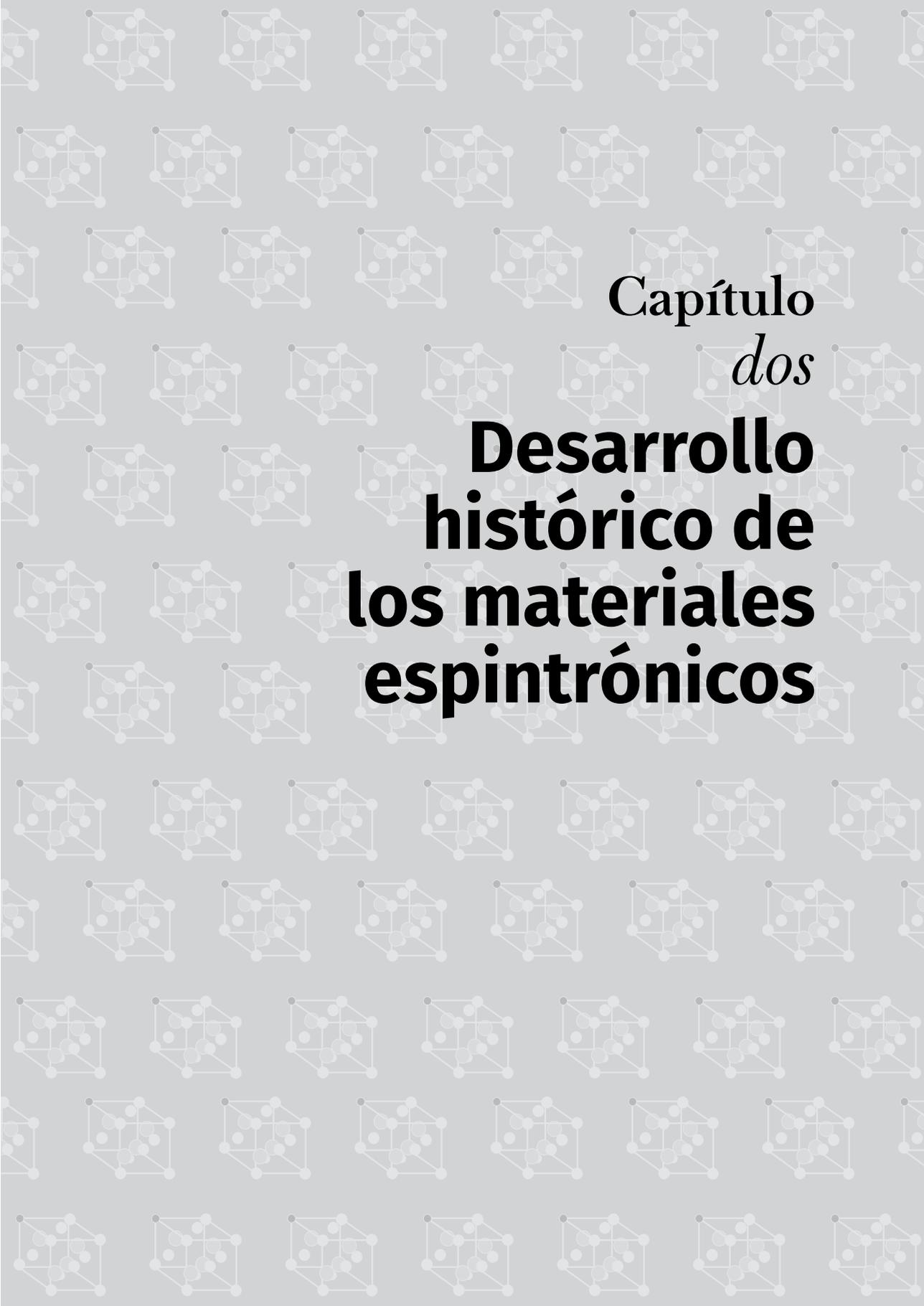
características. Por estas razones, la síntesis y estudio de las propiedades que gobiernan a este tipo de materiales DMS que puedan cumplir con todas las expectativas es una ardua e importante tarea. Además de los análisis sobre las nuevas teorías que dan comprensión a los fenómenos macroscópicos que se manifiestan, debido a las cualidades cuánticas relevantes en los sistemas mesoscópicos, las interacciones de intercambio entre los portadores de carga con los electrones localizados pertenecientes a los iones magnéticos incluidos en la matriz semiconductor son aún objeto de intensos esfuerzos investigativos.

De igual forma, las condiciones de aleatoriedad en la distribución de los iones magnéticos junto con la baja concentración de los mismos en relación con el compuesto a sustituir en la matriz semiconductor hacen que algunos sistemas DMS se caractericen por la formación de fases binarias inmersas en dicha matriz semiconductor. Lo anterior permite la nucleación o crecimiento de una fase binaria secundaria del compuesto semiconductor y que es dada por la combinación entre los iones magnéticos y los elementos del compuesto base de la matriz semiconductor. Esto ha llamado la atención de los científicos, dado que algunas de estas aleaciones presentan propiedades magnéticas interesantes, pese a que se degeneran o degradan en mayor medida las propiedades semiconductoras de la matriz, conservando el estado semiconductor para usos tecnológicos importantes [11].

Aunque se ha logrado la construcción de sistemas espintrónicos que funcionan en aplicaciones como memorias no volátiles (NVM-MRAM, por sus siglas en inglés), su implementación a nivel industrial aún presenta algunos inconvenientes. Estos inconvenientes también se presentan en el *Spin Light Emission Diode* (SLED), cuya emisión se caracteriza por ser luz polarizada circularmente debido a la recombinación electrón-hueco en la que, por conservación del momento angular, la luz emitida se encuentra polarizada, lo que constituye un gran avance en la transformación de herramientas electrónicas para dar cabida a una mejor tecnología [12].

En este documento se mencionan los métodos de síntesis más importantes en la fabricación de materiales aplicados a sistemas espintrónicos, proponiendo el método de pulverización catódica o *sputtering* como un método alternativo para la obtención de aleaciones que permitan el avance de la espintrónica a través de la tecnología de capa delgada. También se realiza un énfasis en las distintas configuraciones y parámetros de síntesis que permiten la fabricación de capas o películas delgadas nanoestructuradas de  $(\text{Ga}\Delta)\text{Sb}$ :  $\Delta=\text{Mn, Ni}$  y  $\text{TiO}_2$  (Co), junto con las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades físicas de estos materiales (propiedades estructurales, ópticas, eléctricas, morfológicas y magnéticas), que permiten su consideración como candidatos promisorios para ser considerados materiales espintrónico.





Capítulo  
*dos*  
**Desarrollo  
histórico de  
los materiales  
espintrónicos**



La espintrónica, que genera cambios importantes y revolucionarios en la microelectrónica, fue anticipada por el gran físico Richard Feynman, premio nobel de física, 1965, quien desde su trabajo visualizó la aparición de la nanotecnología y la posibilidad de obtener dispositivos y sistemas miniaturizados y gobernados por interacciones entre espines. En una de sus conferencias deslumbró al mundo pronosticando la posibilidad de obtener alambres con anchos de alrededor de cien átomos y circuitos operando con interacción de espines cuantizados.

I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements—and by little, I mean little. For instance, the wires should be 10 or 100 atoms in diameter, and the circuits should be a few thousand angstroms across... We can use, not just circuits, but some system involving the quantized energy levels, or the interactions of quantized spins, etc.

La espintrónica (formada a partir de las palabras “espín” y “electrónica”) puede ser considerada, hoy por hoy, como una rama emergente de la física que tiene en cuenta no solo la carga del electrón sino también su propiedad de espín.

En el año 1996, el término *spintronics* o “espintrónica” fue propuesto por S. A. Wolf, como parte de la terminología científica en la Agencia de proyectos de investigación avanzada de defensa (*Defense Advanced Research Projects Agency*). Este término se utiliza para referirse a la parte de la física que estudia la manipulación, grabado y transmisión de información por medio del espín electrónico, como una cualidad adicional o en reemplazo de la carga eléctrica en los dispositivos electrónicos [13]. Sin embargo, los fenómenos asociados a la manipulación y el transporte de espines polarizados a largas distancias y a bajas temperaturas de las corrientes eléctricas en materiales específicos, como aquellos que presentan la particularidad ferromagnética, representan el fundamento de algunas características de interés para la espintrónica y fueron descubiertos entre las décadas de los setenta y los ochenta. Este es el caso de, por ejemplo, la magnetorresistencia producida por fenómenos como el efecto túnel (TMR, por sus siglas en inglés) en el que la probabilidad de tunelamiento varía con respecto a la polarización de espín de las corrientes eléctricas en sistemas como las junturas magnéticas de tunelamiento. Este fenómeno fue reportado por primera vez en 1975 por Jullière *et al.* [14] a temperaturas considerablemente bajas. Sin embargo, hasta el año de 1995, Miyazaki *et al.* y, de manera independiente, Moodera *et al.* [12] fue posible obtener resultados de TMR en junturas de tunelamiento magnéticas con una tasa mayor al 10 % en el cambio de la resistencia eléctrica a temperatura

ambiente. Después de estos descubrimientos una gran cantidad de trabajos se han publicado sobre los aspectos fundamentales en la comprensión de los fenómenos físicos involucrados [12] o en los métodos de síntesis de los sistemas de juntas magnéticas de tunelamiento. Con particular interés, se debe destacar también la construcción de MRAM basada en estos sistemas [14].

Pese a los hechos anteriores, se señala como origen de la espintrónica al descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés) a temperatura ambiente, realizado por Albert Fert y Peter Grünberg en 1988 [15,16], lo que significó un potencial aporte a la implementación de la misma en los equipos o sistemas de cómputo. La síntesis de películas delgadas que presentan el efecto GMR fue desarrollada por Stuart Parkin y Kevin P. Roche de IBM Research en 1989, usando como método de fabricación la pulverización catódica o *sputtering*, para la mejora de los sistemas de lectura y escritura de los discos duros [17]. Así, en 1997, IBM introduce los primeros discos duros basados en GMR dando el salto tecnológico que significó el Premio Nobel de Física para los dos científicos descubridores del fenómeno GMR en el año 2007.

Luego del descubrimiento de la GMR, la comunidad científica ha mostrado un gran interés en el estudio de las propiedades físicas de materiales que permitan la manipulación y conservación de la información de manera no volátil y la transferencia de información a partir de la polarización del espín electrónico. El resultado de esta búsqueda puede entenderse como la definición de tres tópicos de interés para el desarrollo de la espintrónica y la computación cuántica. En primer lugar, la espintrónica basada en materiales metálicos, como la tecnología basada en GMR y TMR. En segundo lugar, la inyección de espines electrónicos polarizados en matrices inorgánicas semiconductoras, comunes en los dispositivos electrónicos empleados en la actualidad, como el GaAs para la fabricación de transistores, el GaSb usado en optoelectrónica o el Si utilizado en microprocesadores, entre otros. Este ha sido un campo muy investigado debido al interés que muestran muchos grupos en obtener válvulas de inyección de espín y propiedades de transporte de espín aplicando una puerta de voltaje para rotar los espines inyectados gracias a una fuerte interacción espín-órbita, lo que contrasta con la obtención de transistores de efecto de campo de Metal-Óxido-Semiconductor (MOSFET, por sus siglas en inglés) usando espines polarizados, basados en silicio, los cuales se han tratado de desarrollar desde la década de los noventa [14].

A partir de 1999, un tercer tema se ha explorado como parte del desarrollo de sistemas espintrónicos basándose en la baja interacción espín-órbita que, comparativamente, exhiben las moléculas, algo muy conveniente para mantener la coherencia entre las corrientes de espines polarizados, una condición necesaria para la construcción de dispositivos de computación cuántica conocidos como MOSFET de espín tipo Uchihara-Tanaka [14,18].

Comúnmente, moléculas nanocarbonáceas (moléculas ricas en carbono), como los nanotubos de carbono, fullerenos, grafeno y otras moléculas orgánicas, han sido estudiadas intensamente, obteniendo resultados interesantes, además de mostrar comportamientos diferentes a los evidenciados en los materiales metálicos o semiconductores inorgánicos para espintrónica, todos ellos referidos a las propiedades de transporte gobernadas por el tunelamiento dependiente del espín [14].

En consecuencia, en el año 2002, el grupo de V. Dediu *et al.* [19] publicó las primeras investigaciones que muestran el gran potencial de los materiales plásticos constituidos por una variedad de compuestos orgánicos, sintéticos o semisintéticos para el desarrollo de dispositivos espintrónicos a temperatura ambiente. Las investigaciones de Min Ouyang y David D. Awschalom [20] acerca de la factibilidad de la obtención de puntos cuánticos como puertas de transferencia de espín y el estudio de F. Wang *et al.* [21] sobre la fabricación de dispositivos de válvulas de espín basadas en materiales orgánicos muestran que el gran esfuerzo de la comunidad científica se ha dirigido a la comprensión de los efectos y condiciones necesarias para lograr el control sobre el grado de polarización de espín de las corrientes eléctricas y sus diversos mecanismos de transporte y transferencia entre los distintos componentes.

El interés por la obtención de materiales que sirvan en la transición tecnológica entre la electrónica y la espintrónica se fue desarrollando paralelamente a los estudios sobre materiales metálicos y orgánicos. Asimismo, el estudio de materiales semiconductores con la incorporación aleatoria y sustitucional de iones de elementos de transición, como el manganeso (Mn), el cobalto (Co) o el níquel (Ni), en las décadas de los ochenta y noventa, fue abordado con intensidad. La síntesis de semiconductores tipo II-VI como matriz semiconductoras fue de gran interés para la comunidad científica durante la década de los ochenta. En estos estudios, el telurio de cadmio (CdTe) fue la matriz semiconductoras más destacada para la síntesis de este tipo de dispositivos [22,23,24].

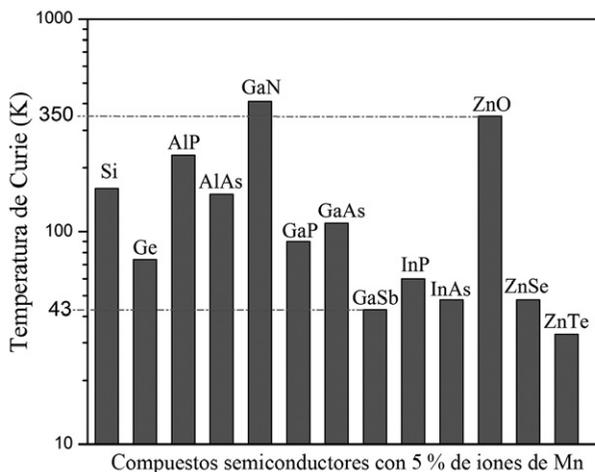
Sin embargo, en la década de los noventa el grupo de Hideo Ohno *et al.* [25,26] logra sintetizar matrices semiconductoras tipo III-V con iones de metales de transición que dotan al material de propiedades magnéticas, conservando, en su mayoría, sus propiedades semiconductoras. En este trabajo se reportaron las propiedades de magnetotransporte del compuesto GaAs dopado con Mn y sintetizado por el método de epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) como un nuevo DMS [25]. En este trabajo se resalta la amplia investigación en los semiconductores II-VI cuyos elementos de transición son fácilmente incluidos en la matriz semiconductoras a altas concentraciones y se destacan los pocos reportes realizados hasta el momento sobre otros tipos de matrices III-V como el InAs y el GaSb [25].

El GaAs con variación en la concentración de iones de Mn demostró propiedades ferromagnéticas asociadas a las interacciones de intercambio

entre los electrones de los enlaces que conforman el material (orbitales *sp*) y los electrones de la capa *d* de los iones de transición. Las propiedades de magnetotransporte y paramagnetismo en este tipo de compuestos fueron estudiadas en 1997 por Ohno [26], quien evidenció la formación de *clusters* de fases generados por la combinación entre el Mn y el elemento del grupo v presente en la matriz semiconductor.

Pese a las propiedades interesantes que evidencian los DMS, la investigación se ha enfocado en la búsqueda de materiales con temperaturas críticas superiores a la temperatura ambiente ( $T \geq 300\text{K}$ ). En el 2000, Dielt *et al.* [27] realizaron una estimación teórica de las temperaturas de Curie o temperatura crítica ( $T_c$ ) de distintos semiconductores del tipo III-V, basándose en el modelo de Zener para el ferromagnetismo y usando como elemento de transición el Mn a bajas concentraciones (menores al 5% en relación con la cantidad del elemento del grupo III en la matriz semiconductor) [28]. Pese a la existencia de materiales como el ZnO y el  $\text{TiO}_2$ , dopados con Co o Mn con valores en  $T_c$  superiores a la temperatura ambiente, estos materiales no se caracterizan por ser usados como base para aplicaciones electrónicas cercanas al desarrollo ya bastante avanzado en la electrónica de los elementos III-V. Por esta razón, los materiales como el GaAs y el GaSb dopados con Mn y el  $\text{TiO}_2$  con Co han sido ampliamente estudiados sin haber podido conseguir que las temperaturas críticas superen los 200 K, 45 K y 450 K, respectivamente (ver figura 1).

**Figura 1.** Valores calculados por Dielt *et al.* para las temperaturas de Curie de algunos compuestos semiconductores del tipo III-V y elementos del grupo IV como el Ge y el Si, tomando concentraciones menores al 5% de iones de Mn



Fuente: elaboración propia con datos de Dielt T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D [27].

Aun cuando las condiciones de preparación de estos materiales cuentan con un control riguroso en parámetros, como lo son la temperatura de sustrato, la tasa de crecimiento, la cantidad del elemento de transición inmerso en la matriz semiconductor en formación y la calidad del cristal, entre otros, la temperatura de Curie ha sido uno de los mayores obstáculos para lograr la implementación de este tipo de materiales a un nivel industrial. Si bien existen aplicaciones como las MRAM, no se ha logrado obtener un reemplazo o mejora significativa en los dispositivos electrónicos que se basan, actualmente, en tecnología de película delgada de semiconductores III-V.

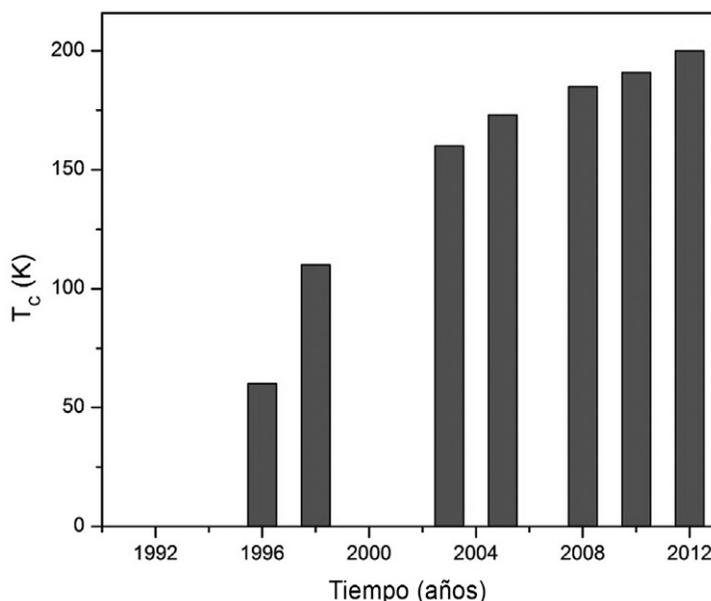
En perspectiva, la comprensión de las propiedades magnéticas inducidas por la inclusión de los iones de metales de transición representa el mayor reto en la obtención de materiales espintrónicos para la comunidad científica. En particular, las propiedades exhibidas por el compuesto GaAs:Mn como el orden ferromagnético y la dependencia de  $T_C$  con la densidad y tipo de portador de carga, la concentración de Mn y la naturaleza de la posición de los mismos en la red [29] se han convertido en características primordiales para establecer la funcionalización del material en las aplicaciones electrónicas.

En este sentido, el control de la característica ferromagnética del GaAs:Mn es mediado por las vacancias o huecos en el material. La densidad de huecos ( $p$ ) en la banda de valencia interviene en la comunicación entre los momentos magnéticos de los iones de Mn, de manera que su incremento favorece el ordenamiento ferromagnético y el incremento en la temperatura crítica del compuesto, en contraste con los materiales II-VI en los que el incremento en el dopaje de Mn aporta un aumento en la densidad de huecos pero la interacción de sus momentos magnéticos es de tipo antiferromagnético [30]. En consecuencia, varios esfuerzos se han realizado con el fin de establecer el rol de las impurezas magnéticas en la temperatura crítica del material. Wang H. L. *et al.* [30] presentan una discusión sobre los factores y los métodos típicos empleados para el incremento de la temperatura crítica. La figura 2 ilustra el incremento de la  $T_C$  cronológicamente para el GaAs:Mn.

Si bien el incremento en los valores de  $T_C$  es significativo, como se evidencia en la figura 2, estos valores aún se encuentran alejados de la temperatura ambiente y, por ende, su implementación en aplicaciones tecnológicas es limitada.

Por otra parte, los métodos implementados para el incremento en la  $T_C$  del GaAs:Mn se han basado en dos tipos de mecanismos. Por un lado, se considera que los huecos existen en las bandas de impureza incluso para concentraciones altas de Mn en la matriz semiconductor, contrario al segundo planteamiento, en el cual las bandas de impurezas separadas no existen para concentraciones próximas al 2%. Sin embargo, ambos mecanismos han dado soporte al esquema del ferromagnetismo mediado por la densidad de huecos y han explicado la manipulación de la  $T_C$  a través de la aplicación de un campo eléctrico [30].

**Figura 2.** Reporte del progreso en el incremento de la temperatura crítica ( $T_c$ ) del compuesto GaAs:Mn aportado por distintos autores al transcurrir los años

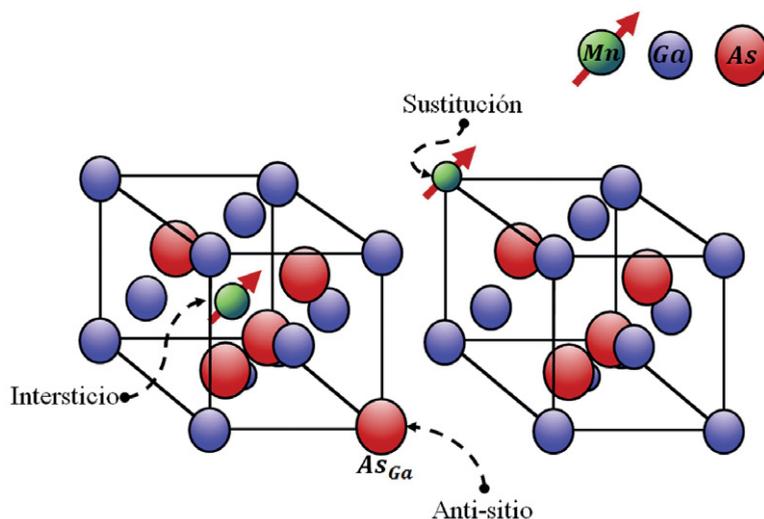


Fuente: elaboración propia con datos de Wang H, Chen L, Zhao J [30].

Así, en el régimen de la banda de impureza, la localización del nivel de Fermi juega un rol fundamental para determinar la temperatura crítica del compuesto, puesto que cuando se localiza en medio de la banda de impurezas, los estados de los huecos son los más extensos posibles. La capacidad de sintonizar la localización del nivel de Fermi ha sido estudiada a partir de los distintos mecanismos de dopaje de Mn o de otros elementos que compensen la distribución de los estados de huecos y permitan el ajuste adecuado del nivel de Fermi. En esencia, lo que se ha realizado ha sido posible porque los iones de Mn pueden ocupar varias posiciones dentro de la matriz semiconductor, ya sea como intersticios o intercambios sustitucionales, como se ilustra en la figura 3.

En efecto, varios métodos específicos han sido desarrollados para sintonizar el nivel de Fermi a través del control apropiado de la concentración de Mn intersticial [30], la compensación de los estados de huecos por medio de la inclusión simultánea de Si [31,32], carbono [33] y sus efectos como impurezas donadoras han mostrado el incremento monótono de  $T_c$  debido al aumento en la concentración de elementos donadores. Adicionalmente, la energía de enlace de los átomos de Mn, que actúan como impurezas aceptoras, puede afectar la localización y el ancho de las bandas de impurezas mejorando la movilidad de los huecos y, por ende, incrementando la  $T_c$ .

**Figura 3.** Posiciones que pueden ocupar los iones de Mn en la matriz semiconductor. Se ilustran los defectos anti-sitio, cuando un átomo As sustituye a un átomo de Ga en la red



No obstante, en el régimen de la banda de valencia, se considera la interacción de intercambio de los electrones itinerantes de los orbitales  $sp$  y los electrones altamente localizados del orbital  $d$  de los iones magnéticos. Por medio del modelo de Zener y la aproximación de campo medio, se establece la relación directa de la  $T_C$  [34,35] con la concentración efectiva de Mn y  $p^{1/3}$ , prediciendo que para alcanzar una  $T_C$  igual a la temperatura ambiente se requieren valores de 12.5% y  $3.50 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente.

Sin embargo, en el crecimiento del compuesto GaAs:Mn por técnicas como epitaxia de haces moleculares a bajas temperaturas (LT-MBE, por sus siglas en inglés), se presentan imperfecciones indeseadas y de difícil control como los defectos anti-sitios, llamados de esta manera debido a que los átomos de As ocupan la posición que le correspondería a un átomo de Ga en la red, además de los intersticios. Ambos actúan como donadores cargados positivamente compensando los huecos que aportan los intercambios sustitucionales entre los iones de Mn y los átomos de Ga en la matriz semiconductor (ver figura 3).

De esta manera, la interacción entre los iones de Mn intersticiales y aquellos que hacen intercambio sustitucional en la red afectan el incremento de la  $T_C$ , dado que se da un acople de superintercambio, generando una contribución antiferromagnética a la interacción de intercambio de la característica ferromagnética de vecinos cercanos dada por los iones de Mn sustitucionales.

Pese a los esfuerzos por tratar de incrementar la  $T_c$  a partir de la inclusión de impurezas de elementos como el berilio, el carbono o cromo [30], desafortunadamente, tanto  $p$  como  $T_c$  no resultan favorecidas. Aun cuando se ha reportado un valor de  $T_c$  de 280 K para muestras fabricadas a partir de la implantación de Mn en una matriz de p-GaAs:C, la evidencia presentada por Park *et al.* genera una duda razonable que no permite establecer si el comportamiento ferromagnético fue aportado por el compuesto GaAs:Mn o por las fases binarias formadas por el codopaje en el momento de la síntesis de las mismas [36].

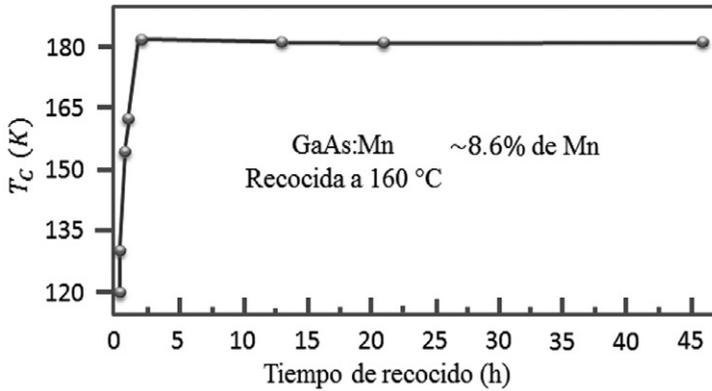
En vista de que la cantidad de defectos como los intersticios y los anti-sitios afecta de manera importante la característica ferromagnética del compuesto, varios trabajos se han realizado tratando de tener altas concentraciones de Mn y así reducir la producción de estos defectos. Sin embargo, en el régimen de altas concentraciones, los Mn intersticiales son una parte importante de la proporción de iones que dopan el material y, en consecuencia, son responsables en gran medida del valor reportado como temperatura crítica (110 K) para el GaAs:Mn durante muchos años [30].

Con el fin de sintetizar el compuesto con altas concentraciones de Mn, se han propuesto métodos que consisten en la fabricación del mismo sobre sustratos altamente orientados como el (311)GaAs, sobre el cual se ha obtenido un incremento en la  $T_c$  del material (133 K), en comparación con el GaAs:Mn sintetizado sobre otros sustratos, con un porcentaje de Mn alrededor del 10% y en el que se ha evidenciado una incorporación más eficiente de los iones magnéticos [37]. Similarmente, el crecimiento de GaAs:Mn en sustratos como (110)GaAs presenta una mejora de la temperatura crítica al someter las muestras a un proceso de recocido (80 K antes del proceso, 125 K después del proceso) y superior a la convencionalmente reportada [38].

Así mismo, los procesos de recocido posterior a temperaturas cercanas a la síntesis del compuesto incrementan la  $T_c$  (175 K) debido a que los Mn intersticiales se difunden hacia la superficie libre o a la atmósfera, o generan su pasivación a través de su oxidación [39]. No obstante, el incremento en la temperatura de recocido ( $\geq 450^\circ\text{C}$ ) genera la degradación del compuesto GaAs:Mn y favorece la formación de fases binarias como MnAs. Además, varios reportes evidencian la posibilidad de obtener el compuesto con concentraciones de 15% y 20% por medio del método LT-MBE. En estos trabajos se controla, cuidadosamente, el espesor de la película ( $\sim 100\text{ nm}$ ) para evitar la formación de fases binarias y se recomienda que la temperatura de crecimiento esté entre 150 y 200 °C [30].

En la figura 4 se puede observar el comportamiento de  $T_c$  de una película de GaAs:Mn con una concentración de 8.6%, recocida a 160 °C para distintos tiempos de recocido.

**Figura 4.** Dependencia de la  $T_c$  con el tiempo de recocido para una película de GaAs:Mn con una concentración de 8.6% y recocida a 160 °C (433 K)



Fuente: elaboración propia con datos de Wang H, Chen L, Zhao J [30].

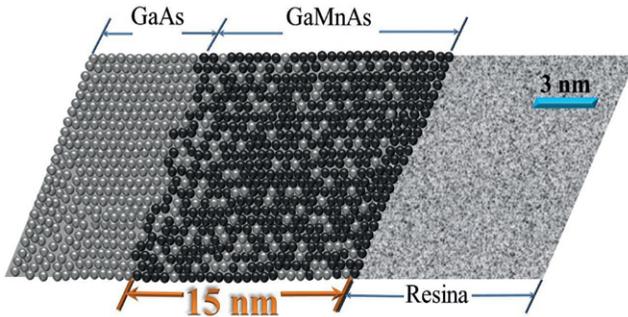
En esta se ilustra el incremento de la temperatura crítica hasta un valor máximo que no supera los 180 K. Rápidamente, la  $T_c$  se incrementa en tiempos de recocido menores a las 5 horas, debido a que los iones de Mn intersticiales en el material se difunden eficientemente a través de la superficie de la película u ocupan posiciones sustitucionales en la red, reduciendo así la contribución antiferromagnética y, por ende, favoreciendo el ordenamiento ferromagnético en el compuesto. En este orden de ideas, la figura 5 presenta de manera esquemática las capas de los compuestos de la matriz semiconductor y la obtención del DMS con alta concentración de Mn, como podría ser observada en una micrografía de alta resolución de la sección transversal obtenida por medio de un microscopio electrónico de transmisión (HR-TEM, por sus siglas en inglés) de una muestra de GaAs:Mn en la que la concentración de Mn es del 25%.

En ella es posible distinguir una parte del sustrato de GaAs, una sección uniforme del compuesto de GaAs:Mn, caracterizado por tener una alta calidad en su cristalinidad y por la no formación de fases segregadas. Por ejemplo, en el trabajo realizado por Khazen *et al.* se reporta una  $T_c$  para esta concentración de 168 K y se realiza el estudio sobre el límite de la  $T_c$  basándose en el modelo de Zener y de campo medio [40]. Los resultados son analizados en el marco de los ferromagnéticos desordenados y sugieren que el límite de la  $T_c$  (ver figura 4) se encuentra relacionado con las interacciones ferromagnéticas de corto rango, esto puede deberse al corto camino libre medio de los portadores de carga [40].

En resumen, podemos decir que el estudio de las propiedades magnéticas del compuesto GaAs:Mn lo hacen uno de los materiales más representativos y promisorios para el desarrollo de la espintrónica. Si bien se han

logrado bastantes avances en el incremento de su  $T_C$ , este sigue siendo un reto para la comunidad científica y la ingeniería de nanoestructuras para la implementación de la espintrónica basada en semiconductores tipo III-V.

**Figura 5.** Ilustración de la sección transversal de una muestra de GaAs:Mn con una concentración de Mn del 25% y 15 nm de espesor



Fuente: elaboración propia con datos de Khazen Kh, von Bardeleben H, Cantin J [40].

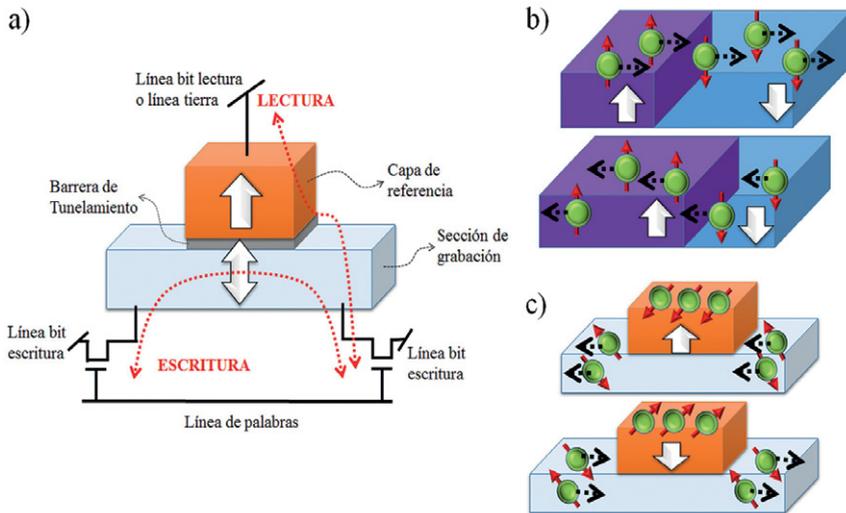
Por otra parte, el interés en la construcción de dispositivos espintrónicos se ha centrado en el diseño y fabricación de estructuras que permitan una alta velocidad de procesamiento, gran capacidad de almacenamiento y trato de la información, lo que va directamente relacionado con el fenómeno físico que permitiría esta clase de desempeño. En la actualidad, el uso de memorias no volátiles basadas en espintrónica en circuitos integrados ofrece un enfoque prometedor para obtener una potencia ultrabaja y una electrónica de alto rendimiento [41].

Un ejemplo de lo anterior son los dispositivos con estructura de dos terminales cuyo funcionamiento se basa en el cambio de la transferencia de espín por torque (STT, por sus siglas en inglés) entre los que se encuentran las STT-MRAM desarrolladas por varios grupos. Las multijunturas en las que se basa esta clase de memoria se componen de CoFeB/MgO/CoFeB, una juntura magnética de tunelamiento (MTJ, por sus siglas en inglés) en la que se ha mejorado el fenómeno magnetorresistivo por tunelamiento hasta en un 604% [42] y su implementación se acerca a su uso práctico [41].

Así mismo, el cambio de la magnetización inducido por la aplicación de un campo eléctrico conforma una alternativa para la línea de escritura en estas memorias, ya que el consumo de energía, debido al efecto Joule, se ha reducido significativamente y es un campo de investigación intenso en la actualidad [41]. Sin embargo, recientes investigaciones proponen una alternativa prometedora en cuanto a la ingeniería de dispositivos a nanoescala [41]. La arquitectura de tres terminales ha mostrado un panorama interesante para el desarrollo de MRAM (ver figura 6a). Además, en esta clase

de dispositivos se encuentran dos opciones de operación de escritura: la corriente inducida por el desplazamiento de la pared de dominios magnéticos (WD-Motion, por sus siglas en inglés) y el cambio en la magnetización a través del torque inducido por la interacción espín-órbita (SOT, por sus siglas en inglés), ambos fenómenos ilustrados en la figura 6b y 6c.

**Figura 6.** Esquemas de una celda de memoria espintrónica de tres terminales y las dos opciones de operación de escritura. a) El esquema muestra una celda de memoria que consta de dos transistores y una MTJ, b) Esquema de la opción de escritura a través de WD-Motion y c) ilustración de la opción de escritura por SOT



Fuente: elaboración propia con datos de Fukami S, Ohno H [41].

Las figuras 6a y 6b permiten establecer de manera esquemática la forma en la que se codifica la información en las dos modalidades de escritura para las MRAM de arquitectura de tres terminales. En el caso de la escritura por medio de WD-Motion, la información es grabada a partir de la inducción del movimiento de la pared de dominio en el sentido del flujo de electrones. A partir de la corriente umbral requerida, se genera una transferencia adiabática del momento angular debido a la interacción de intercambio entre los electrones  $s-d$  y la pared de dominio se extiende.

Por otra parte, la escritura por medio del cambio de la magnetización basado en el SOT se fundamenta en la ruptura de simetrías de inversión. Este mecanismo fue observado por primera vez en películas delgadas de GaAs:Mn no centrosimétricas [41] y ocasiona un cambio en la magnetización del material al hacer pasar un flujo de electrones con espines polarizados que se acumulan en la capa ferromagnética y ejercen torque a partir de las

interacciones espín-órbita, cuyo origen en este tipo de nanoestructuras aún es un tema controversial en la comunidad científica [41].

Por tanto, los dispositivos de tres terminales logran una alta velocidad de operación y los costos de fabricación son aceptables, lo que resulta en un atractivo reemplazo para las memorias de alta velocidad como las memorias de acceso aleatorio estático (SRAM, por sus siglas en inglés). Así, ha sido demostrada la funcionalidad de las MRAM basadas en el movimiento de la pared de dominio y de una unidad de microprocesamiento con MRAM basada en SOT [41].

De esta manera se concluye esta sección en la que se han resumido, de manera compacta y sencilla, los trabajos más relevantes alrededor del origen y desarrollo de los DMS y los materiales espintrónicos.

Capítulo  
*tres*

**Materiales DMS  
basados en GaSb:  
 $\Delta$  ( $\Delta$ =Mn, Ni) y  $\text{TiO}_2$ :Co**



Antes de conocer un poco más de cerca sobre este tipo de matrices semiconductoras y el cambio en sus propiedades cuando son incluidos átomos magnéticos para su consideración como DMS, es necesario establecer una serie de diferencias entre aleaciones y materiales DMS, y relatar algunos fundamentos de la técnica de preparación del material.

## Diferencia entre semiconductores magnéticos diluidos y aleaciones

Se ha mencionado anteriormente que las matrices semiconductoras en las que ciertos iones son sustituidos por iones de elementos de transición, que manifiestan propiedades magnéticas interesantes para el desarrollo de la electrónica y la computación cuántica, como el ferromagnetismo, son denominadas semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Sin embargo, se requiere trabajar con algo más de precisión sobre la clasificación de estos compuestos.

En esta sección se señalarán las propiedades estructurales y composicionales de las diferentes configuraciones en las que se construyen los materiales espintrónicos y se tratarán algunas cuestiones necesarias para distinguir entre aleaciones y DMS. En este sentido, es posible clasificar el grupo de materiales espintrónicos basados en semiconductores III-V como aleaciones, aleaciones embebidas y semiconductores magnéticos diluidos. Es claro que la idea fundamental de la fabricación de semiconductores magnéticos es poder definir las tareas realizadas por los dispositivos electrónicos comunes basándose en los fenómenos y propiedades físicas que se vean modificados por los valores de espín que tiene el electrón. De esta manera, se desea construir desde detectores hasta procesadores y materiales de almacenamiento de información. No obstante, los métodos de fabricación presentan situaciones particulares en cuanto a su crecimiento.

El método de epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) ha sido extensamente utilizado debido al gran control que se tiene en la cristalinidad del material que se obtiene, lo que permite tener mayor precisión al momento de provocar que, en la matriz semiconductoras en construcción, se realicen los intercambios entre los iones del grupo III y los iones del elemento de transición. Los resultados más probables de este intercambio son que este permanezca como un ion de la red y los iones que se ubican de manera intersticial y los anti-sitios se minimicen. De esta manera y de forma muy simple, es posible relacionar los parámetros de red del material que se quiere fabricar con la cantidad efectiva de iones del elemento de transición incluidos en su fabricación.

Sin embargo, otros parámetros de síntesis como la temperatura de sustrato y los procesos de recocido posterior favorecen la cristalinidad de las muestras. Esta estimulación térmica de las muestras hace que los procesos de difusión de iones de elementos de transición jueguen un papel preponderante en la formación de aleaciones entre los mismos y los átomos del grupo v constituyentes de la red, lo que se manifiesta en la formación de fases binarias, relacionadas con las propiedades magnéticas, de transporte, de conductividad y ópticas, entre otras.

## Técnica de preparación: DC *magnetron co-sputtering*

Una de las dificultades más grandes en la fabricación de DMS es el control sobre los elementos magnéticos o iones dentro del material, de manera que tenga propiedades magnéticas definidas (ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, entre otras). Entre las técnicas más empleadas para la fabricación de DMS se encuentran la de deposición por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) y la de epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) por su alto control de los parámetros de síntesis asociado a las condiciones de trabajo: rangos de vacío enmarcados en alto y ultraalto vacío, tasa de depósito de los materiales, control del espesor del material depositado, presión de depósito, potencia, etc.

En este texto, se dará especial atención a la técnica conocida como el método de pulverización catódica o *sputtering* como una importante alternativa para la fabricación de materiales DMS. Esta técnica de depósito bien conocida y usada por un gran número de investigadores resalta por su desempeño, reproducibilidad en la síntesis y rangos de trabajo medioambientales de impacto nulo con el entorno.

El método de pulverización catódica consiste básicamente en el bombardeo con iones sobre un material o blanco conocido comúnmente como *target* (término atribuido al material usado para la síntesis en este sistema) a partir de una descarga eléctrica para la producción de plasma dentro de una cámara en condiciones de vacío. La condición de uso de un gas inerte dentro de la cámara crea un ambiente necesario en ausencia de oxígeno que, dada la condición de polarización con un potencial aplicado, permite interactuar con el material o blanco a manera de ataque, lo que produce el desprendimiento de átomos y su disposición sobre algún tipo de sustrato.

Cuando la energía de los átomos ionizados es suficiente (energía que depende del tipo de material de trabajo y del gas inerte que se utilice, ver tabla 1), se genera el desprendimiento de material debido a la colisión en

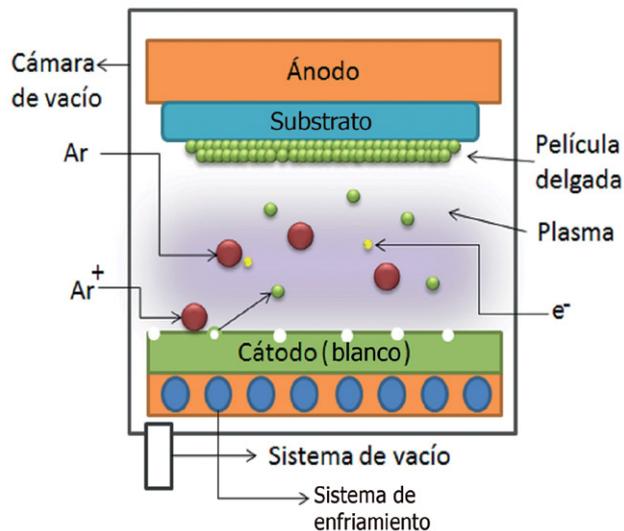
fase vapor, lo que permite su depósito en la superficie considerada como sustrato [43] (ver figura 7).

**Tabla 1.** Energías de ionización de algunos gases ( $E_i$ ) usados para un sistema de síntesis vía *sputtering*

Gas	Z (N.º atómico)	$E_i$ (eV)
Helio (He)	2	24.587
Neón (Ne)	10	21.564
Argón (Ar)	18	15.759
Kriptón (Kr)	36	13.999
Xenón (Xe)	54	12.129
Radón (Rn)	86	10.748

Para llevar a cabo este proceso, como se mencionó anteriormente, se utiliza un gas noble caracterizado por su condición química inerte y un elemento que tenga un número atómico alto. Generalmente, para esta técnica y con estos depósitos se utiliza como gas de bombardeo de iones, el Argón (Ar), debido a su bajo costo en comparación a otros materiales de número atómico mucho más alto (Xenón, Kriptón).

**Figura 7.** Esquema de la cámara de síntesis de un sistema de pulverización catódica o *sputtering*

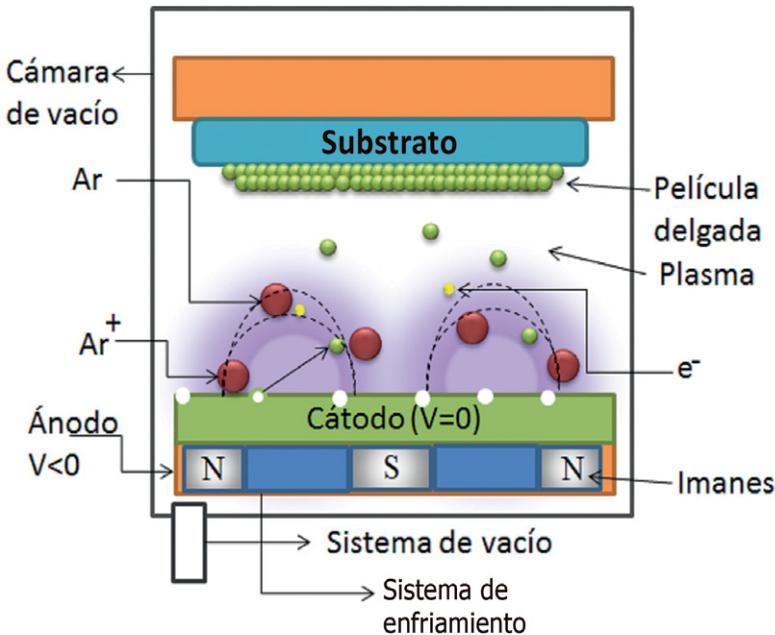


Fuente: [11, p. 19].

Es importante resaltar que la implementación de un campo magnético alrededor de los materiales referidos como blancos ha permitido un mayor nivel de control de los parámetros de síntesis en la preparación de materiales

tipo DMS, ya que este tipo de sistemas permite el confinamiento del plasma en un espacio pequeño entre los electrodos (interelectrodo) [44] (ver figura 7). Esto es de gran importancia debido a que la aplicación de altos voltajes puede generar inhomogeneidades en el depósito de los materiales o compuestos o sobrecalentamientos asociados a radiación indirecta en el sistema. Adicionalmente, el campo magnético introducido en sistemas tipo “magnetron” hace que los electrones secundarios emitidos por el cátodo en cada colisión describan trayectorias helicoidales, que permiten un aumento en el ataque o interacción sobre la superficie de los blancos, en comparación con el sistema *sputtering* tipo diodo o sin campo magnético [45]. A esta configuración de *sputtering* se le conoce como “*magnetron sputtering*” o “*magnetron co-sputtering*” dependiendo de la cantidad de blancos posicionados dentro del sistema y dispuestos para realizar el ataque en la superficie (ver figura 8).

**Figura 8.** Esquema de un sistema de pulverización catódica aplicando un campo magnético en configuración tipo “*magnetron sputtering*”



Fuente: [11, p. 19].

Es importante precisar que en la interacción entre el blanco y las partículas del plasma ocurren diferentes procesos más complejos que los indicados en la figura 8, donde la colisión solo se considera como la interacción entre

dos partículas. Aunque el sistema se encuentra en un régimen de medio vacío (vacío del orden de  $10^{-4}$  Torr), pueden ocurrir interacciones entre las partículas incidentes del plasma y varios átomos de la superficie del blanco. Entre estas interacciones pueden generarse varios tipos de fenómenos: el primero debido a colisiones de baja energía en el cual la partícula incidente golpea dos partículas del blanco simultáneamente. El segundo fenómeno puede estar asociado al hecho de que la partícula del plasma incide en un ángulo específico de tal forma que transmite parte de su momento cinético, lo que ocasiona el desprendimiento de átomos del blanco. Este último fenómeno puede desprender átomos del blanco de dos formas diferentes: la primera, por efecto tipo “pala” y la segunda, por efecto “cascada”, dependiendo de la energía transferida por el choque [43].

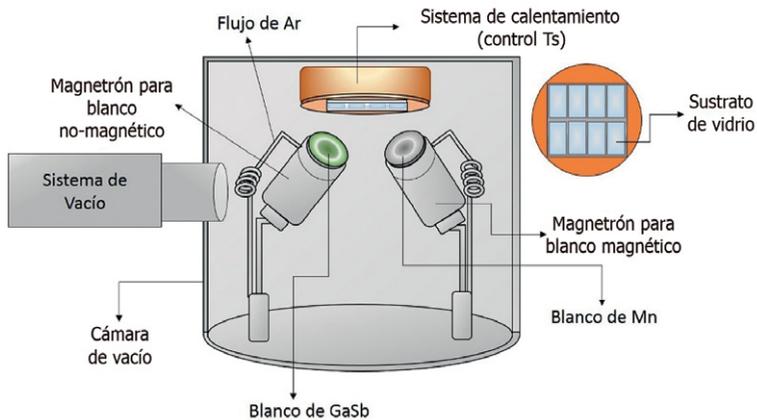
Con el fin de lograr los procesos mencionados para obtener un éxito en la fabricación de un material específico, un sistema de “*magnetron co-sputtering*” se conforma de las siguientes partes para garantizar que el camino libre medio de las partículas ( $\lambda$ ) sea el adecuado y así minimizar otras posibles interacciones: un sistema de vacío compuesto por sistema de extracción de gases a través de una bomba mecánica junto con una turbo molecular o difusora para alcanzar un estado de alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  Torr); una cámara de síntesis conectada al sistema de vacío en la que se encuentran los magnetrones y todas las disposiciones indispensables para la síntesis como lo son los blancos, los sustratos o superficies a recubrir, el sistema de calentamiento (para sustratos) y refrigeración para el cátodo, si son requeridos, etc.; un sistema de refrigeración de los soportes o cañones en el que reposan los blancos, debido a que las interacciones del plasma con el blanco disipan energía en forma de calor y se requiere que la temperatura de estos se encuentre regulada y siempre cercana a valores de temperatura ambiente (ver figura 9).

De acuerdo con la aplicación y el proceso de depósito, según la literatura, se han implementado diferentes diseños o tipos de configuraciones de los magnetrones: el cañón *sputtering*, poste cilíndrico, cilindro hueco y de configuración planar [43,46]. El cañón *sputtering* o *s-gun* consiste en un cátodo anular alrededor de un ánodo situado en el centro donde las líneas de campo van en dirección al ánodo (ver figura 10a). El poste cilíndrico consiste en un blanco de material a depositar macizo colocado en el centro, en el que los campos magnéticos pueden formarse usando una configuración tipo bobina de Helmholtz y ubicación axial en la dirección del cilindro (ver figura 10b).

La configuración cilindro hueco es similar al de poste cilíndrico, ya que estas dos configuraciones tienen la ventaja de confinar las partículas en sus bordes debido a la carga negativa, pero el cilindro hueco tiene la ventaja de depositar todo el material desprendido en el blanco, ayudado por procesos de repulverización (ver figura 10c). Sin embargo, la configuración planar es la más utilizada debido a su sencillez y efectividad. Esta configuración

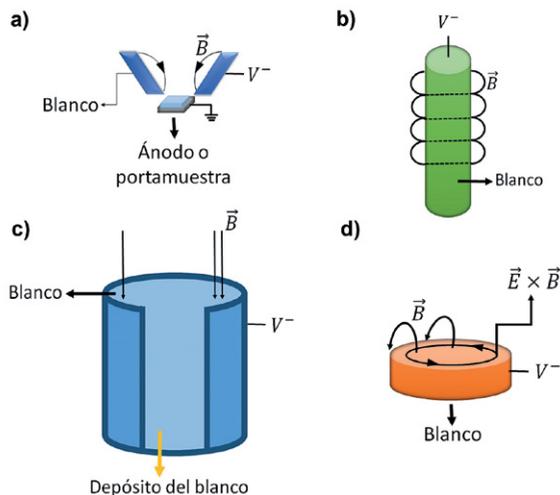
forma una superficie de evaporación o zona de erosión siguiendo las líneas de campo de acuerdo a la forma, a la diferencia de potencial y al campo magnético aplicado (ver figura 10d) [43,46].

**Figura 9.** Esquema del sistema “magnetron co-sputtering” usado para la síntesis de las muestras tanto de  $(Ga\Delta)Sb$ :  $\Delta = Mn, Ni$ , como de  $TiO_2:Co$



Fuente: [11, p. 47].

**Figura 10.** Configuraciones de un “magnetron co-sputtering”: a) Cañón sputtering, b) poste cilíndrico, c) cilindro hueco y d) planar. Se muestran las líneas del campo magnético y la disposición del material del cátodo para cada configuración, donde  $V^-$  representa la diferencia de potencial aplicada



## Parámetros de síntesis (Ga $\Delta$ )Sb: $\Delta$ =Mn, Ni

Para fabricar las muestras de (Ga $\Delta$ )Sb:  $\Delta$ =Mn, Ni, utilizando el dc “*magnetron co-sputtering*” es necesario colocar los sustratos a una distancia adecuada para garantizar homogeneidad y el depósito del material. El efecto de la distancia de los sustratos sobre los que se desea depositar los materiales requeridos y la posición del blanco o los blancos ha sido estudiado por numerosos grupos de investigación, logrando optimizar así este parámetro para la obtención de muestras requeridas en aplicaciones específicas. Es bien conocido que para un depósito mucho más eficiente y de mayor homogeneidad en la superficie de los sustratos se requiere que la fuente o blanco esté a una mínima distancia del mismo. Sin embargo, cuando se tiene un sistema con un número superior de fuentes o blancos, la posición de estos y la distancia a los sustratos es crítica, teniendo en cuenta los grados de inclinación de los soportes que los contienen para su enfoque directo hacia la región deseada de los sustratos (ver figura 9).

En la figura 9 se presenta el esquema del “*magnetron co-sputtering*” utilizado en la configuración del sistema arriba mencionado. Es posible observar, en la parte superior, un módulo de calentamiento ubicado con una placa calefactora en el que se encuentran los sustratos y en la parte inferior de la tapa que hace parte de la cámara (parte interna del sistema); los magnetrones se ubican en medio de la placa a una distancia de trabajo de  $7.0 \pm 0.5$  cm, establecida para el proceso de síntesis con diferentes materiales. El anterior valor fue ajustado a través de la optimización con blancos de prueba de aluminio (Al) y los recubrimientos obtenidos sobre diferentes sustratos.

El sistema de depósito cuenta con un sistema de gases de alta pureza y de condición inerte para evitar los procesos de reacción dentro de la cámara y posibles afectaciones con el material sintetizado. En este caso, los gases usados para la fabricación de este material fueron nitrógeno (N<sub>2</sub>) de alta pureza para limpiar la cámara (99.999%, requerido esto para garantizar el ambiente interno libre de partículas no deseadas), nitrógeno con menos especificación de pureza (99.9%) para el sistema de venteo (cambiar la presión de la cámara de la condición de alto vacío a presión atmosférica), y argón de alta pureza (99.999%) para la generación del plasma durante el procesos de depósito.

Es importante mencionar que el equipo cuenta con un sistema de refrigeración y recirculación de agua o *water chiller* para el acondicionamiento de los magnetrones a temperatura ambiente. En este caso y de manera general, se usa un fluido refrigerante (60% H<sub>2</sub>O + 40% Isopropílico) que se mantiene a una temperatura de 290 K. Los blancos utilizados para la fabricación de las muestras fueron de GaSb, Mn y GaNi con un diámetro de 762 mm y 3 mm de espesor, un recubrimiento posterior de Cu, con

el fin de soportar el material y evitar fracturas por desgaste, y purezas de 99.99%, 99.9% y 99.99%, respectivamente.

Todas las muestras que se obtuvieron para su estudio como material potencial en aplicaciones de DMS, fueron depositadas sobre sustratos de vidrio tipo *soda lime*, previamente sometido a un proceso de limpieza [46]. Este proceso cuenta con un alto grado de rigurosidad y procedimiento establecido, garantizando la ausencia de cualquier tipo de partícula, molécula orgánica y, dependiendo de la necesidad, una condición de sustrato libre de sodio para su consideración en muestras con aplicaciones a mediciones eléctricas (para un mayor conocimiento del proceso, consultar [32]).

Teniendo en cuenta que uno de los parámetros importantes e influyentes para la obtención de condiciones de alta cristalinidad y homogeneidad del compuesto sobre la superficie del sustrato es la temperatura, esta se varió entre 323 K y 523 K, usando como fuente de calefacción lámparas IR (infrarrojo) controladas a partir de un dispositivo PID. La excitación térmica a los elementos considerados como sustratos permite preestablecer condiciones energéticas para el material base de depósito, favoreciendo la posibilidad de interactuar con los enlaces del material del sustrato. Otros sistemas de síntesis usan como fuente una configuración de resistencias adecuada para las necesidades requeridas, o diferentes módulos de calefacción que son alimentados externamente por fuentes con diferencia de potencial adecuadas (corriente directa (DC), corriente alterna (AC)).

Otro de los parámetros sensibles para la síntesis del compuesto es la presión de trabajo, conocida comúnmente como presión base de la cámara. Esta se refiere a la presión que se debe mantener con la presencia del gas de trabajo (en este caso Ar) para la realización del proceso de depósito del material. Una vez se haya realizado la condición de alto vacío en la cámara es necesario realizar una limpieza adicional con la introducción de gas de N de alta pureza que permita el arrastre de partículas remanentes en la cámara y brinde una condición de reducido o nulo contenido de oxígeno. La presión base se obtiene introduciendo, posteriormente, Ar de alto grado de pureza en cantidad suficiente para obtener un valor de  $2.5 \times 10^{-2}$  Torr de manera constante en la cámara. Este valor ha sido optimizado y es requerido para la formación del plasma una vez se aplique una diferencia de potencial en cada uno de los blancos. Presiones mayores o menores al valor anteriormente descrito impedirían la formación del plasma y consecución de depósito del compuesto sobre el sustrato establecido.

Una vez establecidas las condiciones del sistema para la síntesis, se realiza el control del tiempo de depósito y de las posibles variaciones o rutas en el proceso que sean requeridas en el estudio propuesto. En este caso los parámetros y la variación realizada a los mismos para la obtención de las muestras se reporta en la tabla 2. Posterior al proceso de síntesis, las muestras fueron sometidas a procesos de recocido a una temperatura de

623 K durante 2 h [11,47] sin realizar la extracción de las mismas, es decir de manera *in situ* (en el mismo lugar o sitio, inmediatamente posterior a la fabricación del material y sin cambiar las condiciones de alto vacío obtenidas durante la síntesis).

**Tabla 2.** Parámetros de síntesis y valores establecidos para la obtención de las películas delgadas de (Ga $\Delta$ )Sb:  $\Delta$  = Mn, Ni

	Potencia GaSb (W)	Potencia Mn (W)	T. sustrato - Ts (K)	T. recocido (K)	Tiempo de síntesis (t <sub>d</sub> min)	Presión (10 <sup>-2</sup> Torr)
Serie 1	80-100-120-140	65	423	623	15	2.5
Serie 2	100	65	423	623	10-15-20	2.5
Serie 3	100	65	373-423-473-523	623	15	2.5
Serie 1	100	75	423-473-523-573	623	15	2.5
Serie 2	100	75	523	623	10-15-20	2.5

## Propiedades de los materiales (Ga $\Delta$ )Sb: $\Delta$ = Mn, Ni

Como se dijo en el capítulo 2, el interés en la fabricación y caracterización de materiales DMS a lo largo de los últimos años ha venido en aumento debido a sus potenciales aplicaciones. Entre las características principales de los DMS se encuentran la estructura cristalina de estos materiales, utilizada para localizar y controlar los iones magnéticos dentro de la matriz semiconductor, y el efecto que estos tienen en las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de los DMS.

En este sentido, el estudio del efecto de impurezas dentro de matrices semiconductoras que han proporcionado propiedades magnéticas no presentes en los materiales puros, ha desencadenado la fabricación de nuevos materiales y el estudio de un grado de libertad adicional, que sin lugar a duda afecta las propiedades de transporte de estos materiales, favoreciendo el objeto específico para su uso: el espín de los portadores de carga [48,49,50].

Estas propiedades también se ven afectadas por el ion magnético o elemento de transición introducido en la matriz semiconductor. Un ejemplo claro del efecto del elemento de transición es el caso de las matrices semiconductoras de los elementos II-VI con la adición del manganeso (Mn) como elemento de transición [23,51,52,29]. Aquí, el Mn no genera centros localizados de carga que no afecten fuertemente las propiedades

conductoras de la matriz semiconductor. En el caso de matrices tipo III–V con este mismo elemento, se evidencia la formación de centros localizados que afectan fuertemente las propiedades eléctricas y las propiedades del material anfitrión [53].

Por lo tanto, el transporte influenciado por dominios de espín ha sido estudiado como una de las propiedades magnéticas más importantes e investigadas de los materiales espintrónicos. Propiedades como la magnetorresistencia, la susceptibilidad magnética o la respuesta de un material a campos magnéticos aplicados dependen exclusivamente de la estructura magnética o magnetización de los mismos. Esta magnetización puede verse afectada por diferentes factores, como defectos en el material ocasionados por inhomogeneidad o dominios magnéticos no controlados. Entre las técnicas que se pueden utilizar para la caracterización de estas propiedades se encuentran la microscopía electrónica de barrido con análisis de polarización (Sempa, por sus siglas en inglés) [54], el efecto Hall [55], la magnetización en función de la temperatura o del campo aplicado [11,47,56], entre otras.

Teniendo en cuenta que el magnetotransporte estudia cómo las propiedades de transporte (la conductividad, los procesos de intercambio iónico, la constante dieléctrica, entre otros) se ven afectadas por la aplicación de campos magnéticos o por las propiedades intrínsecas de estos materiales, es posible señalar que existe una amplia gama de técnicas experimentales que permiten investigar estas propiedades [43]. La variación de la resistencia eléctrica de los materiales en presencia de un campo magnético externo (magnetorresistencia), particularmente, ha permitido identificar la importancia de la orientación del espín electrónico en este tipo de propiedades [54]. En algunos materiales, esta resistencia eléctrica disminuye o aumenta dependiendo de la intensidad del campo magnético aplicado y su orientación. Visto desde la mecánica clásica, el fenómeno puede ser explicado a partir de la fuerza de Lorentz debido a la interacción del campo magnético externo con los portadores de carga, lo que los empuja hacia un lado o extremo de la muestra [54]. Sin embargo, la resistividad de los materiales está descrita como un tensor  $\rho_{yx}$  o  $\rho$  a lo largo de una dirección dada, en la que la resistencia Hall está definida por la relación

$$\rho_{yx} = \frac{E_x}{j_y} \quad (1)$$

donde  $E_x$  es el campo eléctrico longitudinal y  $j_y$  es la corriente en la dirección  $y$ , por lo que la componente diagonal es conocida como la magnetorresistencia:

$$\rho_{xx} = \frac{E_x}{j_x} \quad (2)$$

Aquí la razón está dada por la relación

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \quad (3)$$

con  $\rho_0$  y  $\rho$  la resistencia sin la presencia y con la presencia de un campo magnético, respectivamente [57].

Para entender un poco más los fenómenos involucrados en la magnetorresistencia, se debe entender a qué se refiere la resistencia Hall. Cuando se aplica un campo magnético ortogonal al flujo de la corriente eléctrica, da lugar a un campo eléctrico ( $E_y$ ) perpendicular a la dirección del campo magnético ( $B_z$ ) [58]. Como la interacción del campo magnético con los electrones en movimiento generan una fuerza de Lorentz en dirección opuesta, podemos decir que

$$qE_y = -qB_z v_x = -B_z \frac{J_x}{n_0} \quad (4)$$

donde  $n_0$  es la densidad de electrones y la densidad de corriente  $J_x$  debida a la aplicación de la componente  $x$  del campo eléctrico en la componente  $x$  ( $E_x$ ) dada por

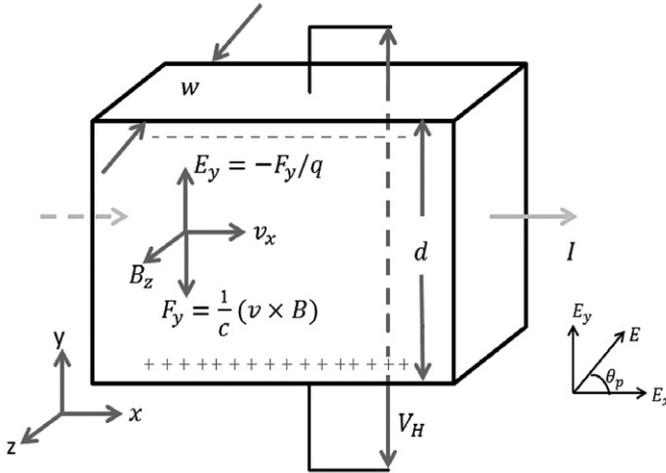
$$J_x = n_0 q \mu_n E_x \quad (5)$$

$n_0$  es la concentración de portadores,  $q$  la carga del electrón y  $\mu_n$  la movilidad de los electrones. Por lo tanto, podemos definir el coeficiente Hall como la relación entre el voltaje Hall, el espesor del material (en este caso un semiconductor), el campo magnético externo y la corriente que atraviesa el material [11], como

$$R_H = \frac{E_y}{B_z J_x} \Big|_{J_y=0} = \frac{V_H w}{B_z I_x} = -\frac{1}{n_0 q} \quad (6)$$

donde  $V_H$  es el potencial Hall,  $w$  es el espesor del semiconductor y  $E_y$  es el campo Hall inducido dado por  $E_y = -B_z \mu_n E_x$ . La ecuación 6 evidencia que el coeficiente Hall es directamente proporcional al inverso de la densidad de portadores (en este caso electrones), y el signo menos aparece al suponer un semiconductor tipo n en el que la mayor contribución a la conducción eléctrica la hacen los electrones [11,58]. Recordemos que en un semiconductor tipo n, los portadores mayoritarios son los electrones, mientras en un semiconductor tipo p los portadores mayoritarios son los huecos. En la figura 11 se presenta un esquema del efecto Hall sobre un semiconductor tipo n.

**Figura 11.** Esquema del efecto Hall sobre un semiconductor tipo n, en el que se muestran las componentes de los campos magnéticos, el potencial Hall ( $V_H$ ) y la dirección de la corriente



Fuente: [11, p. 36].

Pero al considerar dos o más tipos de carga presentes en el material, es decir huecos y electrones, el coeficiente Hall está descrito por

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1}{|e|} \frac{(p\mu_{hh}^2 - n_0\mu_n^2)}{(n_0\mu_n + p\mu_{hh})^2} \quad (7)$$

donde  $\mu_{hh} = |q_{hh} \tau_{hh} / m_{hh}^*|$  es la movilidad de huecos y  $\mu_n = |q_n \tau_n / m_n^*|$  es la movilidad de electrones,  $J_x$  es la corriente en la dirección, es el tiempo de vida de los electrones y  $m_n^*$  es la masa efectiva para el electrón [11,59].

En este sentido, podemos centrar nuestra atención en tres sistemas principales que evidencian la magnetorresistencia; el primer sistema basado en multicapas o compuestos granulares de metales ferromagnéticos y de materiales no magnéticos, también conocido como el sistema de magnetorresistencia gigante (GMR). El segundo sistema es el tipo sándwich, de un material con estructura ferromagnético/aislante/ferromagnético o comúnmente conocido en la literatura como material de tunelización de magnetorresistencia (TMR). Finalmente, el tercer sistema se relaciona con los materiales que tienen transiciones de fase al disminuir la temperatura o aumentar el campo magnético aplicado, es decir, desde un estado aislante paramagnético a un ferromagnético o materiales conocidos como de magnetorresistencia colosal (CMR, por sus siglas en inglés). Lo anterior es consistente con algunos de los sistemas o propiedades que pueden presentar los DMS.

En el caso de los semiconductores III - V, en particular de los (GaMn) Sb, las investigaciones se centraron en el estudio de la conductividad

en función de la temperatura y el efecto Hall [11], evidenciando que los portadores de carga predominantes son huecos de acuerdo con la matriz semiconductor, y que la densidad de huecos aumenta con el incremento de las concentraciones de iones de Mn, lo que genera un decrecimiento de la resistividad y de la movilidad de los huecos [11]. Por esto, las propiedades de transporte se encuentran asociadas con las propiedades magnéticas del material.

Para entender mejor lo anterior, se explicarán las propiedades de la matriz semiconductor GaSb y del ion magnético de Mn. El antimoniuro de galio es de especial interés debido a sus aplicaciones como base de diodos láser con bajo voltaje umbral, fotodetectores de alta eficiencia cuántica, dispositivos de alta frecuencia, estructuras tipo tándem para mejorar la eficiencia en celdas solares [60] y en el desarrollo de detectores infrarrojo [61], entre otros.

Otra propiedad importante es el desdoblamiento de los niveles de energía debido a la interacción espín-órbita, que es casi igual al valor de la brecha prohibida o *gap* ( $E_g$ ) (ver tabla 3) y genera altos coeficientes de ionización-hueco [60] y un efecto avalancha por la alta probabilidad de que un portador (un hueco) excite un par electrón-hueco [62]. Esto favorece la implementación del GaSb en dispositivos optoelectrónicos, como los fotodetectores.

Para el caso de GaSb, a partir de los átomos del manganeso se introducen los iones del elemento de transición en la matriz semiconductor de GaSb. Los elementos de transición son aquellos cuya distribución electrónica involucra la ocupación de los orbitales  $3d$ , con la particularidad de que la estabilidad de los orbitales hace que uno de los electrones del orbital  $4s$  se desplace y participe en la ocupación de los orbitales  $d$  [63]. Gran parte del interés en este tipo de elementos es que tienen la capacidad de formar compuestos en que los cinco orbitales  $d$  se encuentran parcialmente ocupados; este hecho es asociado al comportamiento paramagnético y a la variabilidad de valencia [63].

En el caso del Mn, que tiene una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ , es particular ya que no se encuentra de forma pura, solo es posible hallarlo a través de compuestos. Debido a las propiedades antes mencionadas, es muy utilizado en la industria para la formación de aleaciones, entre las cuales se encuentran diferentes tipos de aceros debido a su ductilidad y mejoramiento de la dureza. Sin embargo, hasta 1990 se empezó a estudiar el Mn como un elemento de transición dentro de las matrices III-V, debido a que los electrones de la capa  $d$  no se encuentran involucrados en las reacciones químicas durante los procesos de depósito y a que su configuración electrónica favorece un comportamiento magnético del material al aportar un momento de espín no nulo al sistema [11,64,65].

**Tabla 3.** Algunas propiedades físicas del GaSb

Propiedades estructurales	
Grupo espacial	F-43m
Número de grupo	216
Constante de red (Å)	6.0959
Propiedades materiales	
Densidad (gm cm <sup>-3</sup> )	5.6137
Punto de fusión (K)	985
Temperatura de Debye (K)	266
Conductividad térmica a 300 K (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	7.75
Propiedades electrónicas	
E <sub>g</sub> a 300 K (eV)	0.725
Energía de desdoblamiento espín-órbita Δ <sub>o</sub> (eV)	0.80
Masa efectiva de electrones (en unidades de m <sub>o</sub> )	0.0412
Masa efectiva de huecos (en unidades de m <sub>o</sub> )	
Masa de huecos pesados	0.28
Masa de huecos ligeros	0.05
Propiedades ópticas	
Índice de refracción (cerca de E <sub>g</sub> )	3.82
Constante dieléctrica (ε <sub>o</sub> )	15.69

Fuente: [11, p. 13; 60, p. 5823].

En este sentido, los compuestos de matrices semiconductoras III–V presentan ferromagnetismo, incluso a temperatura ambiente, aunque la temperatura de Curie para materiales con matrices semiconductoras como GaAs, InAs, GaSb y InSb con iones de Mn o Ni como impurezas se reporta menor a 250 K y, en el caso del compuesto (GaMn)Sb, en 30 K [66,34,67,68]. Recientemente se ha encontrado que en aleaciones digitales de (GaMn)Sb y heteroestructuras de DMS, las propiedades ferromagnéticas perduran por encima de 300 K y evidencian los mecanismos de transporte propios del material [29,69,70,71].

Dependiendo del método de síntesis de los materiales III-Mn-V, la inclusión de iones de Mn en la matriz semiconductor presenta una mayor tendencia a formar compuestos binarios de Mn y del elemento del grupo V, por lo que los aglomerados o *clusters*, cristalitas y nanoestructuras afectan las propiedades eléctricas y de transporte, debido al aumento de defectos en el material, la movilidad de los portadores de carga en la interfaz de los *clusters* y al desdoblamiento de las bandas cerca a los bordes, por la magnetización. A este fenómeno se le conoce como efecto Zeeman [72].

Sin embargo, actualmente aún se encuentra abierta la discusión acerca de los mecanismos de transporte que gobiernan los DMS, partiendo del formalismo de Mott aplicado en semiconductores amorfos y policristalinos (1968) [69,71] hasta llegar al método de saltos o *hopping* de rango variable (VRH, por sus siglas en inglés), en el que se involucra las interacciones entre espines de los portadores de carga y el momento magnético asociado a las impurezas magnéticas (aceptoras o donoras) que pueden ser las formaciones binarias dentro de la matriz semiconductor [70,71].

Otras de las propiedades importantes de los DMS son las propiedades ópticas. En el caso de los compuestos de (GaMn)Sb, estudios en fotoluminiscencia han evidenciado una variación en los valores del *gap* cuando se varía la concentración de los iones de Mn [73], asociada a las interacciones entre los electrones localizados y no localizados en el material. Estas interacciones son conocidas como interacciones *sp-d*, en las que los electrones del orbital híbrido *sp* son los no localizados, mientras que los del orbital *d*, son los localizados [72]. Entre los fenómenos más interesantes presentes en los DMS, son los cambios que se pueden presentar en la variación del ángulo de inclinación del plano de la luz polarizada incidente, cuando esta atraviesa el material, el cual está sometido a un campo magnético. A este fenómeno se le llama efecto Faraday, aunque si los cambios en el ángulo son muy fuertes, se le conoce como efecto Faraday gigante [72]. Este efecto en los DMS está relacionado con la absorción y dispersión de la luz cuando la energía de esta es cercana al valor del *gap* y existe la posibilidad de una interbanda debida al efecto Zeeman gigante, el cual puede verse disminuido por la alta resonancia de los espines del Mn<sup>++</sup> [11,72].

Por otra parte, la inclusión de elementos de transición distintos al Mn en matrices semiconductoras ha sido ampliamente estudiada [5,15,18]. En particular, el níquel (Ni) es una alternativa interesante y promisoriosa dado que ha exhibido propiedades magnéticas únicas, magneto-ópticas y de magnetotransporte. Al igual que el Mn, el Ni reemplaza algunos átomos de la red en semiconductores III-V y II-VI, convirtiendo este tipo de compuesto en materiales utilizados en magnetoelectrónica y dispositivos espintrónicos [74]. Sin embargo, la matriz semiconductor de GaSb no es la única en la que el Ni ha sido introducido como una impureza magnética, recientemente otras matrices como el ZnO y GaAs se han implementado para la

aplicación en electrónica y su innovación en la utilización de matrices de óxidos semiconductores [74,75].

## Propiedades estructurales: refinamiento Rietveld

Para estudiar la composición, estructura y microestructura de la materia existen diferentes técnicas de caracterización, como difracción, dispersión, reflexión y absorción de rayos X [43]. La técnica más utilizada para la caracterización estructural de materiales es la difracción de rayos X, por su versatilidad para estudiar diferentes sustancias que presentan algún grado de cristalinidad. Entre este tipo de materiales podemos encontrar aquellos en forma de películas delgadas, materiales micro y nanoparticulados, minerales en polvo o estructura granular, bloques volumétricos y polímeros, entre otros. A partir de las medidas de difracción de rayos X, es posible obtener información relacionada con las propiedades del material o la sustancia en particular, con el tipo de crecimiento (sistema cristalino cúbico, hexagonal, trigonal, rómbico, etc.), y con la forma y la geometría de estos cristales.

La difracción de rayos X fue una técnica desarrollada desde el descubrimiento de los rayos X en 1895 [76] con los aportes significativos dados por Bragg y Ewald para describir la naturaleza y propiedades físicas de la difracción [77,78]. Solo hasta 1912, Max von Laue propuso que los cristales podrían difractar rayos X debido a su ordenamiento periódico, a distancias interatómicas o mayores, ya que estas distancias serían del orden de la longitud de onda incidente [11]. De acuerdo con la formulación dada por Laue, la difracción aguda de los picos puede ser observada únicamente cuando las siguientes tres ecuaciones se satisfacen simultáneamente [78]:

$$a(\cos \psi_1 - \cos \varphi_1) = h\lambda \quad (8)$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \varphi_2) = k\lambda \quad (9)$$

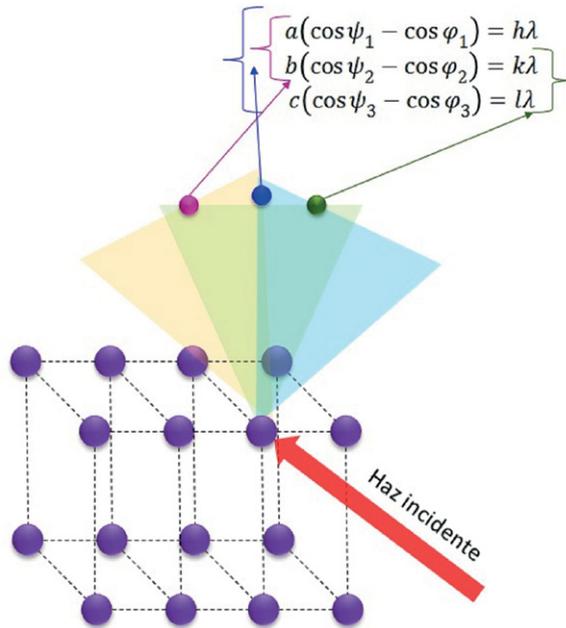
$$c(\cos \psi_3 - \cos \varphi_3) = l\lambda \quad (10)$$

donde  $h, k, l$  son los índices de Miller,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación usada,  $\psi_n$  y  $\varphi_n$  son los ángulos del haz incidente y difractado, respectivamente. Por esto, se considera que la difracción máxima ocurrirá en ángulos específicos, que dependen de los parámetros cristalográficos ( $a, b, c$ ) y la longitud de la onda incidente (ver figura 12) [78].

Aunque la formulación realizada por Laue establece las condiciones necesarias para encontrar un máximo de difracción, una de las formas más sencillas de representar la difracción en un cristal fue introducida por

P. P. Ewald y Bragg. Si consideramos una onda incidente con vector de propagación o vector de onda  $k_o$ , con una longitud de onda  $\lambda$ , tendremos que la longitud de  $k_o$  es  $|k_o| = 1/\lambda$ . Cuando la onda primaria es dispersada elásticamente y la longitud de onda es constante, la onda dispersada es caracterizada por un vector de onda diferente  $k_i$ , el cual tiene la misma longitud que  $k_o$  tal que  $|k_i| = |k_o| = 1/\lambda$ [78].

**Figura 12.** Esquema de difracción propuesto por Max von Laue



Al solapar los dos vectores de onda en una red en el espacio recíproco (que se puede entender como la transformada de Fourier del espacio real, el cual facilita la representación de la propagación de los vectores de onda en este espacio), de tal forma que el final del vector  $k_o$  sea el origen y el ángulo entre  $k_o$  y  $k_i$  sea  $2\theta$ , podemos observar que solo cuando  $k_i$  coincide con un punto de la red recíproca, ocurrirá una difracción del haz incidente en la dirección de  $k_i$  (ver figura 13).

Esta geometría (ver figura 13) describe una esfera (en el caso de visualización en 3 dimensiones (3D)), conocida como la esfera de Ewald, con un radio de  $1/\lambda$  debido a que  $k_o$  y  $k_i$  son equidistantes, por lo que la distancia entre los dos vectores de onda está descrita por

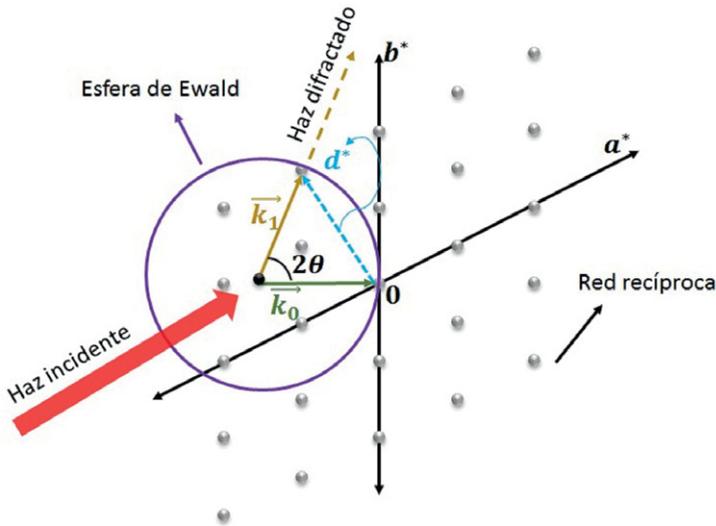
$$|k_o| \sin \theta = |k_i| \sin \theta = \frac{1}{2} |d^*| \quad (\text{II})$$

donde  $|d^*| = 1/d$  y  $|k_0| = 1/\lambda$ , por lo que al reemplazarlo en la ecuación II, tenemos que

$$|k_0| \sin \theta = \frac{1}{\lambda} \sin \theta = \frac{1}{2d} \quad (I2)$$

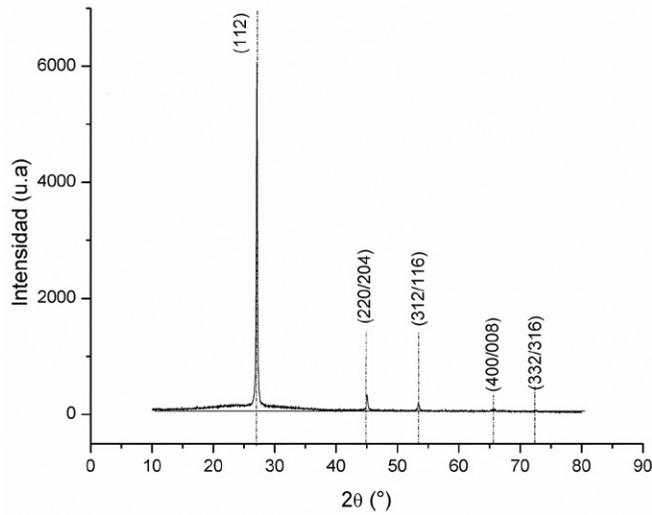
$$\Rightarrow 2d \sin \theta = \lambda \quad (I3)$$

Figura 13. Esquema geométrico de la esfera de Ewald



La ecuación 13 es conocida como la ley de Bragg para el primer orden de difracción, es decir, cuando la intensidad es máxima y  $d$  es la distancia interplanar. Esto significa que, al orientar un cristal de forma aleatoria que es iluminado con una onda monocromática, solo serán unos pocos puntos de la red recíproca los que coincidan con la superficie de la esfera de Ewald y será visible la difracción en esas direcciones, ya que esos puntos son fijos debido a los parámetros de red y la orientación del cristal.

Lo que se observará en la difracción de muestras policristalinas será un patrón de difracción con diferentes picos, los cuales dependen de la orientación de la muestra, las direcciones preferenciales de planos dentro del material asociados a los índices de Miller ( $h, k, l$ ) y variaciones en las intensidades debidas a diferentes factores como los de polarización y de estructura, entre otros [79] (ver figura 14); mientras que un patrón de medida de rayos X para una muestra monocristalina estará caracterizado por la presencia de un pico agudo de muy alta intensidad asociado al único plano de crecimiento de la estructura e identificado con los índices de Miller para dicho plano.

**Figura 14.** Difractograma del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 

Fuente: [80, p. 117].

Para estimar la intensidad en los patrones de difracción se deben tener en cuenta varios factores que especifican la naturaleza del haz difractado y de la muestra. A continuación se describirán los factores para el caso de una muestra en polvo policristalina [79]:

**Factor de estructura:** depende exclusivamente de la distribución de los átomos dentro de la celda unitaria y, por ende, de la reflexión dada por los planos de orientación  $(h, k, l)$ . Este factor se encuentra expresado en la siguiente ecuación:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(huf + kvf + lwf)} \quad (14)$$

donde  $N$  representa el número total de átomos en la celda unitaria;  $u, v, w$  son las posiciones fraccionales de cada átomo en la correspondiente celda y  $f_j$  es el factor de dispersión atómico del  $j$ -ésimo átomo, que depende de la naturaleza del mismo. Si el factor  $F_{hkl} = 0$ , no se observarán picos de difracción, lo que se conoce como difracciones prohibidas [79].

**Factor de polarización:** cuando el haz de rayos X incidente es difractado por un arreglo de átomos, este haz sufre una polarización parcial tal que la componente perpendicular al plano de incidencia tiene una amplitud mayor al incidente. Sin embargo, este haz, experimentalmente, pasa por un conjunto de rejillas y colimadores antes y después de llegar a la muestra (lo

que depende de la configuración utilizada), por lo que el factor de polarización se ve afectado por la disposición experimental tomada. De acuerdo con el ángulo de difracción, considerando una longitud de onda constante y dependiendo del montaje utilizado, tenemos que el factor de polarización está dado por [79]:

- Únicamente un filtro.

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (15)$$

- Un cristal monocromador después del haz incidente.

$$P = \frac{1 + x \cos^2(2\theta)}{1 + x} \quad (16)$$

- Un cristal monocromador después del haz difractado.

$$P = \frac{1 + x \cos^2(2\theta)}{2} \quad (17)$$

donde  $x = \cos^2(2\theta_M)$  en el caso de un monocromador ideal o  $x = \cos(2\theta_M)$  para un monocromador perfecto y, en ambos casos,  $2\theta_M$  es el ángulo de Bragg del monocromador [79].

**Factor de multiplicidad:** este factor está relacionado con los planos del cristal que tienen el mismo espaciamiento y factor de estructura, pero diferente orientación, por lo que los índices de Miller serán diferentes. Este factor se denota como  $p$ .

**Factor de Lorentz:** cuando todos los haces difractados por la muestra son detectados, la energía medida es conocida como la intensidad integrada y es obtenida a partir del área bajo la curva de los picos del patrón de difracción [79]. Sin embargo, esta intensidad integrada depende fuertemente del volumen de la muestra y el ángulo de difracción. El factor de Lorentz evidencia esta variación de las intensidades para los diferentes planos de crecimiento y está dado por

$$[Factor\ de\ Lorentz] = \frac{1}{\sin^2\theta \cos\theta} \quad (18)$$

**Factor de absorción:** entre los procesos que pueden ocurrir durante la iluminación de la muestra con rayos X, se encuentra el de absorción de parte de la energía inicial del haz. Si consideramos una muestra lo suficientemente

delgada (infinitesimal), tal que el espesor es  $dx$ , la intensidad medida de  $dI$  para un ángulo  $\gamma$  a una profundidad  $x$ , tendremos que la intensidad integrada está dada por

$$dI = \frac{I_0}{\sin \gamma} e^{-\mu x \left( \frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin \beta} \right)} dx \quad (19)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $I_0$  es la intensidad del haz incidente y  $\beta$  es el ángulo del haz absorbido dentro del material. Por lo tanto, la intensidad total, considerando  $\gamma = \beta = \theta$  de acuerdo con la configuración de Bragg-Brentano, está dada por

$$I = \frac{I_0}{\sin \gamma} \int_0^d e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}} dx = \frac{I_0}{2\mu} \left( 1 - e^{-\frac{2\mu d}{\sin \theta}} \right) \quad (20)$$

en el cual,  $\frac{e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}}}{2\mu}$  es el factor de absorción. Cuando consideramos que la muestra tiene un espesor infinito ( $d \rightarrow \infty$ ), entonces tenemos que el coeficiente de absorción es  $1/2\mu$ .

**Factor de temperatura:** los átomos dentro de la celda unitaria no se encuentran inmóviles o estáticos, están en constante movimiento alrededor de un punto fijo debido a vibraciones térmicas dentro de la materia. El efecto de estas vibraciones térmicas puede aumentar con el aumento de la temperatura, lo que puede ocurrir durante la realización del experimento. Para determinar el factor de temperatura es necesario considerar el factor de Debye-Waller para difracción de rayos X [79], el cual está dado por  $e^{-2M_T}$  y donde  $M_T$  es el factor de temperatura. Este factor se calcula a partir del factor de dispersión atómica ( $f = f_0 e^{-M_T}$ ), de la siguiente forma:

$$M_T = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B_T \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (21)$$

donde  $\langle u^2 \rangle$  es el cuadrado del desplazamiento de los átomos en dirección normal a los haces difractados.

Por lo que la intensidad total de los rayos X difractados para una muestra en polvo, teniendo en cuenta todos los factores antes descritos, será

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} \left( 1 - e^{-2\mu t / \sin \theta} \right) e^{-2M_T} \quad (22)$$

Aquí  $F$  es el factor de estructura,  $\left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right)$  es el factor de polarización de Lorentz y se considera una radiación monocromática con un solo filtro [79].

Las intensidades de los patrones de difracción además de dar información acerca de los planos de orientación presentes en el material y de señalar si la muestra es policristalina o monocristalina, nos da información de las fases o compuestos que se encuentran en ella. Para realizar la identificación de fases, existen diferentes métodos, entre los cuales se pueden mencionar

la teoría de *background*, el método de difracción-absorción, el método de la relación de intensidad de referencias (RIR) y el método Rietveld, entre otros [81]. Entre los métodos más utilizados por su versatilidad y sencillez se encuentran los métodos RIR y Rietveld.

El método RIR parte por considerar las relaciones de la intensidad del patrón medido y uno de referencia que es de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , también llamado corindón, y una normalización que supone que la suma de todas las fases presentes en el material es del 100 % y no hay fases amorfas presentes [81]. Sin embargo, este patrón de referencia puede ser cualquier material, así que es posible describir el método RIR generalizado como aquel que se basa en las relaciones de intensidad neta entre los picos de difracción relativa más fuertes de la fase y la línea más fuerte de corindón, con una mezcla de porcentajes iguales en peso y considerando que todos los picos tienen el mismo ancho medio de pico (FWHM, por sus siglas en inglés). Por lo que la concentración  $X$  de una fase  $\alpha$ , esta dada por [82]

$$X_{\alpha} = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{RIR_{\alpha} I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \left[ \frac{1}{\sum_{j=1}^n (I_{(hkl)j} / RIR_j I_{(hkl)j}^{rel})} \right] \quad (23)$$

Aquí,  $I^{rel}$  es la intensidad relativa, por lo que suele ser una mejor medida de la difracción de una fase. Sin embargo, los efectos de absorción, microestrés y microtextura pueden afectar las medidas de la intensidad relativa de los picos de difracción.

El refinamiento Rietveld, usado por primera vez en el año 1969, es una de las herramientas más utilizadas para la identificación de fases e información estructural a partir de los patrones de difracción de rayos X. Este señala que las intensidades integrales se encuentran relacionadas con las fases en el material, las cuales tienen un peso absoluto de 100 % y deben cumplir la condición de Bragg, de tal forma que la descomposición del patrón de difracción puede ser ajustado y comparado con bases teóricas a partir de un refinamiento o ajuste de los parámetros de redes teóricas (factor de estructura), deslizamientos atómicos (factor de temperatura), tensiones o estrés en la red, entre otros, a partir de un proceso iterativo que genere una convergencia entre el patrón experimental y el modelo teórico comparado [83,82].

El refinamiento se lleva a cabo minimizando, por medio del método de mínimos cuadrados, la función convencional residual  $R$  dada a través de la expresión

$$R = \sum_j w_j |I_{j(o)} - I_{j(c)}|^2 \quad (24)$$

Aquí,  $I_{j(o)}$  e  $I_{j(c)}$  son, respectivamente, las intensidades observadas y calculadas en el paso  $j$ -ésimo en  $2\theta$  y  $w_j$  es el peso o valor de ponderación para cada intensidad, tanto observada como calculada, y  $R$  se realiza

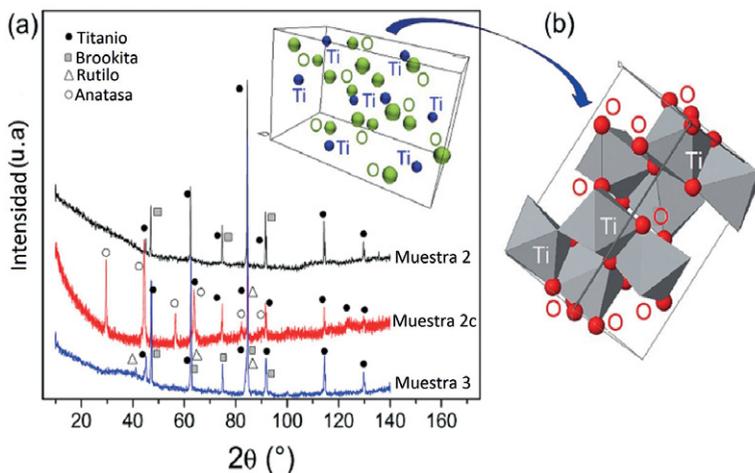
minimizando la diferencia entre el patrón observado y el calculado [82,84]. Es importante tener en cuenta que el *background* o fondo del patrón de XRD tiene que ser una función suave descrita por un polinomio o suma de polinomios [82] y que tiene información importante de impurezas o fracciones amorfas dentro del material.

Este método, por lo tanto, nos da información cuantitativa de las fases presentes en el material, determinación del contenido amorfo, tamaño de cristalito, análisis de microtensiones, parámetros estructurales (celda unitaria, posiciones atómicas, grupo espacial, etc.) de cada fase identificada, e información de los planos de crecimiento del material.

Para realizar el refinamiento, actualmente, se encuentran a disposición de los investigadores diferentes herramientas de *software* que tienen bases cristalográficas para realizar el proceso de convergencia entre los patrones experimentales y teóricos. Entre las bases de datos que existen se encuentran la PDF-2 y PDF-4 que compilan las fases de sólidos y muestras en polvo; la base de datos de Cambridge (CSD-CCDC), que contiene estructuras cristalinas de compuesto con al menos un enlace C-C; la base PDB, que contiene proteínas y virus, y la base ICSD, compuesta por estructuras cristalinas que no contienen enlaces C-C, entre otras [85].

En la figura 15 se presentan patrones de XRD con refinamiento Rietveld utilizando la base PDF-2 e ICSD, en las que se identificaron las fases presentes en nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fabricados por el método de anodizado electroquímico sobre un sustrato de titanio.

**Figura 15.** a) Patrones de difracción de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con identificación de fases brookita, rutilo y anatasa. b) Estructura octaédrica de la fase brookita

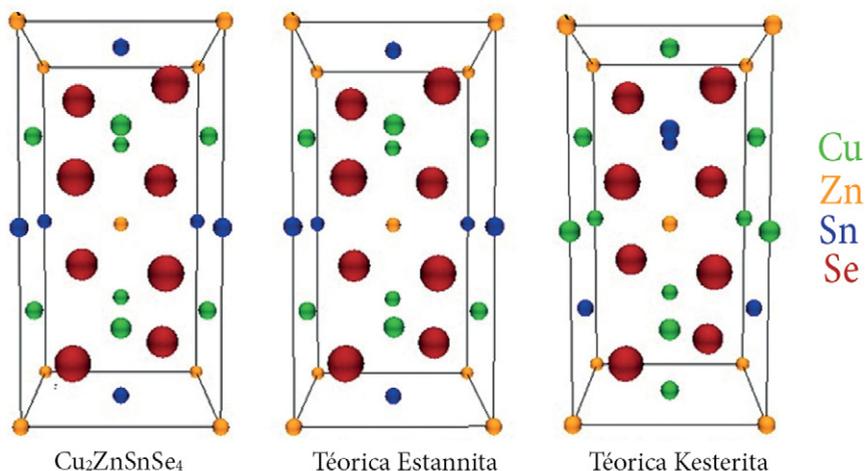


Fuente: [86, p. 3].

En el caso de las muestras de la figura 15, se escogió un *background* adecuado que no sustrajera información de la fracción amorfa presente en el material y que estuviera asociado al método de síntesis y no del sustrato utilizado. Esto es importante debido a que evidencia de forma clara la contribución de los métodos de síntesis a la formación de las fases cristalinas y de crecimiento de los materiales, lo que hace posible identificar tres tipos de polimorfos de  $\text{TiO}_2$ : anatasa (PDF 01-073-1764), rutilo (PDF 01-088-1174) y brookita (PDF 01-076-1934) [86].

También es posible a partir de los patrones de XRD y el refinamiento Rietveld hacer un análisis que permita la identificación clara y precisa de compuestos con formaciones estructurales complejas de discernir para determinar los parámetros estructurales. Para el caso del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , conocido con la abreviatura CZTSe dentro de los reportes científicos, es difícil identificar a partir de XRD la estructura del compuesto, debido a que este cristaliza en dos estructuras principales, la estannita y la kesterita (ver figura 16) [80,87,88]. Al mejorar la resolución de los patrones de XRD desde el montaje experimental, es posible visualizar más fácilmente el corrimiento de los picos asociados a cambios de los planos de crecimiento y, por ende, de las simetrías, aunque aún estas sean muy sutiles.

**Figura 16.** Comparación entre las estructuras cristalinas kesterita, estannita y la estructura obtenida a partir del refinamiento Rietveld para el compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

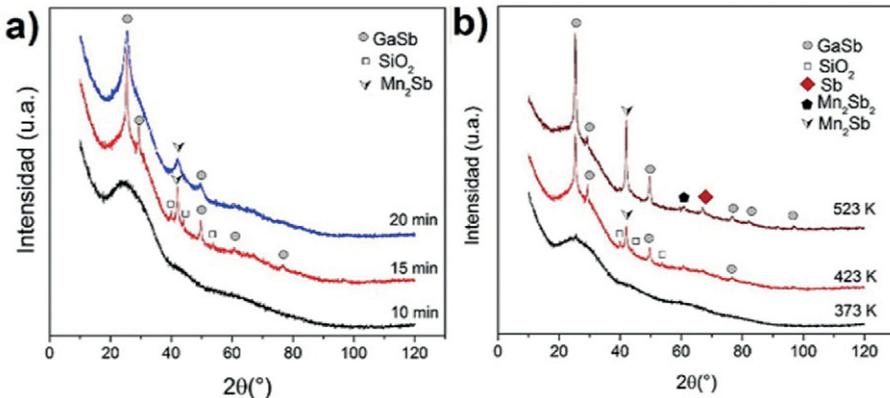


Fuente: [80, p.118].

En el caso de los compuestos de  $(\text{GaMn})\text{Sb}$  depositados por el método de *co-sputtering* sobre sustratos de vidrio (sustrato de vidrio tipo *soda lime*), se observa una contribución amorfa grande debido al tipo de sustrato que

influencia significativamente el crecimiento del material en sus primeras etapas. En la figura 17 se observan los patrones de XRD de las muestras en las que se varió la temperatura de sustrato y el tiempo de depósito de las películas. A partir del refinamiento Rietveld se lograron evidenciar las fases de GaSb,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$  y Sb presentes en el material (ver tabla 4) [11]. Se observa que los parámetros de síntesis afectan fuertemente la formación de estructuras cristalinas y el aumento de la cristalinidad de las muestras (películas delgadas), cuando los parámetros de síntesis, temperatura de sustrato y el tiempo de depósito son incrementados. Teniendo en cuenta que, al aumentar el tiempo de depósito se incrementa el espesor de la película y que la agitación térmica (asociada a la temperatura del sustrato) permite una movilidad mayor de elementos hacia el sustrato, es posible la formación de fases binarias de aleaciones ( $\text{GaSb}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$ ) favoreciendo la cristalización a medida de que la agitación térmica es mayor (ver figura 17) [11].

**Figura 17.** Patrones de XRD de películas delgadas de (GaMn)Sb cuando la temperatura de sustrato y el tiempo fueron variados



Fuente: [11, p. 55].

Las muestras anteriormente descritas se caracterizan porque el pico principal se encuentra alrededor de  $2\theta \approx 25.28^\circ$ , el cual está asociado a la fase binaria de GaSb. Esto se debe a que el proceso de síntesis se caracteriza por mantener una mayor potencia del blanco de GaSb que en el de Mn para garantizar la obtención de una matriz semiconductor con una inmersión pequeña de los átomos de Mn e intercambio iónico entre el Ga y el Mn [11]. Sin embargo, se observó la formación de fases binarias entre el Mn y Sb asociadas a la difusión del Ga por las temperaturas de sustrato establecidas [11].

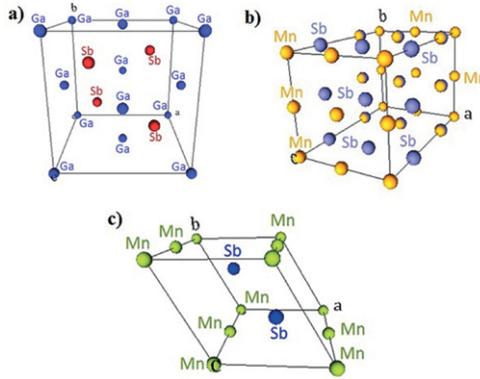
Teniendo en cuenta los parámetros cristalinos de cada fase, fue posible establecer la estructura para cada una (ver figura 18) con su respectiva ficha

PDF: GaSb con una estructura cúbica PDF 00-007-0215,  $Mn_2Sb$  cuyo sistema cristalino es tetragonal y PDF 00-004-0822, y la fase  $Mn_2Sb_2$  con sistema cristalino hexagonal y PDF 96-900-8901.

**Tabla 4.** Parámetros estructurales obtenidos para las fases encontradas por refinamiento Rietveld de las películas de  $(Ga\Delta)Sb$ :  $\Delta = Mn, Ni$

GaSb				
Parámetros cristalinicos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo espacial	N.º grupo espacial
6.09	6.09	6.09	F-43 m	216
$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Sistema cristalino
90	90	90	226.42	Cúbico
$Mn_2Sb$				
Parámetros cristalinicos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo espacial	N.º grupo espacial
4.09	4.09	6.65	P4/nmm	129
$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Sistema cristalino
90	90	90	111.73	Tetragonal
$Mn_2Sb_2$				
Parámetros cristalinicos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo espacial	N.º grupo espacial
4.12	4.12	5.78	P6 <sub>3</sub> mc	186
$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Sistema cristalino
90	90	120	85.03	Hexagonal
NiSb				
Parámetros cristalinicos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo espacial	N.º grupo espacial
3.92	3.92	5.14	P6 <sub>3</sub> /mmc	194
$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Sistema cristalino
90	90	120	68.57	Hexagonal

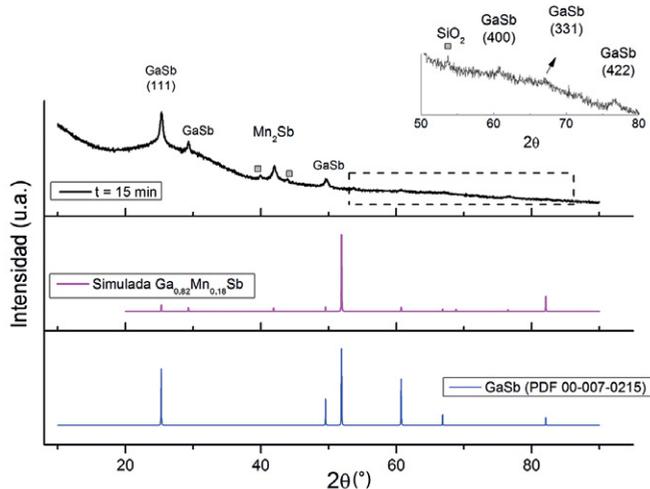
**Figura 18.** Estructuras cristalinas de las fases encontradas en las películas de (GaMn)Sb



Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [11].

Sin embargo, es importante anotar aquí que la estructura del compuesto (GaMn)Sb no se identifica claramente a través del refinamiento Rietveld realizado. Por eso, a través de un cálculo realizado por medio de la teoría del funcional densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [89] fue posible evidenciar que los patrones de difracción de la fase de (GaMn)Sb se superponen a los patrones de la fase de GaSb, salvo la intensidad de los picos de difracción que varían de acuerdo con la posición que ocupe el Mn dentro de la estructura cristalina en la matriz semiconductor de GaSb [90] (ver figura 19).

**Figura 19.** Comparación entre los patrones de xrd de las películas de (GaMn)Sb, la simulada por DFT y la fase de GaSb encontrada por el refinamiento Rietveld

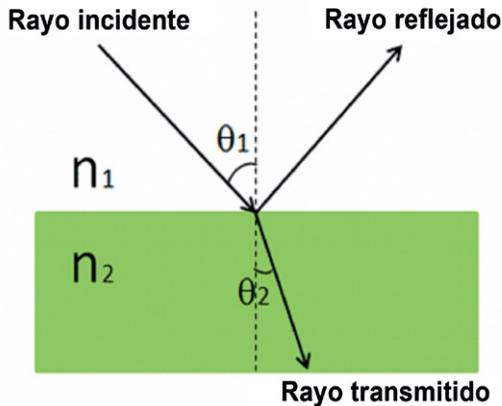


Fuente: [11, p. 58, 90, p. 651].

## Constantes ópticas y correlación

Cuando un rayo de luz o haz de radiación pasa entre dos medios con diferente índice de refracción (considerando el haz monocromático), una fracción del haz se devuelve al primer medio (haz reflejado) y el resto pasa al segundo medio con un cambio en su dirección de propagación (rayo transmitido o refractado) (ver figura 20) [84].

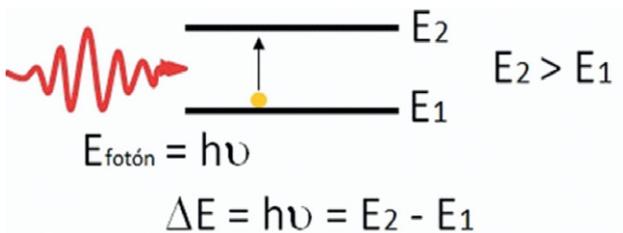
**Figura 20.** Esquema ilustrativo de la reflexión y transmisión de un haz de luz, cuando  $n_2 > n_1$ ,



Fuente: [84, p.38].

Sin embargo, parte del haz incidente puede ser absorbido por la muestra debido a procesos de disipación o pérdida de energía asociados a la excitación de un electrón de una capa inferior a una capa superior (ver figura 21). De acuerdo con la naturaleza del material, esta capa puede ser intrínseca, excitónica, por portadores de carga libre, extrínseca y absorción por parte de la red cristalina [84,91].

**Figura 21.** Esquema de la absorción de un fotón

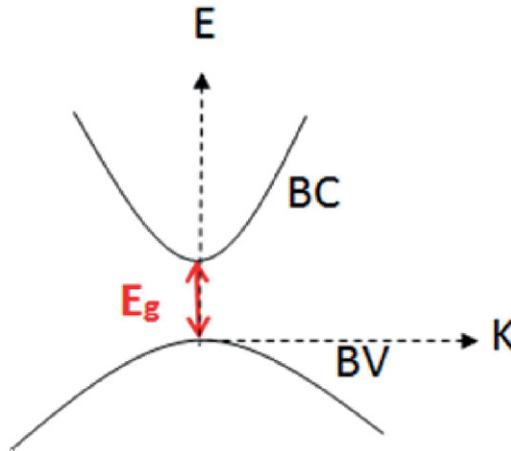


Fuente: [84, p. 34].

Los espectros de absorción se caracterizan por transiciones entre los estados de mayor y menor energía, con la condición de que  $E = h\nu \geq E_g$ .  $E_g$  es la energía que caracteriza a la banda prohibida o *gap*, es decir, la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción (BC), borde inferior de la BC, y el punto más alto de la banda de valencia (BV), borde superior de la BV [92]. Estas transiciones que se realizan pueden ser directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas. A continuación, se explicarán las características generales de cada una de ellas.

**Transición directa permitida:** se dice que un semiconductor tiene una transición directa permitida o es de *gap* directo permitido, cuando la parte superior de la BV y la parte inferior de la BC están en el punto central de la zona de Brillouin [93] (ver figura 22).

Figura 22. Esquema con una transición electrónica directa permitida



Fuente: [84, p. 34].

Cuando  $k=0$  solo se permiten transiciones verticales y el fotón será absorbido si

$$h\nu = E_c(k) - E_v(k) \quad (25)$$

$$h\nu = \Delta E = E_g \quad (26)$$

Aquí,  $E_c(k)$  es la energía de los electrones de la banda de conducción y  $E_v(k)$  la energía de la banda de valencia. Por lo que el coeficiente de absorción, considerando las bandas como parabólicas ( $k=0$ ), queda expresado como

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (27)$$

Aquí,  $A = \frac{q(2m_h m_e)}{nch^2 m_e}$ ,  $m_e$  es la masa efectiva del electrón,  $m_h$  es la masa efectiva del hueco,  $q$  es la carga del electrón y  $n$  es el índice de refracción del material en bloque.

**Transición directa prohibida:** en algunos materiales las transiciones directas pueden ocurrir bajo la condición  $k \neq 0$ . Aquí, la densidad de estados ligados es proporcional a  $(h\nu - E_g)^{1/2}$  y, por lo tanto, el coeficiente de absorción para este caso se puede escribir como [91]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (28)$$

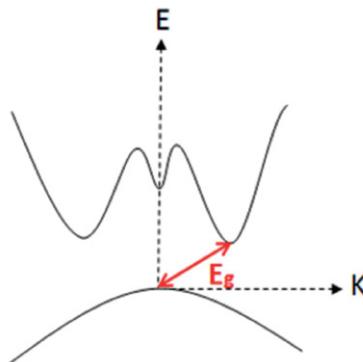
**Transición indirecta permitida:** esta transición ocurre cuando el momento o *momentum* no se conserva con la absorción de un fotón, de tal forma que, para que se conserve, se utiliza la adición de una cuasipartícula llamada fonón, que puede ser emitida o absorbida. En este caso,

$$h\nu = E_c(k) - E_v(k) \pm E_p \quad (29)$$

El electrón excitado del borde de la banda de valencia hacia el borde de la banda de conducción tiene el mismo valor  $k$  y, adicionalmente, realiza una segunda transición cuando emite un fotón para alcanzar el nivel más bajo de energía de la banda de conducción [91] (ver figura 23). Por lo que el coeficiente de absorción está dado por

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (30)$$

**Figura 23.** Esquema de una transición electrónica indirecta permitida



Fuente: [84, p. 35].

**Transición indirecta prohibida:** en el caso de la transición indirecta prohibida, la probabilidad de la transición también puede verse afectada por la interacción electrón-fonón, que depende de la temperatura. Las energías de los fonones son pequeñas ( $\leq 0.05 \text{ eV}$ ) en comparación con la energía del fotón. Por lo tanto, tenemos que el coeficiente de absorción para este tipo de transiciones está dado por [94]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^3 \quad (31)$$

De esta forma podemos relacionar la absorbancia del material con el coeficiente de absorción  $\alpha$  y el *gap* del material ( $E_g$ ), de tal forma que las ecuaciones 27, 28, 30 y 31 se conocen como la relación de Tauc [91] o de forma general  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r$ . Así, al representar un gráfico de  $\sqrt[3]{\alpha h\nu}$  en función de la energía  $h\nu$ , es posible determinar el valor correspondiente al *gap* como el punto de corte con el eje de energías del fotón incidente.

También es posible relacionar el coeficiente de absorción con la transmitancia del material a partir de la siguiente ecuación, considerando conocido el espesor del material:

$$T = \exp(-\alpha(\lambda)d) \quad (32)$$

Aquí,  $d$  es el espesor de las muestras [95].

Una vez conocido el coeficiente de absorción, es posible calcular el coeficiente de extinción  $k(\lambda)$  a partir de la siguiente ecuación, denominada Ley de Beer-Lambert [84,96]:

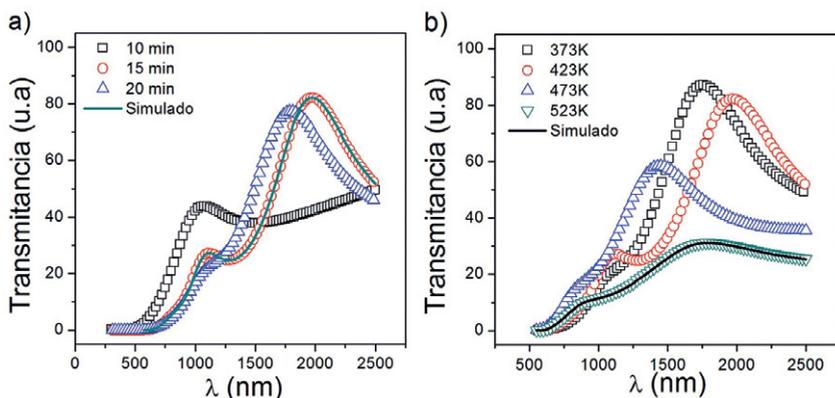
$$\kappa(\lambda) = \alpha\lambda/4\pi \quad (33)$$

Existen muchos métodos numéricos para determinar las propiedades ópticas de películas delgadas a partir de las medidas experimentales de la transmitancia, reflectancia y absorbancia. Sin embargo, cada uno de estos tiene condiciones y consideraciones específicas que dependen de los espectros obtenidos de alguna de estas medidas. Cuando se observan las medidas de transmitancia de películas delgadas de (GaMn)Sb (ver figura 24), se puede evidenciar la presencia de formas de onda conocidas como franjas de interferencia asociadas a la variación del índice de refracción al pasar por medios diferentes, donde uno de ellos, que corresponde al material de la muestra, tiene un espesor pequeño ( $< 1000 \text{ nm}$ ) [96].

De tal forma que los máximos y mínimos de transmitancia o franjas de interferencia que se observan en el espectro de la figura 24 cumplen la condición de interferencia  $2nd = m\lambda$ . Aquí,  $n$  representa el índice de refracción;  $d$ , el espesor de la película;  $\lambda$ , la longitud de onda y  $m$ , un número entero. Estos máximos y mínimos se encuentran asociados con la homogeneidad del material para los casos en los que se varía el tiempo de depósito y los

casos en los que se cambia la temperatura del sustrato. Sin embargo, el incremento en la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) hace que la intensidad transmitida se reduzca lo que puede asociarse al aumento de la cristalinidad (ver sección 3.4.1) afectando fuertemente las propiedades ópticas del material.

**Figura 24.** Espectros de transmitancia para películas (GaMn)Sb variando a) el tiempo de depósito y b) la temperatura de sustrato. La línea de color en cada espectro corresponde al resultado del ajuste por medio del método de Swanepoel



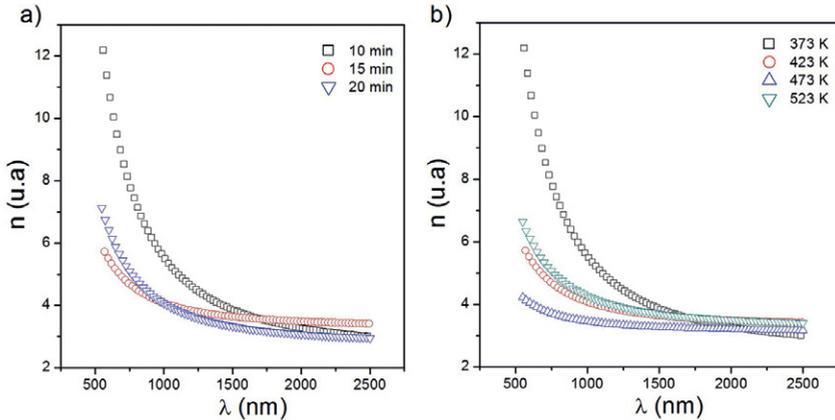
Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [11].

Para el caso del  $\text{TiO}_2$ , como material potencialmente aplicable a la fabricación de dispositivos DMS, se evidencia esto de forma más directa a partir de los polimorfos del compuesto (fases brookita, anatasa, rutilo o su fase amorfa). Aquí, para estructura, tiene un *gap* que varía de 3.0 eV, para la fase rutilo; en la fase anatasa, alcanza 3.2 eV; en la fase brookita, 3.4 eV y, en su fase amorfa, 3.6 eV [84,86,97].

Con el método de Swanepoel [96], uno de los métodos matemáticos o numéricos más citados en los últimos años por su fiabilidad para la obtención de propiedades ópticas de películas delgadas, fue posible determinar el índice de refracción de las películas de (GaMn)Sb, haciendo una fuerte consideración en despreciar la reflectancia causada por el material y en asumir como más importante la contribución de la absorbancia. Esto se puede interpretar desde los espectros, considerando que las regiones en las que la transmitancia es baja se asocian a una contribución de la absorción; las regiones en las que se observan franjas de interferencia se asocian a una absorción débil o media y las regiones de máxima transparencia, a una absorbancia igual a cero [96]. De esa forma es posible determinar el índice de refracción como una relación de los valores de transmitancia con los mínimos y máximos de los espectros medidos. En la figura 25 se presenta la variación de los índices de refracción en función de la

longitud de onda de las películas de (GaMn)Sb, en las que decae con el incremento en la longitud de onda, lo que es de esperarse pues la razón entre la velocidad de propagación de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el material debe ser mayor que la unidad [11].

**Figura 25.** Comportamiento de  $n$  como función de  $\lambda$ , para las muestras obtenidas de GaSb:Mn al variar a) el tiempo de depósito y b)  $T_s$



Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [11].

Las medidas de transmitancia también evidencian una reducción entre 250 y 750 nm (ver figura 24). Sin embargo, no hay que olvidar que en la interacción de la luz con la materia se presentan los tres fenómenos: transmitancia, reflectancia y absorción. Así, al conocer dos de ellos, el tercero puede determinarse ya que se encuentran relacionados a través de la conservación de la energía, expresada en la ecuación:

$$T + R + A = 1 \quad (34)$$

## Propiedades magnetoeléctricas y de transporte

Dependiendo de la naturaleza magnética de los materiales, que puede verse modificada por el método de depósito, fases presentes en el material y condiciones térmicas, estos pueden tener diferentes comportamientos que son interpretados a partir de tres propiedades vectoriales: el campo magnético o fuerza magnetizante  $\vec{H}$ , la densidad de flujo magnético o inducción  $\vec{B}$  y la imanación o magnetización  $\vec{M}$ . Estos se encuentran relacionados por

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (35)$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  es la permeabilidad en el vacío [98].

Por lo tanto, podemos decir que los átomos dentro de un material, con electrones no apareados, pueden tener un momento magnético resultante, el cual puede verse afectado por la aplicación de un campo magnético externo orientándose en una dirección que se aproxime al campo magnético y, por ende, el momento magnético resultante será la suma de todos los momentos magnéticos atómicos por unidad de volumen. A este proceso se le denomina magnetización  $\vec{M}$  y se encuentra descrito por la relación

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (36)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética [98].

Teniendo en cuenta los valores de la susceptibilidad, es posible caracterizar las propiedades magnéticas que poseen los materiales en diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos y ferromagnéticos [98], con algunos casos especiales, como los superparamagnéticos.

Para los materiales paramagnéticos, la susceptibilidad toma un valor positivo y constante en condiciones normales de temperatura y campo aplicado, es decir, del orden de  $\approx 10^{-5}$ , mientras que, para los materiales diamagnéticos, la susceptibilidad magnética es negativa y para algunos el valor es  $> 10^{-5}$ . Sin embargo, en el caso de los ferromagnéticos la susceptibilidad es positiva y varía con el campo aplicado, tomando valores grandes del orden  $10^4$  en materiales ferrosos [98].

A diferencia de los materiales magnéticos comunes, como las ferritas ( $MFe_2O_4$ , donde M representa uno o varios metales de transición divalentes como Zn, Mn, Ni y Co, entre otros [99]), los materiales DMS requieren de precisar la naturaleza de sus propiedades magnéticas con respecto a las diferentes maneras en las que los átomos del elemento de transición pueden verse involucrados en la construcción del material, como se ha descrito en la sección 2 (ver figura 8). En este sentido, el método de fabricación utilizado juega un papel importante, ya que la competencia a la que se ven sometidos los elementos precursores al momento de llegar al sustrato es altamente influenciado por los parámetros de síntesis y la reproducibilidad se puede ver comprometida por este hecho.

En consecuencia, el método DC “*magnetron co-sputtering*” brinda una competencia entre los elementos precursores que favorece la distribución homogénea del material en el sustrato, además, hace factible la interacción entre las especies involucradas, permitiendo la generación de fases. El depósito por *co-sputtering* de películas delgadas de  $(Ga\Delta)Sb$  con  $\Delta = Mn, Ni$

ha presentado ventajas en cuanto a propiedades magnéticas interesantes y a la manifestación de magnetización remanente ( $M_r$ ) a temperatura ambiente (300 K), en el caso de las películas de (GaMn)Sb, y el superparamagnetismo evidenciado a bajas temperaturas (4 K) para las películas de (GaNi)Sb, lo cual se discutirá más adelante.

Con el fin de aclarar la naturaleza de las interacciones que permiten relacionar las propiedades ferromagnéticas de los DMS con la inclusión de los iones de los elementos de transición inmersos en las matrices semiconductoras, se debe recordar que la magnetización en los materiales convencionales es un resultado volumétrico de la distribución de momentos magnéticos y la interacción entre los electrones responsables de los mismos. Específicamente, se trata de comprender cómo pueden orientarse los espines electrónicos en una matriz semiconductoras III–V donde se suponen apareados debido al tipo de enlace (similar al covalente, aunque afectado por la manifestación de fuerzas electrostáticas debidas a las diferencias de carga entre los iones que conforman la red), e influenciados por la presencia de un momento magnético efectivo dado por los iones de los elementos de transición.

Como fue mencionado al inicio de esta sección, el espín electrónico es el responsable de las propiedades magnéticas de los materiales. En el caso de matrices semiconductoras III – V, las cuales son diamagnéticas, sus propiedades magnéticas se ven alteradas debido a la inclusión de elementos de transición como el Mn, modificando su respuesta a la presencia de un campo magnético externo, lo que en varios reportes se adjudica a la interacción entre los electrones localizados (electrones del orbital  $3d$  del Mn) y los electrones deslocalizados encargados de mantener los enlaces químicos y la red (electrones del orbital híbrido  $sp$ ).

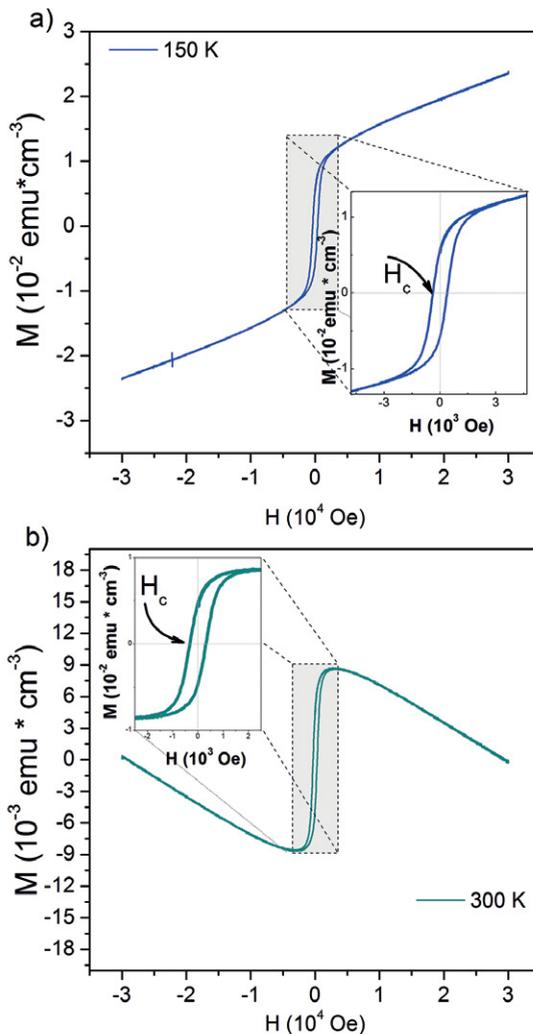
En el método de DC “*magnetron co-sputtering*” es relevante conocer las propiedades físicas de los elementos que servirán de insumo para la fabricación del material a sintetizar, ya que de esto dependerá la manera en la que las propiedades físicas del mismo puedan servir para un propósito definido.

Estas propiedades magnéticas se pueden visualizar a partir de medidas de magnetización en función del campo y de la temperatura que pueden ser tomadas en diferentes sistemas. Uno de los más utilizados es el sistema de medidas de propiedades magnéticas (PPMS, por sus siglas en inglés) basado en el método de muestra vibrante (VMS, por sus siglas en inglés) y un campo magnético externo, generado por una bobina superconductora de Ti/Nb [11]. En la figura 26 se pueden observar las medidas de magnetización en función del campo aplicado para muestras de (GaMn)Sb con un tiempo de depósito de 15 min, temperatura de sustrato de 423 K y una temperatura de recocido de 573 K durante dos horas.

La presencia de histéresis está asociada a procesos de irreversibilidad del sistema ocasionados por la imanación de la muestra y la inducción magnética de la película [100]. Esta respuesta puede verse modificada, como

lo muestran los resultados en la figura 26a. Para el caso del GaSb:Mn, se obtiene una magnetización remanente de  $M_r = (0.57 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$  para a) y de  $M_r = (4.68 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ , para el caso b). Esta magnetización se mide cuando el campo aplicado es cero, pero puede variar con respecto a la temperatura y debido a otros factores como la anisotropía del material, vibraciones de la red y la interacción de intercambio [100].

**Figura 26.** Medidas de  $M$  vs.  $H$  tomadas a temperaturas de a) 150 K y b) 300 K para muestras de (GaMn)Sb con un tiempo de depósito de 15 min

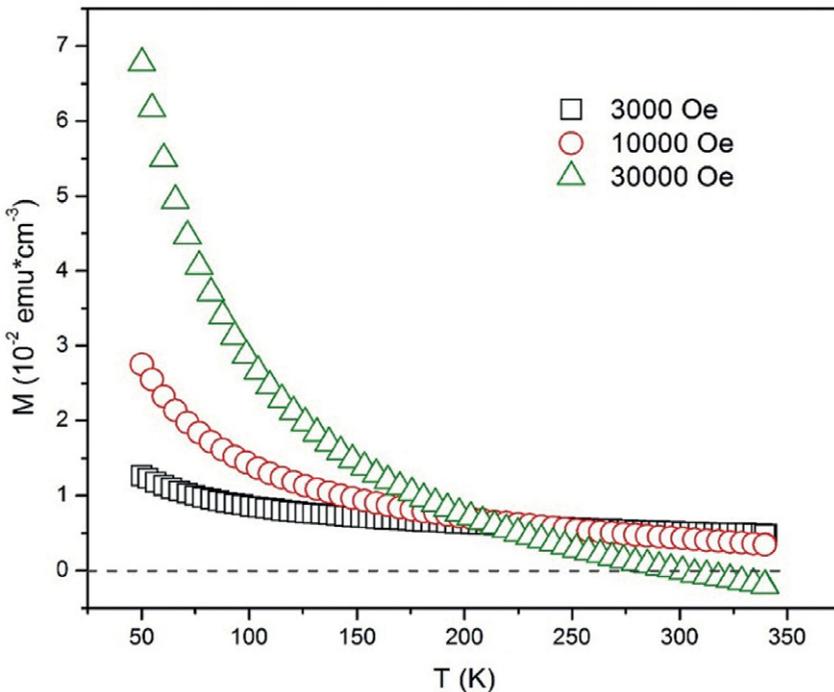


Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [11].  
Los inset en a y en b muestran una ampliación de la histéresis

El ancho de la curva de histéresis está asociado a la fuerza coercitiva vinculada al campo magnético necesario para eliminar la magnetización remanente y, por lo tanto, tiene un valor negativo. Para el caso presentado en la figura 26a este tiene un valor de  $H_c = -0.37 \times 10^3$  Oe, mientras que para 26b es de  $H_c = -0.32 \times 10^3$  Oe.

Sin embargo, se reconoce en varios reportes que las curvas de histéresis están asociadas a dos propiedades magnéticas principales: ferromagnetismo o ferrimagnetismo [100]. Es debido a esto por lo que puede relacionarse este comportamiento magnético con la presencia de fases cristalinas en el material, fases como  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  y  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$  que pueden formar dominios magnéticos en las muestras [11,47]. No obstante, la histéresis no es suficiente para determinar la naturaleza magnética del material. Es necesario realizar otras medidas experimentales. En la figura 27 se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura para la película delgada de GaSb: Mn con tiempo de depósito de 15 min, temperatura de sustrato de 423 K y una temperatura de recocido de 573 K durante dos horas.

**Figura 27.** Medidas de M vs. T tomadas a un campo magnético aplicado de 3000, 10 000 y 30 000 Oe



Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [11].

El comportamiento observado en la figura 27 evidencia la contribución mayoritaria de los momentos magnéticos dipolares, lo que resulta en un efecto paramagnético de la película delgada dado por la fase ferrimagnética identificada y embebida en la matriz semiconductor. Este comportamiento puede estar asociado a que la intensidad de los campos magnéticos aplicados en la medida es suficientemente alta para forzar la orientación de los momentos magnéticos dipolares junto a los iones y a la reconfiguración de los dominios magnéticos simples contribuyentes a la magnetización de la muestra.

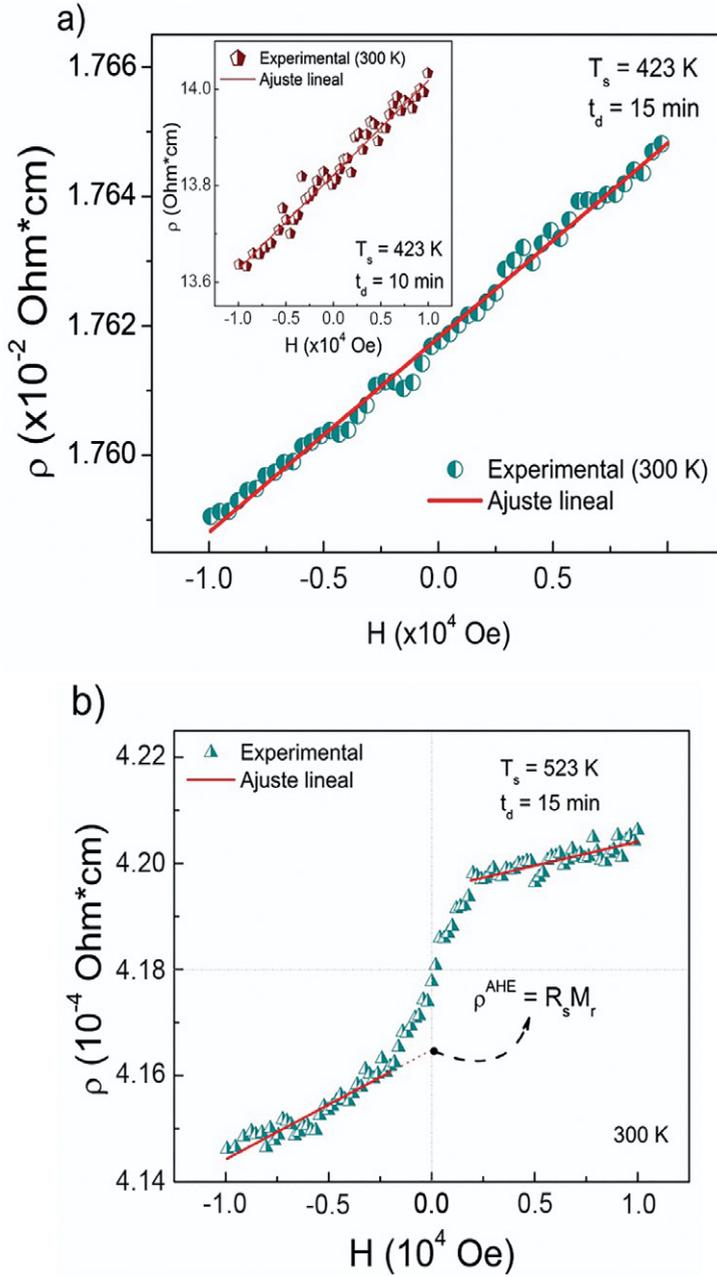
Finalmente, el comportamiento magnético de las películas de GaSb:Mn no presenta un ordenamiento ferromagnético (pese a la fase  $Mn_2Sb_2$ ) y la determinación de una temperatura crítica en la que se pueda definir una transición de fase carece de sentido. Esto tiene sustento en el hecho de que la magnetización de la muestra decrece con la temperatura, similar a lo que sucede en un material paramagnético. Sin embargo, la interacción dipolar dada por los monodominios de las fases binarias encontradas es lo suficientemente fuerte para manifestar un lazo de histéresis a temperatura ambiente.

La caracterización eléctrica de las muestras fue estudiada a partir del método de las cuatro puntas en la configuración dada por Van der Pauw [11,47], tanto para las medidas de efecto Hall como para las medidas de la resistividad en función de la temperatura. Además, las medidas de resistividad ( $\rho$ ) en función de la temperatura (T) evidencian los tipos de transporte de portadores de carga en el material. A través del formalismo de Mott, la teoría de percolación y el modelo Difusional fueron obtenidos los valores correspondientes a las energías de activación ( $\Delta E_a$ ) y de *hopping* (W) contribuyendo con el estudio relacionado con los mecanismos de transporte y de la densidad de estados localizados ( $N_{EF}$ ) en el material, lo cual se tratará en detalle más adelante.

La figura 28 muestra las medidas de efecto Hall realizadas en las muestras de GaSb:Mn, en las que se evidencia la naturaleza semiconductor característica de la matriz de GaSb, la cual perdura pese a la inclusión de los iones magnéticos. Se establece que es un semiconductor tipo *p* y el incremento en la densidad de portadores de carga concuerda con el hecho de que los iones de Mn son inmersos en la fase GaSb como un elemento aceptor que incrementa el número de huecos en el material similar al caso del GaAs:Mn (ver sección 3.4.2.).

Teniendo en cuenta lo planteado en la sección 3.4 sobre el efecto Hall, la figura 28a da cuenta del comportamiento lineal entre la resistividad y el campo magnético aplicado, y su pendiente permitió establecer la densidad de portadores de carga, los cuales son reportados en la tabla 5. La pendiente positiva del comportamiento lineal nos dice que los portadores mayoritarios a la corriente eléctrica son los huecos y este perdura en las muestras con  $t_d$  de 10 y 15 min, sintetizadas a una  $T_s = 423$  K.

**Figura 28.** Curvas de  $\rho$  como una función de  $H$  para las muestras obtenidas con a)  $t_d = 15$  min y  $T_s = 423$  K y b)  $T_s = 523$  K.



Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J, Mesa F, Dussan A [11, 47].  
El inset muestra la curva para la muestra con  $t_d = 10$  min y con una  $T_s = 423$  K.

**Tabla 5.** Valores de la densidad de portadores ( $n_p$ ) de las muestras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ . La estequiometría fue obtenida a partir de medidas de EDXS.

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

En contraste, la figura 28b evidencia que el incremento en la temperatura de sustrato genera un comportamiento no lineal entre la resistividad del material y el campo magnético aplicado. Esto puede estar asociado al comportamiento magnético de las muestras, ya que la resistividad puede ser expresada como en la ecuación 37.

$$\rho = R_{Hall} * H + R_s * M \quad (37)$$

Aquí  $R_{Hall}$  representa el coeficiente Hall,  $R_s$  el coeficiente Hall anómalo y  $H$  fue aplicado perpendicularmente a la superficie de la muestra [101].

Así pues, para valores bajos de  $H$  donde la magnetización de la muestra es débil, la producción del voltaje Hall es generado mayoritariamente por la fuerza de Lorentz. Sin embargo, a medida que el campo magnético aplicado se incrementa, la magnetización del material aumenta e interactúa de manera significativa con los portadores de carga y un acople con los espines de los mismos produce una reducción en los portadores que contribuyen al voltaje Hall, por lo que la pendiente de la relación entre la resistividad y el campo magnético aplicado se reduce (ver figura 28b).

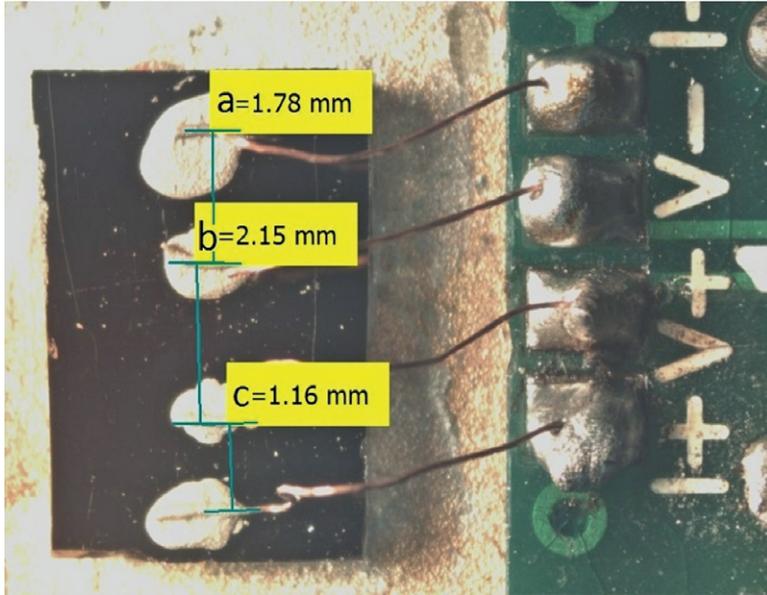
Adicionalmente, se obtuvieron los valores de la resistividad de las muestras teniendo en cuenta la distribución de los contactos en las mismas (ver figura 29). Haciendo uso de la expresión 38 fue posible obtener el comportamiento de la resistividad con respecto a la temperatura.

$$\rho = \pi * R * d * \ln[(a + b) * (b + c) / (a + b + c)] \quad (38)$$

$\rho$  representa la resistividad,  $R$  la resistencia experimental,  $d$  el espesor de la muestra y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las distancias entre los contactos.

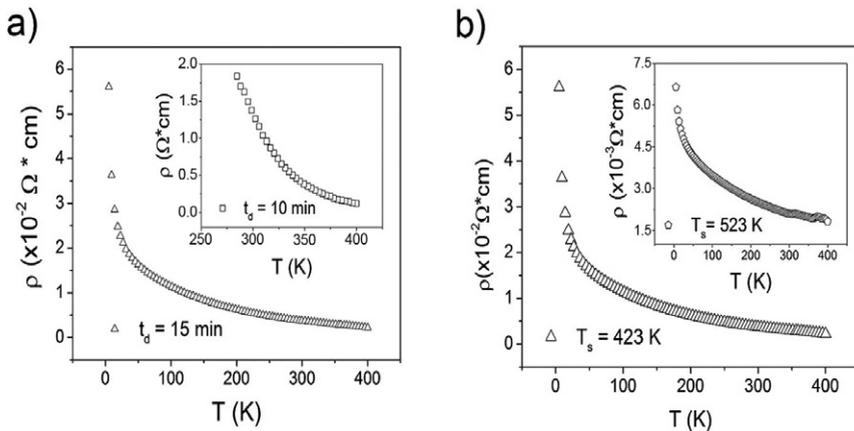
La figura 30 muestra las medidas de  $\rho$  como una función de  $T$ , para tres muestras. Las medidas fueron tomadas en un rango de temperaturas de 4 K hasta 400 K para las muestras con  $T_s$  de 423 K y 523 K, mientras que, para la muestra con  $t_d = 10$  min, el rango de temperaturas fue de 270 K a 400 K.

**Figura 29.** Fotografía que muestra la disposición de los contactos (pintura de plata) sobre la superficie de una de las muestras estudiadas utilizando el método de Van der Pauw



Fuente: [11, p. 103].  
Medidas realizadas en el sistema PPMs

**Figura 30.** Medidas de  $\rho$  como una función de T para las muestras con los parámetros de síntesis a)  $t_d = 10\text{ min}$ ,  $t_d = 15\text{ min}$  y b)  $T_s = 423\text{ K}$ ,  $T_s = 523\text{ K}$



Fuente: [11, p. 103].

El comportamiento de la resistividad como una función de la temperatura, mostrado en la figura 30, corresponde al de los materiales semiconductores, pues el incremento en la temperatura en un semiconductor, resulta en la excitación de los electrones que conforman los enlaces químicos del material, haciendo que la movilidad de los portadores de carga (según sean huecos o electrones) se incremente y el material responda con una reducción en la resistencia al imponer sobre él una diferencia de potencial [91].

Esto corrobora lo hallado por medio de la caracterización óptica en la que fue posible obtener el *gap* del material; lo que concuerda con la identificación de fases realizada a través de medidas de XRD, en la que se estableció que la fase con mayor presencia en las muestras correspondía a la fase GaSb que es un semiconductor de *gap* directo.

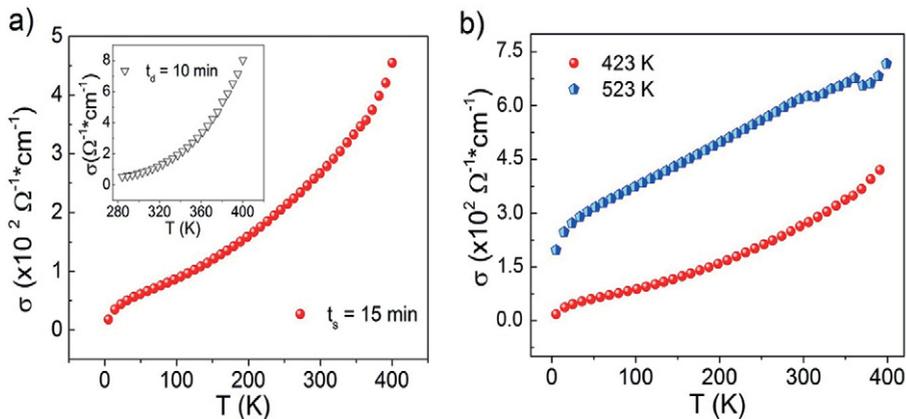
Se estudiará, a continuación, el comportamiento de la conductividad y los mecanismos de transporte. La relación entre la resistividad de un material y su conductividad se expresa a través de la ecuación 39.

$$\sigma(T) = 1/\rho(T) \quad (39)$$

donde  $\sigma(T)$  es la conductividad representada como una función de la temperatura. La figura 31 ilustra esta dependencia, en la cual es posible observar que, a medida que la temperatura se incrementa, la conductividad también lo hace.

**Figura 31.** Curvas de  $\sigma$  como una función de T para las muestras

a)  $t_d = 10$  min y 15 min y b)  $T_s = 423$  K y 523 K



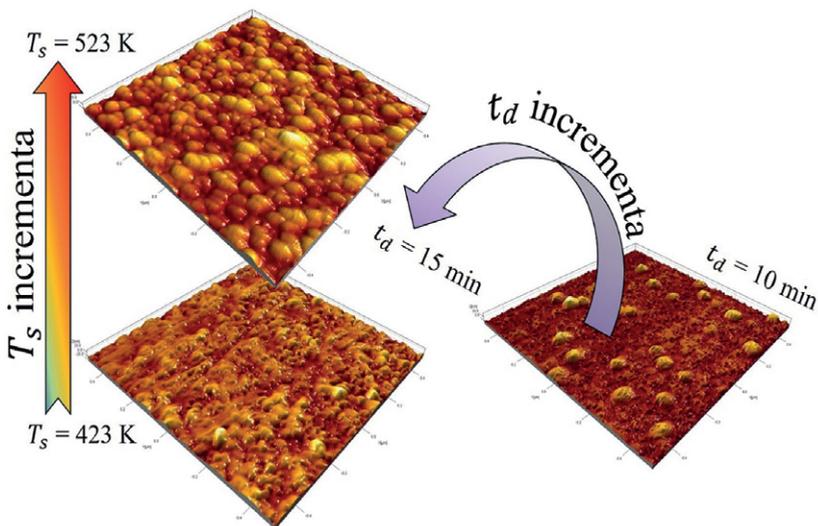
Fuente: [11, p. 104].

En la figura 31a es notable que la conductividad para la muestra con  $t_d = 15$  min presenta valores superiores en dos órdenes de magnitud en

comparación con la muestra con  $t_d = 10$  min (ver figura 31a). Esto puede deberse a que la formación de la fase GaSb se ve favorecida, al igual que el crecimiento del material y la consolidación de la fase ferrimagnética  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , con el incremento del tiempo de depósito.

La conducción eléctrica se ve favorecida por otras circunstancias físicas como la formación de fronteras de grano y la uniformidad en el crecimiento de la película delgada [47]. En la figura 32 se evidencia que el incremento del tiempo de depósito y de la temperatura de sustrato favorecen la formación de granos en la superficie. Debido al método de fabricación, la difusión superficial de los átomos adsorbidos en la superficie del sustrato genera la nucleación de pequeñas islas y, en el transcurso del tiempo de depósito, la formación de aglomeraciones que reducen las distancias entre los primeros granos formados, acercando las fronteras de grano, por lo que se reduce la resistividad del material.

**Figura 32.** Imágenes de AFM que evidencian el efecto de los parámetros de síntesis sobre la superficie de las muestras de GaSb:Mn



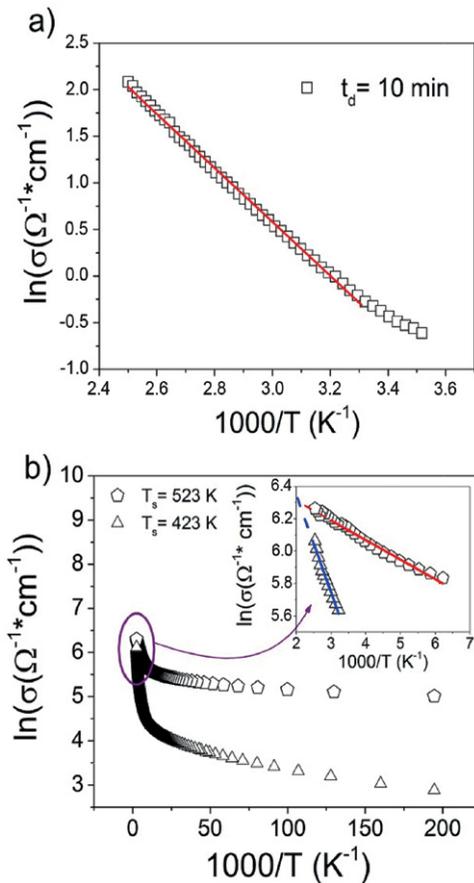
Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J, Mesa F, Dussan A [47].

Se evidencia que el incremento en los tamaños de grano favorece la conductividad eléctrica [47,102], ya que los posibles pozos y barreras de potencial, dados por la extensión en la superficie de fronteras de grano, son menores. En consecuencia, la movilidad de los portadores mejora y la conductividad eléctrica se incrementa.

De esta forma, para poder establecer los mecanismos de transporte que gobiernan el compuesto, se realizan gráficas de  $\ln(\sigma (\Omega^{-1} * cm^{-1}))$  vs  $1000/T$  que son conocidas como gráficos tipo Arrhenius y se muestran en la figura 33.

El comportamiento de  $\ln(\sigma (\Omega^{-1} * cm^{-1}))$  con respecto a  $1/T$  (el factor 1000 implica una mejor visualización de los datos y ningún significado físico) permite establecer la energía umbral, cedida al compuesto a través de la elevación de la temperatura, para que los portadores de carga se encuentren disponibles y contribuyan a la conducción de este. Además, es posible determinar las distintas formas en las que los portadores de carga se relacionan con las impurezas y cómo aportan a la corriente eléctrica a medida que se incrementa la temperatura.

**Figura 33.**  $\ln(\sigma)$  vs  $1000/T$  para las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis de a)  $t_d = 10$  min y b)  $T_s = 423$  K y  $T_s = 523$  K



Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [11].

La figura 33 evidencia que para temperaturas altas ( $T > 300$  K) se presenta un carácter lineal asociado a la activación de las transiciones electrónicas debidas a la agitación térmica. Los portadores de carga que adquieren la energía umbral para realizar dichas transiciones electrónicas son conocidos como portadores de carga térmicamente activados y dicha energía es conocida como energía de activación ( $\Delta E_a$ ). Así pues, la conductividad a estas temperaturas viene dada por

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\Delta E_a/k_B T] \quad (40)$$

$\Delta E_a$  es la energía de activación y  $\sigma_0$ , una constante propia del material. En esta constante se involucran los fenómenos cuánticos a los que haya lugar, pues la descripción dada por la ecuación 40 es semiclásica, pero es ampliamente utilizada por la comunidad científica para la descripción de los materiales semiconductores, en general.

En consecuencia, la figura 33a evidencia este tipo de mecanismo de transporte para la película de GaSb:Mn con un tiempo de depósito de 10 min. Además, los valores de resistividad para esta muestra son mayores en comparación con los de las muestras sintetizadas a un tiempo de depósito de 15 min (ver figura 33b). Esto puede estar asociado al efecto de la morfología de la muestra (ver figura 32) pues, las nucleaciones, la formación de islas y aglomeraciones de la película delgada, no son suficientes para acercar las fronteras de grano, lo que genera pozos de potencial que atrapan a los portadores de carga y, por ende, baja conducción eléctrica [11,47].

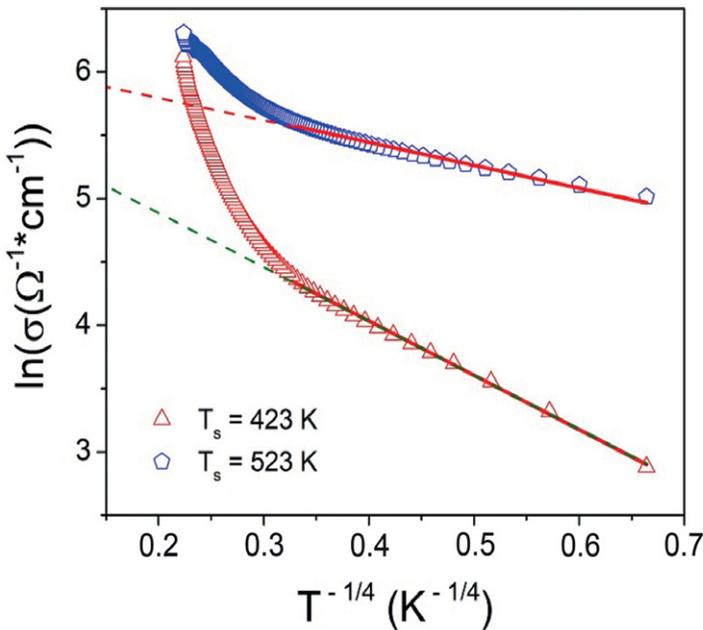
La inclusión de impurezas en el material y los defectos e imperfecciones en el mismo son también precursores de pozos de potencial localizados, comúnmente conocidos como “trampas”, en los que los portadores de carga pueden quedar atrapados. En los casos en los que la única manera de introducir energía al material es por medio de la elevación de la temperatura, la liberación de los portadores de dichas “trampas” se da cuando estos alcanzan la energía de activación, la cual representa la diferencia de energía entre el borde superior de la banda de valencia y el nivel de Fermi teniendo en cuenta que el material es tipo p. Estas energías de activación toman valores de  $0.249 \pm 0.015$  eV para la muestra con  $t_d = 10$  min,  $0.052 \pm 0.011$  eV para la muestra de  $t_d = 15$  min y de  $0.0104 \pm 0.0003$  eV para la muestra obtenida con  $T_s = 523$  K.

Por otra parte, en la figura 33b se puede observar un comportamiento lineal solo para los valores de temperatura mayores a los 300 K. También es posible evidenciar que para valores menores de temperatura la relación no es de manera lineal con respecto a  $T^{-1}$ . Esto significa que el compuesto se rige bajo dos mecanismos de activación que aportan al transporte de portadores de carga [47].

Las propiedades físicas de las muestras de GaSb:Mn sugieren que el segundo mecanismo de transporte sea a través de saltos de rango variable (VRH, por sus siglas en inglés). Este mecanismo de transporte fue propuesto por Mott en 1968 [59,103] y constituye una herramienta importante para conocer la densidad de estados localizados cercanos al nivel de Fermi [104], los cuales son fundamentales para la comprensión de los procesos de transporte. Con base en lo propuesto por Mott, se realizó el gráfico de  $\ln(\sigma)$  vs  $T^{-1/4}$  para las muestras con temperatura de sustrato de 423 K y 523 K.

La figura 34 muestra las curvas correspondientes a  $\ln(\sigma)$  vs  $T^{-1/4}$  para las muestras obtenidas con temperaturas de sustrato de 423 K y 523 K. El comportamiento descrito por estas muestras corresponde a lo descrito por el modelo VRH, dado que la relación entre  $\ln(\sigma)$  y  $T^{-1/4}$  es lineal para valores menores de T (es decir para valores mayores de  $T^{-1/4}$ ).

**Figura 34.** Curvas de  $\ln(\sigma)$  vs  $T^{-1/4}$  para las muestras de la serie 3 fabricadas con  $T_s = 423$  K y  $T_s = 523$  K



Fuente: [11, p. 106].

Así pues, las películas de GaSb:Mn están gobernadas por VRH a bajas temperaturas y  $\sigma$  se puede expresar como

$$\sigma(T) = \sigma_0^* \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (41)$$

T representa la temperatura absoluta y  $T_0$  y  $\sigma_0^*$  son constantes intrínsecas del material. Así pues, a bajas temperaturas la conducción se da por medio de las transiciones electrónicas cuya energía sea lo suficientemente cercana a  $k_B T$  [11,47].

Por ende, las impurezas presentes en el material y los defectos del mismo juegan un papel crucial en la forma en la que puede darse la conducción eléctrica a bajas temperaturas, pues producen estados localizados alrededor del nivel de Fermi. Entonces, tanto la posición espacial como la diferencia energética relativa entre los estados se encuentran íntimamente relacionados con las probabilidades de transición de los portadores de carga entre ellos.

Luego, las transiciones se dan de tal manera que los portadores de carga parecen “saltar” de un estado a otro, a lo que se le conoce como *hopping*. Así, un parámetro importante es la distancia espacial promedio de salto o de *hopping* ( $R$ ) entre los estados localizados, ya que la probabilidad de transición puede incrementarse si la distancia espacial entre estos es reducida. Otro parámetro importante es la diferencia energética entre los niveles localizados, puesto que la probabilidad de transición incrementa cuando la diferencia energética entre los estados localizados es pequeña, pese a que se encuentren ampliamente distanciados. Para calcularlo, se debe tener en cuenta la energía de activación *hopping* ( $W$ ) [11,47,104].

En el cálculo de los parámetros  $R$  y  $W$  varios autores hacen uso de la teoría de la percolación con el fin de comprender los fenómenos de transporte [47,71,104]. No obstante, la estimación de estos puede presentar algunas inconsistencias difíciles de omitir cuando las energías de activación son significativamente mayores al *gap* del material [104], lo que lleva a explorar otras alternativas que permitan una estimación más adecuada de dichos parámetros [11,47].

En este caso, la alternativa utilizada en el cálculo de los parámetros *hopping*,  $R$  y  $W$ , es el modelo Difusional planteado por A. Dussan *et al.* en 2005. Este modelo utiliza la ecuación de difusión de Einstein y define el coeficiente de difusión como

$$D_{hopp} = \frac{1}{6} R^2 p_{hopp} \quad (42)$$

En la que  $R$  es el rango o distancia promedio de salto y  $p_{hopp}$  es la probabilidad de transición entre los dos estados separados por una distancia  $R$ . En consecuencia, esta probabilidad puede ser escrita como

$$p_{hopp} = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (43)$$

En esta relación el término  $\exp(-2\alpha R)$  es asociado al proceso de tunelamiento, dado que las funciones de onda pueden solaparse, y el término  $\exp(-W/k_B T)$  es el factor de Boltzmann [47,104].

De ahí que, los parámetros  $R$  y  $W$  se expresen como

$$W = \frac{A}{C^4} k_B (T_0 T^3)^{1/4} \quad (44)$$

$$R = \frac{B}{C} T_0 T^{-1/4} \left( \frac{1}{\alpha} \right) \quad (45)$$

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

El modelo estima una densidad de estados localizados cercanos al nivel de Fermi ( $N_F$ ) a partir de las expresiones 44 y 45, asumiendo que es constante [104]. Además, se establece la relación entre  $T_0$  y  $N_F$  expresada como

$$N_F = C^4 \alpha^3 / k_B T_0 \quad (46)$$

en la que  $C$  es un número preestablecido en un rango entre 1.84 y 2.28 [105]. Del ajuste lineal que se muestra en la figura 34, se determina el valor de  $T_0$  para ambas muestras. La estimación del valor de  $C$  adecuado fue 2.061 y, teniendo en cuenta la naturaleza policristalina de las muestras,  $\alpha = 1/2.57 \times 10^{-6}$  [105]. De esta manera, los valores de  $N_F$ ,  $R$  y  $W$  obtenidos a través de la teoría de percolación y el modelo Difusional son registrados en la tabla 6.

**Tabla 6.** Valores de los parámetros *hopping* ( $R$  y  $W$ ) y  $N_F$  para las muestras obtenidas con temperaturas de sustrato de 423 K y 523 K calculados a través de la teoría de percolación y el modelo Difusional

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

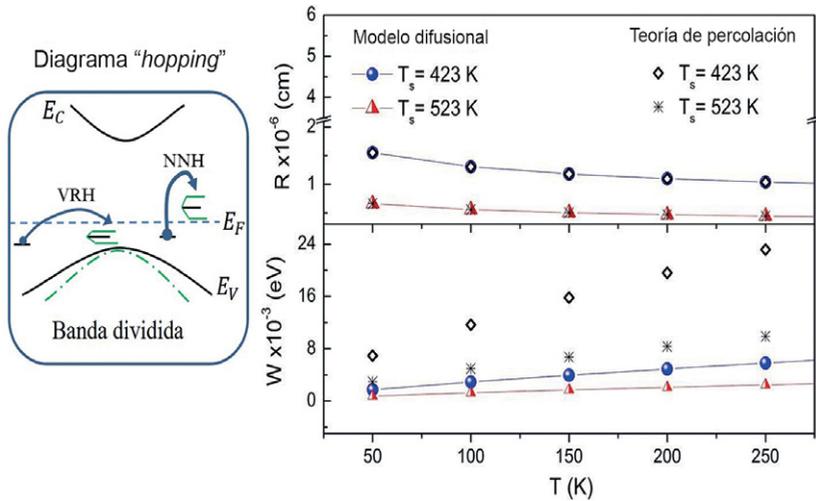
Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J [47].

En los valores en la tabla 6 se puede observar que la densidad de estados localizados se incrementó en la muestra con mayor temperatura de sustrato, lo que implica que la incorporación del Mn en la matriz semiconductor hace que la cantidad de estados localizados aumente. Esto concuerda con el incremento en la densidad de portadores evidenciado por las medidas de efecto Hall [47]. Adicionalmente, los valores de  $R$  se reducen, lo que hace que la probabilidad de transición entre los estados localizados cercanos se incremente.

Similarmente, la energía de activación *hopping* ( $W$ ) se encuentra reducida, lo que hace que la probabilidad de que se dé una transición entre estados

con diferencia de energía pequeña se eleve. Por tanto, el incremento en la inclusión de Mn y la formación de las fases binarias de  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  y  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$  hacen que el nivel de Fermi se acerque lo suficiente al borde de la banda de valencia para hacer que el semiconductor se encuentre degenerado y la conductividad se incremente considerablemente.

**Figura 35.** R y W como una función de la temperatura para las muestras obtenidas a  $T_s = 423 \text{ K}$  y  $T_s = 523 \text{ K}$  calculados por el modelo Difusional y comparados con la teoría de percolación



Fuente: elaboración propia con datos de Calderón J, Mesa F, Dussan A [47].

Conjuntamente, la figura 35 presenta un esquema de los procesos de VRH, en los que, pese a la gran distancia entre los estados localizados, se hace más probable la transición debido a su cercanía energética. Por esto, la elevación de la temperatura hace que estos procesos sean favorecidos. Esto sustenta el incremento en los valores de W al aumentar la temperatura.

En contraste, la probabilidad de salto entre vecinos cercanos (NNH, por sus siglas en inglés) se incrementa al elevarse la agitación térmica, pues la energía cinética ganada por los portadores de carga reduce la distancia relativa entre los estados localizados, favoreciendo la transición entre estos. Por lo que, el comportamiento decreciente de R como función de la temperatura es de esperarse.

Por último, es importante señalar que los valores calculados por la teoría de percolación y el modelo Difusional para el parámetro R están en acuerdo y su diferencia es menor al 1%. Sin embargo, la diferencia entre las energías de activación W es notoria y los valores son más refinados

cuando se calculan a través del modelo Difusional que a partir de la teoría de percolación. Esto nos indica que la difusión de los portadores de carga juega un papel importante en la conducción eléctrica y que las películas delgadas de GaSb:Mn se encuentran gobernadas por la contribución de los portadores de carga térmicamente estimulados y utilizan los procesos *hopping* como mecanismos de transporte.

En la siguiente sección se discutirán algunas aplicaciones de los materiales DMS tratados en este trabajo, con el fin de plantear algunas perspectivas en la obtención de dispositivos espintrónicos.

## Aplicaciones

A lo largo de este documento se ha centrado la atención en conocer las diferentes propiedades que se evidencian en materiales DMS, en particular los basados en GaSb:  $\Delta$  con  $\Delta = \text{Mn, Ni}$  y  $\text{TiO}_2\text{:Co}$ . Sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y estructurales hacen que estos materiales sean prometedores en el campo de la fabricación de dispositivos espintrónicos, tales como válvulas de espín basadas en multicapas, uniones magnéticas tipo túnel y acopladores basados en el principio de magnetorresistencia gigante, entre otros. En la sección 5, se hará énfasis sobre las propiedades estudiadas para este último ( $\text{TiO}_2\text{:Co}$ ).

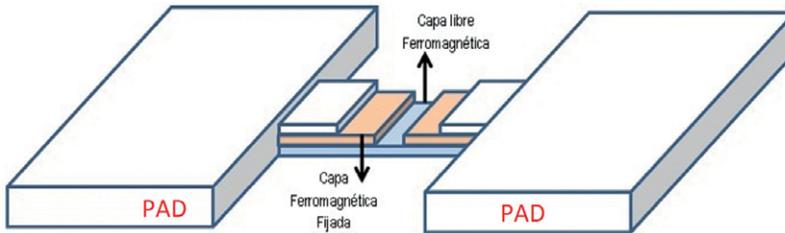
Es evidente que los estudios de los materiales semiconductores y magnéticos no van por rumbos separados. Por el contrario, son estudios complementarios que aprovechan las propiedades de estos materiales para dar un salto tecnológico en el campo del manejo de la información dentro de un dispositivo que permitirá el tránsito más rápido y con menor consumo energético de la información. Ese salto es el estudio de los DMS.

A continuación, se presentarán algunas de las aplicaciones y sistemas que han sido objeto de estudio en el desarrollo de la nanotecnología para el mundo actual.

### Válvulas de espín

Una válvula de espín puede entenderse como un dispositivo conformado por capas de materiales magnéticos que cambian su resistencia a la electricidad de acuerdo con el alineamiento de la magnetización en las diferentes capas. Este cambio en su resistencia eléctrica es producto del efecto conocido como magnetorresistencia gigante [15].

Un diagrama esquemático de un sensor tipo válvula de espín [106] es presentado en la figura 36.

**Figura 36.** Diagrama esquemático de un sensor tipo válvula de espín.

Entre los elementos de DMS basados en  $(\text{Ga}\Delta)\text{Sb}$  con  $\Delta = \text{Mn}$ , se ha reportado la fabricación de estructuras de válvulas de espín cristalizadas de  $\text{NiMnSb}$  espaciadas por capas de  $\text{Mo}$ . Dichas estructuras exhibieron una característica asociada a la magnetorresistencia gigante para bajos campos [107].

## Junturas magnéticas

El efecto túnel magnético es un fenómeno que podemos asociar al cambio de la resistencia de dos materiales ferromagnéticos separados por un aislante de espesor de orden nanométrico, en el cual la corriente denominada túnel cambia con la orientación de las capas magnéticas.

Los dispositivos que usan el efecto túnel magnético buscan obtener una respuesta magnetorresistiva más eficiente y una mejor resolución para valores de campo magnético pequeños ( $10^{-12} \text{ T/Hz}$ ) a temperatura ambiente en un modo de operación óptimo [108,109], mejorando el sistema con una capa antiferromagnética de modo que la magnetorresistencia aumente de manera significativa. Una de las mayores aplicaciones es lo que hoy se conoce como información cuántica y computadores cuánticos. La computación está relacionada con el manejo de la información, almacenamiento y procesamiento de datos de alta velocidad, comunicación y cálculo, necesarios en el desarrollo de procesos alrededor de dispositivos nanotecnológicos.

Cuando hablamos, en la actualidad, de la computación cuántica, seguramente nos sorprenden conceptos como los bits o los cúbits. Este último refiere, en física, a un sistema cuántico con dos estados propios, que puede ser manipulado arbitrariamente y da lugar a nuevas puertas lógicas que hacen posibles nuevos algoritmos.

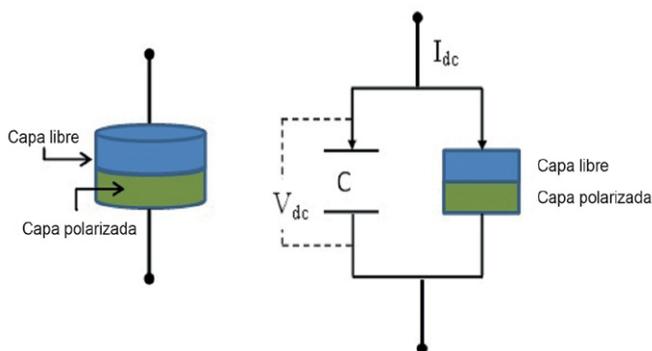
## Nanoosciladores espintrónicos

Uno de los dispositivos aplicados derivados de las propiedades de la espintrónica es el conocido como nanooscilador (STO, por sus siglas en inglés),

el cual está basado en el control del espín. Este dispositivo presenta propiedades de no linealidad [110], lo que permite un control de la frecuencia en función de la corriente aplicada al sistema en paralelo con campo magnético aplicado.

El STO estándar se estructura en dos capas ferromagnéticas [111], como se presenta en la figura 37.

**Figura 37.** Diagrama esquemático de un STO estándar en modo de operación



Fuente: elaboración propia con datos de Monteblanco E, Ortiz C, Saverio W, Rojas J, Carlos J [111].

## Sensores – detectores

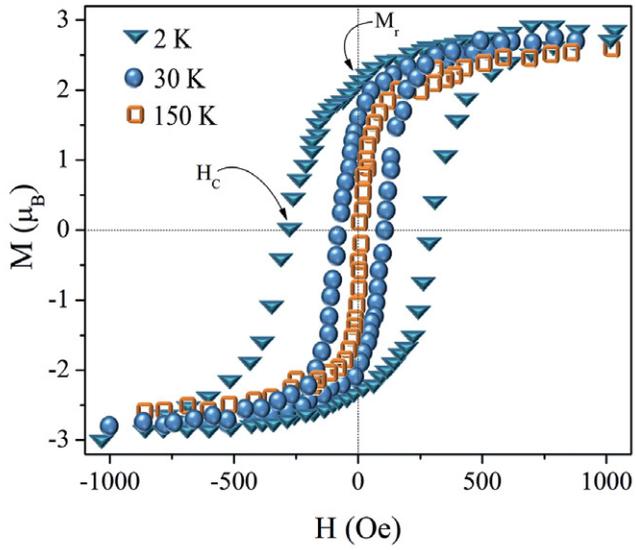
Estudios recientes han mostrado la presencia de ferromagnetismo en *cluster* de MnSb en materiales espintrónicos basados en GaMnSb. En la figura 38, se ilustran los lazos de histéresis en la magnetización de las muestras para tres temperaturas.

En el estudio presentado con estos materiales, se puede observar que la magnetización sufre una disminución con el aumento de la temperatura. Sin embargo, la polarización de espín y la dispersión asociada a los *cluster* ferromagnéticos, permitieron evidenciar magnetorresistencia de microondas. De manera similar, otros estudios sobre materiales aplicados al desarrollo de válvulas de espín han sido reportados [112,113,114].

Muchas otras aplicaciones se pueden enmarcar en este tipo de sistemas, entre las cuales cabe mencionar los sistemas de bloqueo de espín, inyectores de espín, telecomunicaciones, electrónica y aplicaciones biomédicas.

Resta continuar con el trabajo referido al estudio de nuevos materiales que permitan aprovechar su comportamiento magnético-semiconductor para el desarrollo de la ciencia y la nanotecnología.

**Figura 38.** Ilustración del comportamiento de la magnetización en función del campo H de películas delgadas de GaMnSb para tres temperaturas: 150K, 30K y 2K



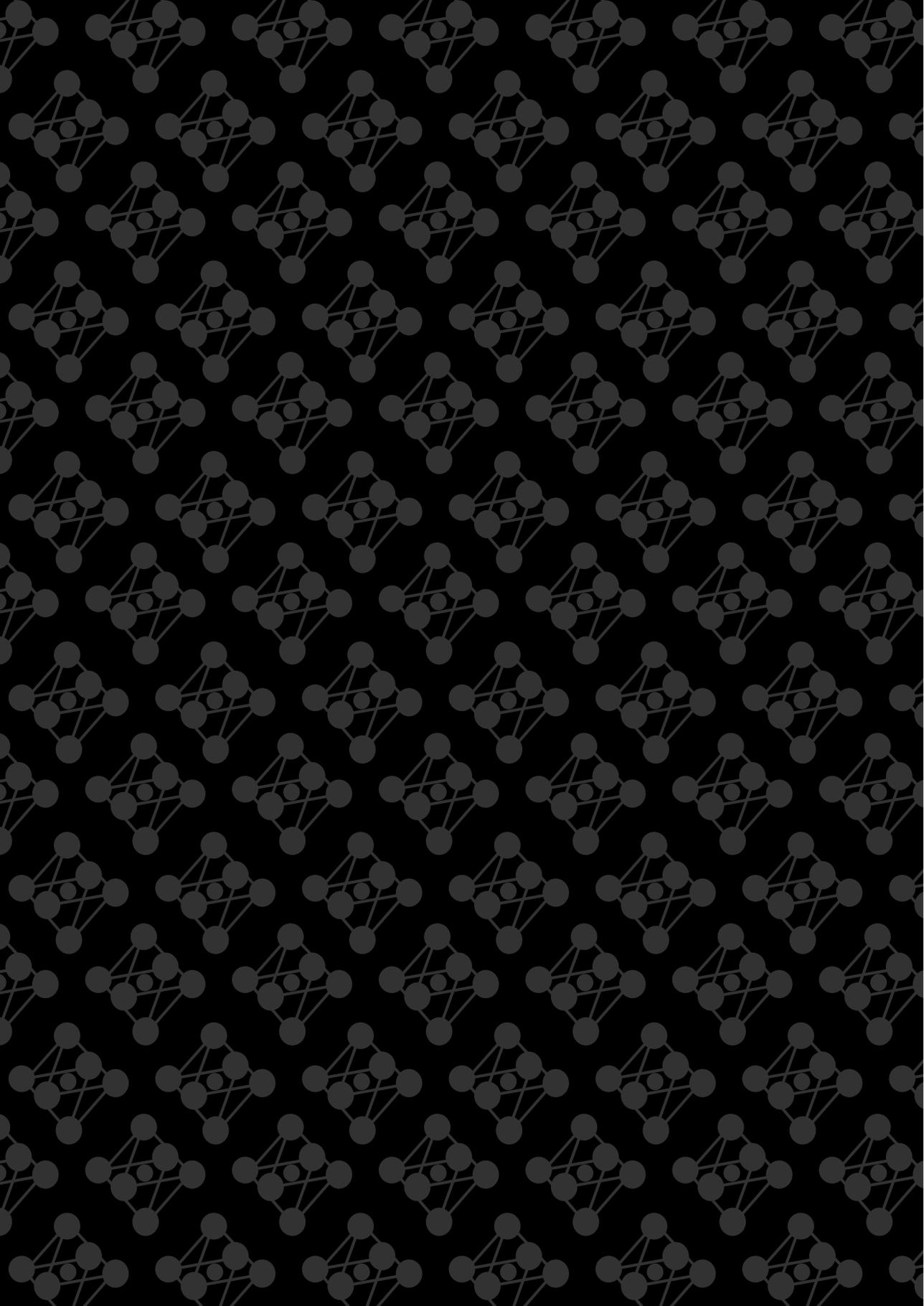
Fuente: elaboración propia con datos de Talantsev A, Koplak O y Morgunov R [112].





Capítulo  
*cuatro*

**Otros materiales  
diluidos basados  
en semiconductores**



Como ha sido mencionado, entre los muchos materiales que son, a nivel mundial, objeto de investigación para solucionar las necesidades que aquejan a la humanidad, se encuentran los materiales que presentan propiedades potencialmente importantes en el desarrollo de la espintrónica.

Dos de los principales desafíos que enfrenta el trabajo con materiales DMS, en la actualidad, son su característica dual como semiconductor-magnético y el manejo de la temperatura de Curie ( $T_C$ ) en su uso. En este último caso, la pretensión ideal es que el valor asociado a esta temperatura se encuentre siempre por encima de la temperatura ambiente (300 K), algo que debe tenerse en cuenta en el desarrollo de nuevos materiales de aplicación tecnológica, ya que permitiría su desempeño y optimización sin condiciones de funcionamiento específicas o extremas, imposibles de llegar a una escala de manufactura. Como se ha anotado, la inclusión de átomos magnéticos como Ti, V, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, etc., en matrices semiconductoras de ZnO, GaAs, TiO<sub>2</sub>, GaSb, MgO, CdTe y ZnSe, entre otras, permite, bajo un control dominado de la cantidad de átomos magnéticos dentro del semiconductor, aplicarlo como material espintrónico.

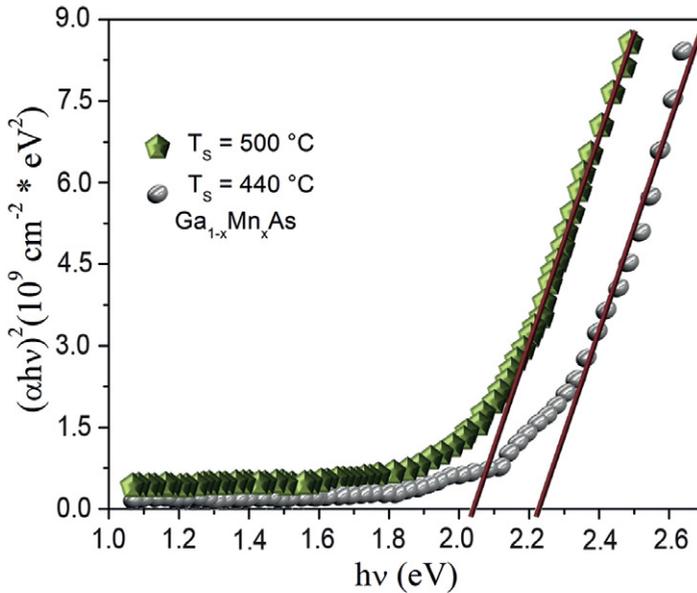
Entre los materiales DMS reportados que podrían tener una aplicación en espintrónica se pueden mencionar el GaAs:Mn [8,115,116], ZnO:Mn [117,118], CdTe [119,120] y TiO<sub>2</sub>:Co [121,122]. El GaAs:Mn es uno de los primeros materiales a los que se han descubierto propiedades magnéticas y que se han aplicado en sistemas basados en el espín, propiedades adicionales de la matriz de GaAs, uno de los compuestos más utilizados para la optoelectrónica moderna. Como un semiconductor magnético diluido, en este compuesto se ha reportado la evidencia de momentos magnéticos locales asociados a la sustitución de átomos de Mn en sitios de átomos de Ga [115]. Adicionalmente, se ha evidenciado la dependencia del valor de energía de la banda prohibida con los parámetros de síntesis [123] (ver figura 39). Por lo anterior, algunos estudios muestran la importancia del compuesto GaAs:Mn para aplicaciones en autoensamblajes [124].

Entre las técnicas más utilizadas para la fabricación del GaAs:Mn se encuentran PLD y MBE, debido al control que estas técnicas proporcionan para la ubicación de los elementos de transición y la concentración de los mismos dentro de las matrices semiconductoras; sin embargo, estas técnicas son de alto costo operacional y de insumos, lo que también dificulta su aplicación directa a gran escala en la industria.

En este sentido, el estudio reciente de óxidos semiconductores como una alternativa de matriz anfitriona semiconductor en la construcción de un DMS ha impulsado la formación de los semiconductores magnéticos diluidos basados en óxidos (O-DMS, por sus siglas en inglés). Lo anterior es debido a las ventajas en la síntesis a través de métodos de bajo costo y propiedades adicionales como transparencia, índice de refracción o amabilidad con el

medio ambiente, entre otras, en comparación con las matrices semiconductoras convencionales reportadas (CdTe, GaAs y GaSb).

**Figura 39.** Ilustración de un gráfico de Tauc extrapolando los valores de la energía de banda prohibida como función de la absorción de muestras de GaMnAs a  $T_s = 500^\circ\text{C}$  sin concentración ( $x = 0$ ),  $T_s = 440^\circ\text{C}$  con concentración de  $x = 0.04$



Fuente: elaboración propia con datos de Talantsev A, Koplak O y Morgunov R [112].

Entre los óxidos estudiados para aplicaciones en DMS, se encuentra el compuesto ZnO dopado con Mn y Co [125,126]. La variación de los parámetros de síntesis, no solo ha permitido explorar el comportamiento de sus propiedades como material espintrónico, también ha posibilitado el control de los átomos magnéticos sobre la estructura evidenciando estados de oxidación con la matriz semiconductor y un comportamiento ferromagnético.

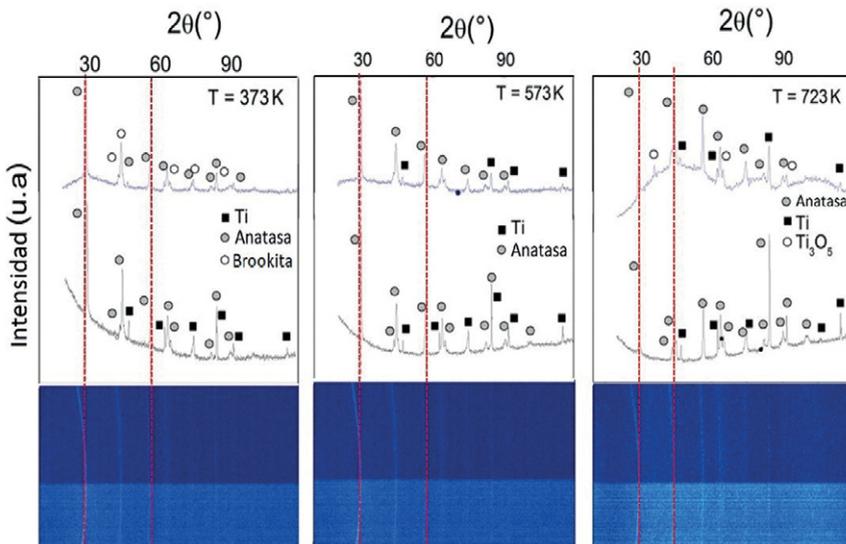
El trabajo con materiales óxidos, en particular el ZnO, tiene propiedades que lo hacen valioso para aplicaciones optoelectrónicas, un valor de brecha de energía prohibida directo de  $\sim 3.37$  eV [127], energía de excitación alrededor de  $\sim 60$  meV [128], y una conductividad que cambia en ambientes corrosivos (ambientes húmedos/aire).

Los estudios sobre los óxidos como matrices anfitrionas han evidenciado la importancia de la estequiometría del semiconductor, y cómo el comportamiento magnético y eléctrico se ve afectado por las matrices

ricas en oxígeno o la presencia de vacancias [125]. Si el material tiene pocos defectos de red, la estructura del material, en este caso el ZnO es más estable y permite un acople *p-d* más fuerte, que está asociado a un comportamiento de ferromagnetismo a temperatura ambiente. Sin embargo, el comportamiento ferromagnético se puede ver mejorado debido a una interacción de intercambio Mn-O-Mn fuertemente acoplada [125].

Otro de los materiales importantes, que marca un desarrollo relevante dentro de la espintrónica, es el  $\text{TiO}_2\text{:Co}$ ; este compuesto presenta propiedades magnéticas por encima de temperatura ambiente, lo que posibilita su aplicación en un gran número de dispositivos. El  $\text{TiO}_2$  como un material semiconductor ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades únicas, tanto físicas como químicas, como el alto índice de refracción, excelente transmitancia óptica en el visible y la región del infrarrojo cercano, y de alta constante dieléctrica, entre otros. Como es muy conocido por todos, el  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor que permite su estabilización en fases conocidas, como anatasa, rutilo o brookita (ver figura 40).

**Figura 40.** Patrón XRD de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (XRD inferior) y espectro obtenido de la deconvolución de los anillos de Debye obtenido para las mismas muestras (XRD medio). La imagen superior muestra los anillos de Debye variando la temperatura entre 373 y 723 K



Fuente: elaboración propia con datos de Quiroz H, Dussan A [86].

En el caso de aplicaciones biomédicas, el titanio y sus aleaciones son utilizados ampliamente como implantes debido a su alta resistencia,

biocompatibilidad y alto nivel de hemocompatibilidad, esto los convierte en materiales favorables para la actividad celular y la elución de drogas. Otras aplicaciones están asociadas, principalmente, con la producción de pinturas, plásticos, tintas de impresión, cosméticos y productos farmacéuticos, entre otros.

La fabricación del dióxido de titanio involucra tanto técnicas químicas como físicas, entre las que vale la pena mencionar el anodizado electroquímico [86], la síntesis química en fase de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [129], el depósito por láser pulsado, etc. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  se ha sintetizado con técnicas, en su mayoría, químicas como sol-gel [130], reacción en estado sólido [131], co-precipitación [132], entre otros.

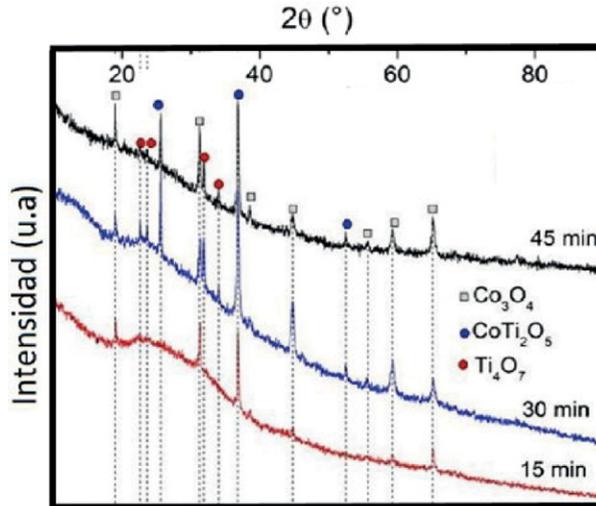
Asociada con estos métodos de síntesis, la fase predominante del  $\text{TiO}_2$  en la fabricación de DMS es la fase anatasa. En esta fase, se ha evidenciado un comportamiento ferromagnético al incrementar la concentración de Co dentro de la matriz semiconductor de  $\text{TiO}_2$  [133]. Sin embargo, este comportamiento se ha reportado, principalmente, para el  $\text{TiO}_2\text{:Co}$ , depositado por técnicas como epitaxia de haces moleculares (MBE), método de depósito de láser pulsado, y nanopartículas depositadas por el método de ácido modificado sol-gel.

A diferencia del compuesto  $\text{ZnO:Co/Mn}$ , en el caso del  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  se ha reportado que, debido a los métodos de síntesis utilizados para la fabricación de la matriz semiconductor, el  $\text{TiO}_2$  presenta una gran cantidad de defectos asociada a las vacancias de oxígeno. Esto también favorece la formación de fases binarias de óxidos de Co o de óxidos multicomponentes de metales de transición (figura 41).

En la figura 41 se presentan los patrones de XRD de películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  depositadas por el método de DC “*magnetron co-sputtering*”, una técnica muy utilizada en la industria para la fabricación de dispositivos electrónicos. Teniendo en cuenta la dificultad de la fabricación de los DMS, un aporte importante a la aplicación directa de estos materiales es implementar técnicas que permitan un control adecuado de las concentraciones de los elementos de transición. Esto se logra con procedimientos de control riguroso en tasas de depósito y variación de parámetros del sistema.

Como se discutió en el capítulo 3, la técnica de DC “*magnetron co-sputtering*” permite un buen control de los parámetros de síntesis de elementos o compuestos con propiedades magnéticas; sin embargo, en el caso de compuestos cerámicos (en este caso el  $\text{TiO}_2$ ), puede presentar dificultades que generan la formación de vacancias de oxígeno dentro del material. En la tabla 7 se presentan los parámetros óptimos obtenidos para la fabricación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  fabricadas por el método de DC “*magnetron co-sputtering*”.

**Figura 41.** Patrones de XRD de películas de  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  depositadas sobre vidrio por la técnica de DC “magnetron co-sputtering” y variando el tiempo de depósito



Fuente: elaboración propia con datos de Bohorquez A, Quiroz H, Dussan A [134].

**Tabla 7.** Parámetros de síntesis para la fabricación de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  por el método de DC “magnetron co-sputtering”

	Serie A	Serie B
$P_{\text{TiO}_2}$ (W)	120	120
$P_{\text{Co}}$ (W)	25	25
$P_T$ ( $\times 10^{-2}$ Torr)	2.5	2.5
Tiempo (min)	5-15-30-45	30
$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	200	Amb-150-200-250
$T_{\text{rec}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\times$ 2h	200	200

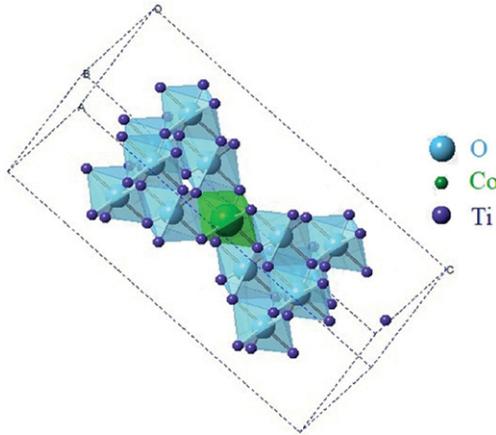
Fuente: [135, p. 75].

Con los parámetros de síntesis reportados en la tabla 7 se ha logrado la formación de una matriz semiconductor de  $\text{TiO}_2$  donde el Co se localiza de manera aleatoria sin la formación de fases binarias de óxidos de Co. La difusión del Co dentro de la matriz semiconductor se ha logrado debido a los procesos de recocido *in situ* que se llevaron a cabo después del depósito [135].

La difusión del Co hace que este alcance una posición sustitucional o de ubicación en intersticios en la red, debido a las vacancias de oxígeno y a la inestabilidad térmica del  $\text{TiO}_2$ , que genera el movimiento de los octaedros para estabilizarse en una estructura anatasa o rutilo [135]. En la figura 42

se presenta la celda convencional de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, obtenida con los parámetros reportados (ver tabla 7), en la que se observa una sustitución del Co por un Ti dentro de la red.

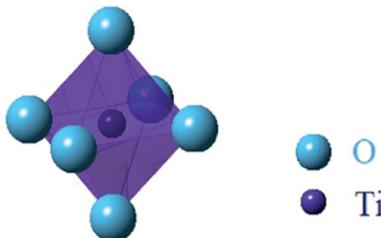
**Figura 42.** Construcción de la celda convencional del  $\text{TiO}_2$ . Fase anatasa, en la que se presenta la sustitución del Co por un Ti



La fase anatasa tiene una estructura tetragonal en la que los parámetros cristalográficos se caracterizan porque  $a = b > c$ , haciendo que esta estructura tenga un factor de empaquetamiento menor a la fase rutilo y, por ende, menos estable termodinámicamente que el rutilo [129]. Esto se evidencia en que los octaedros de la estructura se encuentran más distorsionados, lo que aumentará con la inclusión del Co y las vacancias de oxígeno producidas por el método de fabricación [135].

En un octaedro (una estructura de tipo perovskitas), un átomo de titanio (el catión) se encuentra rodeado de seis átomos de oxígeno situados en los vértices (ver figura 43). A los vértices del octaedro se les denomina las posiciones axiales o apicales mientras que a la base o el centro del octaedro se le denomina posición ecuatorial [129]. Las estructuras de  $\text{TiO}_2$  ordenadas de esta manera son descritas por un grupo llamado  $\text{TiO}_6$ .

**Figura 43.** Estructura octaédrica del  $\text{TiO}_2$

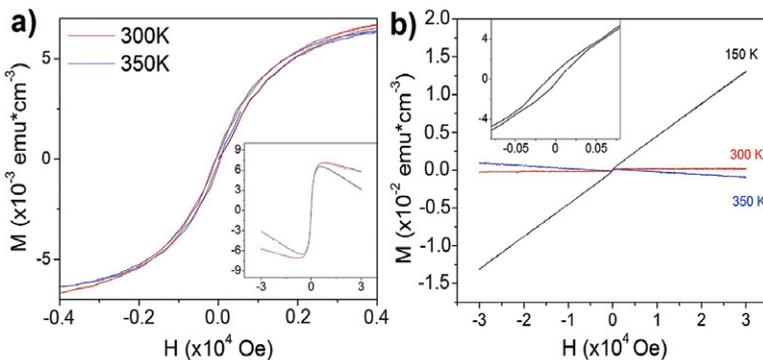


En el caso del rutilo, el enlace se origina por dos átomos de oxígeno ecuatoriales, generando cadenas lineales de crecimiento, mientras que, en la anatasa, los octaedros están orientados de tal manera que comparten un borde diagonal entre un apical y un átomo ecuatorial. Por lo tanto, el octaedro se distorsiona sufriendo una disminución en algunos de sus bordes [129].

Estas propiedades estructurales afectan fuertemente las propiedades magnéticas de las películas  $\text{TiO}_2:\text{Co}$ , por lo tanto, el comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente está asociado a vacancias de oxígeno o de titanio dentro de la matriz semiconductora. Otro de los factores importantes de los DMS radica en la formación de dominios o de las nanoestructuras que modifican la morfología de los mismos. Este tipo de formaciones se caracteriza por presentar películas de DMS con comportamientos superparamagnéticos o paramagnéticos que pueden ser igual de interesantes y generar nuevas aplicaciones en estos materiales.

En el caso de películas delgadas de  $\text{TiO}_2:\text{Co}$  fabricadas por el método de DC “*magnetron co-sputtering*” en las que se varió la temperatura de depósito, se puede observar como esta afecta las propiedades magnéticas debido a modificaciones de la estructura cristalina del material y la difusión del Co. En la figura 44 se evidencia, a partir de las medidas de magnetización en función del campo aplicado, que al pasar de una temperatura de depósito ambiente, en la que se presenta un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente o superior, a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  ( $\sim 473\text{ K}$ ) se presenta una disminución de la histéresis y, por lo tanto, de la magnetización remanente y el campo coercitivo [135].

**Figura 44.** Medidas de magnetización en función del campo aplicado de las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Co}$  con temperatura de sustrato a) ambiente y b)  $200^\circ\text{C}$ , ambas fueron sometidas a recocido posterior de 2h



Fuente: elaboración propia con datos de Quiroz H [135].

Adicionalmente, se observó que el cambio de la temperatura afecta también la topografía y morfología de las películas, como se mencionó anteriormente. Estos cambios pueden generar la formación de dominios en el interior de las películas o en la superficie de la misma. Recordemos que los parámetros de síntesis como temperatura y tiempo de depósito, en técnicas de evaporación física, determinan la formación de granos, el crecimiento columnar, la formación de islas o escamas y la topografía del material [62]. En la figura 45 se muestran, a manera de ejemplo, los cambios en la topografía y los granos por la variación de la temperatura de depósito del compuesto  $\text{TiO}_2\text{:Co}$ .

Estas imágenes o micrografías fueron llevadas a cabo con dos técnicas importantes, que se pueden realizar de manera simultánea para tener información de la reconstrucción de la topografía y la interacción magnética con la superficie. Estas técnicas son microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza magnética (MFM, por sus siglas en inglés). En ambas técnicas, se interactúa con la superficie de la muestra a través de una punta, comúnmente conocida como cantiléver, la cual tiene una frecuencia de vibración durante su paso por el material. En el caso de la técnica de AFM, la interacción con el material es debido a las fuerzas de tipo Van der Waals entre los dipolos inducidos, característicos del material, con el cantiléver; mientras que, para la técnica MFM, la reconstrucción de la interacción magnética con la superficie se realiza debido a la interacción magnética de la muestra por una inducción de campo pequeña realizada por el cantiléver. Otras formas de medición con estos mismos sistemas no serán comentadas en este documento y se deja al lector la posibilidad de profundizar en el tema.

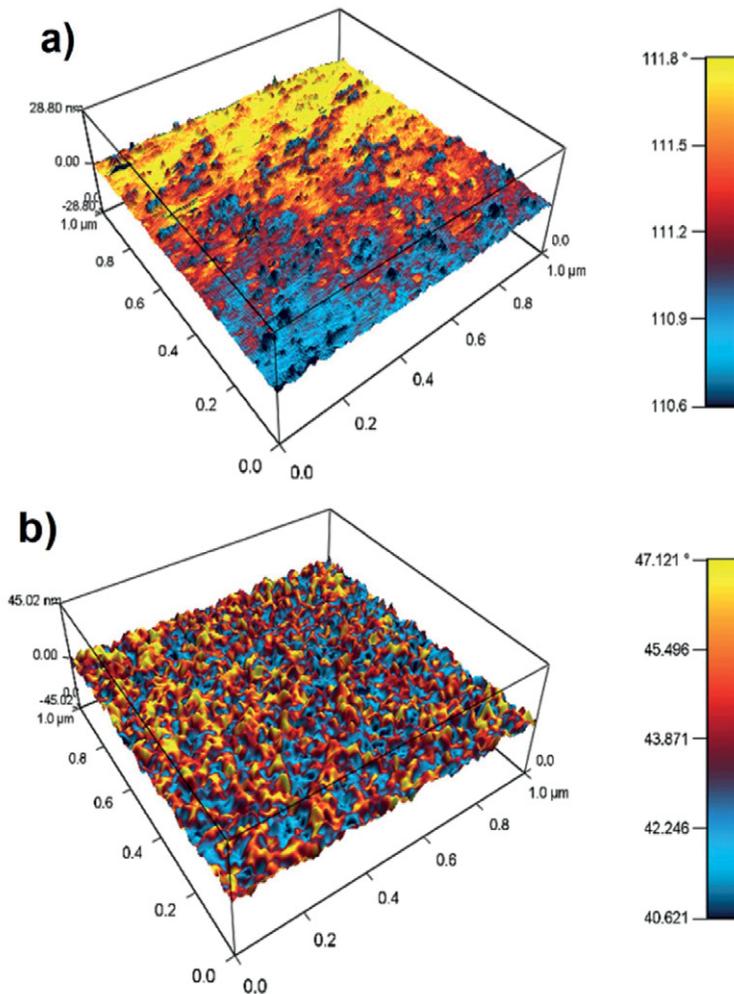
Para realizar una reconstrucción que permita determinar si los dominios magnéticos detectados en el material están relacionados con procesos de crecimiento o nucleación en la superficie del sustrato y, por lo tanto, con la formación de granos en la película, se realiza una superposición de la micrografía de AFM y la amplitud de fase de la medida MFM. En estas micrografías, la escala de color indica la amplitud de fase, por lo que las regiones de color amarillo indican que el campo magnético, como respuesta de la superficie, tiene una dirección hacia fuera de la muestra y las regiones azules u oscuras, una dirección del campo magnético hacia el interior de la muestra (ver figura 45).

En la figura 45, se evidencia que la topografía del material no reproduce las regiones pequeñas de magnetización de la superficie, por lo que los granos no están formados en su mayoría de iones de Co, lo que está asociado a la difusión del mismo dentro de la matriz semiconductor [135].

Estas propiedades magnéticas, morfológicas y eléctricas han hecho de los óxidos semiconductores los candidatos promisorios para el desarrollo de nuevos DMS que permitan su aplicación directa en dispositivos electrónicos

u optoelectrónicos, con propiedades adecuadas para su disposición en esta nueva tecnología. Adicional a la estabilidad de la estructura cristalina, los métodos de fabricación más económicos permiten que la industria haga uso de estos materiales; sin embargo, un entendimiento claro de las propiedades magnéticas de estos compuestos aún sigue en estudio [135] y será objeto de trabajo posterior para un segundo documento que reporte nuevos descubrimientos y posibilidades en la aplicación de estos materiales en DMS.

**Figura 45.** Micrografías AFM (fuerza atómica) y MFM (fuerza magnética) de las películas de  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  con temperatura de depósito a) ambiente y b)  $200^\circ\text{C}$



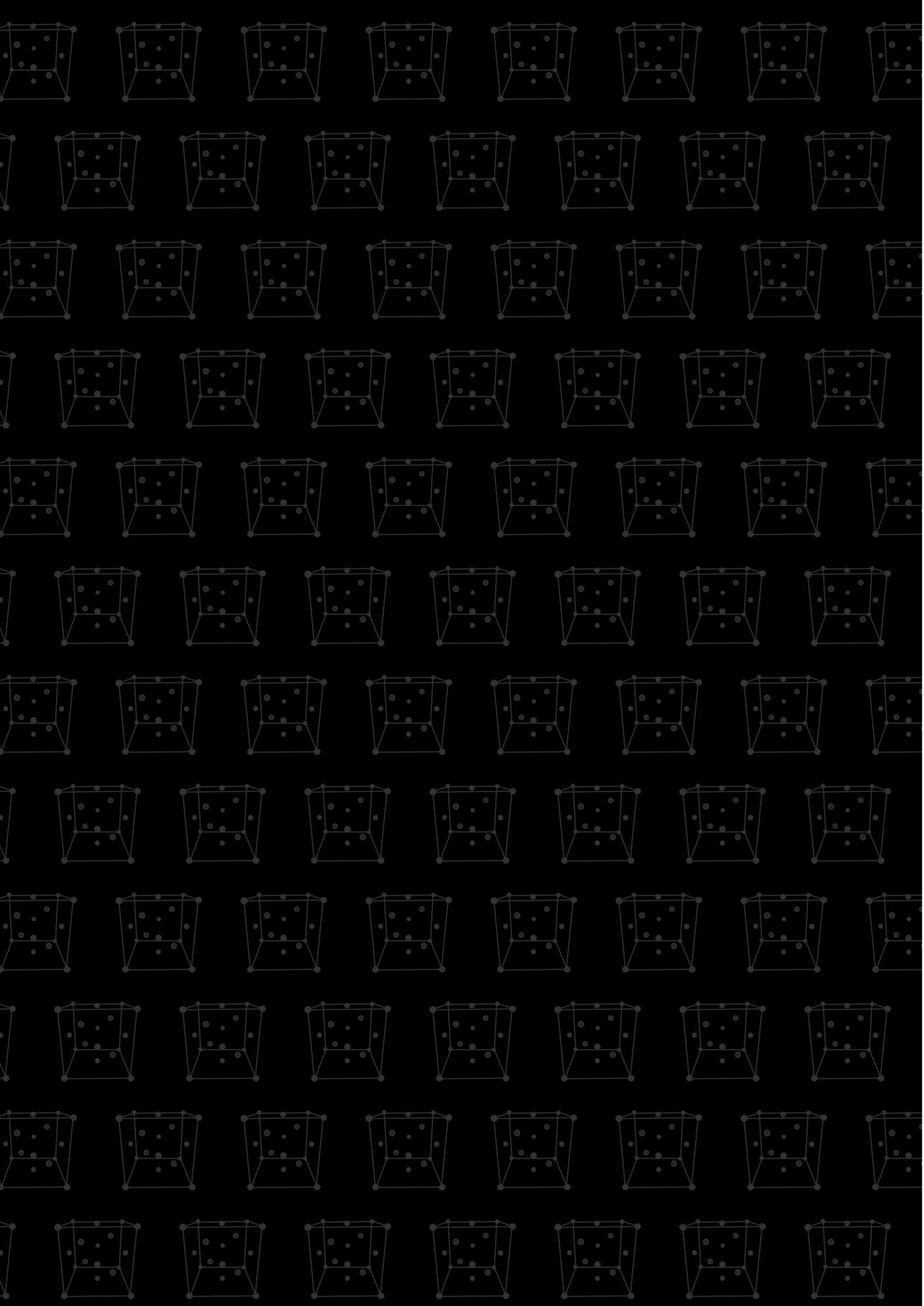
Fuente: elaboración propia con datos de Quiroz H [135].





*Anexo*

**Palabras clave  
y conceptos  
asociados**



Los conceptos y términos compilados en esta sección fueron extraídos de los textos y documentos reportados en las referencias y no son más que una visión simple de algunos conceptos básicos de la física del estado sólido que sirven como guía para el lector.

### **Aislante**

Material en el que los estados electrónicos se encuentran separados por una brecha de energía o *gap* igual o superior a los 4 eV, debido a que la naturaleza de sus enlaces químicos hace que los electrones se encuentren fuertemente ligados a la constitución del mismo y, por ende, no hay portadores de carga libres. También es aquel material cuya resistividad es mayor a  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ .

### **Ánodo**

Contacto metálico al que se le impone una polaridad positiva.

### **Anti-sitio**

Tipo de defecto en la red de un material cristalino en el cual un átomo de cierta naturaleza ocupa el sitio de otro que, por la estequiometría del compuesto, debería estar en dicho lugar.

### **Brecha de energía**

Separación de los estados electrónicos entre las bandas de valencia y de conducción en un material. En esta separación no se encuentran estados permitidos para los electrones, por lo que es conocida como banda prohibida o *gap*. También se relaciona con la energía que requieren los electrones para realizar la transición de los estados de valencia hacia los estados en la banda de conducción. De acuerdo con esta diferencia de energía los materiales pueden clasificarse como semiconductores ( $< 4 \text{ eV}$ ), aislantes ( $> 4 \text{ eV}$ ) o conductores (0 eV o inexistente).

### **Campo coercitivo**

Magnitud del campo magnético necesario para anular la magnetización de un material, es decir, para desimarlo.

### **Carbonáceo**

Se refiere a las sustancias ricas en carbono como los hidrocarburos o polímeros.

### **Cátodo**

Contacto metálico al que se le impone una polaridad negativa.

### **Cluster**

Aglomerado de material que se forma en el crecimiento de películas delgadas y en la síntesis de otras nanoestructuras.

### **Coefficiente de extinción**

Parte imaginaria de la función dieléctrica del material. Representa la probabilidad de absorción de radiación que posee el mismo.

### **Conductor**

Material en el que los estados electrónicos de las bandas de valencia y conducción se encuentran solapados. Dado su tipo de enlace, posee portadores de carga libres sin requerir estímulos externos para producirlos. También es aquel material cuya resistividad se encuentra entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

### **Cristal**

Configuración periódica infinita de átomos o moléculas en estado sólido.

### **Densidad de huecos**

Cantidad de vacancias electrónicas por unidad de volumen presentes en un semiconductor.

### **Efecto túnel o tunelamiento**

Fenómeno cuántico que trata del paso de una partícula a través de una barrera de potencial mayor a la energía cinética de esta, debido a la dualidad onda-partícula. La función de onda da una probabilidad de posicionamiento de la partícula al otro lado de la barrera.

### **Espín**

Momento angular intrínseco de la materia.

### **Espintrónica**

Rama de la física que estudia los mecanismos de aprovechamiento del espín electrónico para el diseño y la ingeniería de dispositivos electrónicos.

### **Ferrimagnetismo**

Comportamiento magnético de un material cuya magnetización se compone de la superposición de dos órdenes de momentos magnéticos opuestos, uno de los cuales contribuye mayoritariamente a esta y, por lo cual, ante un proceso de histéresis, el material presenta un retardo en la reorientación de los mismos. El comportamiento de su susceptibilidad magnética con la temperatura lo distinguen de los materiales ferromagnéticos y demás comportamientos magnéticos.

### **Ferromagnetismo**

Comportamiento magnético de un material caracterizado por la organización de los momentos magnéticos en grupos llamados dominios (dados por los espines no acoplados), que son orientados ante la presencia de un campo

magnético. Su respuesta ante un ciclo de histéresis se manifiesta como un retardo en la reacción del material ante la reorientación de los mismos al cambiar la dirección del campo magnético aplicado. Su origen proviene de la interacción de intercambio entre los electrones debido al principio de exclusión de Pauli y la interacción coulombiana.

### **Fotón**

Partícula elemental que compone los haces de luz y corresponde a la mínima cantidad de energía electromagnética que puede generarse, transmitirse o absorberse. Además, es la partícula responsable de las manifestaciones cuánticas del electromagnetismo.

### **Fuerza de Lorentz**

Fuerza ejercida sobre una partícula cargada en movimiento bajo la presencia de campos eléctricos y magnéticos.

### **Fullereno**

Molécula de carbono de alta simetría, que organiza sus átomos en enlaces covalentes cuya geometría asemeja la de una esfera o un elipsoide. El más popular de ellos es el C<sup>60</sup> debido a que su geometría es similar a un balón de fútbol compuesto por 20 hexágonos y 12 pentágonos.

### **Grafeno**

Uno de los polimorfos del carbono que se caracteriza por ser una capa bidimensional de átomos organizados hexagonalmente y que exhibe propiedades físicas exóticas de transporte y de resistencia mecánica, entre otras.

### **Homogeneidad**

Permanencia de la composición química de un material a lo largo de sus dimensiones espaciales.

### ***Hopping***

Mecanismo de transporte predominante a bajas temperaturas (< 300 K) que establece que los portadores de carga realizan las transiciones en estados electrónicos localizados alrededor del nivel de Fermi “saltando” de un estado a otro. De acuerdo con la cercanía espacial o energética de los estados localizados se definen las probabilidades de transición y, por ende, se establece la forma en la que se produce la corriente eléctrica.

### ***In situ***

Expresión del latín que significa “en el sitio y momento en el que sucede una cosa”. Se refiere a los procesos físicos o químicos que se realizan en el mismo sitio en el que el material es sintetizado.

### **Magnetización remanente**

Magnetización que perdura en el material luego de un proceso de histéresis al reducir a cero el campo magnético aplicado.

### **Magnetorresistencia**

Variación de la resistividad de un material al imponerle un campo magnético.

### ***Magnetron co-sputtering***

Proceso físico en el que dos materiales pasan de estado sólido a gaseoso por medio de la transferencia de momento, por el bombardeo de iones inertes constituyentes de un plasma confinado por un campo magnético, hacia los átomos de las superficies de ambos materiales, simultáneamente.

### **Mesosκόpico**

Se refiere a los sistemas de baja dimensionalidad (grupos de átomos) cuyas propiedades físicas son diferenciadas en comparación con los sistemas macroscópicos por efecto de su tamaño.

### **Microcristalino**

Compuesto que contiene cristales pequeños embebidos en material amorfo.

### **Movilidad**

Magnitud física que hace referencia a la magnitud de la velocidad de deriva que tienen los portadores de carga por unidad de campo eléctrico.

### **Nanopartículas**

Partículas de tamaño nanométrico, es decir, del orden de  $10^{-9}$  m.

### **Nanotubo**

Estructura en forma de cilindro hueco cuyo diámetro interno es de escala nanométrica, es decir, del orden de  $10^{-9}$  m. Mientras que su longitud puede llegar a ser del orden de los micrómetros ( $10^{-6}$  m) o superior.

### **Plasma**

Gas de iones y cargas eléctricas a alta temperatura. Corresponde a uno de los cuatro estados de la materia.

### **Potencial Hall**

Diferencia de potencial generada por el desvío de los portadores de carga en un material por el que se hace circular una corriente eléctrica, a causa de la aplicación de un campo magnético. Esta diferencia de potencial es transversal a la dirección de la corriente eléctrica y es conocida como

potencial Hall o voltaje Hall. El fenómeno fue descubierto por el físico Edwin Herbert Hall.

### **Presión**

Fuerza ejercida por un sólido, líquido o gas por unidad de superficie.

### **Presión base**

Fuerza, conocida también como presión de trabajo, que hace referencia a la presión establecida de Ar en la cámara de vacío para efectuar el proceso de *sputtering*.

### **Semiconductor**

Material cuyos procesos de conducción eléctrica se caracterizan por requerir de un estímulo físico que adicione la energía necesaria para producir la transición de electrones entre las bandas de valencia y conducción. Son materiales cuyo *gap* o brecha de energía es menor a 4 eV. También es aquel material cuya resistividad se encuentra entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ .

### **Semiconductor amorfo**

Material semiconductor que no presenta un ordenamiento atómico periódico a largo rango; es decir, pese a que a distancias menores a los 100 Å hay ordenamiento, a distancias superiores no hay una periodicidad de dicha organización.

### **Semiconductor intrínseco**

Material semiconductor de un elemento en estado puro. El silicio (Si) y el germanio (Ge) son los más conocidos. Una característica de estos es la posición del nivel de Fermi a la mitad de la brecha de energía en el diagrama de bandas.

### **Semiconductor tipo n**

Material semiconductor en el que la conducción eléctrica está dada mayoritariamente por electrones.

### **Semiconductor tipo p**

Material semiconductor en el que la conducción eléctrica está dada mayoritariamente por las vacancias electrónicas o huecos.

### **Sintético**

Compuesto artificial fabricado por la manipulación de los parámetros de síntesis físicos o químicos.

### ***Sputtering***

Proceso físico en el que un material pasa de estado sólido a gaseoso por medio del bombardeo de iones inertes constituyentes de un plasma.

### **Susceptibilidad magnética**

Magnitud física que relaciona la respuesta de un material ante el flujo del campo magnético. De acuerdo con su signo y forma funcional con respecto a la temperatura se pueden clasificar los materiales como diamagnéticos (constante negativa), paramagnéticos (constante positiva), ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos (función de la temperatura).

### **Sustrato**

Material de superficie limpia sobre el cual se deposita, crece o forman nanoestructuras y compuestos.

### ***Target***

Material objetivo de pulverización catódica o *sputtering*.

### **Temperatura de Curie**

Temperatura en la cual un material pasa de una fase ferromagnética a una fase paramagnética. En el contexto de los materiales ferromagnéticos también es conocida como temperatura crítica.

### **Tensor**

Elemento matemático que representa un sistema de magnitudes físicas de la misma naturaleza que coexisten. Estas son susceptibles de organizarse en filas y columnas. De acuerdo con el grado de libertad de las cantidades asociadas se denomina el rango del tensor. Los escalares, vectores y matrices son ejemplos de tensores de rango 0, 1 y 2, respectivamente.

### **Transistor**

Dispositivo electrónico basado en materiales semiconductores diseñado para emitir una señal de salida al recibir una señal de entrada. La palabra transistor es la contracción de “*transfer resistor*” que traduce “resistor de transferencia” y es el invento que permitió desarrollar la computación electrónica como la conocemos hoy en día.

### ***Water chiller***

Máquina de bombeo y recirculación de agua y refrigerantes.

# Referencias

- [1] A Dussan, HP Quiroz, JG Martínez A. Nano-columnar grain growth structure of boron-compensated silicon thin. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2012;100:53-56.
- [2] F Benyettou, A Aissat, MA Benamar, JP Vilcot. Modeling and Simulation of GaSb/GaAs Quantum Dot for Solar Cell. *Energy Procedia*. 2015;74:139-147.
- [3] M Fitra, I Daut, M Irwanto, N Gomesh, YM Irwan. Effect of Thickness Dye Solar Cell on Charge Generation. *Energy Procedia*. 2013;36:278-286.
- [4] A del Río-De Santiago *et al.* Nanostructure formation during relatively high temperature growth of Mn-doped GaAs by molecular beam epitaxy. *Applied Surface Science*. 2015;333:92-95.
- [5] Y Sbai, A Ait Raiss, L Bahmad, A Benyoussef. Ab initio study of (Fe, Ni) doped GaAs: Magnetic, electronic properties and Faraday rotation. *Superlattices and Microstructures*. 2017;106:163-169.
- [6] W Han, RK Kawakami, M Gmitra, J Fabian. Graphene Spintronics. *Nature Nanotechnology*, 2014;9:794-807.
- [7] Z Mo *et al.* Growth of ZnO nanowires and their applications for CdS quantum dots sensitized solar cells. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2017;149:63-68.
- [8] Y Zhang, Z-X Xie, Y-X Deng, X Yu. Impurity distribution and ferromagnetism in Mn-doped GaAs nanowires: A first-principle study. *Physics Letters A*. 2015;379(42):2745-2749.
- [9] F Brieler. *Nanostructured Diluted Magnetic Semiconductors within Mesoporous Silica*. Alemania: Giessen; 2005.
- [10] M Furis, N Rawat, JG Cherian, A Wetherby, R Waterman, S McGill. Organic analogues of diluted magnetic semiconductors: bridging quantum chemistry to condensed matter physics. *Proc. SPIE* 9551. 2015;Spintronics VIII:95512.
- [11] JA Calderón. Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb usado para aplicaciones en espintrónica [Tesis de Maestría]. Bogotá D. C.: Universidad Nacional de Colombia; 2016.
- [12] T Shinjo. *Nanomagnetism and Spintronics*. Oxford: Elsevier; 2009.
- [13] JP Liu, E Fullerton, O Gutfleisch, DJ Sellmyer. *Nanoscale Magnetic Materials and applications*. New York, USA: Springer; 2009.
- [14] K Sato, E Saitoh. *Spintronics for Next Generation Innovative Devices*. 1.<sup>a</sup> ed. United Kingdom: John Wiley & Sons; 2015.

- [15] MN Baibich *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*. 1988 nov;61(21):2472-2475.
- [16] G Binasch, P Grünberg, F Saurenbach, W Zinn. Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*. 1989 marzo;39(7):4828-4830.
- [17] IBM Research. IBM Research [Online]. Disponible en <http://www.research.ibm.com/research/gmr.html> (12 de marzo de 2020).
- [18] T Matsuno, S Sugahara, M Tanaka. Novel Reconfigurable Logic Gates Using Spin Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004 sep;34(9A):6032-6037.
- [19] V Dediu, M Murgia, MC Maticotta, C Taliani, S Barbanera. Room Temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Communications*. 2002;122:181-184.
- [20] M Ouyang, DD Awschalom. Coherent Spin Transfer Between Molecularly Bridged Quantum Dots. *Science*. 2003 ago;301:1074-1078.
- [21] FJ Wang, ZH Xiong, D Wu, J Shi, ZV Vardeny. Organic spintronics: The case of Fe/Alq3/Co spin-valve devices. *Synthetic Metals*. 2005;155:172-175.
- [22] JK Furdyna. Diluted Magnetic Semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 1998 mar;64(4):29-54.
- [23] T Dietl. Transport properties of II-VI semimagnetic semiconductors. *Journal of Crystal Growth*. 1990;101(1-4):808-817.
- [24] J Kossut, JA Gaj. Basic Consequences of *sp-d* and *d-d* interactions in DMS. J Kossut (ed.). *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. New York, USA: Springer; 2010. ch. 1. Pp. 1-17.
- [25] H Ohno *et al.* (GaMn)As: A New Diluted Magnetic Semiconductor Based on GaAs. *Applied Physics Letters*. 1996;69(3):363-365.
- [26] H Ohno. Preparation and Properties of III-V based New Diluted Magnetic Semiconductors. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1997;71-72:61-75.
- [27] T Dietl, H Ohno, F Matsukura, J Cibert, D Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*. 2000;287(5455):1019-1022.
- [28] K Sato *et al.* First-principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors. *Reviews of Modern Physics*. 2010 may;82:1633-1690.
- [29] T Dietl, H Ohno. Diluted Ferromagnetic Semiconductors: Physics and Spintronics Structures. *Reviews of Modern Physics*. 2014;86:187-251.
- [30] H Wang, L Chen, J Zhao. Enhancement of the Curie temperature of ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*. 2013 ene;56(1):99-110.

- [31] WZ Wang *et al.* Influence of Si doping on magnetic properties of (Ga,Mn)As. *Physica E*. 2008 jun;41:84-87.
- [32] YJ Cho, KM Yu, X Liu, W Walukiewicz, JK Furdyna. Effects of donor doping on Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. *Applied Physics Letters*. 2008 dic;93:262505-1-262505-3.
- [33] GM Schott *et al.* Doping of low-temperature GaAs and GaMnAs with carbon. *Applied Physics Letters*. 2008 nov;85(20):4678-4680.
- [34] T Dietl, H Ohno, F Matsukura, J Cibert, D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*. 2000 feb 11;287(5455):1019-1022.
- [35] T Dietl, H Ohno, F Matsukura. Hole-mediated Ferromagnetism in Tetrahedrally Coordinated Semiconductors. *Physical Review B*. 2001 abr;63:195205-1-195205-21.
- [36] YD Park *et al.* Carrier-mediated ferromagnetic ordering in Mn ion-implanted p+GaAs:C. *Physical Review B*. 2003;68:085210-1-085210-5.
- [37] KY Wang *et al.* (Ga,Mn)As Grown on (311) GaAs Substrates: Modified Mn Incorporation and Magnetic Anisotropies. *Physical Review B*. 2005 sep;72:115207-1-115207-6.
- [38] U. Wurstbauer *et al.* Ferromagnetic GaMnAs grown on (110) faced GaAs. *Applied Physics Letters*. 2008 mar;92(102506):102506-1-102506-3.
- [39] KY Wang *et al.* Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With T<sub>C</sub> Up To 173K. *AIP Conference Proceedings*. 2005;772:333-334.
- [40] K Khazen, HJ von Bardeleben, JL Cantin. Intrinsically limited critical temperatures of highly doped Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As thin films. *Physical Review B*. 2010 jun;81(235201):235201-1-235201-6.
- [41] S Fukami and H Ohno. Magnetization switching schemes for nanoscale three-terminal spintronics devices. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017 jun;56(0802A1):0802A1-1-0802A1-12.
- [42] S Ikeda *et al.* Tunnel magnetoresistance of 604 % at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*. 2008;93(082508):082508-1-082508-3.
- [43] JM Albella. Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Madrid: Editorial csic; 2003.
- [44] Y Pauleau. Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano- Technologies. Lithuania: Springer; 2001.
- [45] H Singh Nalwa. Deposition and Processing. San Diego Ca.: Academic Press, 2002.
- [46] DM Mattox. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. USA: William Andrew; 2010.

- [47] JA Calderón, F Mesa, A Dussan. Magnetolectric and transport properties of (GaMn)Sb thin films: A ferrimagnetic phase in dilute alloys. *Applied Surface Science*. 2017;396:1113-1118.
- [48] A Fert. *Espintrónica: Electrones, espines, ordenadores y teléfonos*. Acto de Investidura del Grado de Doctor Honoris Causa. Zaragoza, España: Prensas Universitarias de Zaragoza; 2009. Pp. 31-49.
- [49] K Takanashi, S Mizukami. *Spintronic Properties and Advanced Materials*. Spintronic Properties and Advanced Materials. New York, USA: Springer; 2013. ch. 5.
- [50] Z Wilamowski, AM Werpachowska. Spintronics in semiconductors. *Materials Science-Poland*. 2006;24(3):1-5.
- [51] N Badera *et al*. Photoconductivity of cobalt doped CdS thin films. *Physics Procedia*. 2013; 49:190-198.
- [52] J Ling, Y Shengjiao, J Yimin, W Chunming. Electrochemical Deposition of Diluted Magnetic Semiconductor ZnMnSe<sub>2</sub> On Reduced Graphene Oxide polyimide Substrate and its Properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;609:233-238.
- [53] S Güner *et al*. The structural and magnetic properties of Co<sup>+</sup> implanted ZnO films. *Applied Surface Science*. 2014;310:235-241.
- [54] A Chtchelkanova, S Wolf, Y Idzerda. *Magnetic Interactions and Spin Transport*. New York: Springer; 2003. Pp. 343-348.
- [55] NA Sobolev *et al*. Ferromagnetic Resonance and Hall Effect Characterization of GaMnSb Layers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2007;20:399-403.
- [56] VR Singh *et al*. Bulk and surface magnetization of Co atoms in rutile Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> thin films revealed by x-ray magnetic circular dichroism. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011;23:176001-176005.
- [57] P Misra. *Spintronics*. *Physics of Condensed Matter*. 1<sup>ra</sup> ed. Londres: Elsevier; 2012, pp. 339-366.
- [58] L Sheng. *Semiconductor Physical Electronics*. New York: Springer; 2006.
- [59] J Singleton. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Londres: Oxford University Press; 2012.
- [60] PS Dutta, HL Bhat, V Kumar. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. *Applied Physics Review*. 1997;81(9):5821-5870.
- [61] P Klipstein. Physics and technology of antimonide heterostructure devices at scd: Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering. 2015;9370:937020-1-937020-8.
- [62] JM Albella, JM Martínez-Duart, JJ Jiménez Lidón. *Optoelectrónica y comunicación óptica*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas; 1988.

- [63] LE Orgel. *Introducción a la Química de los Metales de Transición: Teoría de Campo Ligando*. Madrid: Editorial Reverté; 2003.
- [64] H Munekata *et al.* Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters*. 1989;63(17):1849-1852.
- [65] H Ohno. Preparation and properties of III-V based new diluted magnetic semiconductors. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1997;71-72:61-75.
- [66] ——. Preparation and properties of III-V based new diluted magnetic semiconductor. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997.
- [67] F Matsukura, E Abe, H Ohno. Magnetotransport properties of (GaMn)Sb. *Journal of Applied Physics*. 2000;87(9):6442-6444.
- [68] S Yanagi, K Kuga, T Slupinski, H Munekata. Carrier-induced ferromagnetic order in the narrow gap III-V magnetic alloy semiconductor (In,Mn)Sb. *Physica E*. 2004;20:333-337.
- [69] T Adhikari, S Basu. Electrical properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor. *Japan Journal Applied Physics*. 1994;33:4581-4582.
- [70] M-Y Zhu *et al.* Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline film. *Acta Physica Sinica*. 2015;64(7):077501.
- [71] A Talantsev, O Koplak, R Morgunov. Effect of MnSb clusters recharge on ferromagnetism in GaSb-MnSb thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2016;95:14-23.
- [72] J Kossut, JA Gaj. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. New York: Springer; 2010.
- [73] S Basu, T Adhikari. Variation of band gap with Mn concentration in  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  a new III-V Diluted Magnetic Semiconductor. *Solid State Communications*. 1995; 95(1):53-55.
- [74] PK Sharma, RK Dutta, AC Pan. Effect of nickel doping concentration on structural and magnetic properties of ultrafine diluted magnetic semiconductor ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009;321:3457-3461.
- [75] SK Kamilla, BK Samantaray, S Basu. Effect of Ni concentrations on the microhardness of GaNiSb ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;414:235-239.
- [76] ML Ferreira Nascimento. Brief history of X-ray tube patents. *World Patent Information*. 2014;37:48-53.
- [77] H Alloul. *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*. New York: Springer; 2010.
- [78] AH Compton, SK Allison. *X-rays in Theory and Experiment*. New York: D. Van Nostrand Company; 1935.

- [79] Y Waseda, E Matsubara, K Shinoda. X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems. New York: Springer; 2011.
- [80] HP Quiroz, JA Calderón, A Dussan. Estructura cristalina del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita. *Universitas Scientiarum*. 2014;19(2):115-121.
- [81] JA Pinilla Arismendy. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-X de muestras policristalinas [Tesis de maestría]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander; 2005.
- [82] RA Young. Introduction to the Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press; 1993.
- [83] V Pecharsky, P Zavalij. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer; 2009.
- [84] HP Quiroz. Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para su aplicación en sensores ópticos [Tesis de maestría]. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia; 2014.
- [85] VJ Esteve Cano. El método de Rietveld. España: Universitat Jaume I; 2006.
- [86] HP Quiroz, A Dussan. Synthesis of self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays: Microstructural, stereoscopic, and topographic studies. *Journal of Applied Physics*. 2016;120:051703.
- [87] HP Quiroz, A Dussan. Nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for solar cells application: Microdiffraction and structural characterization. *Journal of Applied Physics*. 2016;120:051705.
- [88] A Dussan, HP Quiroz, NJ Seña Gaibao. Identificación de una Nueva Fase en la Estructura Cristalina del Compuesto Cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Durante la Etapa Incorporación del ZnSe. *Revista EIA*. 2014;11(1):E25-E29.
- [89] N Seña, A Dussan, F Mesa, E Castaño, R González-Hernández. "Electronic Structure and Magnetism of Mn-Doped GaSb for Spintronic Applications: A DFT Study. *Journal Applied Physics*. 2016;120:051704.
- [90] JA Calderón, HP Quiroz, A Dussan. Optical and Structural Properties of GaSb-Doped Mn Based Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films Grown via DC Magnetron Sputtering. *Advanced Materials Letters*. 2017;8(5):650-655.
- [91] KV Shalíмова. Física de los Semiconductores. Moscú: Mir; 1975.
- [92] C Kittel. Introducción a la Física del Estado Sólido. Madrid: Editorial Reverté; 2003.
- [93] CP Pool Jr., FJ Owens. Introducción a la Nanotecnología. Madrid: Editorial Reverté; 2007.

- [94] PM Amirthara, DG Seiler. *Optical and Physical Properties of Materials*. New York: McGraw Hil; 2009.
- [95] SR Bhattacharyya, RN Gayen, R Paul, AK Pal. Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. *Thin Solid Films*. 2009;517:5530-5536.
- [96] R Swanepoel. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983;16:1214-1222.
- [97] A Dussan, HP Quiroz. Optical and Morphological Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Sensor Applications. *Advanced Materials Research*. 2015;1119:121-125.
- [98] S Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Londres: Oxford University Press; 2001.
- [99] RA Salas Merino. *Modelado Avanzado de Núcleos de Ferritas Comerciales en Simuladores de Circuitos [Tesis doctoral]*. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid Escuela Politécnica Superior; 2011.
- [100] Paul Hlawiczka. *Introducción a la electrónica cuántica*. New York: Editorial Reverté; 1977.
- [101] N Nagaosa, J Sinova, S Onoda, AH MacDonald, NP Ong. Anomalous Hall Effect. *Reviews of Modern Physics*. 2010;82:1540-1589.
- [102] X Guo. Size dependent grain-boundary conductivity in doped zirconia. *Computational Materials Science*. 2001;20:168-176.
- [103] JJ Van Hapert. *Hopping Conduction and Chemical Structure*. Alemania: Faculteit Natuur- en Sterrenkunde Universiteit Utrecht; 1973.
- [104] A Dussan, RH Buitrago. Transport mechanism in lightly doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(043711):043711-1-043711-5.
- [105] M Thamilselvan, K Premnazeer, SK Narayandass, Field and temperature-dependent electronic transport parameters of amorphous and polycrystalline GaSe thin films. *Physica B*. 2003;337:404-412.
- [106] PP Freitas *et al.* Spin Valves Sensor. *Sensor and Actuators*. 2000;81:2-8.
- [107] C Hordequin, JP Nozieres, J Pierre. Half metallic NiMnSb-based spin-valve structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1998;183:225-231.
- [108] Z Michael, JT Martin. *Spin Electronics: Lecture Notes in Physics*. Berlin: Springer; 2001.
- [109] R Ferreira *et al.* Tuning of MgO barrier magnetic tunnel junction bias current for picotesla magnetic field detection,” *Journal Applied Physics*, vol. 99, pp. 08K706:1-08K706:3, 2006.
- [110] AN Slavin, V Tiberkevich, *IEEE Trans. Magnetism*. 2009;45:1875.

- [111] E Monteblanco, C Ortiz Pauyac, W Savero, JC Rojas Sánchez. Espintrónica: la Electrónica del Espín. Spintronics: Spin Electronics. Revista Tecnifica (Tecnía), 2017;5-16.
- [112] RB Morgunov, GL L'vova, AD Talantsev, Y Lu, S Mangin. Ferromagnetic resonance of CoFeB/Ta/CoFeB spin valves versus CoFeB film. Thin Solid Films. 2017;640:8-13.
- [113] AV Svalovab, VO Vaskovskiy, I Orue, GV Kurlyandska. Tailoring of switching field in GdCo-based spin valves by inserting Co layer. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017;441:795-798.
- [114] K Tarawneh, N Al-Aqtash, R Sabiria. Large magnetoresistance of MnBi/Bi/MnBi spin valve. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014;363:43-48.
- [115] ME Bernal, A Dussan, F Mesa. Structural, optical and morphological properties of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  thin films deposited by magnetron sputtering for spintronic device applications. Physica B: Condensed Matter. 2012;407(16):3210-3213.
- [116] M Gryglas-Borysiewicz *et al.* Magnetotransport investigations of (Ga,Mn)As/GaAs Esaki diodes under hydrostatic pressure. Applied Surface Science. 2017;396:1875-1879.
- [117] SD Birajdar, RC Alange, SD More, VD Murumkar, KM Jadhav. Sol-gel Auto Combustion Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Mn doped ZnO Nanoparticles. Procedia Manufacturing. 2018;20:174-180.
- [118] SA Ahmed. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. Results in Physics. 2017;7:604-610.
- [119] AA Raiss, Y Sbai, L Bahmad, A Benyoussef. Magnetic and magneto-optical properties of doped and co-doped CdTe with (Mn, Fe): Ab-initio study. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015;385:295-301.
- [120] SP Nehra, MK Jangid, S Sri. Role of hydrogen in electrical and structural characteristics of bilayer CdTe/Mn diluted magnetic semiconductor thin films. International Journal of Hydrogen Energy. 2009;34(17):7306-7310.
- [121] A Dussan, A Bohórquez, HP Quiroz. Effect of annealing process in  $\text{TiO}_2$  thin films: Structural, morphological, and optical properties. Applied Surface Science. 2017;424:111-114.
- [122] L Wang *et al.* Uniform dispersion of cobalt nanoparticles over nonporous  $\text{TiO}_2$  with low activation energy for magnesium sulfate recovery in a novel magnesia-based desulfurization process. Journal of Hazardous Materials. 2018; 342:579-588.
- [123] AD Talantsev, OV Koplak, RB Morgunov. Ferromagnetism and microwave magnetoresistance of GaMnSb films. Physics of the Solid State. 2015;57(2):322-330.
- [124] VA Elyukhin. Self-assembling of  $1\text{Sb}_4\text{Mn}$  magnetic clusters in GaAs:(Mn, Sb). Superlattices and Microstructures. 2014;70:7-12.

- [125] U Ilyas *et al.* Enhanced ferromagnetic response in ZnO:Mn thin films by tailoring composition and defect concentration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013;344:171-175.
- [126] C Ding, S Wu, L Wu, Y Xu, L Zhang. The investigation of the defect structures for Co<sub>2+</sub> in ZnO microwires, thin films and bulks. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;106:94-98.
- [127] BK Meyer, H Alves, DM Hofmann, W Kriegseis, *et al.* *Physica Status Solidi B*. 2004;241(2): 231-260.
- [128] O Madelung. *Data in Science and Technology: Semiconductors*. Berlín: Spring; 1992.
- [129] HP Quiroz. Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su Aplicación en Sensores Ópticos [Tesis de maestría]. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [130] I Tatlıdil, E Bacaksız, C Kurtuluş Buruk, C Breen, M Sökmen. A Short Literature Survey on Iron and Cobalt Ion Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films and Photocatalytic Activity of these Films Against Fungi. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;517:80-86.
- [131] D Sarkar, CK Ghosh, UN Maiti, KK Chattopadhyay. Effect of Spin Polarization on the Optical Properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Physica B*. 2011;406:1429-1435.
- [132] I Ganesh *et al.* Preparation and Characterization of Co-doped TiO<sub>2</sub> Materials for Solar Light Induced Current and Photocatalytic Applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;135:220-234.
- [133] Y Matsumoto, M Murakami, T Shono, T Hasegawa, T Fukumura, M Kawasaki, *et al.* Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. *Science*. 2001;291:854-856.
- [134] AJ Bohórquez, HP Quiroz, A Dussan. Growth and Crystallization of Cobalt-doped TiO<sub>2</sub> Alloys: Effect of Substrate and Annealing Temperature. *Applied Surface Science*. 2019;474:97-101.
- [135] HP Quiroz. Estudio de las Propiedades Físicas del TiO<sub>2</sub>:Co como un Semiconductor Magnético Diluido para Aplicaciones en Espintrónica [Tesis de doctorado]. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- [136] MV Kamalakar, C Groenveld, A Dankert, SP Dash. Long distance spin communication in chemical Vapor Deposited Graphene. *Nature Communications* [Internet]. 2015; 1-8. [www.nature.com/naturecommunications](http://www.nature.com/naturecommunications)
- [137] AF Vincent *et al.* Spin-Transfer Torque Magnetic Memory as a Stochastic Memristive Synapse for Neuromorphic Systems. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*. 2015 abr;9(2):166-174.



# Índice

## A

Anatasa 45, 46, 54, 81, 82, 83, 84, 85  
Anodizado electroquímico 45, 82  
Antiferromagnetismo 24

## B

Bragg 38, 39, 40, 42, 43, 44  
Brecha de energía prohibida 80

## C

Cluster 74

## D

Difracción de rayos X (XRD) 38, 43, 44

## E

Efecto Faraday gigante 37  
Efecto Hall 32, 33, 34, 35, 60, 70  
Esfera de Ewald 39, 40  
Espintrónica 4, 5, 9, 10, 11, 17, 18, 19,  
73, 79, 81, 97, 111  
Estructura 4  
  anatasa 45, 46, 54, 81, 82, 83, 84,  
85  
  octaédrica 45, 84

## F

Fase  
  brookita  
  rutilo 45, 46, 54, 81, 83, 84, 85  
Ferrimagnetismo 24, 59  
Ferromagnetismo 12, 13, 23, 24, 36,  
59, 74, 81

## G

Gap 35, 37, 51, 53, 54, 64, 69, 91, 95,  
101

## H

Histéresis 57, 58, 59, 60, 74, 85, 92,  
93, 94  
*Hopping* 93, 103

## I

Iones magnéticos 5, 15, 31, 60

## J

Junturas magnéticas 9, 10

## L

Láser pulsado (PLD) 24, 82

## M

Magnetorresistencia 9, 10, 32, 33, 34,  
72, 73, 74  
*Magnetron co-sputtering* 24, 26, 27, 28,  
29, 56, 57, 82, 83, 85  
Memoria  
  de acceso aleatorio estático 20  
  de fuerza atómica (AFM) 86  
  de fuerza magnética 86  
  electrónica de barrido con análisis  
  de polarización (Sempa) 32  
  espintrónica 4, 5, 9, 10, 11, 17, 18,  
19, 73, 79, 81, 97, 111  
  no volátil (NVM-MRAM) 5  
Método de Swanepoel 54  
Microscopía 32, 86  
Modelo de Zener 12, 15, 17  
Mosfet 10

## N

Nanopartículas 4, 82  
Nivel de Fermi 14, 67, 68, 69, 70, 71,  
93, 95  
no volátil (nvm-mram) 5

## O

Óxidos 38, 79, 80, 82, 83, 86

## P

Propiedades magnetoeléctricas 55

Pulverización catódica 5, 10, 24, 25,  
26, 96

Puntos cuánticos 4, 11

## S

Semiconductores 3, 4, 11, 12, 13, 18,  
23, 34, 37, 38, 64, 67, 72, 77, 79,  
86, 91, 96

amorfos 37

inorgánicos 4, 11

magnéticos diluidos basados  
en óxidos (o-DMS) 79

magnéticos diluidos (DMS) 4, 5, 11,  
12, 17, 20, 21, 23, 24, 26, 30,  
31, 34, 36, 37, 54, 56, 57, 72,  
73, 79, 80, 82, 85, 86, 87, 98

policristalinos 37

primarios 3

tipo III-V 11, 12, 18

tipo II-VI 11

Sensor 72, 73

*Spin Light Emission Dispositivo* (SLED) 5

*Sputtering* (ver pulverización catódica) 5

## T

Temperatura de Curie 13, 36, 79

## V

Válvulas de espín 11, 72, 73, 74

## Autores

**Anderson Dussan** es licenciado en Matemáticas y Física (1993) de la Universidad de la Amazonía, magíster en Ciencias–Física (2000) de la Universidad Nacional de Colombia y Ph. D. en Física (2004) de la Universidad Nacional de Rosario, Argentina. Del 2001 al 2004, trabajó como investigador en materiales microcristalinos en el Institute for the Development and Industry of Chemistry (Intec). Es el fundador y líder del grupo de investigación de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia y, actualmente, es profesor asociado del mismo departamento.

**Heiddy P. Quiroz** es física (2014), magíster en Ciencias–Física (2015) y Doctora en Ciencias–Física (2019) de la Universidad Nacional de Colombia. Desde julio del 2007, es miembro del grupo de investigación de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones del Departamento de Física, y trabaja en la fabricación y caracterización de películas delgadas y nanotubos para aplicaciones en celdas solares y materiales espintrónicos. Fue segunda líder del grupo de investigación del Centro Metalmecánico del Sena durante el 2015. En 2016, fue profesora de las asignaturas Diseño óptico y Física experimental de la Universidad Nacional de Colombia.

**Jorge A. Calderón** es físico (2014), magíster en Ciencias–Física (2016) y candidato a Doctor en Ciencias–Física (2018) de la Universidad Nacional de Colombia. En 2011, ingreso al grupo de investigación de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones del Departamento de Física, donde se ha enfocado en la caracterización y fabricación de nanoestructuras y sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. Del 2014 al 2016, fue profesor ocasional de las asignaturas Mecánica, Electricidad y Magnetismo y Física Experimental en la Universidad Nacional de Colombia. Durante enero y abril del 2018, fue el líder del grupo de Investigación Gicemet del Sena.



*Nanomateriales que revolucionan la tecnología:  
perspectivas y aplicaciones en espintrónica* fue editado  
por el Centro Editorial de la Facultad de Ciencias,  
Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.  
Se utilizaron como fuentes principales  
Baskerville y Fira Sans.  
Bogotá, D.C., Colombia, 2020



La comprensión de los fenómenos físicos y el interés por el estudio de nuevos materiales para la solución de problemas en nuestro entorno, nos ha permitido avanzar en el desarrollo de la ciencia e implementar dispositivos de alta tecnología a escala muy pequeña o nanométrica (1nm ~  $10^{-9}$  m). Este libro se propone adentrar al lector en el conocimiento de la espintrónica, el almacenamiento de datos en sistemas que utilizan nanomateriales y que son implementados en dispositivos electrónicos de uso masivo, y en el estudio de aplicaciones de los materiales conocidos como semiconductores magnéticos diluidos.

El libro incluye fundamentos de la teoría de los semiconductores, como el estudio de óxidos y compuestos inorgánicos, desde su síntesis para la obtención de las estructuras deseadas hasta las técnicas de análisis y de caracterización utilizadas para detallar las propiedades que gobiernan a estos materiales. El libro finaliza con la descripción de algunos elementos o compuestos específicos con aplicaciones plausibles en este campo, que han sido investigados en trabajos propuestos dentro del grupo Materiales Nanoestructurados y sus aplicaciones, de la Universidad Nacional de Colombia.

