



SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL EFECTO DEL *Mn* SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOESTRUCTURAS DE *ZnO*

Angela Patricia Lancho Díaz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Programa Maestría en Ciencias – Física – Profundización
Bogotá, Colombia
2023

SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL EFECTO DEL Mn SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO

Angela Patricia Lancho Díaz

Trabajo final de Maestría presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director:
PhD. Anderson Dussán Cuenca

Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones - MNYS

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Programa Maestría en Ciencias - Física
Bogotá, Colombia
2023

*A mis padres Juan de Jesús Lanchero y Ana
Luisa Díaz. A mis hermanos Jaqueline,
Octavio, Milena y Cesar. A mis sobrinas
Lina María y Laura María.*

*“La mente que se abre a una nueva idea,
jamás volverá a su estado original”.*

*Albert Einstein
(1879 - 1955)*

AGRADECIMIENTOS

Es importante extender un agradecimiento por las experiencias, los aprendizajes y las oportunidades que se presentan día a día; es la obra de Dios en los proyectos, en el paso a paso y en las personas que aportan significativamente en el proceso.

Un agradecimiento especial al grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, a mi director de trabajo final de Maestría profesor Anderson Dussán Cuenca PhD quien con su pasión por la ciencia y la educación motivó, orientó y enseñó de manera permanente, siendo ejemplo de dedicación, esmero y constancia. A Heiddy Paola Quiroz PhD y Jorge Arturo Calderón PhD por el apoyo incondicional, la paciencia y los tiempos extras dedicados a la construcción de este trabajo; y a todos los integrantes del grupo por la escucha, el acompañamiento y sus aportes.

Igualmente, quiero agradecer a mis papás Juan de Jesús y Ana Luisa, mis hermanos Jaqueline, Octavio, Milena, Cesar y mis sobrinas por el cariño, la motivación y el apoyo en general, esforzándose por brindarme un ambiente cómodo para que pudiera avanzar en el desarrollo de mis metas personales, el crecimiento académico y profesional.

También agradezco al Colegio Parroquial Santiago Apóstol de Funza, al Padre Uriel Silva, al Padre Rector Felipe Cucunubo, a la Vicerrectora Nancy Dimaté quienes contribuyeron con su paciencia y empatía en la flexibilización de mis responsabilidades laborales. A mis compañeros de trabajo y amigos Natalia, Daniela, Valeria, Lucy y Jeisson, cómplices cercanos del proceso, motivadores y soporte personal y laboral.

Muchas gracias a todas las personas que hicieron parte de este trabajo por sus enseñanzas, sus consejos, la motivación y la paciencia. ¡Gracias!

RESUMEN

Síntesis y estudio del efecto del *Mn* sobre las propiedades estructurales y eléctricas de nanoestructuras de *ZnO*

Este trabajo presenta el estudio del efecto de *Mn* sobre las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas de películas delgadas de *ZnO* depositadas por el método “DC magnetron co-sputtering”, variando algunos parámetros de síntesis como la concentración de Mn, la temperatura del sustrato, así como la utilización de sustratos de diferente naturaleza (Vidrio borosilicato, ITO, Titanio y Silicio orientado). A partir de la caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y espectroscopía RAMAN se identificó la formación de una estructura cristalina hexagonal en fase wurtzita cuyo plano preferencial de crecimiento fue [002] a lo largo del eje *c*, la temperatura de depósito y el sustrato orientado favorece la cristalización, mientras que el incremento en la cantidad de Mn afecto la cristalización, fenómeno asociado con estrés de la matriz semiconductor. La caracterización a través de microscopía SEM, FESEM y AFM mostraron la formación granular en la superficie de la película, la inclusión de Mn (potencia del “target” = 25 W) mostró un incremento en el tamaño del grano, a altas concentraciones se evidenció la formación de “clusters”. La caracterización eléctrica se realizó a partir de curvas I-V, donde se observó conmutación resistiva (RS, “resistive switching”) unipolar y bipolar interfacial, explicado a partir del modelo de barrera Schottky; este comportamiento está determinado por los parámetros de síntesis como la temperatura y la concentración de Mn. La magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) mostró histéresis asociada con ferromagnetismo para muestras depositadas con temperatura de sustrato $T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$, potencia de *Mn* = 25 W; la magnetización fue medida a 150 K, cuando se incrementa la temperatura de magnetización se observa una histéresis similar a la cintura de avispa, este resultado se asoció a la combinación de dos fases magnéticas (paramagnética y ferromagnética) presentes en la muestra. La información obtenida confirma la posibilidad fabricar semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés) a partir del *ZnO:Mn* con potencial para aplicaciones en dispositivos espintrónicos.

Palabras clave: Oxido de Zinc (ZnO), DMS, espintrónica, Manganese (Mn), Memristor

ABSTRACT

Synthesis and study of the effect of *Mn* on the structural and electrical properties

This work presents the study of the effect of Mn on the structural, morphological, electrical and magnetic properties of *ZnO* thin films deposited by the DC magnetron co-sputtering method, with variations in some synthesis parameters such as Mn concentration, substrate temperature, as well as the use of substrates of different nature (borosilicate glass, ITO, titanium and oriented silicon). From the characterization by X-ray diffraction (XRD) and RAMAN spectroscopy it was identified the formation of a hexagonal crystalline structure in wurtzite phase whose preferential growth plane was [002] along the c axis, the deposition temperature and the oriented substrate favored crystallization, while the increase in the amount of Mn affected the crystallization, a phenomenon associated with stress of the semiconductor matrix. Characterization through SEM, FESEM and AFM microscopy showed granular formation on the surface of the film thin, the addition of Mn (power target = 25 W) showed an increase in grain size, at high Mn concentrations the formation of "clusters" was evidenced. The electrical characterization was performed from I-V curves, where unipolar and bipolar interfacial resistive switching (RS) was observed, explained from the Schottky barrier model; this behavior is determined by the synthesis parameters such as temperature and Mn concentration. Vibrating sample magnetometry (VSM) showed hysteresis associated with ferromagnetism for samples deposited with substrate temperature $T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$, Mn power 25 W; the magnetization was measured at 150 K, when the magnetization temperature is increased a hysteresis similar to wasp waist was observed; this result was associated to the combination of two magnetic phases (paramagnetic and ferromagnetic) present in the sample. The information obtained confirms the possibility of fabricating dilute magnetic semiconductors (DMS) from *ZnO:Mn* with potential for applications in spintronic devices.

Keywords: Zinc oxide (ZnO), DMS, spintronics, manganese (Mn), memristor

CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABLAS	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. ESTADO DEL ARTE	3
1.2. GENERALIDADES OXIDO DE ZINC.....	7
1.2.1. Propiedades estructurales	7
1.2.2. Propiedades eléctricas.....	9
1.3. ZnO DOPADO CON Mn	14
1.3.1. Semiconductores y la espintrónica	14
1.3.2. Mn en la matriz semiconductor del ZnO	14
1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO	15
1.4.1. Películas delgadas.....	15
1.4.2. Epitaxia por Haces Moleculares (“Molecular Beam Epitaxy” MBE).....	15
1.4.3. Técnica Sol-Gel	16
1.4.4. Pulverización catódica asistida por magnetron (“Magnetron Sputtering”).....	17
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.....	20
2.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES	20
2.1.1. Difracción de rayos X.....	20
2.1.2. Refinamiento Rietveld.....	21
2.2. PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y COMPOSICIONALES	22

2.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles).....	22
2.3.	PROPIEDADES ELÉCTRICAS	24
2.3.1.	Característica Corriente - Voltaje	24
2.4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN COMPLEMENTARIAS	25
2.4.1.	Espectroscopía vibracional	25
2.4.2.	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo	26
2.4.3.	Microscopía de fuerza atómica.....	27
2.4.4.	Fluorescencia de rayos X – Aspectos importantes	28
2.4.5.	Magnetización de muestra vibrante	28
3.	ASPECTOS EXPERIMENTALES.....	30
3.1.	SÍNTESIS NANOESTRUCTURAS DE ZnO:Mn	30
3.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	31
3.3.	CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL Y MORFOLÓGICA.....	31
3.4.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	32
3.5.	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	33
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1.	PROPIEDADES ESTRUCTURALES	34
4.2.	PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y COMPOSICIONALES	36
4.3.	PROPIEDADES ELÉCTRICAS	43
4.4.	PROPIEDADES MAGNÉTICAS	48
5.	CONCLUSIONES	52
6.	PERSPECTIVAS Y PARTICIPACIONES	54
6.1.	PERSPECTIVAS.....	54
6.2.	PARTICIPACIONES EN EVENTOS.....	55
	REFERENCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Características I-V de (a) ZnO, (b) ZnO:Co, (c) ZnO:Ni y (d) ZnO:Mn películas delgadas con y sin exposición lumínica [5].	4
Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de películas delgadas de ZnO:Mn, variando la concentración de Mn, y ZnO puro [8].	6
Figura 3. Estructuras cristalinas para el ZnO, Wurtzita con parámetros de red a, b, c y los ángulos α y β [49].	8
Figura 4. Esquema de los planos característicos estructura cristalina hexagonal Wurtzita ZnO [49].	8
Figura 5. Estructura de bandas (a) y densidad de estado PDOS (b) del ZnO [51].	9
Figura 6. Estructura de la banda de Valencia del ZnO cerca de la zona central (punto Γ). Los círculos corresponden a los datos por el método ASA, las líneas sólidas son el ajuste al Hamiltoniano efectivo de Rashba-Sheka-Pikus. Adaptada de [35].	10
Figura 7. Resultados experimentales (método de transporte en fase de vapor) y teóricos (método Rode en la resolución de la ecuación de Boltzmann para el transporte) de un monocristal de ZnO [35].	11
Figura 8. Comparación de la velocidad “drift” de los electrones calculada frente al campo eléctrico para la estructura wurtzita del ZnO (sólido) y el GaN (punteado) a 300 K [35].	12
Figura 9. Conductividad σ en función de $1000/T$ de la película delgada nanoestructurada de ZnO [54].	12
Figura 10. Curvas I-V de las películas delgadas de ZnO no dopado sobre sustratos de vidrio con distinta temperatura de recocido [55].	13
Figura 11. Esquema general de los componentes de MBE [59].	16
Figura 12. Esquema representativo del método sol-gel para el ZnO [61].	17
Figura 13. Esquema del proceso físico de la pulverización catódica [62].	18
Figura 14. a) Esquema representativo proceso “DC Magnetron sputtering”, b) Disposición “target” en un “DC Magnetron co-sputtering”. Adaptado de [63].	19
Figura 15. Esquema equipo Difractómetro de rayos X. Adaptado de [66].	20
Figura 16. Diagrama de difracción de rayos X en un cristal, Ley de Bragg [65].	21
Figura 17. Esquema de componentes internos del SEM [70].	22

Figura 18. Señales producidas y volumen de interacción del haz de electrones con la muestra [71].	23
Figura 19. Esquema método de Wenner para la medición de la resistividad superficial del material. a) Ubicación de los electrodos, b) esquema eléctrico [75].	24
Figura 20. Esquema general Espectrómetro FT-IR [76].	25
Figura 21. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro Raman [77].	26
Figura 22. Esquema producción de fotones de un átomo, técnica XRF [81].	28
Figura 23. Esquema de los componentes principales de VSM [82].	29
Figura 24. Esquema disposición de la muestra medidas I-V. Adaptado de [75].	33
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X. a) ZnO y ZnO:Mn sobre sustrato de vidrio Borosilicato a T amb variando la concentración de Mn. b) ZnO:Mn sobre sustrato de Silicio orientado (c-Si) a T=150 °C variando la concentración de Mn, “inset” de muestras depositadas sobre sustrato de vidrio Borosilicato a T=150 °C.	35
Figura 26. Espectro Raman de películas delgadas de ZnO:Mn con T amb (roja) y 150 °C (negra).	36
Figura 27. Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn, T _s ambiente, P _{ZnO} = 100 W y variando la potencia del Mn. a) Mn=0 W, b) Mn=25 W, c) Mn=50 W, d) Mn=60 W.	37
Figura 28. Tamaño de grano en función de la concentración de Mn, en películas depositadas a temperatura ambiente y 150 °C, mediciones con ImageJ a partir de las micrografías SEM y FESEM.	38
Figura 29. Micrografías SEM de ZnO:Mn con T sustrato de 150 °C, variando potencia de “target” de Mn. a) Mn=25 W, b) Mn=50 W, c) Mn=60 W.	38
Figura 30. Micrografías FESEM de películas delgadas de ZnO:Mn depositadas con T de sustrato. a) Mn=50 W T _s =150 °C, b) Mn=60 W T _s =150 °C, c) Mn=60 W T _s =ambiente, d) Mn=60 W T _s = 200 °C.	39
Figura 31. Micrografías SEM del perfil de películas delgadas de ZnO:Mn a) Mn= 50 W T amb, b) Mn= 60 W T=amb, c) Mn= 50 W T=150 °C d) Mn= 60 W T=150 °C.	40
Figura 32 Micrografía SEM de muestras de ZnO:Mn depositadas sobre sustrato de titanio. a) Lamina de Titanio, b) Mn= 50 W, T amb, c) Mn= 60 W, T amb, d) Mn= 50 W, T 150 °C, e) Mn= 60 W, T 150 °C.	40
Figura 33. Micrografías MFM de películas delgadas ZnO:Mn. a) Mn=25 W, T=amb, b) Mn=25 W, T=150 °C, c) Mn=25 W, T=200 °C, d) Mn=50 W, T=150 °C.	42

Figura 34. Composición elemental de las series depositadas de <i>ZnO: Mn</i>	43
Figura 35. Curvas I-V de muestras ZnO:Mn variando la T y concentración de Mn.....	44
Figura 36. Curvas I-V de películas delgadas de ZnO:Mn (60 W) para 5 ciclos de voltaje, variando la temperatura. a) Tamb, b) 100 °C, c) 150 °C, d) 200 °C (las flechas numeradas de 1 a 4 se utilizan como apoyo visual para seguir la dirección del comportamiento de las curvas I-V).	46
Figura 37. Modelo esquemático de la barrera Schottky para un dispositivo compuesto por un material metálico (M) y un semiconductor dopado tipo-n (S) sometido a una tensión externa [90].	47
Figura 38. Curvas I-V de muestras de ZnO:Mn fabricadas con $T_s=200$ °C, variando la concentración de Mn. a) Potencia de Mn=25 W, b) Potencia Mn=60 W. Las flechas azules indican la dirección que sigue la relación de la corriente vs el voltaje.	47
Figura 39. Curvas I-V de películas delgadas de ZnO:Mn sometidas a tensiones de $\pm 1 V, \pm 2V, \pm 3V, T = 200$ °C a) ZnO:Mn con $PMn = 25 W$ b) ZnO:Mn con $PMn = 60 W$.48	48
Figura 40. M vs H de muestra de <i>ZnO: Mn</i> $PMn = 25 W, TS = 150$ °C cuando a) $TM = 150 K$ (roja) $300 K$ (azul). Vista ampliada de la histéresis: b) M vs H a 150 K, c) M vs H a 300 K (flecha punteada como apoyo visual de la dirección de la curva).	49
Figura 41. Magnetización en función de la temperatura muestra de <i>ZnO: Mn</i> , $PMn = 25 W, TS = 150$ °C, a) M vs T, H=300 Oe, b) dM/dT , H=300 Oe.	50
Figura 42. Magnetización de muestra de <i>ZnO: Mn</i> $PMn = 50 W TS = 150$ °C. a) M vs H, $TM = 150 K$ (roja) $300 K$ (azul). b) M vs T, H=300 Oe, c) M vs T, H=1000 Oe.	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de síntesis de nanoestructuras de <i>ZnO:Mn</i> (<i>P</i> : Potencia de “target”, <i>TS</i> : Temperatura del sustrato, amb: ambiente).	31
Tabla 2. Tamaño de grano para las series 8 a 12 depositadas con T de sustrato de 150 °C y 200 °C, variando la concentración de Mn.	39
Tabla 3. Micrografías AFM y valores de RMS de muestras depositadas sobre vidrio. a) Mn=25 W, T=amb, b) Mn=25 W, T=150 °C, c) Mn=25 W, T=200 °C, d) Mn=50 W, T=150 °C.....	41

INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados constituyen un campo vigente de investigación, encaminado a fortalecer los avances tecnológicos impactando significativamente sobre los procesos industriales y sobre la evolución de la sociedad. En este sentido, el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales a nano-escala ha permitido encontrar metales, aleaciones y semiconductores con oportunidades de aplicación en el desarrollo de herramientas y dispositivos modernos como lo son los computadores cuánticos [1] y las memorias de almacenamiento de información que aprovechan las propiedades del electrón para su funcionamiento.

Recientemente, la espintrónica se ha consolidado como una tecnología promisoría en la optimización de dispositivos electrónicos convencionales (dispositivos espintrónicos), ya que se basa en la utilización conjunta del espín y la carga del electrón, siendo el espín el responsable de la propiedad magnética y la consideración cuántica-relativista de los electrones. Algunas ventajas de esta tecnología se asocian con la disminución en el tamaño, en el consumo de energía y en la velocidad de procesamiento de los dispositivos. En ese orden de ideas, se hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos espintrónicos (a escala comercial) con propiedades multifuncionales como el ferromagnetismo y la semiconductividad, susceptibles a la polarización de espín y que operen a temperatura ambiente o superior [2].

En este contexto, el estudio de los semiconductores con propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente ha suscitado predominante interés en la búsqueda de dichos materiales con condiciones viables para la fabricación de dispositivos espintrónicos con alta capacidad de procesamiento y almacenamiento de información. Dentro de este grupo se encuentran GaN, Al₂O₃, MgO, CdS, TiO₂ y ZnO, exhibiendo ferromagnetismo a temperatura ambiente, que se ha asociado con interacciones de intercambio entre los momentos de espín localizados resultantes de las vacantes de oxígeno en la superficie. Adicionalmente, se han realizado estudios incorporando dopantes como metales de transición o tierras raras (en pequeñas proporciones) a la matriz semiconductor, formando semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés) contribuyendo con una respuesta magnética favorable en comparación con los semiconductores puros [2].

El presente trabajo centra su estudio en el *ZnO*, el cual es conocido como un compuesto inorgánico del grupo II-VI, cuya banda de energía prohibida (directa) es $\sim 3,37$ eV, con alta energía de enlace excitónica ~ 60 meV, buena transparencia en el rango del visible y capacidad de operación a altas temperaturas [3]. Para la optimización de las propiedades del *ZnO* se ha realizado la incorporación de diferentes dopantes (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, etc.) [4, 5]. Estos dopantes son, generalmente, metales magnéticos que en pequeñas cantidades pueden formar un DMS.

Uno de los dopantes que ha modificado las características del ZnO es el Mn que incorporado en la matriz semiconductor ($ZnO:Mn$) favoreció el ordenamiento ferromagnético de las nanoestructuras a temperatura ambiente [6, 7], disminuyó la banda de energía prohibida [8, 9] y redujo la resistividad [9, 10]. Dichas características son atractivas con potencial para aplicaciones en foto-detección y sensores de luz visible e infrarrojo [5]. Adicionalmente, otros estudios enfocados en la modulación de la magnetorresistencia del $ZnO:Mn$ a partir de la concentración de portadores proporcionó información sobre el magnetotransporte y el posible impacto en aplicaciones magnéticas y espintrónicas [11]. La variación de las propiedades físicas del material está determinada por factores de fabricación como la técnica de síntesis, la temperatura del sustrato y de recocido de la muestra, el tipo de sustrato, la morfología obtenida y la concentración de dopante identificado.

Los avances realizados motivan el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, composicionales, eléctricas y magnéticas del $ZnO:Mn$, a partir de otros mecanismos y parámetros de síntesis que permitan obtener mayor información en mejora de los procesos de fabricación y características inherentes del material. Con base en dicho propósito, se sintetizaron películas delgadas de $ZnO:Mn$ por el método de pulverización catódica (DC-magnetron co-sputtering), ya que es una técnica versátil en el depósito de materiales de diversa naturaleza, presenta buena reproducibilidad, de fácil control en la velocidad y concentración del depósito, permite la utilización de sustratos sensibles a la temperatura y se considera una de las técnicas más exitosas en la producción de películas delgadas de alta calidad y pureza [12, 13]. En dicho proceso se variaron algunos parámetros de síntesis como la concentración de Mn (con la potencia del blanco “target” de Mn), la temperatura y el tipo de sustrato con el fin determinar el efecto del Mn sobre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las nanoestructuras.

A continuación, se presentan seis capítulos que contienen información sobre los reportes realizados en torno al estudio del $ZnO:Mn$ y los aspectos teóricos fundamentales para la comprensión de los fenómenos físicos involucrados (capítulo uno); la descripción de las técnicas experimentales utilizadas en la síntesis y caracterización de las películas delgadas depositadas (capítulo dos); así como los aspectos experimentales y especificaciones de los equipos empleados (capítulo tres); posteriormente se encuentran los resultados, el análisis y las reflexiones alcanzadas frente a lo obtenido y las implicaciones de su comportamiento (capítulo cuatro). Finalmente, se definen las conclusiones (capítulo seis), las perspectivas de la investigación y las participaciones, producto de la comprensión y del conocimiento alcanzado sobre las películas delgadas de $ZnO:Mn$ a través de la caracterización estructural, morfológica, eléctrica y magnética.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. ESTADO DEL ARTE

El estudio de la nanotecnología ha sido un aspecto importante en los avances de la ciencia en la última década [14, 15]. Esta área ha sido ampliamente explorada por la química [16], la física [17], la biología [18], la medicina [19] y las ingenierías [20], entre otras disciplinas, ya que tiene el potencial de optimizar procesos industriales, crear productos innovadores y aportar soluciones a problemáticas críticas para la sociedad [21, 22], como lo son las aplicaciones en la industria de las telecomunicaciones [23], microelectrónica [24], óptica [25] y la biomedicina [26], es decir que los materiales nanoestructurados son atractivos e importantes ya que presentan propiedades diferentes a la del material de mayor escala, lo que permite la diversidad y versatilidad en su uso; *“los materiales nanométricos presentan propiedades que pueden diferir significativamente de aquellos materiales atómico-moleculares y macrométricos de la misma composición”* [27].

Dentro de los materiales cuya aplicación y proceso de innovación se ha posicionado en el desarrollo de dispositivos e implementación en diferentes sistemas tecnológicos, se encuentra el óxido de zinc (ZnO) [28–31]. Este óxido semiconductor del tipo II-VI, tiene una banda de energía prohibida o “gap” de 3.37 eV y una alta energía de enlace. Debido a estas propiedades, el ZnO es un material promisorio como emisor de luz ultravioleta (UV) y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos, inclusive a temperatura ambiente. También es abundante en la naturaleza, no contaminante y podría reemplazar a otros materiales, cuyo valor económico y ambiental no es favorable. El ZnO ha sido ampliamente estudiado debido a sus buenas propiedades eléctricas, transparencia en el rango visible, dureza, comportamiento óptico y piezoeléctrico, estabilidad electroquímica, banda prohibida directa, bajo costo, capacidad de operación a altas temperaturas y resistencia a la radiación [3].

En cuanto a las técnicas de preparación, se han reportado estudios de fabricación de ZnO por pulverización catódica por radio-frecuencia, comúnmente conocida como *“RF magnetron sputtering”* (RF, por sus siglas en inglés) [32], por vapor químico [11, 33], pulsado laser (PLD, por sus siglas en inglés) [34], crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) [35], coprecipitación [36], técnica sol-gel [37], depósito por solución química [5]; por síntesis hidrotermal y pirolisis por aspersión [38]. Estas técnicas han permitido avanzar en el estudio y comprensión de las propiedades del ZnO, así mismo, identificar los factores que afectan su comportamiento.

Con el fin de modificar y/o optimizar las propiedades del ZnO se ha identificado la incorporación de algunas impurezas sobre las nanoestructuras, dopándolas con elementos como el Cobalto (Co), Boro (B), Aluminio (Al), Galio (Ga), Indio (In), Zirconio (Zr), Níquel (Ni) y el Manganeseo (Mn) [3, 9, 11, 39]. Por ejemplo, se reportó que la adición de Ga a películas

delgadas favoreció la transparencia óptica dentro del espectro visible, siendo un factor importante si se desean obtener conductividades superiores a $2000 S cm^{-1}$ [39]. De la misma manera el In y Al, como dopantes, aumentaron en 3 o 4 órdenes de magnitud la conductividad y la densidad de portadores, y se redujo la banda “gap” $0,11 eV$ [40]. Con adiciones de Co, Ni y Mn se evidenció el incremento de la densidad de fotocorriente obteniendo una medición de $0,3 a 0,7 mA cm^{-2}$ siendo el dopaje con Ni el de mayor respuesta; la figura 1 muestra la fotorrespuesta Corriente Voltaje (I-V) del ZnO sin dopar y dopado con distintos metales de transición; siendo expuesta a una lámpara incandescente de $60 W$ donde se evidencia un comportamiento de histéresis mostrando desviaciones en diferentes estados resistivos [5].

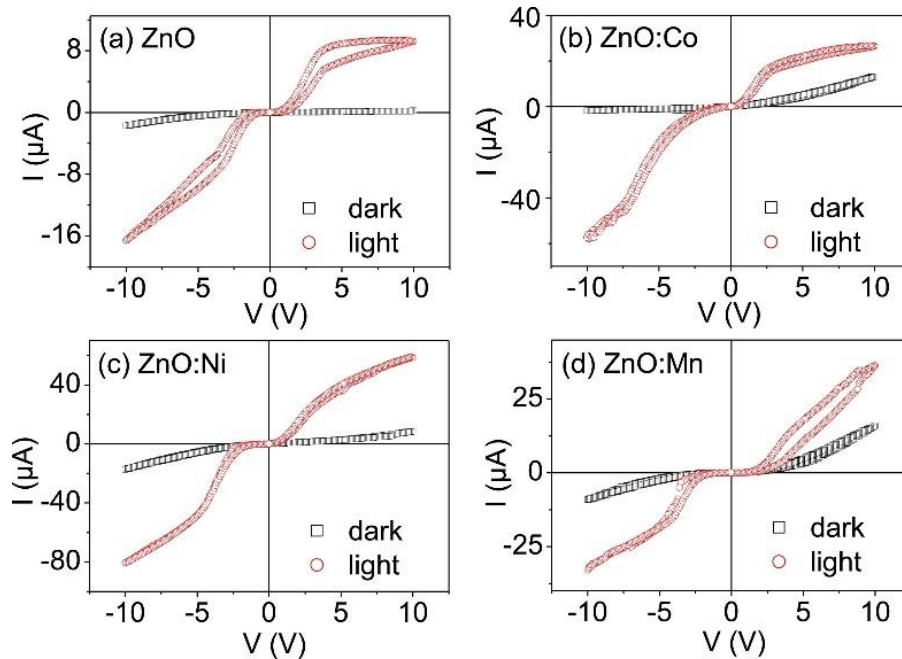


Figura 1. Características I-V de (a) ZnO, (b) ZnO:Co, (c) ZnO:Ni y (d) ZnO:Mn películas delgadas con y sin exposición lumínica [5].

Así mismo, el ZnO:Mn se ha presentado como un semiconductor magnético diluido combinando las propiedades semiconductoras del ZnO y las propiedades magnéticas de los metales en transición, en este caso el Mn, posicionándose como un material potencial para aplicaciones en el campo de la espintrónica y microelectrónica, con la posibilidad de reemplazar otros materiales contaminantes, costosos y de difícil obtención [38, 41, 42].

Algunas investigaciones adelantadas en este campo han estudiado las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y estructurales. En este sentido, se destacó la influencia del espesor de las películas delgadas, con alta transparencia y baja resistividad, depositadas por medio de “*DC Magnetron Sputtering*”; evidenciando el cambio en la resistividad eléctrica con la variación del espesor de las películas delgadas (se identificó un espesor óptimo de $479 nm$), presentando la resistividad eléctrica más baja, igual a $2,1 \times 10^{-4} \Omega cm$ y una transmitancia relativamente alta por encima del 84% en el rango visible [9, 43]. Se reportó el análisis del espesor de películas

delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por “*RF Magnetron sputtering*” identificando un espesor óptimo de 90 nm para el ZnO:Mn para un tiempo de depósito de 60 minutos, presentando una buena cristalinidad y una emisión de borde de banda prominente; sugiriendo que las películas de ZnO (sin dopar y dopadas) pulverizadas encontrarían aplicaciones factibles en dispositivos optoelectrónicos y tipo memristor.

Ruan, H. et al. [32], estudiaron la influencia de la concentración de dopante Mn sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de ZnO fabricadas por el método de “*RF Magnetron sputtering*”. Al variar la concentración Mn de 0 a 8%, el análisis de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) mostró un pico correspondiente al ZnO en el plano (002), indicando que la adición de Mn no cambió la estructura en fase wurtzita mostrando una orientación preferencial en el eje c con la estructura policristalina. El aumento de la concentración de Mn debilitó el pico de difracción evidenciando un deterioro en la cristalinidad, así mismo se desplazó la posición del pico (002) asociado con el cambio en el espaciado de la red. En cuanto a las propiedades eléctricas, se identificó una conducción de tipo- n , un aumento general de la resistividad y una disminución en la concentración y movilidad de portadores al incrementarse el contenido de Mn, es decir, que la conductividad de las películas de ZnO tuvieron una degradación significativa al aumentar la cantidad de Mn, probablemente, la disminución de la movilidad de los electrones estuvo relacionada con el aumento de los centros de dispersión por impurezas de Mn.

Igualmente, Mimouni, R. et al. [8] variaron la concentración de Mn de 0 a 3% en la síntesis de películas delgadas de ZnO:Mn por el método de aspersión química. El análisis de XRD mostró el patrón de difracción identificando tres picos (101), (100) y (002) que corresponden con la fase hexagonal wurtzita con orientación preferencial en el eje c . La adición de Mn no afectó dicha fase, como se aprecia en la figura 2. El comportamiento estructural coincidió con el descrito por Ruan, H. et al., ya que la incorporación de Mn generó disminución y desplazamiento de los picos de difracción adjudicado a tensiones en la red debido a la adición del dopante en la frontera de grano. Entre otros hallazgos, se obtuvo la disminución de la banda “gap” con el incremento de Mn, de 3,26 a 3,22 eV. Se encontró que las constantes dieléctricas disminuyeron al aumentar la frecuencia e incrementaron con el aumento de la temperatura.

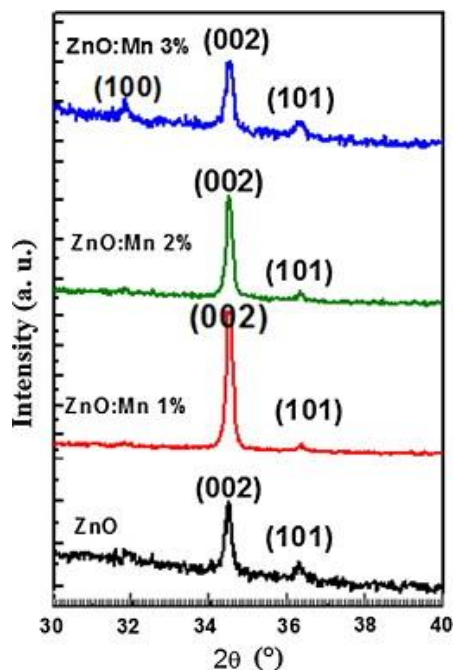


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de películas delgadas de ZnO:Mn, variando la concentración de Mn, y ZnO puro [8].

Por otro lado, Lekoui, F. et al. [44] sintetizaron películas delgadas de ZnO con Mn por el método de evaporización térmica y observaron el comportamiento de la estructura de la muestra fabricada y, luego, la sometieron a recocidos variando la temperatura. En este proceso se evidenció una mejora en la cristalización con el incremento de la temperatura de recocido formándose los picos característicos de la fase wurtzita para el ZnO. Identificaron que los picos (101), (002) y (100) sufrieron un corrimiento de posición desde $31,737^\circ$, $34,379^\circ$, $36,215^\circ$ para ZnO de referencia hasta $30,67^\circ$, $34,356^\circ$, $36,14^\circ$ para las muestras que depositaron.

En cuanto a las propiedades magnéticas del ZnO:Mn, la influencia del Mn favoreció el ordenamiento ferromagnético sobre las nanoestructuras [6, 45, 46]; Céspedes, E. [6] en su tesis doctoral estudió el comportamiento ferromagnético en muestras realizadas por “*Magnetron Sputtering*”, e indicó que en todas las muestras estudiadas observó ferromagnetismo a temperatura ambiente, así como una evolución de la respuesta magnética en cada serie analizada. Afirmó que una característica común de las muestras estudiadas fue la fuerte dependencia de las propiedades magnéticas con el estado de oxidación de Mn. Ahmed, S [46] sintetizó muestras de nanopulvo de ZnO:Mn, mediante una reacción de estado sólido estándar; afirmando que las investigaciones en torno al tema demostraron que el ferromagnetismo, observado en sus muestras a temperatura ambiente, es una propiedad intrínseca de las muestras de polvo de ZnO:Mn debido a las vacancias de oxígeno y/o defectos, no originado por alguna fase magnética secundaria o formación de grupo. Keshab, S. et al. [11], centraron su estudio en la magneto-resistencia y la inversión de signo, a partir de la modulación de la concentración de portadores, cambiando el voltaje de compuerta “*Gate Voltage*” observando el magneto-

transporte en las estructuras del Transistor de Efecto de Campo (FET, por sus siglas en inglés); sintetizaron nanoalambres por el método de deposición de vapor químico, identificando que, a bajas temperaturas, la magneto-resistencia fue positiva y, al aumentar la concentración de portadores, aumentó llegando a un máximo valor, posteriormente disminuyó generando la inversión del signo. Afirmó que la manipulación exitosa del espín en los DMS abriría posibilidades en aplicaciones magnéticas y espintrónicas.

De acuerdo con la literatura, ha habido un esfuerzo en el estudio de propiedades magnéticas del ZnO, cuyos aportes han sido prometedores los materiales DMS. Sin embargo, es importante también un estudio fundamental de las propiedades eléctricas y ópticas en correlación con las magnéticas, para comprender los mecanismos intrínsecos de los iones magnéticos (como Mn^{2+} en ZnO) y portadores itinerantes. Estos estudios combinados son necesarios antes de concebir posibles aplicaciones fiables [40]. Por último, reafirmar que el estudio de las propiedades físicas y químicas de estos materiales con dimensiones nanométricas, actualmente, es una de las áreas de gran importancia, tanto en investigación básica como aplicada, en la comunidad científica y tecnológica [4].

1.2. GENERALIDADES OXIDO DE ZINC

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico que se utiliza en varios procesos de fabricación. A niveles altos de pureza se presenta como un polvo blanco prácticamente insoluble en agua y alcohol, pero soluble en la mayoría de los ácidos. Se produce de forma natural como el mineral zincita, pero la mayor parte del óxido de zinc se produce sintéticamente [47]. El ZnO es un semiconductor compuesto por una configuración de enlace tetraédrico, donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y, de manera viceversa, un catión está rodeado por cuatro aniones, configuración que corresponde con un enlace covalente sp^3 [48]. Por su alta ionicidad se considera un semiconductor en el límite covalente e iónico; este carácter iónico incrementa el “gap” con relación a lo esperado por el covalente [49].

1.2.1. Propiedades estructurales

El ZnO es un semiconductor compuesto (grupo II-VI) cuya representación estructural puede exhibir las fases cristalinas *wurtizita* (“*wurtizite*”), *blenda de zinc* (“*zinc blend*”) y *Sal de Roca* (“*rocksalt*”) representadas esquemáticamente en la figura 3.

La fase más estable, a temperatura ambiente, es la estructura cristalina hexagonal wurtizita, clasificada dentro grupo espacial C_{6v}^4 ($P6_3mc$), representada esquemática como se observa en la figura 4 [4]. Descrita idealmente, la wurtizita tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red a y c cuya relación $c/a = \sqrt{8/3}$, está compuesta por dos subredes de empaquetamiento cerrado hexagonal (HCP, por sus siglas en inglés) compenetradas, en la que

cada una consiste de un tipo de átomo desplazado con respecto al otro a lo largo del triple eje c en $u = 3/8$. El parámetro interno u se define como la relación entre la longitud del enlace más cercano a lo largo del eje c y el parámetro c . El parámetro de red del plano basal es universal dado por a , el parámetro axial perpendicular al plano basal se describe como c y la longitud del enlace más cercano b (pueden identificarse en la figura 3). Cada subred incluye cuatro átomos por celda unitaria, es decir, la celda de ZnO contiene 4 átomos de Zn y 4 de O, que se coordinan en las aristas de un tetraedro [49].

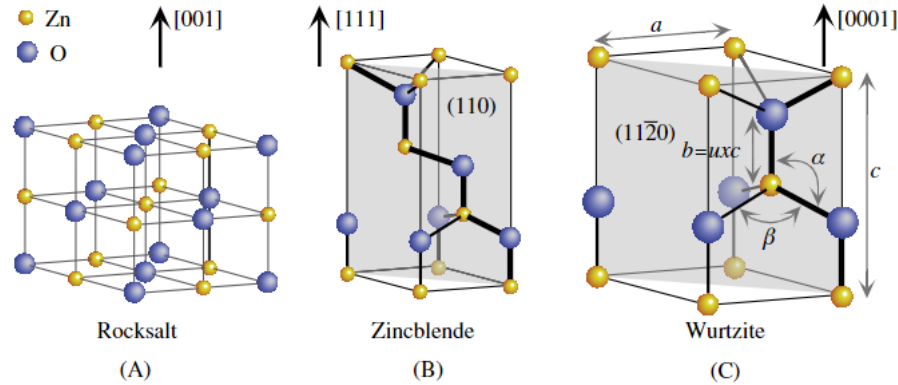


Figura 3. Estructuras cristalinas para el ZnO , Wurtzita con parámetros de red a , b , c y los ángulos α y β [49].

La estructura wurtzita carece de un plano de especular perpendicular al plano c , es decir, simetría de inversión; por tanto, las superficies tienen polaridad (0001) definida por el Zn o polaridad ($000\bar{1}$) del O (también se llaman plano A [0001] y plano B [$000\bar{1}$]); dicha distinción es importante debido a la polarización de la carga. Adicionalmente, se resaltan tres superficies importantes (0001), ($11\bar{2}0$), ($1\bar{1}00$), planos c , a y m , respectivamente, destacando al plano c como el más común de crecimiento (figura 4).

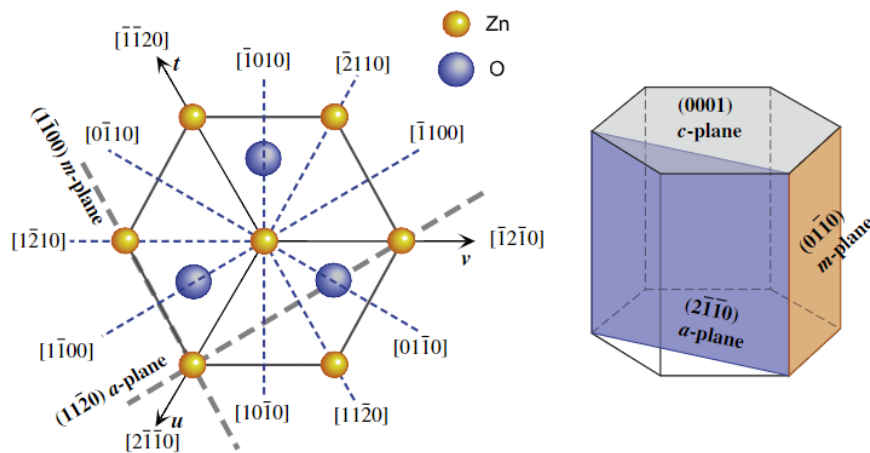


Figura 4. Esquema de los planos característicos estructura cristalina hexagonal Wurtzita ZnO [49].

Cabe resaltar que los parámetros de red de un semiconductor dependen de la concentración de

electrones libres que actúa a través del potencial de deformación de una banda de conducción mínima ocupada por estos electrones, la concentración de átomos extraños y defectos, y su diferencia de radios iónicos con respecto al ion matriz sustituido, las tensiones externas y la temperatura [35]. Una estructura real de ZnO variará con respecto a la descripción ideal ya que al disminuir la relación c/a , el parámetro u aumentará de tal manera que las cuatro distancias tetraédricas permanecen casi constantes a través de una distorsión de los ángulos tetraédricos debido a las interacciones polares de largo alcance [49].

1.2.2. Propiedades eléctricas

Estructura de banda electrónica

La estructura de bandas de un semiconductor es fundamental para conocer las aplicaciones potenciales en dispositivos [35]. En ese orden de ideas, el ZnO se ha analizado con diferentes métodos teóricos como Primeros principios y Ab-initio basados en la teoría funcional de densidad con aproximación local de densidad (DFT-LDA, por sus siglas en inglés) con correcciones de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [50, 51], así como la aproximación de esfera atómica (ASA, por sus siglas en inglés) [35].

Las estructuras de bandas electrónicas calculadas (Figura 5a) muestran que la banda prohibida es directa y, aproximadamente igual a 3,44 eV en el punto Γ . La figura 5b distingue la banda de valencia (VB, por sus siglas en inglés) dividida en dos regiones: la VB inferior, de $-8,5$ a $-6,5$ eV, se debe principalmente a los estados 3d de Zn y la VB superior, de $-6,5$ a 0 eV, por los estados 2p de O. En la banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés) contribuyen principalmente los orbitales Zn 4s y Zn 4p, con el nivel de Fermi en Cero.

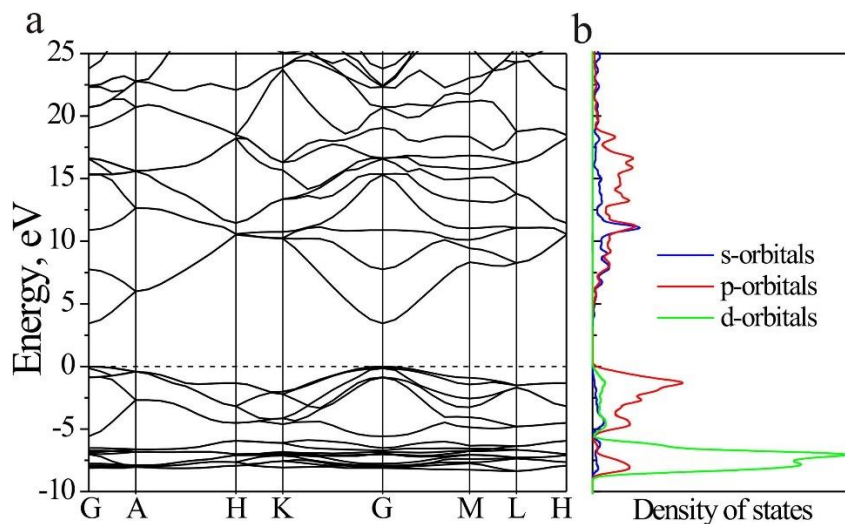


Figura 5. Estructura de bandas (a) y densidad de estado PDOS (b) del ZnO [51].

Cerca de la VB se destacan tres sub-bandas, A, B y C (figura 6), resultantes del acoplamiento espín-orbita. Los valores de energía entre dichas bandas son determinados mediante el método ASA, dando como resultado $E_{AB} = 10 \text{ meV}$, $E_{BC} = 34 \text{ meV}$, siendo la banda “gap” $E_g = 3,437 \text{ eV}$. Igualmente, se registran datos experimentales de varios cristales obteniendo valores aproximados a los teóricos ($E_{AB} = 9,5 \text{ meV}$, $E_{BC} = 39,7 \text{ meV}$) [35].

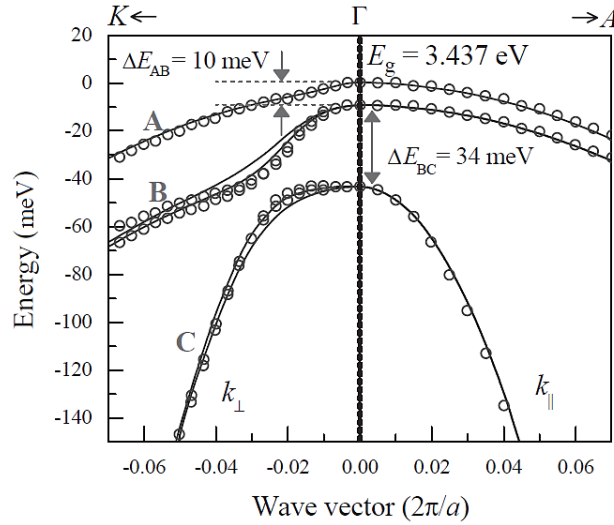


Figura 6. Estructura de la banda de Valencia del ZnO cerca de la zona central (punto Γ). Los círculos corresponden a los datos por el método ASA, las líneas sólidas son el ajuste al Hamiltoniano efectivo de Rashba-Sheka-Pikus. Adaptada de [35].

En general, la estructura de bandas en los semiconductores cambia con la presión y la temperatura; la banda “gap” decrece con el incremento de la temperatura y está dada por la relación empírica de Varshni [52]:

$$E_g(T) = E_0(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}; \quad (1)$$

donde α y β son constantes del material, y E_0 corresponde al nivel de Fermi. “Siendo $\alpha = -5,5 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ y $\beta = -900 \text{ K}$ las constantes definidas para temperaturas hasta los 300 K . Las energías transición de excitones asociadas a las bandas A, B y C también han demostrado que siguen la misma dependencia con $\alpha = -7,2 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ y $\beta = -1077 \text{ K}$ ” [35]. Sin embargo, β es un valor negativo y no se encuentra en el rango de la escala de temperatura, lo que implica introducir la constante θ , o temperatura de Debye, que permite solucionar la anomalía de las cantidades. “Podemos añadir que con $\theta = \beta$ todavía es posible conseguir un acuerdo en todo el rango de temperaturas introduciendo una constante más” [52], cuyo cálculo teórico para el ZnO es de $\theta = 418 \text{ K}$ [53].

Movilidad de electrones

El transporte de electrones en los semiconductores puede considerarse a partir de dos situaciones, en presencia de campos eléctricos bajos y altos. Para campos eléctricos bajos la

energía adquirida por los electrones es pequeña comparada con la energía térmica, depreciando la acción del campo magnético sobre la distribución de energía y, cuando los campos eléctricos son altos, se ve afectada la distribución de los electrones, estos electrones afectados presentan energía térmica superior a la de la red, aumentando su velocidad de transporte transitorio.

- *Transporte de campo bajo.* Se reportan estudios teóricos y experimentales en el que se muestra (Figura 7) el comportamiento de la movilidad de electrones en función de la temperatura. Se encuentra que la movilidad de electrones es alrededor de $205 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con una concentración de portadores de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La movilidad de electrones para el ZnO varía fuertemente con la temperatura y tiene un máximo de $2000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ a 80 K.[35].

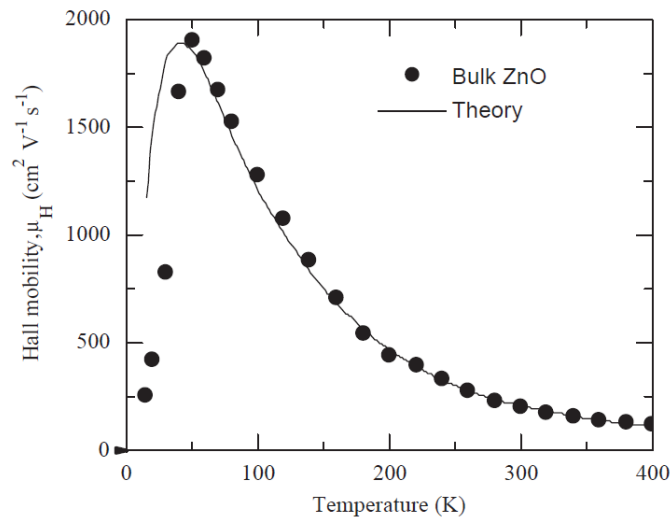


Figura 7. Resultados experimentales (método de transporte en fase de vapor) y teóricos (método Rode en la resolución de la ecuación de Boltzmann para el transporte) de un monocristal de ZnO [35].

- *Transporte de campo alto.* Comparando el ZnO con Nitruro de Galio (GaN) se observa (Figura 8) una variación en la curva de movilidad diferencial cerca de 50 kVcm^{-1} , atribuida a la aparición de una importante emisión espontánea de fonones ópticos polares a medida que los electrones son acelerados a energías mayores que la energía de los fonones ópticos longitudinales de 72 meV . A temperaturas más altas, este efecto se reduce y se vuelve casi insignificante a 600 K porque las tasas de emisión y absorción son de magnitud comparable a temperaturas elevadas de la red. Con el aumento del campo eléctrico, la velocidad de deriva (“drift”) aumenta y alcanza un valor máximo de $3 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ a 250 K. Un mayor aumento del campo eléctrico resulta en un efecto diferencial negativo [35].

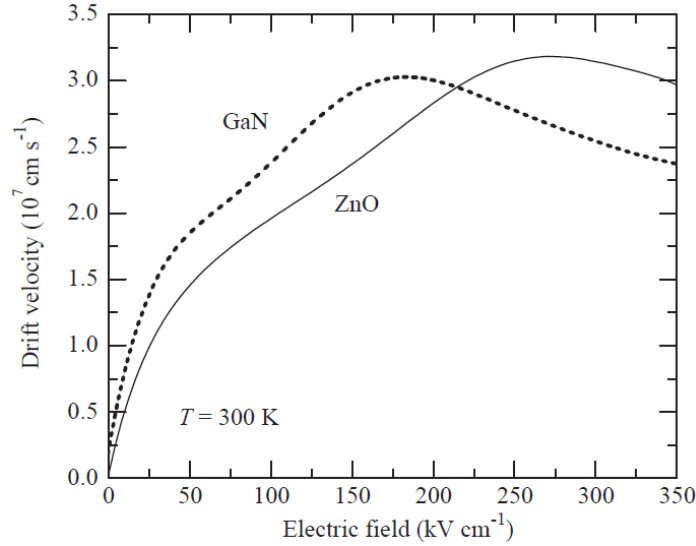


Figura 8. Comparación de la velocidad “drift” de los electrones calculada frente al campo eléctrico para la estructura wurtzita del ZnO (sólido) y el GaN (punteado) a 300 K [35].

La conductividad eléctrica de una película delgada de *ZnO* (figura 9) indica tres regiones diferentes. Las regiones I y III corresponden a diferentes mecanismos de conducción. En las regiones I y III, la conductividad eléctrica crece con el aumento de la temperatura, cuando aumenta la temperatura más portadores de carga superan la barrera de energía de activación (E_a) y participan en la conductividad eléctrica.

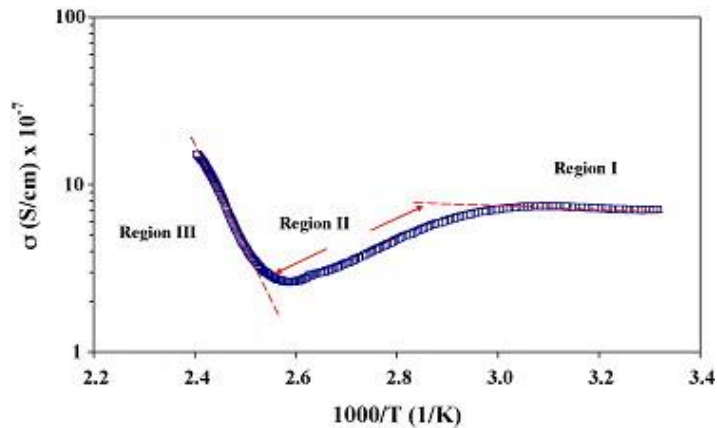


Figura 9. Conductividad σ en función de $1000/T$ de la película delgada nanoestructurada de *ZnO* [54].

A través de la relación (2) se puede analizar la conductividad eléctrica,

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)}; \quad (2)$$

donde σ_0 es el factor pre-exponencial asociado con la conductividad en el centro de grano, E_a la energía de activación, k la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Los valores medidos para E_I y E_{III} fueron $25,8 \text{ meV}$ y $1,32 \text{ eV}$, respectivamente. E_{III} es pequeña en relación con la

E_g ($E_g = 3,30$ eV), es decir que E_a es la energía requerida para conducir de un sitio a otro, E_g corresponde a otra transición. E_I y E_{III} indican la presencia de dos niveles de donantes, superficial y profundo en la banda “gap” del ZnO. E_I alude a un nivel superficial, mientras que E_{III} corresponde al nivel de donante profundo. Se identifica que en la región III, la conductividad eléctrica de la película delgada de ZnO se activa térmicamente desde el nivel donante profundo hasta la banda de conducción. La región II es de transición, en la que se ionizan más portadores de carga desde el nivel donante superficial, en esta zona los portadores de carga se agotan, la conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura hasta la activación de cargas en el nivel donante profundo. Para las películas delgadas de ZnO preparadas por el método químico sol-gel la conductividad eléctrica a temperatura ambiente fue de $7,261 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ [54].

A través de la caracterización corriente – voltaje (Curvas I-V) de películas delgadas preparadas por el método sol-gel y sometidas a procesos de recocido a diferentes temperaturas desde 400°C hasta 550°C ; el comportamiento de la corriente cuando se varía el voltaje de -5 V a 5 V (figura 10) muestra que la resistencia decrece con el aumento de la temperatura de recocido, alcanzando la resistividad más baja ($5,36 \times 10^4 \Omega\text{cm}$) para $T = 500^\circ\text{C}$, atribuido al aumento de las vibraciones atómicas de la red debido a la activación térmica del semiconductor [55].

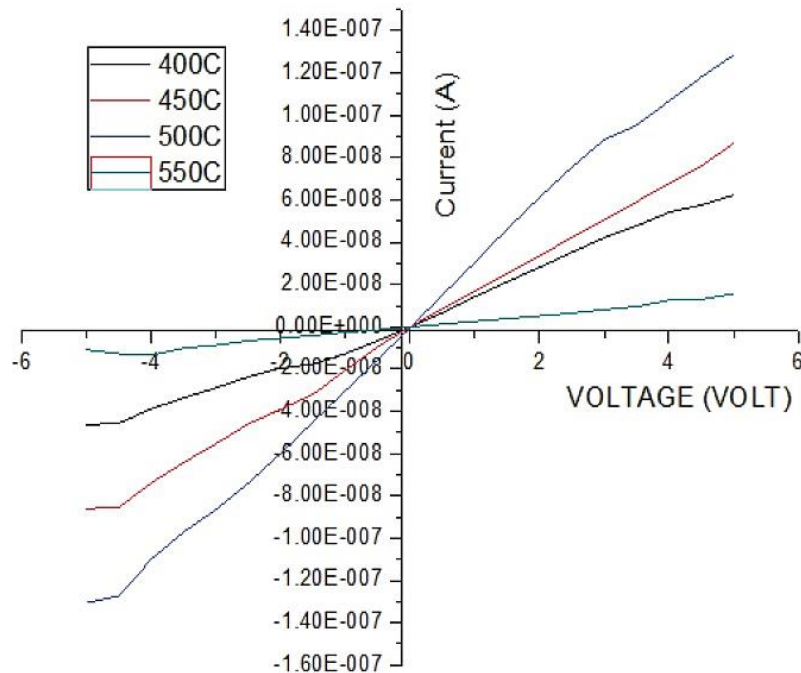


Figura 10. Curvas I-V de las películas delgadas de ZnO no dopado sobre sustratos de vidrio con distinta temperatura de recocido [55].

1.3. ZnO DOPADO CON Mn

1.3.1. Semiconductores y la espintrónica

La realización de dispositivos espintrónicos conlleva al descubrimiento de nuevos materiales que exhiban propiedades conjuntas como el ferromagnetismo y semiconductividad o el ferromagnetismo y ferroelectricidad, ya sea en estructuras simples o heteroestructuras, bajo condiciones de temperatura ambiente o superior. Dentro del grupo de nuevos materiales se encuentran los semiconductores que presentan un rango de propiedades útiles como el paso de corriente con mayor facilidad en una dirección que en otra, resistencia variable y sensibilidad a ondas electromagnéticas o al calor [2].

Los semiconductores se pueden clasificar dependiendo de la pureza en intrínsecos (sin impurezas o dopantes) y extrínsecos (con adición de impurezas dopantes). Los dopantes inducen a cambios en las propiedades eléctricas generando dos tipos de semiconductor extrínseco: tipo-N, cuando los portadores de carga mayoritaria son los electrones y tipo-P, cuando los portadores mayoritarios son huecos [2].

Vincular el ferromagnetismo más la semiconductividad proporcionaría nuevas oportunidades para usar el espín y la carga del electrón, de manera simultánea en dispositivos. Un camino es la fabricación de DMS, dopando materiales semiconductores con pequeñas cantidades de iones magnéticos de manera que la estructura de bandas permanezca casi inalterada, manteniendo el carácter de semiconductor. Igualmente, las impurezas deben situarse aisladas dentro de la matriz, para que no sea posible una interacción directa entre ellas que produzca su polarización magnética en ausencia de campo [56].

1.3.2. Mn en la matriz semiconductor del ZnO

El ZnO es un material candidato para desarrollos en espintrónica. Se ha dopado con diferentes iones metálicos, incluidos elementos del grupo de los metales de transición (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, etc.) [4]. Los elementos de transición tienen el orbital d o f de su configuración electrónica incompleta, presentan varios estados de oxidación y pueden ser paramagnéticos.

El ZnO dopado con Mn ($ZnO:Mn$) se clasifica como un semiconductor extrínseco tipo-N, con el electrón como portador de carga mayoritario. Preserva la estructura cristalina hexagonal wurtzita con un crecimiento preferencial (0 0 2) en dirección del eje c [3, 8, 32, 43, 57]; la adición de iones de Mn no altera la estructura del ZnO. En la fabricación de películas delgadas, la intensidad del pico de difracción crece y la banda prohibida disminuye ($E_g = 2,83 eV$, para un espesor de 170 nm) con el aumento del espesor. En cuanto a la resistividad eléctrica, se identifica un espesor óptimo de 479 nm, presentando la resistividad más baja, igual a $2,1 \times$

$10^{-4} \Omega cm$; igualmente, se reporta una transmitancia relativamente alta por encima del 84 % en el rango visible [9].

La propiedad magnética está definida por el ferromagnetismo, a temperatura ambiente se considera una propiedad intrínseca de las nanoestructuras del *ZnO:Mn* debido a las vacancias de oxígeno y/o defectos añadidos a la red [9]. En Transistores de Efecto de Campo, es evidente la influencia del voltaje de compuerta “Gate” en variación de la magnetorresistencia de nanoalambres de *ZnO:Mn*, permitiendo la inversión del signo obteniendo un máximo de 25 % de magnetorresistencia positiva y un mínimo de 7 % negativa a una temperatura de 5 K y un campo magnético inducido de 50 *KOe* [11].

En general, la caracterización de las propiedades físicas del *ZnO:Mn* dependen, principalmente, del tipo de nanoestructura, de la concentración de Mn en las muestras, de los parámetros y la técnica de síntesis.

1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO

La fabricación de muestras nanoestructuradas de *ZnO* cuenta con diferentes métodos de síntesis; cada uno, determinados por parámetros que influyen en las propiedades fisicoquímicas del material, tal como las morfologías que forman nanorrodillos, nanoalambres, nanotubos, nanopartículas, películas delgadas y otros, que permiten una amplia gama de estudio.

1.4.1. Películas delgadas

Las películas delgadas son capas con espesores desde decenas de nanómetros hasta algunos micrómetros, su crecimiento se da a través de la condensación de átomos, generalmente en condiciones de super - saturación, acomodando los átomos en la superficie sin alcanzar las posiciones de mínima energía. Los compuestos formados pueden presentar una composición y estructura metaestable determinando un comportamiento diferente al material masivo, cuyo objetivo es la modificación y mejora de las propiedades superficiales para aplicaciones en una función específica [58]. La fabricación de películas delgadas de *ZnO* se obtiene por diferentes métodos de síntesis [5, 11, 32–34, 37, 38]; a continuación, se describen la Epitaxia por haces moleculares, Sol-gel y la Pulverización catódica.

1.4.2. Epitaxia por Haces Moleculares (“Molecular Beam Epitaxy” MBE)

MBE es una técnica de síntesis de películas delgadas en la que el crecimiento de la lámina tiene lugar al incidir haces moleculares o atómicos neutros sobre un sustrato con temperatura controlada y en una atmosfera de ultra - alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés). Algunas de las ventajas destacadas son que la velocidad de crecimiento y la temperatura del sustrato son

moderas, permitiendo la realización de intercaras abruptas e introducir de manera controlada las impurezas dopantes. Adicionalmente, el UHV permite fabricar las capas epitaxiales con alta pureza y utilizar técnicas de caracterización para estudiar y controlar el proceso de crecimiento [58].

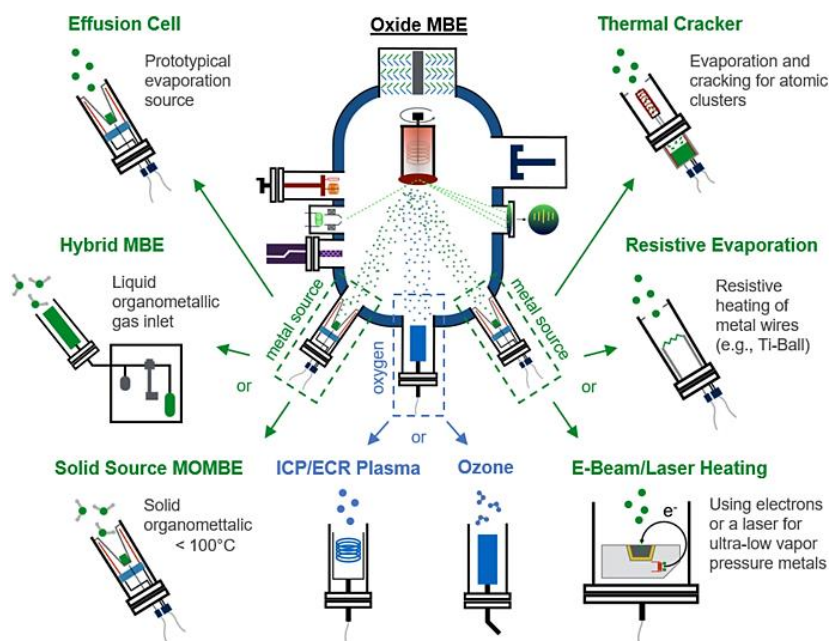


Figura 11. Esquema general de los componentes de MBE [59].

Para la síntesis de películas delgadas de ZnO por MBE, Zn metálico es evaporado desde una célula de efusión y el O_2 suele utilizarse como material fuente (figura 11). En el caso de las películas de ZnO de alta calidad, las temperaturas de crecimiento registradas se sitúan en el rango de $350\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ con tasas de crecimiento de $0,3 - 0,7\ \mu\text{m}/\text{h}$. Debido a la elevada energía de enlace molecular del O_2 ($5,16\ \text{eV}$) se dificulta la disociación térmica del oxígeno a la temperatura del sustrato y deben utilizarse fuentes de especies reactivas de oxígeno [60].

1.4.3. Técnica Sol-Gel

El método Sol-Gel permite la preparación de películas delgadas de material vítreo a temperatura ambiente, facilitando la utilización de diversos sustratos sensibles a la temperatura. En este proceso *Sol* es la formación de partículas en dispersión o suspensión a partir de la hidrólisis y condensación de una mezcla de alcóxidos, agua y un disolvente; al continuar las reacciones, la viscosidad de la solución aumenta formando una matriz rígida y porosa llamada *Gel* [58].

En el Sol-Gel, inicialmente se identifican los precursores adecuados, que reaccionan para convertirse en partículas coloidales (*sol*) o geles poliméricos estables. Se puede depositar mediante las técnicas de “spin coating” (revestimiento por rotación), “dip coating” (revestimiento por inmersión) o “drop casting” (fundición por goteo), mientras que el *sol* se convierte en un gel polimérico para sintetizar polvos (figura 12).

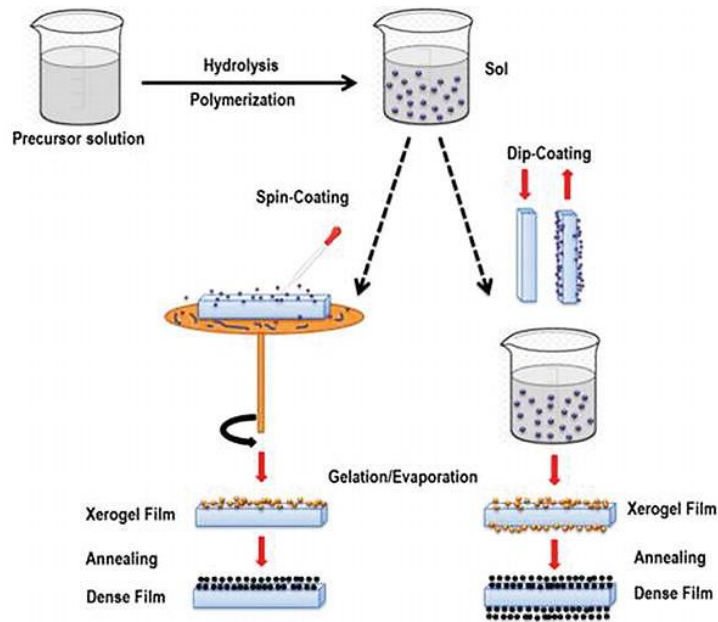


Figura 12. Esquema representativo del método sol-gel para el ZnO [61].

Para el ZnO algunos precursores utilizados son el acetato de zinc dihidratado, los nitratos, acetilacetato, perclorato y alcóxidos de Zn. El solvente seleccionado debe exhibir una constante dieléctrica suficiente para disolver el precursor, dentro de este grupo se encuentran los alcoholes como alcohol metílico, alcohol etílico, isopropanol, 1-butanol y 2-metoxietanol. En el proceso de fabricación se establecen las cantidades estequiométricas de los precursores del Zn y del dopante (si corresponde) y son disueltos en el solvente, se adiciona un estabilizador (es común la mono-etanolamina) para evitar precipitaciones prematuras e inhibición de la rápida conversión del sol en gel, también en simultáneo se puede utilizar un catalizador (ácido clorhídrico, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio y el amoníaco) para las reacciones de hidrólisis y condensación [61].

La solución precursora se mantiene en la placa calefactora magnética con agitación continua hasta obtener un sol claro y estable. La temperatura se mantiene ($25-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) en el baño de aceite para calentamiento homogéneo. Las concentraciones iniciales de los materiales precursores, las proporciones de disolvente y la proporción de agentes estabilizantes son importantes ya que influyen en la solubilidad de los precursores y la estabilidad del sol. Además, la concentración del sol es un factor importante, que define la microestructura y el espesor de las películas. Una vez que se logra un sol estable, se envejece durante 24 h aproximadamente a temperatura ambiente para confirmar su estabilidad [61].

1.4.4. Pulverización catódica asistida por magnetron (“Magnetron Sputtering”)

La pulverización catódica es una técnica de depósito de vapor física (PVD, por sus siglas en inglés) al vacío. Es un proceso que usa plasma gaseoso para desalojar átomos de la superficie de

un material sólido (“target” o blanco); es decir, una partícula energética bombardea el “target” con energía suficiente para desprender y expulsar uno o más átomos, formando películas a partir de los átomos individuales o pequeños grupos (“cluster”), dando lugar a reacciones sobre la superficie (figura 13) [62].

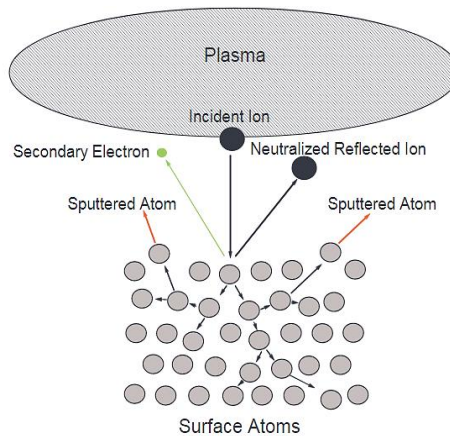


Figura 13. Esquema del proceso físico de la pulverización catódica [62].

Dependiendo de la fuente de alimentación de voltaje para la ionización del gas, la naturaleza reactiva y la dirección del gas ionizado, hay diferentes tipos como: Diodo planar, “Magnetron sputtering” de corriente continua (DC) y corriente alterna por radio frecuencia (RF), “sputtering” reactivo y no reactivo, entre otros.

El “DC Magnetron Sputtering” consiste de un campo magnético que redirige los electrones del plasma formando trayectorias helicoidales a su alrededor, incrementando la longitud de la trayectoria hacia el ánodo y el número de colisiones con las partículas ionizadas de la descarga. En consecuencia, se obtiene un aumento en la eficiencia de ionización, mayor corriente de descarga ($\sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$), velocidades más altas de depósito ($1\sim 3 \text{ nm s}^{-1}$) alcanzando espesores deseados en tiempos razonables (inferiores a una hora, o de escasos minutos) [58].

Los efectos de la interacción con los campos magnéticos han permitido desarrollar diferentes técnicas “magnetron sputtering” variando la geometría de los electrodos (cátodo y ánodo) y/o la disposición del campo. Una de las configuraciones más común es planar (figura 14 a)), cuyo cátodo plano tiene forma circular apoyado en una placa con soportes aislantes, en la parte inferior están dispuestos los imanes, y el ánodo formado por una carcasa, rodeando el cátodo [58]. En la figura 14 b) se observa la orientación en la que se ubican dos cátodos con la posibilidad de usar “targets” diferentes para la síntesis de materiales diversa naturaleza.

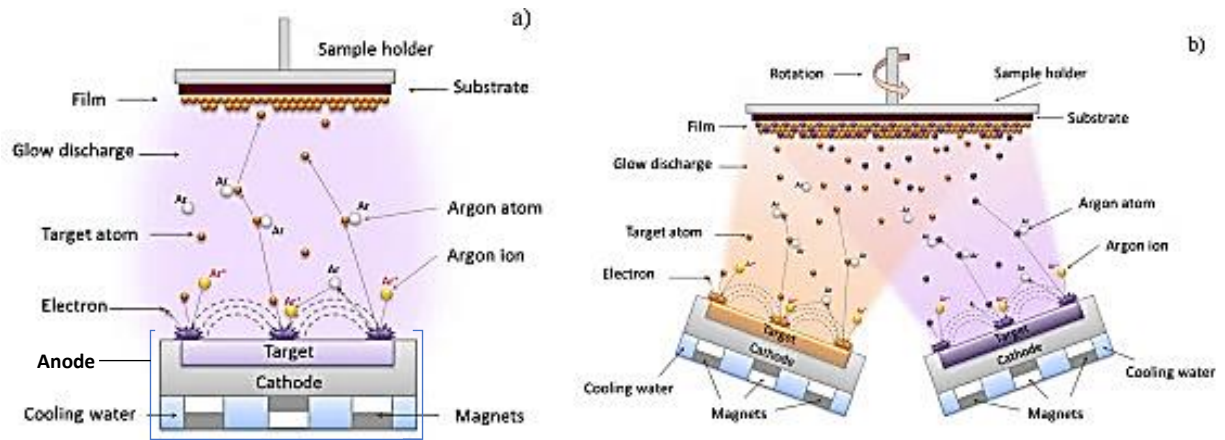


Figura 14. a) Esquema representativo proceso “DC Magnetron sputtering”, b) Disposición “target” en un “DC Magnetron co-sputtering”. Adaptado de [63].

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

2.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

2.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica utilizada en la identificación de la estructura cristalina de un material. Es decir, permite conocer las posiciones atómicas y o moleculares que conforman una sustancia, su composición química, medición de tensiones, tamaño de partículas, fases cristalinas en equilibrio, orientación de un cristal, entre otros, a través de la interacción de rayos X (con determinada longitud de onda) con una muestra dada [64].

Un difractómetro es un instrumento de precisión con dos ejes (ω y 2θ) independientes. Consta de tres componentes principales, la fuente de rayos X, el soporte de la muestra y el detector (Figura 15). Cuando la posición de la fuente de rayos X es fija y el detector está sobre el eje 2θ , la muestra se ubica en el centro eje ω del difractómetro y la zona focal objetivo del tubo de rayos X se ajusta paralela al eje ω . Durante las mediciones, el eje 2θ rota dos veces más que el eje ω , llamado ángulo de barrido 2θ .

Para minimizar la dispersión angular y mejorar la resolución espacial del haz de rayos X incidente, así como el haz de rayos X difractado, se insertan algunos sistemas de rendijas en la trayectoria de los rayos X. También se utiliza una rendija soller, que consiste en un conjunto de placas metálicas delgadas paralelas al plano del difractómetro, usada para restringir la dispersión perpendicular tanto de los rayos X incidentes como de los difractados. Las rendijas divergentes y las rendijas de dispersión restringen la dispersión horizontal de los haces de rayos X incidentes y difractados, respectivamente, y la rendija de recepción (delante del detector) se ajusta para determinar la resolución espacial, permitiendo que la medición de la intensidad sea efectiva y la resolución espacial sea mejor [65].

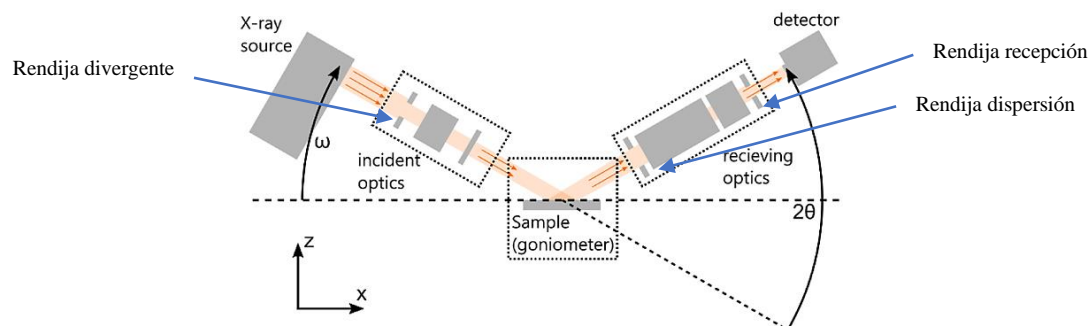


Figura 15. Esquema equipo Difractómetro de rayos X. Adaptado de [66].

Si los rayos X incidentes de longitud de onda λ inciden en un cristal en el que todos los átomos están colocados en una matriz periódica regular con un espacio interplanar d' , sólo se detecta un haz de difracción de intensidad suficiente cuando se cumple la *ley de Bragg*

$$2d' \sin\theta = n\lambda, (3)$$

donde n es el orden de reflexión, igual al número de ondas en la diferencia de camino entre los rayos X difractados desde los planos cristalinos (figura 16). Para $d = d'/n$, (3) se reescribe

$$2d \sin\theta = \lambda (4)$$

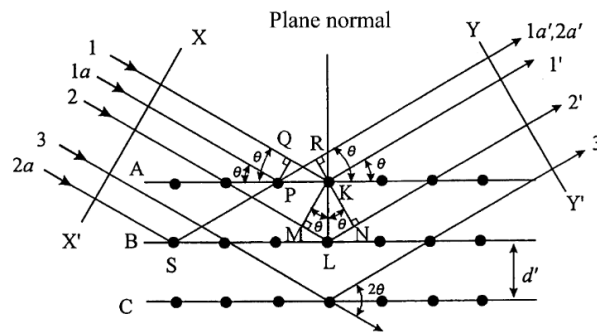


Figura 16. Diagrama de difracción de rayos X en un cristal, Ley de Bragg [65].

En general, la n – ésima orden de reflexión de un determinado plano cristalino $(h k l)$ con distancia interplanar d puede considerarse la reflexión de primer orden a partir de un plano $(nh nk nl)$. Dado que el plano $(nh nk nl)$ es paralelo al plano $(h k l)$, la reflexión de primer orden es equivalente a la reflexión de planos espaciados por $d = d'/n$ [65].

2.1.2. Refinamiento Rietveld

Es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, posteriormente empleado para rayos X. Es un modelo teórico que se ajusta a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, obteniendo la mayor coincidencia posible. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales tales como grupo espacial, los átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones, anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, entre otros [67].

Para el refinamiento se minimiza la función convencional residual R , por mínimos cuadrados, a través de la expresión:

$$R = \sum_j w_j |I_{j(o)} - I_{j(c)}|^2; (5)$$

siendo $I_{j(O)}$ y $I_{j(C)}$, las intensidades experimentales (O) y calculadas (C) en un punto j del patrón de difracción, respectivamente, y w_j el peso o valor de ponderación de dichas intensidades. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que R adopte el valor mínimo posible [68].

2.2. PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y COMPOSICIONALES

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

La microscopía SEM es una técnica de alto impacto en el análisis visual de diversos materiales a escala nanométrica, proporcionando información morfológica, estructural y composicional. Dicha información se obtiene por medio de un microscopio electrónico de barrido que consta de una fuente de electrones en una columna de alto vacío, del orden de 10^{-5} mmHg, en la cual se genera un haz de alta energía (5 – 30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada (figura 17). Los detectores de electrones secundarios (SE, “secondary electron”), rayos X (“X-ray”) y de electrones retro-dispersados (BSE, “Back-scattered electron”) registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas como una imagen en la pantalla del computador [69]. Dichas imágenes proporcionan información de las formas, texturas y composición química (modulo EDS, “Energy-dispersive X-ray spectroscopy”) de los constituyentes de la muestra.

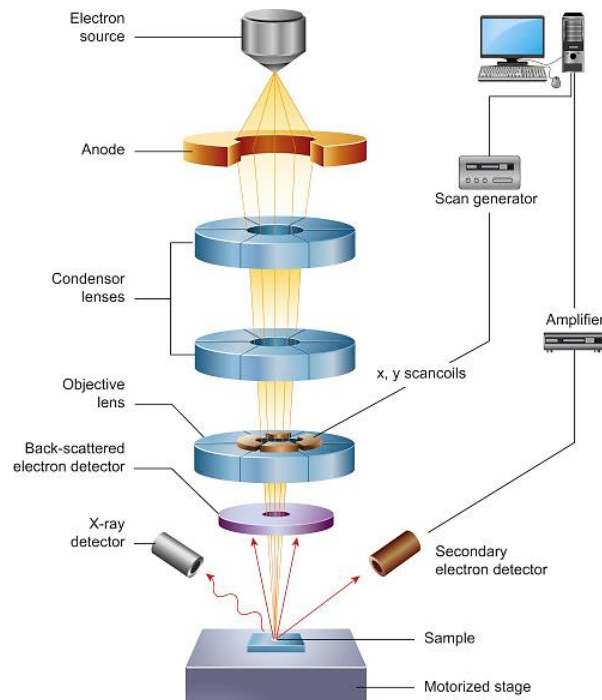


Figura 17. Esquema de componentes internos del SEM [70].

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra produce señales en forma de dispersión de electrones (figura 18). Las señales clave son los electrones primarios, SE y rayos X. Los electrones primarios que se dispersan a $90^\circ - 180^\circ$ y vuelven a salir de la superficie de la muestra son BSE (identificados con el detector BSE); estos son importantes en la determinación composicional de la muestra [70].

Los SE son generados por varios mecanismos de dispersión inelástica, se presentan dos tipos, SE lentos, de la capa externa o de valencia del átomo, expulsados con energías muy bajas ($0 - 50 \text{ eV}$); y los SE rápidos expulsados de las capas atómicas internas, con energías hasta del 50% de la energía primaria incidente. Este tipo de señales permite identificar la topografía del material estudiado [70].

Igualmente, los rayos X son generados por dos mecanismos principales de dispersión inelástica, los rayos X Bremstrahlung causados por la ralentización de los electrones primarios cuando atraviesan los átomos (rango continuo de energías hasta la energía incidente del electrón primario) y los rayos X característicos que se producen cuando los electrones primarios expulsan un electrón de un átomo y se genera una transición de un electrón de un estado energético a otro [70], proporcionando información elemental de la muestra analizada.

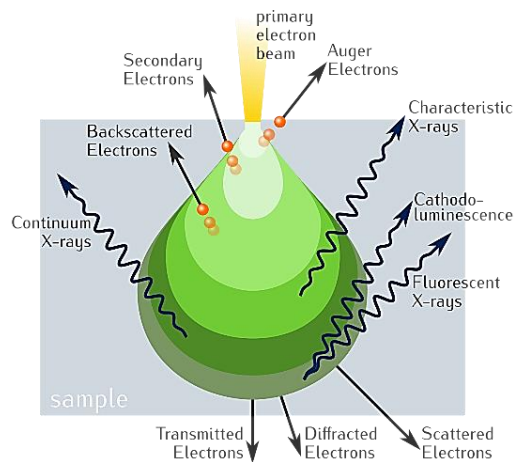


Figura 18. Señales producidas y volumen de interacción del haz de electrones con la muestra [71].

La imagen obtenida en SEM (micrografía) depende del material, ya que cuanto mayor sea el número atómico mayor es la emisión, afectando el volumen de la interacción; asimismo, de la forma ya que la emisión de una zona rugosa, un borde o una arista es mayor debido a la concentración de carga en dichos puntos [69].

2.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

2.3.1. Característica Corriente - Voltaje

Una característica de corriente-voltaje o curva I-V (curva de corriente-voltaje) corresponde con la representación gráfica de la medida de corriente eléctrica a través de un circuito, dispositivo o material, en función del voltaje suministrado. Provee información sobre el comportamiento resistivo de un material. La curva I-V puede tener distintos comportamientos tales como resistor, diodo, transistor, varistor, termistor, tiristor o memristor [72].

Un método utilizado para incrementar la precisión y reproducibilidad de las curvas $I - V$ es el método de cuatro puntas o método *Wenner* que consiste en la disposición de cuatro contactos o electrodos lineales (figura 19 a), por dos contactos externos se aplica una corriente I , que induce un voltaje V medido con las dos puntas internas [73–75]. La distancia entre los cuatro electrodos debe ser lo más pequeña posible, ubicada de manera lineal y equidistante sobre la superficie de la muestra [68, 75].

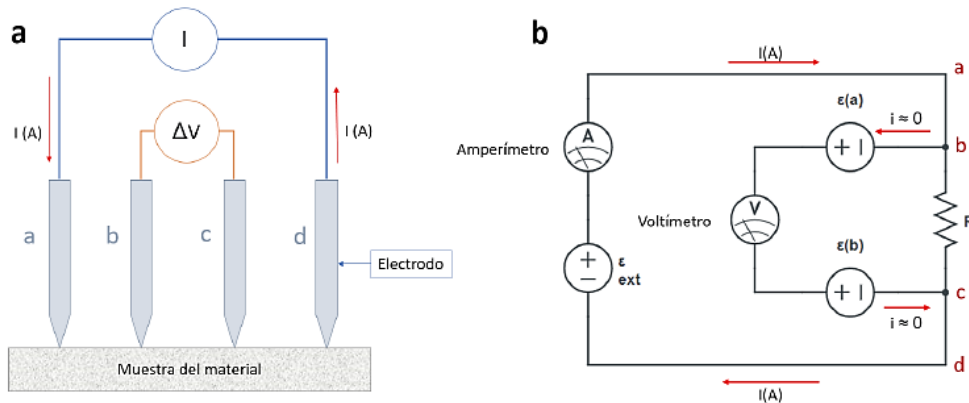


Figura 19. Esquema método de Wenner para la medición de la resistividad superficial del material. a) Ubicación de los electrodos, b) esquema eléctrico [75].

A partir de la información suministrada de I y V se determina la resistencia eléctrica del material. Considerando que no hay flujo de corriente dentro del circuito, V se puede determinar a partir de:

$$V^+ = \varepsilon_a - I^+ R - \varepsilon_b \quad (6)$$

Siendo ε_a y ε_b los potenciales de contacto y R la resistencia eléctrica. Cuando se intercambia la polaridad, la caída de V esta dada por:

$$V^- = \varepsilon_a - I^- R - \varepsilon_b \quad (7)$$

Con las ecuaciones (5) y (6) se determina la expresión para la resistencia eléctrica:

$$R = \frac{V^+ - V^-}{I^+ - I^-} \quad (8)$$

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN COMPLEMENTARIAS

2.4.1. Espectroscopía vibracional

Las vibraciones moleculares y atómicas que componen un material son estudiadas a través de la espectroscopía. La vibración de una molécula depende del número de átomos, los grados de libertad y de la distancia interatómica, es decir que su frecuencia depende del tipo de enlace que da cuenta de su rigidez. La espectroscopía de absorción infrarroja y la espectroscopía Raman son las técnicas más fiables y fáciles de aplicar para identificar composición a muestras de gas, líquidas y sólidas [58].

Espectroscopía FT-IR – Generalidades

La espectroscopía de absorción infrarroja se basa en la absorción de la luz incidente por el material. Los fotones cuya frecuencia coincide con la frecuencia de vibración del material pueden ser absorbidos y su energía se invierte en la activación del modo de vibración característica. Se utiliza un espectro de emisión de 0 a 4000 cm^{-1} , correspondiente con el infrarrojo medio y lejano [58].

El espectrómetro infrarrojo de Transformada de Forier (FT-IR, por sus siglas en inglés) se basa en un interferómetro de Michelson (figura 20). El haz de la fuente infrarroja se divide en dos mediante un divisor de haz, cada uno de estos se reflejan en dos espejos, uno fijo y uno móvil, y atraviesan la muestra antes de llegar al detector. El detector mide un interferograma, observando un espectro a través del cálculo de la transformada de Fourier en el ordenador [58].

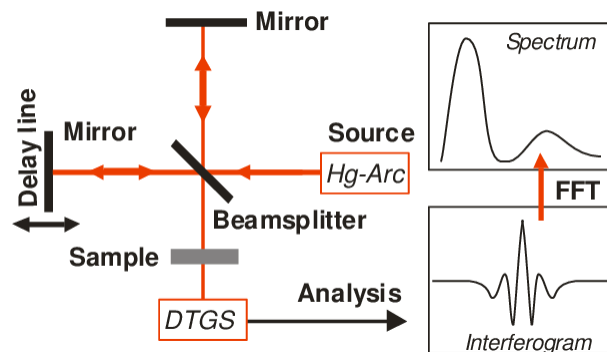


Figura 20. Esquema general Espectrómetro FT-IR [76].

Del espectro obtenido se obtienen las frecuencias de vibración de la red o de las moléculas, proporcionando información sobre la composición química, la estructura molecular, adicionalmente, se puede identificar masa efectiva, densidad y movilidad de portadores, resistividad, borde de absorción y espesor de películas delgadas [58].

Espectroscopía Raman – Generalidades

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo así su identificación. Se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. El espectro de la luz dispersada presenta tres bandas: Rayleigh o del láser (muy intensa con igual frecuencia de la luz incidente), Raman Stokes y Raman Anti-Stokes (bandas muy débiles). Generalmente, solo se mide el espectro Raman Stokes, que ocurre cuando un fotón incidente genera un fonón más otro fotón dispersado con la energía sobrante [58].

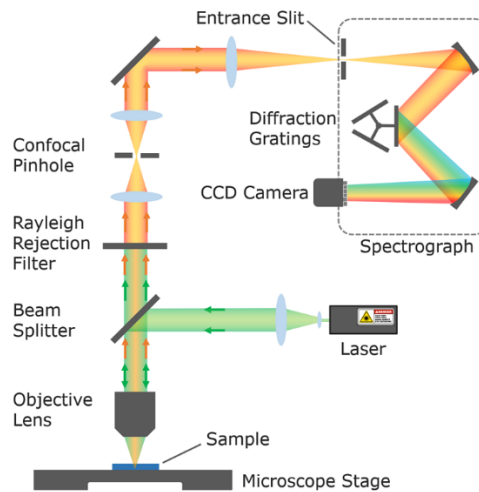


Figura 21. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro Raman [77].

En un espectrómetro Raman (Figura 21) el haz de un láser se enfoca sobre la muestra con una lente de microscopio. La luz dispersada se colecta con otra lente y pasa por un filtro (Rayleigh rejection filter) que deja pasar solo la luz con frecuencia diferente a la del láser, que es analizado por un monocromador (diffraction gratings) y finalmente es recibido en un detector (CCD, charge coupled device) [58]. El número de picos, su posición, intensidad y forma proporcionan información sobre la simetría y estructura cristalina, composición química, tipos de enlace y tensión mecánica de la muestra.

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que, al igual que el SEM, es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. Se consigue mediante el uso de un cañón de emisión de campo en lugar de los filamentos convencionales de tungsteno o filamentos de LaB_6 . En condiciones ideales alcanza una resolución de $0,5\text{ nm}$; regularmente a 30 kV , alcanza 5 nm con materiales conductores y

con aislantes alrededor de 50 nm [78].

Los principales componentes del FESEM son: el cañón de electrones, las lentes magnéticas, que focalizan y controlan el tamaño del haz de electrones para que incida sobre la muestra, la cámara porta-muestras (en alto vacío), el detector SE, que ofrece una imagen de alta resolución de la topografía de la muestra, el detector de BSE, obteniendo una imagen con elevado contraste entre zonas que resalta elementos de distinto número atómico (Z), y el espectro de rayos X fluorescentes emitidos por los átomos de la muestra al ser bombardeados con los electrones primarios que proporcionan la composición elemental de la muestra [79].

2.4.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica basada en la microscopía de campo cercano que se emplea para medir y localizar algunas fuerzas (de adhesión y magnética), generadas por la interacción de los electrones de una punta metálica fina y la muestra (interacción punta-superficie), así como propiedades mecánicas, topográficas y magnéticas. Además, es utilizada para obtener imágenes, manipular átomos y estructuras en diversas superficies [80].

El instrumento diseñado para la caracterización es un microscopio de fuerza atómica que utiliza una punta fina fabricada, generalmente, a partir de silicio o nitruro de silicio con un diámetro de $\sim 10 - 20$ nm, que esta unida a un cantiléver (micro-palanca flexible) que permite medir las deflexiones (proporcionales al desplazamiento entre la punta y la muestra) a través de la reflexión de un láser que incide sobre un extremo del cantiléver y cuya reflexión es captada por un fotodiodo [58]. La punta del cantiléver oscila debido a fuerzas de Van der Waals que pueden ser atractivas o repulsivas entre moléculas distintas. Aquellas de un enlace intramolecular (enlace iónico, metálico y covalente) van a generar mayores o menores deflexiones ya que entre ellas se pueden presentar fuerzas entre dos dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y otro inducido, y entre dos dipolos inducidos instantáneamente [68].

Existen dos modos básicos de funcionamiento: contacto y contacto intermitente o “tapping” y no contacto. En el modo de contacto, la punta del AFM está continuamente en contacto con la superficie; mientras que en el modo de “tapping”, el cantiléver del AFM vibra por encima de la superficie de la muestra de modo que la punta está en contacto con la superficie sólo de forma intermitente y el no contacto, el cantiléver vibra manteniéndose muy cerca de la superficie (unos pocos nanómetros) [80]. El modo de “tapping” es el más utilizado para la obtención de imágenes, ya que ayuda a reducir las fuerzas de cizallamiento asociadas con el movimiento de la punta, detecta la contribución de todas las interacciones de la punta con el material, evitando el efecto de deformación o daño a la superficie del material [68].

2.4.4. Fluorescencia de rayos X – Aspectos importantes

El proceso de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) consiste en la desexcitación radiactiva de un electrón que cae desde un nivel de alta energía a un hueco situado en un nivel de menor energía. Cuando un electrón de un orbital interno es expulsado de un átomo, un electrón de un orbital de mayor nivel de energía se transferirá al orbital de menor nivel de energía. Durante esta transición, un fotón puede ser emitido por el átomo (figura 22) [58].

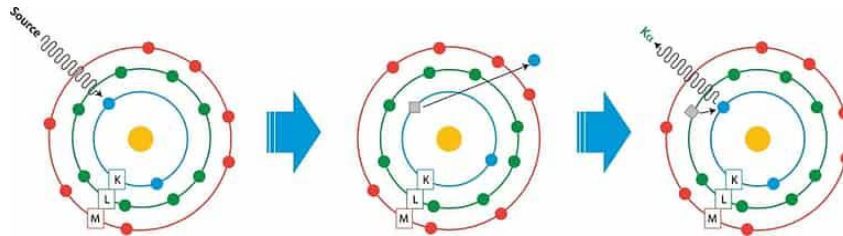


Figura 22. Esquema producción de fotones de un átomo, técnica XRF [81].

La luz fluorescente emitida se denomina rayos X característicos del elemento. La energía del fotón emitido será igual a la diferencia de energías entre los dos orbitales ocupados por el electrón que hace la transición. La diferencia de energía entre dos orbitales específicas, en un elemento dado, es siempre la misma. Por lo tanto, cuando se determina la energía de rayos X característicos es posible determinar la identidad de ese elemento [81].

2.4.5. Magnetización de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) permite la detección de la magnetización macroscópica de la muestra. El instrumento y la técnica fueron desarrollados originalmente en la década de 1950 por Foner. Desde su introducción, la técnica ha ganado una amplia aceptación debido a su precisión, versatilidad y facilidad de uso. Las características esenciales de un VSM se muestran en la figura 23 [82].

El instrumento funciona accionando un oscilador, que está conectado al porta-muestra, con una frecuencia conocida, normalmente entre 50 y 100 Hz, y amplitud fija, alrededor de 1 a 3 mm. Se genera una fuerza electromotriz (*emf*, por sus siglas en inglés) mediante la ley de inducción de Faraday, cuando la muestra magnetizada se mueve a través de las bobinas de captación (pick-up coils). Para el procesamiento de señal se usa un amplificador de entrada (lock-in) que permite obtener una elevada relación señal/ruido. Las bobinas captadoras están diseñadas para garantizar una respuesta lineal a lo largo de la vibración y eliminar la señal del campo aplicado [82].

Los VSM son instrumentos extremadamente flexibles y pueden construirse con electroimanes convencionales para campos moderados ($< 2,5 T$) o imanes superconductores para campos aplicados mayores. Los conjuntos de bobinas pueden diseñarse para detectar momentos magnéticos a lo largo de dos ejes ortogonales, lo que permite realizar mediciones vectoriales.

Además, pueden utilizarse entornos criogénicos ($\sim 2\text{ K}$) y de alta temperatura ($\sim 1000\text{ K}$) [82].

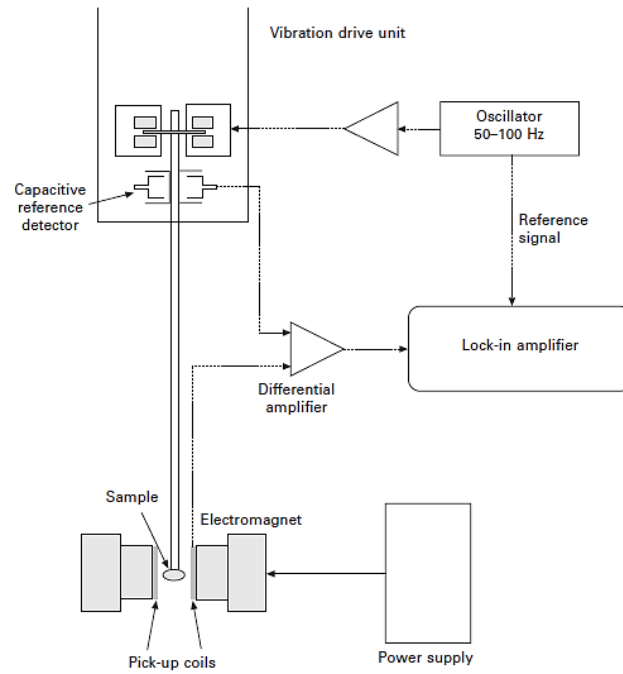


Figura 23. Esquema de los componentes principales de VSM [82].

3. ASPECTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta, de forma detallada, el proceso de fabricación de las películas delgadas de ZnO:Mn, incluyendo condiciones y parámetros de síntesis. Igualmente, se describen los equipos y condiciones de la caracterización estructural, composicional, morfológica, eléctrica y magnética.

3.1. SÍNTESIS NANOESTRUCTURAS DE ZnO:Mn

Se fabricaron películas delgadas de *ZnO:Mn* por el método de síntesis “DC magnetron co-sputtering” con el equipo del laboratorio de Materiales nanoestructurados y sus aplicaciones, ubicado en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia (Laboratorio 121C, edificio 404 Yu Takeuchi). En el proceso de síntesis se establecieron condiciones de alto vacío $\sim 10^{-6}$ Torr, variación en la concentración de *Mn* y en la temperatura de sustrato; se utilizaron “targets” de *ZnO* y *Mn* de 76,2 mm de diámetro y 3 mm de espesor y con una pureza del 99,99 %. Las muestras fueron depositadas sobre sustratos de vidrio borosilicato, silicio cristalino orientado en el plano (100), óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés) y titanio policristalino (pureza del 99,9 %).

Inicialmente, se dispone de las condiciones necesarias para garantizar la menor cantidad de contaminantes posibles en la cámara del sistema. Se hace rigurosa limpieza de sustratos de vidrio, haciendo un proceso de lavado con agua y jabón, baño de ultrasonido, agua destilada, Alconox (detergente concentrado y limpiador de precisión), secado con nitrógeno grado 5N y almacenado en una campana en vacío. La cámara y sus componentes (“shutter”, O-ring, cubierta, camisa de magnetrones) se limpian con alcohol isopropílico. Igualmente, la cámara se somete a desorción de partículas contaminantes, con ayuda de las bombas de vacío y bandas calefactoras dispuestas alrededor de la cámara. Adicionalmente, durante la síntesis la cámara pasa por diferentes etapas de vacío, así como proceso de purga con nitrógeno de alta pureza (grado 5N), evacuando la mayor cantidad de partículas indeseadas que puedan reaccionar con la muestra.

La síntesis del *ZnO:Mn* se realiza permitiendo la pulverización simultánea de los dos “target”, durante 10 minutos, con una presión de trabajo de $2,4 \times 10^{-2}$ Torr (3,2 Pa) y con otros parámetros que se relacionan en la tabla 1.

En cada serie se fabrican ocho muestras sobre los diferentes sustratos. Cinco de estas muestras se depositan sobre sustratos de vidrio, una sobre silicio, una sobre titanio y otra sobre ITO. Se almacenan debidamente marcadas y empacadas para posterior caracterización.

Tabla 1. Parámetros de síntesis de nanoestructuras de $ZnO:Mn$ (P : Potencia de “target”, T_S : Temperatura del sustrato, amb: ambiente).

Parámetro	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8	Serie 9	Serie 10	Serie 11	Serie 12
$P_{ZnO} (W)$	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$P_{Mn} (W)$	0	0	25	50	60	25	60	25	50	60	25	60
$T_S(^{\circ}C)$	amb	150	amb	amb	amb	100	100	150	150	150	200	200

3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Las muestras de $ZnO:Mn$ fueron caracterizadas empleando la técnica de difracción de rayos X, usando un difractómetro *Policrystal X'Pert Pro* de PANalytical del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Dicho equipo cuenta con una fuente de $Cu - K\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$; emplea una diferencia de potencial de 45 kV , una corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. Los patrones de difracción obtenidos presentan una configuración Bragg-Brentano, con barrido angular 2θ de $10^{\circ} - 90^{\circ}$ y un tamaño de paso de $0,01$.

Igualmente, se utiliza el espectrómetro FT-IR modelo 4700 tipo A, marca JASCO (equipo del grupo de materiales nanoestructurados y sus aplicaciones), con fuente de luz estándar, detector TGS (Triglycine Sulfate), relación señal/ruido de $35.000:1$ y resolución $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Se obtienen medidas de absorbancia en función del número de onda. Adicionalmente, se realizaron medidas de espectroscopía Raman con el equipo *Thermo Scientific DXR Raman Microscope* del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia; se emplea un haz láser de 532 nm , potencia de 80 mW y resolución de $1,9285$.

La información sobre los modos vibracionales de las moléculas de las muestras sometidas a una fuente infrarroja y de 532 nm apoya los resultados sobre la cristalinidad de las muestras depositadas.

3.3. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL Y MORFOLÓGICA

Para la caracterización composicional se obtuvo información del detector de rayos X del SEM, Xflash Detector 410M, en alto vacío ($\sim 10^{-6} \text{ mbar}$) para microanálisis de EDS, equipo del departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Igualmente, a partir de las medidas de un espectrómetro de rayos X marca PANalytical, modelo Axios. Las muestras se midieron en aplicación Omnian (PRT-GT-01 WDXRF-OMNIAN PASTILLA) con un tubo de Rodio. Se colocaron en un porta-muestras plástico que contiene una película de polipropileno, en medio vacío.

En la caracterización morfológica se tomaron medidas de SEM, se realizaron con un

microscopio VEGA3 SB con una fuente termoiónica de tungsteno, un voltaje de aceleración de $10\text{ kV} - 30\text{ kV}$, en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}\text{ mbar}$). Igualmente, se tuvieron en cuenta medidas de FESEM con un microscopio modelo LYRA 3 TESCAN, servicios de medición prestados por el laboratorio de microscopía de la Universidad de los Andes. En la medición se consideró un voltaje de aceleración 10 kV , en condiciones de alto vacío, una distancia de trabajo $\sim 8\text{ mm}$, magnificación de 70 kx . Para los dos tipos de medidas, las muestras fueron recubiertas de una capa de oro durante 120 s . El valor del voltaje de aceleración para las muestras es debido a la naturaleza y a los recubrimientos realizados para mejorar la resolución de las micrografías.

Adicionalmente, se realizaron mediciones topográficas y de orientación magnética a través de AFM con un microscopio Asylum Research Cypher tipo Chypher ES (servicios prestados por la Universidad Central en convenio con la Universidad de los Andes), utilizadas como complemento para las obtenidas con SEM y FESEM. Se empleó una punta de Silicio recubierta de cromo cobalto (CoCr) de radio igual a $47 \pm 7\text{ nm}$ y un cantiléver elaborado con los mismos materiales mencionados (según especificaciones del fabricante). La medición se tomó en modo “tapping” obteniendo información de la topografía y del comportamiento los dominios magnéticos en la superficie.

3.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

El equipo empleado para realizar las medidas eléctricas fue un pico-amperímetro Keithley 2460 SMU (Source Meter Unit, por sus siglas en inglés) utilizando una configuración de 4 puntas. Este equipo pertenece al grupo de materiales nanoestructurados y sus aplicaciones, del departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.

Para conocer información sobre la resistencia de las muestras de ZnO:Mn se utilizan las películas delgadas depositadas sobre el ITO que es un material metálico que permite el flujo de corriente. A través de los contactos metálicos recubiertos de Au, situados sobre el sustrato de ITO (ánodo) y la película delgada (cátodo), se aplican diferentes voltajes negativos y positivos, de manera continua partiendo de un voltaje de 0 V y variando en pequeños pasos, con rangos de $(-1\text{ V}, 1\text{ V})$, $(-2\text{ V}, 2\text{ V})$ y $(-3\text{ V}, 3\text{ V})$, lo que permitió la medición de la intensidad de corriente para diferentes voltajes. Igualmente, este proceso se realizó repetitivamente, formando ciclos de barrido. La figura 24, presenta un esquema de la disposición de los equipos empleados y la manera en que se realiza el contacto sobre la muestra de ZnO:Mn .

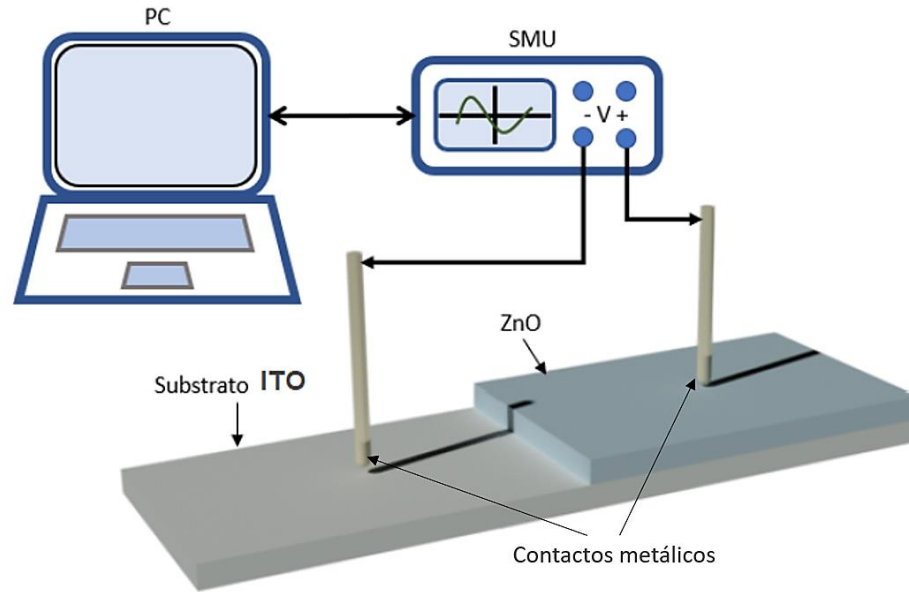


Figura 24. Esquema disposición de la muestra medidas I-V. Adaptado de [75].

Con la información suministrada se realizan las curvas I-V, a diferentes voltajes, proporcionando información sobre el carácter resistivo de cada serie de muestras depositada.

3.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

La caracterización magnética de las muestras del $ZnO:Mn$ se realizó con el Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas (MPMS, *Magnetic properties measurements system* por sus siglas en inglés) basado en el método de Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer* por sus siglas en inglés), en colaboración con el grupo de Física de Materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – Sede Tunja. El equipo genera un campo magnético externo a través de una bobina superconductora de Ti/Nb que le permite alcanzar una variación de campo magnético de -30000 Oe a 30000 Oe (-3 T a 3 T) y un rango de temperatura de 50 K a 400 K .

La muestra $ZnO:Mn$, presenta un tamaño de $4 \times 4\text{ mm}$ de superficie, se coloca en un portamuestras en un soporte o varilla vertical. Es sometida a un movimiento sinusoidal en medio de las bobinas de captación, que consta de dos polos de un imán que genera el campo magnético de medición H_0 . La señal eléctrica de salida de estas bobinas depende del campo magnético inducido y resulta con la misma frecuencia de oscilación frecuencia de oscilación de la muestra y con una intensidad proporcional a los momentos magnéticos de la muestra [83].

Dado que los momentos magnéticos cumplen el principio de superposición, es posible sustraer la contribución del sustrato. Asumiendo una distribución isotrópica en cada parte, el comportamiento magnético puede analizarse por separado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

La caracterización estructural se realizó con base en la información obtenida de las técnicas de Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).

En la Figura 25 *a*) y *b*), se presentan los patrones XRD de las muestras de *ZnO* y *ZnO:Mn* variando la potencia del blanco de *Mn* y la temperatura de depósito. Igualmente, el “inset” en la figura 25 *b*) muestra los patrones de XRD obtenidos para las mismas muestras cuando se depositaron sobre un sustrato de “wafer” de Silicio (Si) manteniendo una temperatura de 150 °C. Los patrones XRD de las películas delgadas depositadas presentan naturaleza amorfa y policristalina, siendo preponderante esta característica cuando se usa como sustrato vidrio tipo boro silicato. Esta condición es esperada por la naturaleza amorfa del vidrio y su influencia sobre las capas superpuestas con espesores del orden de 60 *nm* y 215 *nm*.

Analizando la estructura cristalina de una película de *ZnO* pura (figura 25-*a* línea roja), es decir, fabricada sin la introducción de átomos de *Mn* como dopante, y su comparativo patrón a partir de la ficha PDF 01-074-0534, se pudo asumir una estructura tipo hexagonal Wurtzita del grupo $P6_3mc$, exhibiendo solo el pico de *ZnO* (002) en la posición $2\theta = 34,24^\circ$, sin la formación evidente de fases secundarias. Se observó un ligero incremento de la cristalinidad con la inclusión de los átomos de *Mn* en la matriz del *ZnO*, específicamente, de *ZnO* a *ZnO:Mn* (25 *W*). Un incremento superior en la potencia de *Mn* se tradujo en el deterioro de la formación cristalina. Los anteriores hallazgos fueron evidentes tanto en las muestras fabricadas a temperatura ambiente como las que fueron sintetizadas a 150 °C (Figura 25 *a* y *b*). La temperatura del sustrato posibilitó la acomodación de la estructura y en conjunto con una baja potencia de *Mn* fue posible observar una pequeña organización en el crecimiento del material.

Adicionalmente, comparando la película de *ZnO* puro y la dopado con *Mn*, el pico (002) de la película de *ZnO:Mn* (25 *W*, color magenta) se desplaza hacia un ángulo menor ($2\theta = 33,87^\circ$), corrimiento indicado con la línea punteada en la dirección de la flecha en la figura 25 *a*). Este resultado se atribuye a la sustitución del Mn^{2+} , cuyo radio iónico es mayor que el radio del ion Zn^{2+} ($Mn^{2+} = 0,80 \text{ \AA}$; $Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$) [32, 44, 84], generando un aumento en el volumen de la celda unitaria de *ZnO*. Dicho resultado confirma que los iones Mn^{2+} se han incorporado a la matriz semiconductor de *ZnO* manteniendo su estructura cristalina.

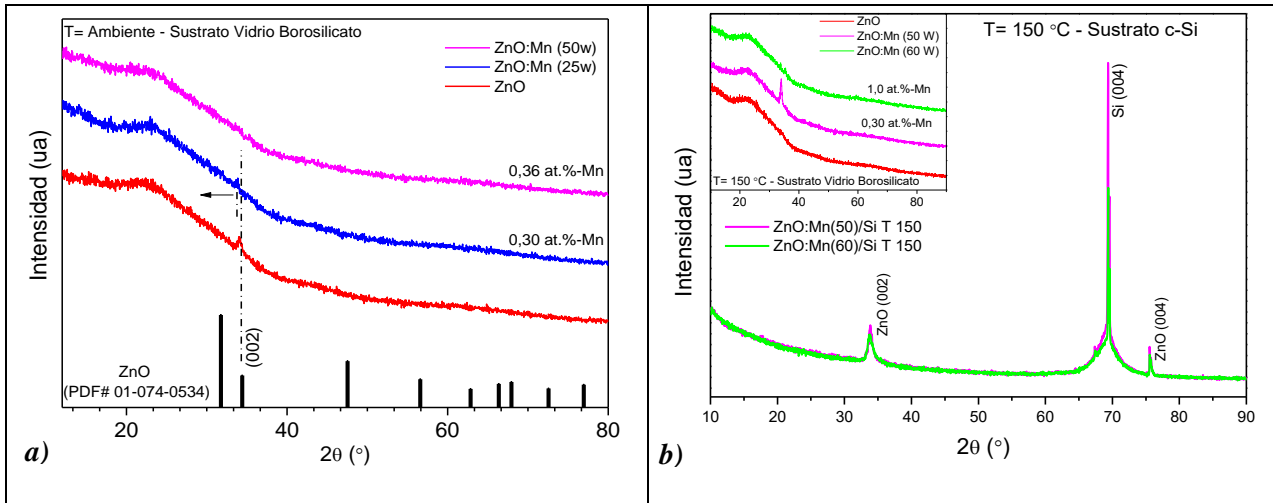


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X. *a)* ZnO y $ZnO:Mn$ sobre sustrato de vidrio Borosilicato a T amb variando la concentración de Mn. *b)* $ZnO:Mn$ sobre sustrato de Silicio orientado (c-Si) a $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ variando la concentración de Mn, “inset” de muestras depositadas sobre sustrato de vidrio Borosilicato a $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cuando se observa el patrón de XRD de la película delgada sobre sustrato “wafer” de *Si* orientado en el plano (004), se evidencia una formación estructural de mayor cristalinidad. Con este sustrato fue posible orientar el crecimiento del material manteniendo su condición policristalina disminuyendo el carácter amorfo en el material; lo anterior permite evidenciar nuevamente la estructura sin la formación de fases segregadas con el oxígeno (Ver “inset” figura 25 *b*).

Buscando corroborar la ausencia de fases secundarias formadas por la adición de *Mn* en la matriz de ZnO y su correlación con los patrones XRD, se realizaron medidas de espectroscopía Raman (descripción de la sección 4.2), obteniendo el espectro de corrimiento o “Raman Shift” para muestras de $ZnO:Mn$ (50 W) variando la temperatura del sustrato durante el depósito (Ver figura 26). Asimismo, en el “inset” de la figura 26 se muestra en detalle las bandas identificadas, asociadas a las vibraciones y modos dependientes que se observaron a partir de la característica del sustrato.

Los modos de vibración de las películas delgadas en el proceso de medición confirman nuevamente que estas películas presentan un grado de orientación en el plano (002). Se identificaron bandas asociadas a los modos de vibración que son atribuidas a los modos E_2 (alto) y E_1 (LO), para los corrimientos 435 cm^{-1} y 530 cm^{-1} , respectivamente. El pico asociado a la banda, aproximadamente, 435 cm^{-1} es considerada como la banda característica de la fase de ZnO en las muestras, lo que indica que mantienen la estructura wurtzita ZnO [85]. Los picos adicionales marcados en la figura para en 300 , 530 y 787 cm^{-1} se atribuyen a modos del silicio predominante en el sustrato tipo boro silicato.

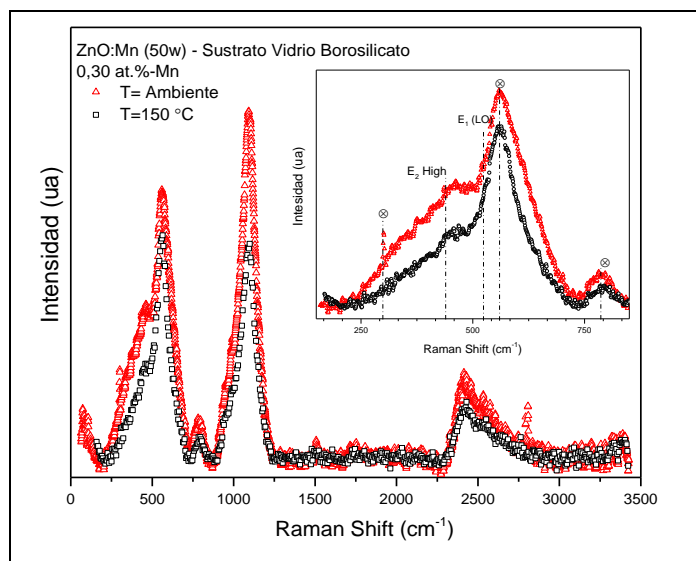


Figura 26. Espectro Raman de películas delgadas de ZnO:Mn con T amb (roja) y 150 °C (negra)

4.2. PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y COMPOSICIONALES

La caracterización morfológica se realizó con base en las micrografías obtenidas de las técnicas SEM, FESEM identificando la influencia de la concentración de Mn y la temperatura del sustrato durante la síntesis en el espesor y en la formación granular de la superficie en las películas delgadas fabricadas. De forma complementaria se presentan resultados de micrografías de AFM con las que se proporciona información adicional relacionada con la rugosidad de la superficie. Igualmente, la información composicional de las muestras de ZnO y ZnO:Mn fue recopilada a partir de los resultados de EDS, realizando una verificación de la concentración de Mn en relación con la potencia suministrada al “target” con resultados de XRF.

La figura 27 presenta las micrografías SEM de las películas de ZnO puro y ZnO:Mn, con potencia de $Mn = 25 W, 50 W$ y $60 W$ a temperatura ambiente, observándose levemente formación granular en la superficie. Inicialmente, se evidencia que la inclusión de Mn, aumenta el tamaño y el ordenamiento de los granos en la superficie, así como un límite de borde de grano más definido. Con ayuda de las micrografías “inset” (ver figuras 27 a, b, c, d) y el “software” ImageJ (versión libre) se pudo determinar que el tamaño de grano está alrededor de $28,77 \pm 7,98 nm$ y $60,76 \pm 13,09 nm$. En la figura 28 (morado) se realiza la representación gráfica de la variación del tamaño de grano en función de la potencia del “target” de Mn, en la que puede identificar que el tamaño de grano preponderante se presenta cuando la potencia de $Mn = 25 W$.

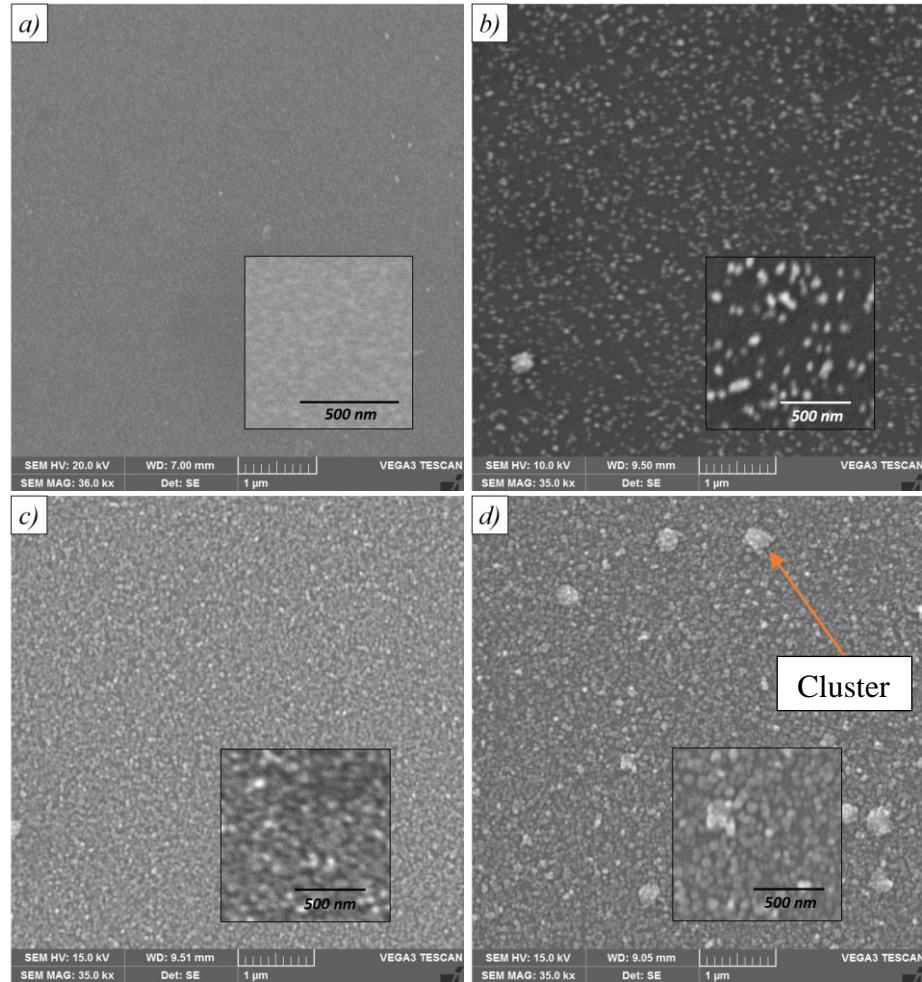


Figura 27. Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn, T_S ambiente, $P_{ZnO} = 100$ W y variando la potencia del Mn. *a)* Mn=0 W, *b)* Mn=25 W, *c)* Mn=50 W, *d)* Mn=60 W

El aumento en la potencia del Mn genera la formación de “clusters” en la superficie de la película delgada como se aprecia en la micrografía de la figura 27-d, con una concentración elemental obtenida para el Mn fue de 0,99 wt% (del total de elementos detectados en los que se incluye el sustrato) cuando la potencia aplicada al “target” fue 60 W. En estos “clusters” es evidente el aumento de material de forma localizada en algunos sitios de la superficie, este fenómeno puede afectar las propiedades semiconductoras del ZnO y, adicionalmente, ocasionar fases magnéticas que se oponen a la formación de un DMS.

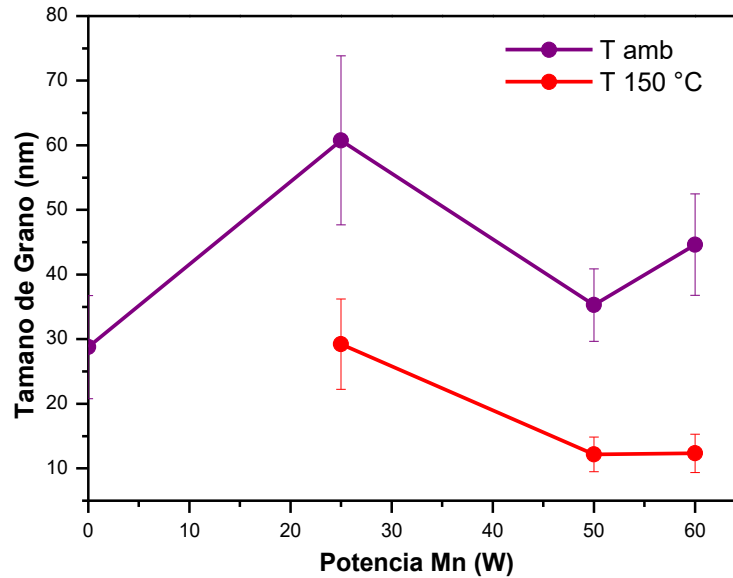


Figura 28. Tamaño de grano en función de la concentración de Mn, en películas depositadas a temperatura ambiente y 150 °C, mediciones con ImageJ a partir de las micrografías SEM y FESEM.

Igualmente, se tomaron micrografías SEM a películas de ZnO:Mn, con $Mn = 25\text{ W}$, 50 W y 60 W depositadas en sustrato de vidrio a $T_S = 150\text{ °C}$. El resultado se muestra en la figura 29-*a*, *b*, *c*, evidenciando una disminución en el tamaño de grano, casi imperceptible en SEM, probablemente, debido al tiempo de síntesis (10 min) y al aumento de la temperatura de sustrato. Esta última, provoca fases de cristalización en el sustrato, permite la solubilidad (adherencia) del material de síntesis, con posterior segregación o inmiscibilidad durante el enfriamiento; también puede facilitar la nucleación y difusión de los átomos durante la síntesis [86].

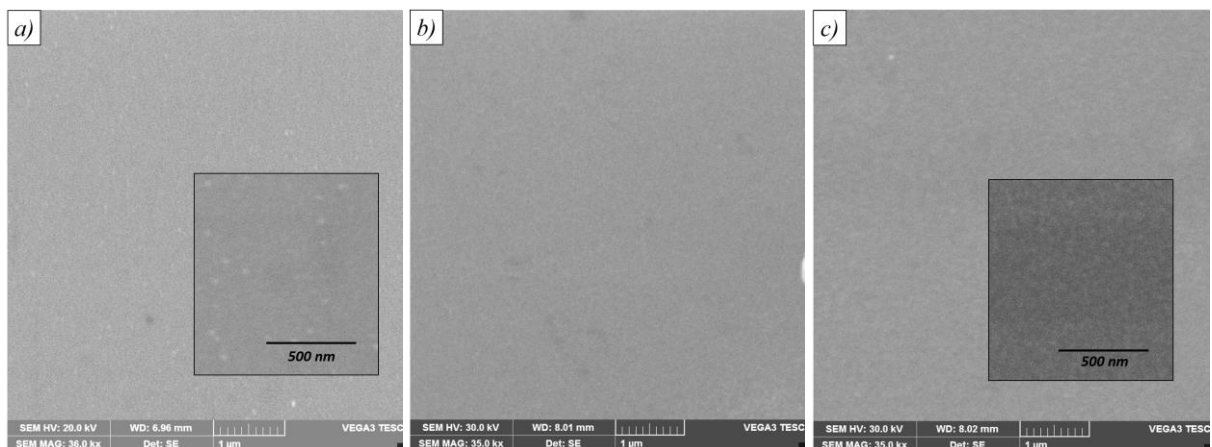


Figura 29. Micrografías SEM de ZnO:Mn con T sustrato de 150 °C, variando potencia de “target” de Mn. *a)* Mn=25 W, *b)* Mn=50 W, *c)* Mn=60 W.

La información de SEM se complementa con FESEM (figura 30), obteniendo los valores para el tamaño de grano, medido con ImageJ y registrados en la tabla 2. Con el aumento de la temperatura de sustrato se evidencia una disminución en el tamaño de grano (ver figura 30 *c* y *d*), la diferencia es notable cuando se realizan las mediciones respectivas registradas en la gráfica de la figura 28 (roja). Sin embargo, el cambio en la temperatura de 150 °C a 200 °C no presenta un cambio significativo en la variación del grano en comparación con la potencia del “target” (ver información de la serie 11 y 12).

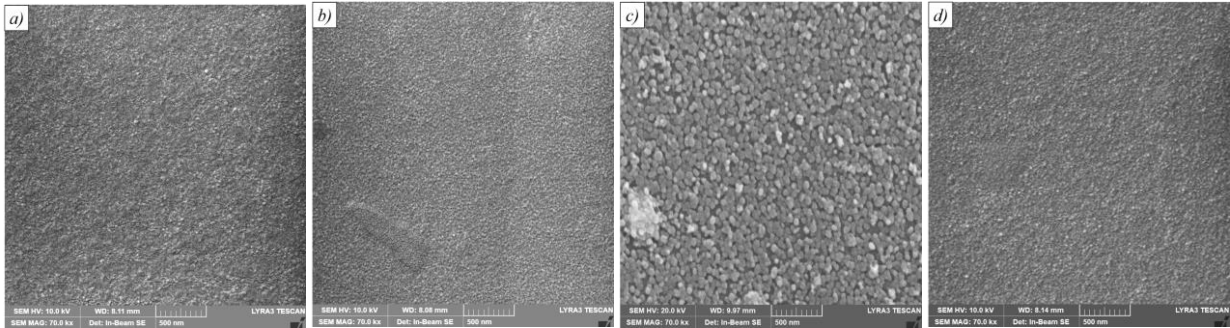


Figura 30. Micrografías FESEM de películas delgadas de ZnO:Mn depositadas con T de sustrato. *a)* Mn=50 W $T_S=150$ °C, *b)* Mn=60 W $T_S=150$ °C, *c)* Mn=60 W $T_S=\text{ambiente}$, *d)* Mn=60 W $T_S=200$ °C.

Tabla 2. Tamaño de grano para las series 8 a 12 depositadas con T de sustrato de 150 °C y 200 °C, variando la concentración de Mn.

Serie	P_{ZnO} (W)	P_{Mn} (W)	T_S (°C)	Tamaño de grano (nm)	Desviación estándar (nm)
8	100	25	150	29,230	7,004
9	100	50	150	12,158	2,693
10	100	60	150	12,324	2,976
11	100	25	200	28,476	5,397
12	100	60	200	13,941	3,304

De igual manera, el espesor de la película presenta un comportamiento dependiente de la temperatura del sustrato. En la figura 31 se presenta el perfil de algunas muestras de ZnO:Mn, con las que se pudo definir un espesor $\sim 130 - 230 \pm 36$ nm a temperatura ambiente y $\sim 60 \pm 10$ nm cuando la temperatura fue de 150 °C. Estos resultados se realizaron tomando el promedio de diferentes medidas realizadas a la capa de ZnO:Mn por medio del “software” ImageJ (versión libre). Este resultado es consistente con lo obtenido anteriormente para el tamaño de grano y la formación estructural descrita en la sección 5.1.

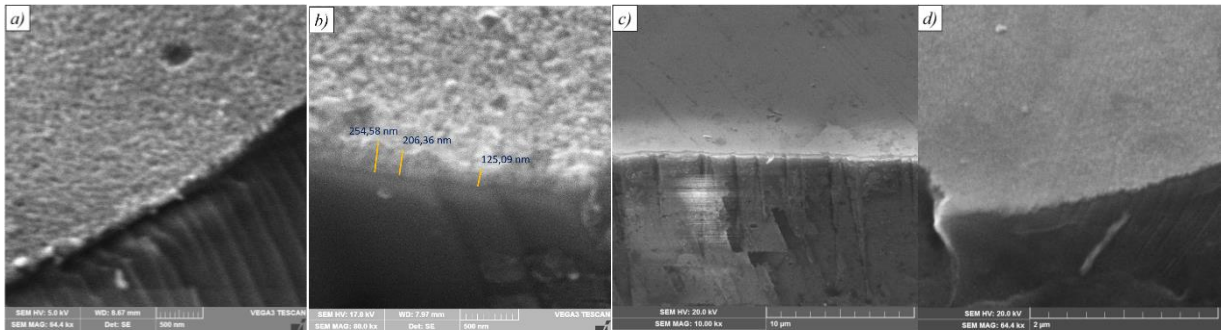


Figura 31. Micrografías SEM del perfil de películas delgadas de ZnO:Mn *a)* Mn= 50 W T amb, *b)* Mn= 60 W T=amb, *c)* Mn= 50 W T=150 °C *d)* Mn= 60 W T=150 °C

Otro factor importante dentro de la caracterización morfológica es la influencia del sustrato en la formación de las películas delgadas. Se analizaron las muestras depositadas sobre lamina titanio de alta pureza con microscopía SEM observando una tendencia de las partículas en adoptar la morfología tipo escamas, específica del titanio como se presenta en la figura 32 *a*. Lo anterior, posiblemente debido al espesor de las películas y a la energía de activación atómica requerida para la adsorción y difusión que se genera entre el material de depósito y el sustrato. El comportamiento granular, el efecto de la potencia y de la temperatura descritos anteriormente, para el depósito sobre sustrato de vidrio permanece inalterado sobre este sustrato (ver figura *b*, *c*, *d*, *e*).

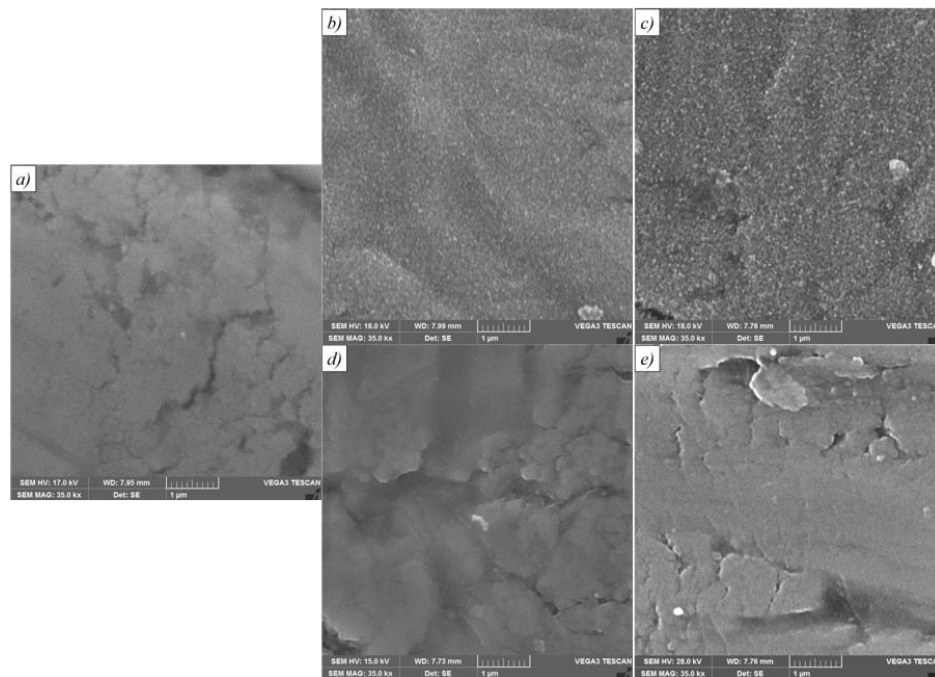
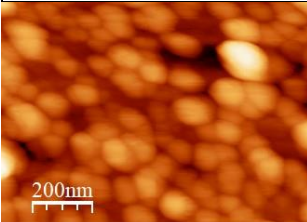
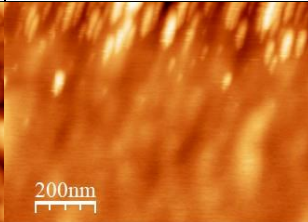
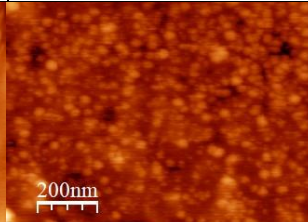
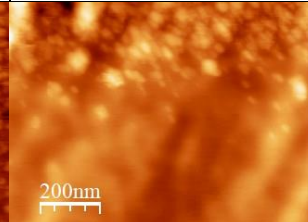


Figura 32 Micrografía SEM de muestras de ZnO:Mn depositadas sobre sustrato de titanio. *a)* Lamina de Titanio, *b)* Mn= 50 W, T amb, *c)* Mn= 60 W, T amb, *d)* Mn= 50 W, T 150 °C, *e)* Mn= 60 W, T 150 °C.

A través de las micrografías tomadas con AFM se amplía la información sobre la topografía de las películas delgadas al determinar la rugosidad o relieve topográfico de la superficie. Este valor se denota con la rugosidad cuadrática media (root mean square roughness, RMS) que determina las variaciones en la altura de las protuberancias de la muestra con respecto a su altura media. En la tabla 3 se presentan los resultados de RMS para una superficie de $\sim 0,732 \mu\text{m}^2$ por el “software” IGOR (licenciado por el equipo) y WSxM 4.0 (versión libre). El comportamiento morfológico es determinante en las propiedades eléctricas y magnéticas del material.

Tabla 3. Micrografías AFM y valores de RMS de muestras depositadas sobre vidrio. *a)* Mn=25 W, T=amb, *b)* Mn=25 W, T=150 °C, *c)* Mn=25 W, T=200 °C, *d)* Mn=50 W, T=150 °C.

<i>Muestras de ZnO:Mn – Medida de RMS (nm)</i>			
<i>13,052</i>	<i>0,9235</i>	<i>1,224</i>	<i>2,157</i>
<i>a) Mn=25 W, T=amb</i>	<i>b) Mn=25 W, T=150 °C</i>	<i>c) Mn=25 W, T=200 °C</i>	<i>d) Mn=50 W, T=150 °C</i>
			

De igual manera, a través de medidas de Microscopía de fuerza magnética (MFM, por sus siglas en inglés) se toman medidas de la orientación magnética (dominios magnéticos), característica generada a través de la relación topográfica y composicional con la micrografía de fuerza magnética. La figura 33 representa la topografía y la micrografía MFM, representadas conjuntamente por una escala de colores cálidos a fríos (del amarillo al azul). La punta del cantiléver que recorre la muestra presenta inclinaciones en dos direcciones: una hacia afuera de la muestra (zonas amarillas) y otra hacia la muestra (zonas azules), comportamiento asociado con la formación de pequeños dominios que se encuentran en la superficie y a su interacción con los dipolos de la punta del cantiléver.

Se observa en la zona analizada ($\sim 1 \mu\text{m}^2$) deflexiones del cantiléver del orden de 2 grados. En la figura *a*, se observa una relación de la rugosidad con la atracción o repulsión de la punta sobre la superficie, esta muestra fue fabricada a temperatura ambiente, con $P_{Mn} = 25 W$ por lo que se espera que átomos de Mn se encuentren incorporados en la matriz semiconductor generandorepulsión en las zonas donde se encuentre. Con el aumento de la temperatura el Mn se configura dentro de la matriz semiconductor como se evidencia en el análisis estructural, sin embargo, en las medidas MFM no hay una evidencia significativa de la interacción magnética de las muestras.

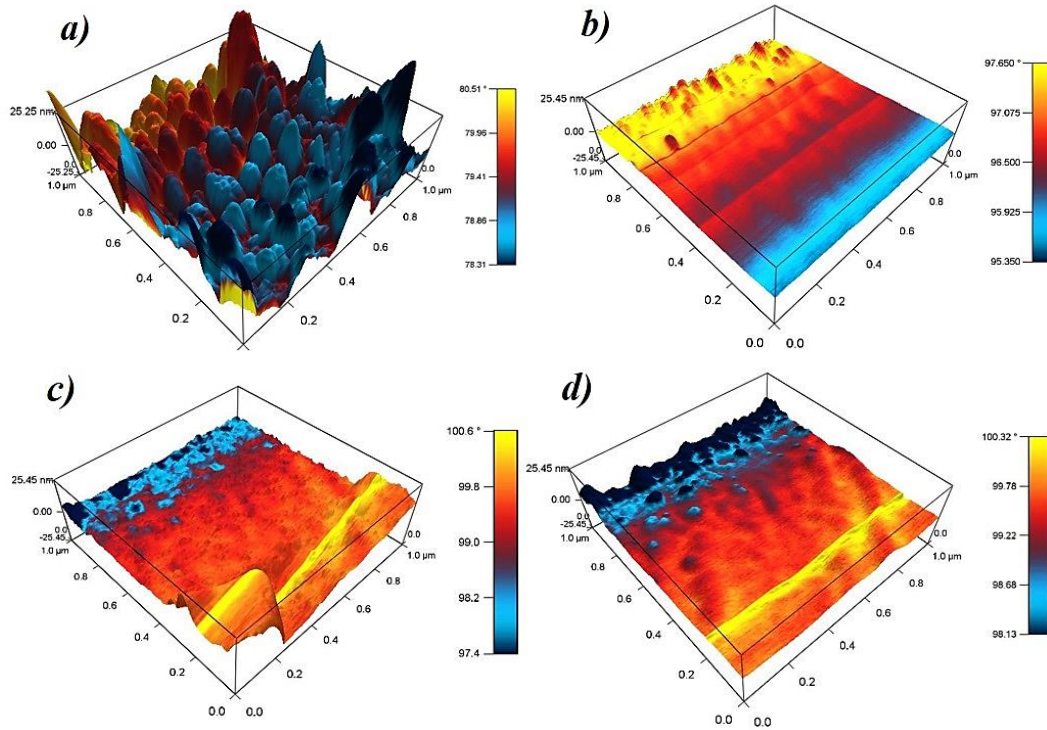


Figura 33. Micrografías MFM de películas delgadas ZnO:Mn. *a)* Mn=25 W, T=amb, *b)* Mn=25 W, T=150 °C, *c)* Mn=25 W, T=200 °C, *d)* Mn=50 W, T=150 °C.

La información composicional realizada a través de EDS identifica los elementos que hacen parte de la película delgada como lo son el Mn, Zn y O, así como los elementos que se encuentran en el sustrato. En la figura 34 se detallan los valores de la concentración elemental normalizada en peso porcentual (wt%) de cada una de las series de muestras sintetizadas en el que es evidente un contenido mayoritario de Oxígeno ~40 % de la composición, para Zn ~1 % a 2,5 % y Mn del ~0 % al 1 %. El porcentaje de concentración elemental restante corresponde con el sustrato (Si, Ca, Na, Mg, Al, K) siendo el Silicio y el Sodio los elementos más representativos ~31 % y 10 %, respectivamente.

Composición elemental muestras ZnO:Mn (wt%)

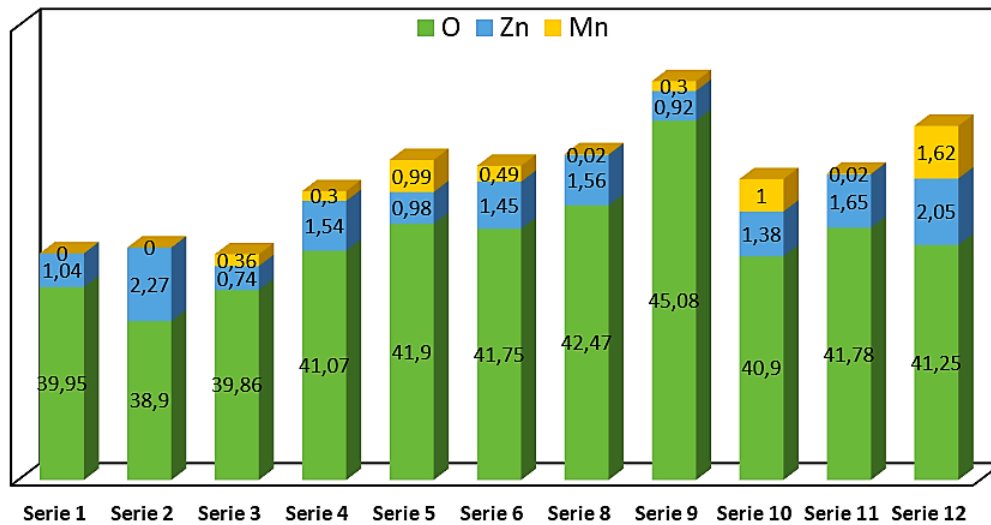


Figura 34. Composición elemental de las series depositadas de ZnO: Mn.

4.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Se analizó la conductividad de muestras de ZnO:Mn depositadas sobre sustrato de Oxido de Indio y estaño (ITO) a través de mediciones de corriente y voltaje (*Curvas I-V*) por el método de cuatro puntas (método Wenner), a temperatura ambiente, de acuerdo con la descripción de la sección 4.4. Se plantea la disposición memristor, Metal-aislante-metal (MIM, por sus siglas en inglés), con el fin de identificar un comportamiento de conmutación resistiva (RS, por sus siglas en inglés “resistive switching”) que constituye el principio de funcionamiento de las memorias no volátiles (NVM, por sus siglas en inglés) “Resistive Random Access Memory RRAM”. Dicho comportamiento RS es determinado por una curva de histéresis pinchada “pinched-off hysteresis” o alas de mariposa.

La formación MIM con sustrato ITO/ZnO:Mn/Au (el Au corresponde con la punta metálica recubierta de oro empleada como contacto para las medidas) permite la obtención de valores de I vs V como se muestran en la figura 35. Los datos de corriente originales proporcionados por el equipo son ajustados a escala logarítmica, de tal manera que se aprecien las alas de mariposa, que consiste de dos ramificaciones asociadas a la capacidad conmutativa de la resistencia en las películas delgadas. La RS se describe a partir dos estados resistivos uno de alta resistividad (HRS, high resistive state) y otro de baja resistividad (LRS, low resistive state), análogamente son llamados “SET” cuando en el proceso de inducción de voltaje (tensión) pasa de un estado de HRS a LRS y “RESET”, en el proceso inverso. En este mismo sentido, el voltaje Set V_{SET} se obtiene en el punto de menor resistividad, es decir, cuando se da la transición de HRS a LRS y el voltaje de Reset V_{RESET} coincide con la tensión umbral necesaria para conmutar entre LRS y

HRS.

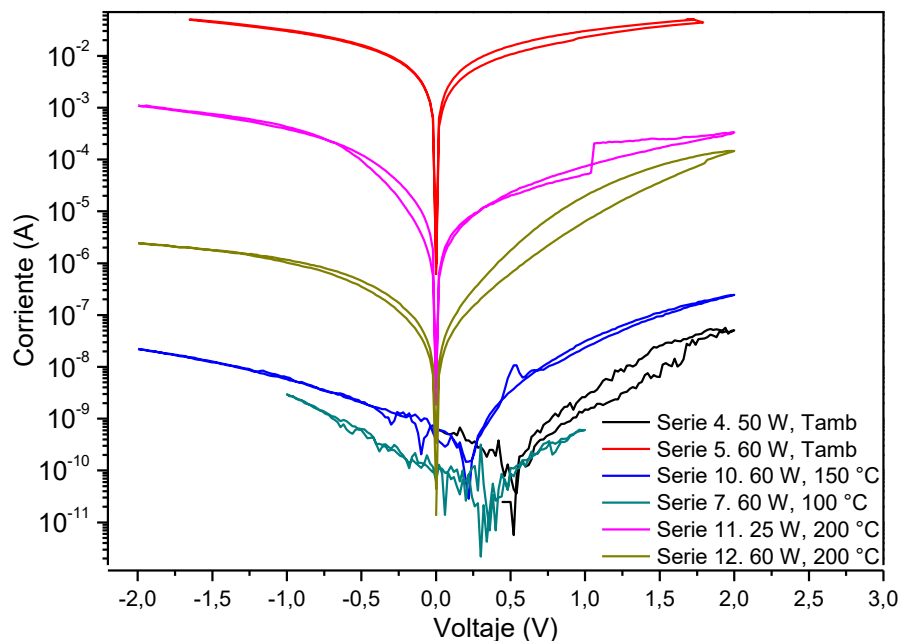


Figura 35. Curvas I-V de muestras ZnO:Mn variando la T_s y concentración de Mn.

Adicionalmente, de acuerdo con la polaridad y los grados de libertad de las variables de entrada operacional, se distinguen dos tipos de RS: unipolar y bipolar. En el primero solo se da un proceso, SET o RESET independiente de la polaridad de la tensión aplicada, por tanto, solo se requiere tensión en una polaridad y solo se define un solo grado de libertad correspondiente con la amplitud de la señal. En el segundo caso, se da el proceso de SET y RESET involucrando las dos polaridades de la tensión, es decir, que además de la amplitud de señal también se considera la polaridad dentro de los grados de libertad.

La figura 35 representa el comportamiento I - V de diferentes muestras de $ZnO:Mn$ en el primer ciclo de barrido con una tensión externa de $(-2,2)$ V, ajustando la corriente límite “compliance current, I_{cc} ” de $0,1$ mA a 10 mA, mostrando el fenómeno de alas de mariposa como observación inicial. La información de las películas delgadas identifica 3 muestras (roja, magenta y ocre) que, con estas condiciones, presentan un comportamiento estable con las ramificaciones divididas justo en cero, situación característica de un memristor con una señal de voltaje periódica. Adicionalmente, las 3 muestras restantes (azul, negra y verde) a pesar de evidenciar las ramificaciones presentan ruido considerable en la medición, posiblemente asociado con el bajo nivel de corriente que fluye en estas películas [87].

A partir del anterior indicio resistivo, se define la temperatura como primer parámetro para analizar y comparar las propiedades eléctricas. La figura 36 representa relación I - V de las muestras de ZnO dopadas con una potencia de 60 W de Mn fabricadas a T ambiente, 100 °C,

150 °C y 200 °C (figuras 36 *a*, *b*, *c* y *d*, respectivamente) sometidas a variaciones de voltaje durante 5 ciclos.

La figura 36 *a* presenta los resultados de una muestra de *ZnO:Mn* depositada a temperatura ambiente, sometida a una tensión de $(-1,1) V$ alcanzando una corriente de $0,015 mA$ en el primer ciclo obteniendo el estado LRS en una $V_{SET} = 1 V$, y en el proceso de RESET la tensión umbral $V_{RESET} = -0,94 V$ alcanzando $|-0,0428| mA$. En los ciclos sucesivos se observa deterioro en el proceso de RS, incluso en el ciclo 4 se presenta una variación abrupta, la cual puede estar asociada a la uniformidad de la película o al ruido que se genera por las pequeñas variaciones de corriente en el dispositivo del $\sim 10^{-5}$ y $10^{-7} A$. En consecuencia, se puede definir como un proceso cuasi-ohmico.

El aumento de la temperatura de sustrato en el depósito de las películas delgadas, asociado con la cristalinidad y organización de la estructura (sección 5.1), también es determinante en el fenómeno de RS, macroscópicamente, es evidente con una disminución significativa del ruido o dispersión generada en la medida. La muestra de la figura 36 *b* ($T_s = 100 °C$), sometida a una tensión de $(-0,5; 0,5) V$ con $I_{cc} = 10 mA$, no muestra un comportamiento significativo de histéresis pinchada, es decir la apertura que se da durante el ciclo de tensión solo muestra una pequeña variación de la curva como se muestra en el “inset” (figura 36 *b*), tendiente a una relación cuasi-ohmica cuya orientación puede seguirse con la numeración 1, 2, 3 y 4. Cuando se sometió a tensiones mayores ($\pm 1, 2$ o $3 V$) hubo una ruptura irreversible de la conductividad de las muestras, siendo posible, solamente, un resultado favorable para tensiones de $\pm 0,5 V$.

Ahora se analiza la muestra fabricada sobre sustratos con $T_s = 150 °C$ y aumentando la tensión externa a $(-3,3) V$, hay un cambio significativo con respecto a las anteriores, ya que es evidente un efecto de RS de tipo unipolar. Con estas condiciones se favorece el proceso conmutativo de HRS a LRS a través de una tensión solo bajo polaridad positiva, con una corriente de polarización de $0,0011 mA$. No hay variación distintiva del camino que se sigue ciclo a ciclo, es decir, que el fenómeno de RS es constante, a excepción de del ciclo 4 que mostro una alteración resistiva, probablemente debido a defectos en la red, al ambiente de medición o defectos de fabricación [88].

Manteniendo la tensión externa de $\pm 3 V$, se analiza el comportamiento de las muestras de *ZnO:Mn* depositadas con $T_s = 200 °C$; la gráfica de la figura 36 *d* representa nuevamente el efecto de RS, pero en este caso de tipo bipolar. Se evidencia el proceso SET cuando se aplica una tensión positiva se obtiene corriente umbral $\sim 1 mA$ alcanzando el valor de LRS, en el proceso inverso RESET (en la polaridad negativa) la corriente disminuyo considerablemente ($I_{REST} \sim 9,7 \times 10^{-3} mA$). En este sentido, la potencia requerida para llegar al LRS en el SET es mayor que su proceso inverso para alcanzar HRS, esto se puede observar con relación al área encerrada en el ala de mariposa de cada polaridad.

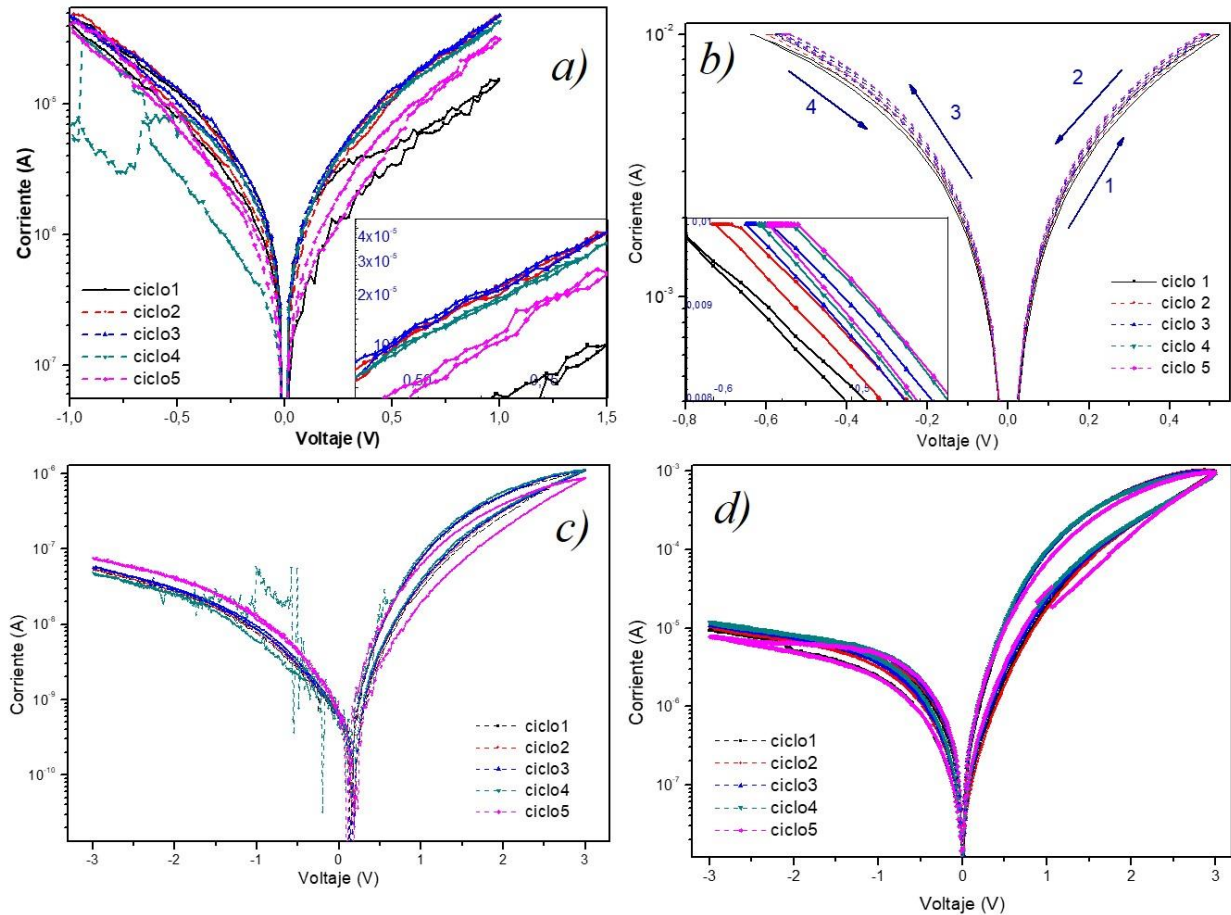


Figura 36. Curvas I-V de películas delgadas de ZnO:Mn (60 W) para 5 ciclos de voltaje, variando la temperatura. *a)* Tamb, *b)* 100 °C, *c)* 150 °C, *d)* 200 °C (las flechas numeradas de 1 a 4 se utilizan como apoyo visual para seguir la dirección del comportamiento de las curvas I-V).

La conductividad asociada a los fenómenos anteriormente descritos (figuras 36 *c* y *d*) responde con un tipo de conducción no filamentaria o interfacial, identificada macroscópicamente por su comportamiento homogéneo y estable en las *curvas I – V*. A nivel mesoscópico se plantea el modelo de barrera de Schottky que ayuda a explicar esta conmutación interfacial [89], interpretando el cambio resistivo como una modificación en la altura de la barrera definida entre el electrodo de ITO y la película delgada de ZnO:Mn cuando las vacantes de oxígeno (V_{δ}) son atraídas o repelidas por el contacto metálico al aplicar un voltaje.

El esquema de la figura 37 modela el comportamiento de la barrera Schottky para explicar la RS tipo interfacial en los dispositivos memristivos a través de V_{δ} cuando es sometida a tensiones de polarización. Para un semiconductor extrínseco tipo-N como el ZnO:Mn, una polarización directa (positiva) induce al contacto metálico a atraer las V_{δ} o portadores mayoritarios generando una transición de HRS a LRS, en consecuencia, una disminución del ancho de la barrera Schottky en la que, probablemente por tunelamiento, permite el flujo de electrones. En sentido contrario, para transitar de un LRS a HRS se aplica una tensión de polarización negativa

repeliendo las $V_{\bar{0}}$ aumentando el ancho de la barrera e impidiendo que el efecto túnel genere flujo de electrones aumentando la resistividad un valor cercano al HRS inicial [89].

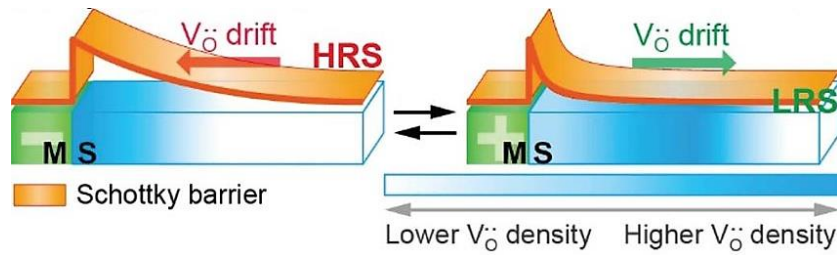


Figura 37. Modelo esquemático de la barrera Schottky para un dispositivo compuesto por un material metálico (M) y un semiconductor dopado tipo-n (S) sometido a una tensión externa [90].

En ese orden ideas, la figura 38 representa el fenómeno de RS bipolar dada por una conducción de tipo interfacial definida por la acción de las $V_{\bar{0}}$ o portadores de carga mayoritarios (portadores negativos). La disminución de la concentración de Mn (figura 38 a) cuya potencia del “target” igual a 25 W favoreció la RS. En la muestra de ZnO:Mn (Mn=25 W) se observan cambios resistivos desde $91,33 \Omega$ hasta $25,38 \Omega$ (proceso SET) con un $V_{SET} = 2,538 V$ para una $I_{CC} = 100 mA$, cabe aclarar que este valor de corriente no corresponde con el valor óptimo. En el proceso de RESET hay un cambio resistivo progresivo alcanzando un HRS $\sim 220 \Omega$ para una tensión de $-0,08 V$. Para mayor concentración de Mn (Figura 38 b ZnO:Mn potencia de 60 W) el valor del HRS es superior en 4 órdenes de magnitud ($\sim 10^6 \Omega$) y en LRS se encuentra $\sim 2,7 \times 10^3 \Omega$, con $V_{SET} = 2,7 V$, es decir que $I_{\bar{0}ptima} = 1 mA$.

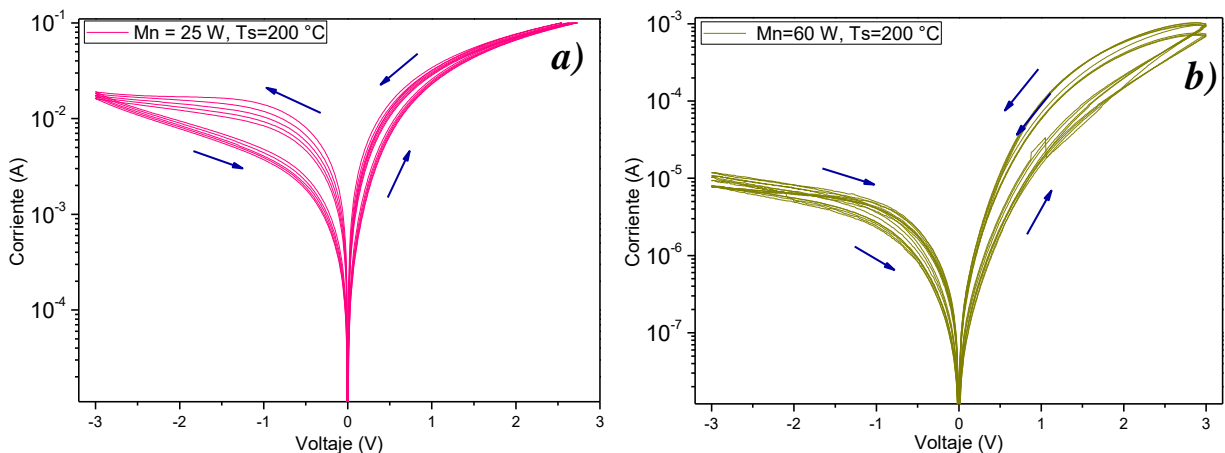


Figura 38. Curvas I-V de muestras de ZnO:Mn fabricadas con $T_s=200 \text{ }^\circ\text{C}$, variando la concentración de Mn. a) Potencia de Mn=25 W, b) Potencia Mn=60 W. Las flechas azules indican la dirección que sigue la relación de la corriente vs el voltaje.

Lo anterior indica que la concentración de Mn en las películas delgadas de ZnO influye significativamente en el valor de la resistividad y la RS, probablemente debido a la tendencia del Mn a formar enlaces con el oxígeno. Adicionalmente, los valores de LRS y HRS durante los

ciclos de barrido presentan variaciones posiblemente asociadas con la amplitud de la resistencia de contacto debida a la capa de agotamiento (o perfil de potencial de la barrera W_d); este perfil de potencial puede ser calculado por la relación de capacitancia y tensión de voltaje, ya que la capacitancia en el modelo de Schottky está en función del inverso del W_d [89].

La cantidad de voltaje suministrado a la muestra también juega un papel importante en el comportamiento resistivo de las películas [89]. Con la variación de la tensión la muestra ZnO:Mn (60 W) evidenció RS con tendencia unipolar para voltajes de ± 1 V y bipolar para ± 2 V y ± 3 V así como disminución en LRS (figura 39 b). La muestra dopada con 25 W de Mn con bajos voltajes (± 2 V) mostró procesos de RESET con tensión de polarización negativa (figura 39 a).

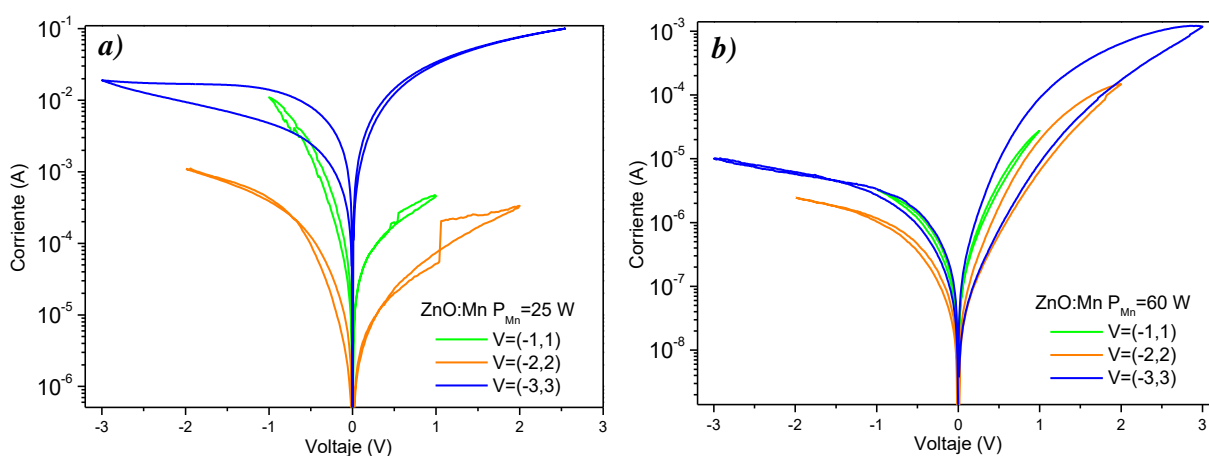


Figura 39. Curvas I-V de películas delgadas de ZnO:Mn sometidas a tensiones de ± 1 V, ± 2 V, ± 3 V, $T = 200$ °C
 a) ZnO:Mn con $P_{Mn} = 25$ W b) ZnO:Mn con $P_{Mn} = 60$ W.

4.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

La caracterización magnética se realizó con los resultados suministrados al aplicar la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM), como se describe en la sección 4.5, en la que se obtiene información de la Magnetización (M) que se genera en la muestra por acción de un campo magnético aplicado (H) de forma paralela “in-plane” a la superficie con determinadas condiciones de temperatura. Los resultados del equipo incluyen la contribución diamagnética del sustrato de vidrio junto con la contribución magnética de la muestra. Para el análisis de los resultados es necesario descontar la influencia del sustrato cuya susceptibilidad magnética $\chi = -3,82 \times 10^{-6} \text{ emu/cm}^3 \text{ Oe}$ (obtenida experimentalmente a partir de la medición de M vs H).

La figura 40 a representa los resultados corregidos (descontando la contribución diamagnética del vidrio) de M vs H de una muestra de ZnO depositada a $T_s = 150$ °C, con 25 W de potencia

de Mn (0,02 wt%), con temperaturas de magnetización T_M de 150 K (curva roja) y 300 K (curva azul), exhibiendo una tendencia de histéresis. Cuando se amplía la figura 40 *a* es posible visualizar una pequeña apertura en la histéresis cuyo campo coercitivo $H_C = -18,76$ Oe y la magnetización remanente $M_R = 1,35 \times 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ y $1,26 \times 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ mostrando un comportamiento ferromagnético blando (ver figura 40 *b*).

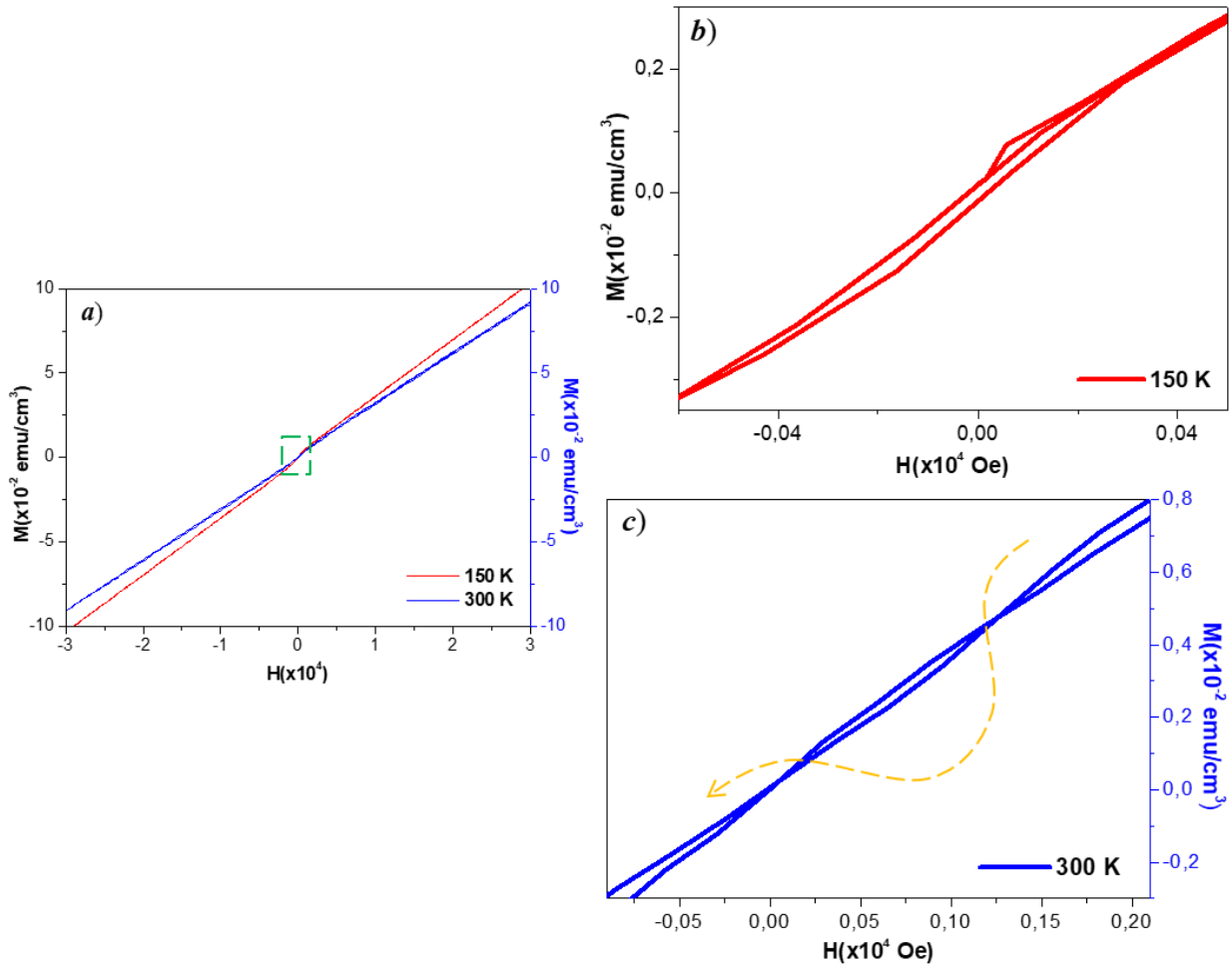


Figura 40. M vs H de muestra de ZnO:Mn $P_{Mn} = 25$ W, $T_S = 150$ °C cuando *a*) $T_M = 150$ K (roja) 300 K (azul). Vista ampliada de la histéresis: *b*) M vs H a 150 K, *c*) M vs H a 300 K (flecha punteada como apoyo visual de la dirección de la curva).

La adición de átomos de Mn en la matriz semiconductor de ZnO contribuye con dicho comportamiento, asociado con electrones en la capa 3d no apareados [91]. Con el aumento de la temperatura de magnetización ($T_M = 300$ K) la muestra adquiere un comportamiento poco común en relación con la información consultada sobre el ZnO:Mn, ya que la relación M vs H es similar a una histéresis de cintura de avispa “wasp waist” con dos puntos de cruce en la curva (figura 40 *c*), cuya apertura se da entre 93 y 400 Oe (mayor apertura para H altos y positivos). Este fenómeno puede estar asociado con momentos de orden y desorden del espín de los

electrones itinerantes, fluctuando entre los estados ferromagnético y paramagnético, ocasionando una respuesta tardía en el ordenamiento magnético con la variación del campo magnético H .

Adicionalmente, las medidas de magnetización en función de la temperatura de figura 41a (M vs T) con un campo magnético externo $H = 300 \text{ Oe}$ constante, a través de la condición de enfriamiento con campo cero “zero field cooled, ZFC” y enfriamiento con campo “field cooled FC” que confirman la tendencia débil de la muestra hacia un comportamiento ferromagnético. En la figura 41b se presenta la información de la derivada de la Magnetización con respecto a la temperatura dM/dT , en el intervalo de 240 a 325 K (en este intervalo la figura 41 a evidencia un punto de inflexión o una caída de la magnetización que puede estar asociada con un cambio de fase). A partir de la curva dM/dT se identifica un valor mínimo (punto crítico) permitiendo establecer la temperatura crítica $T_c \sim 300 \text{ K}$, indicando la transición del ferromagnetismo a una fase paramagnética. Este comportamiento puede estar asociado con la distribución aleatoria de los iones de Mn en la muestra [92].

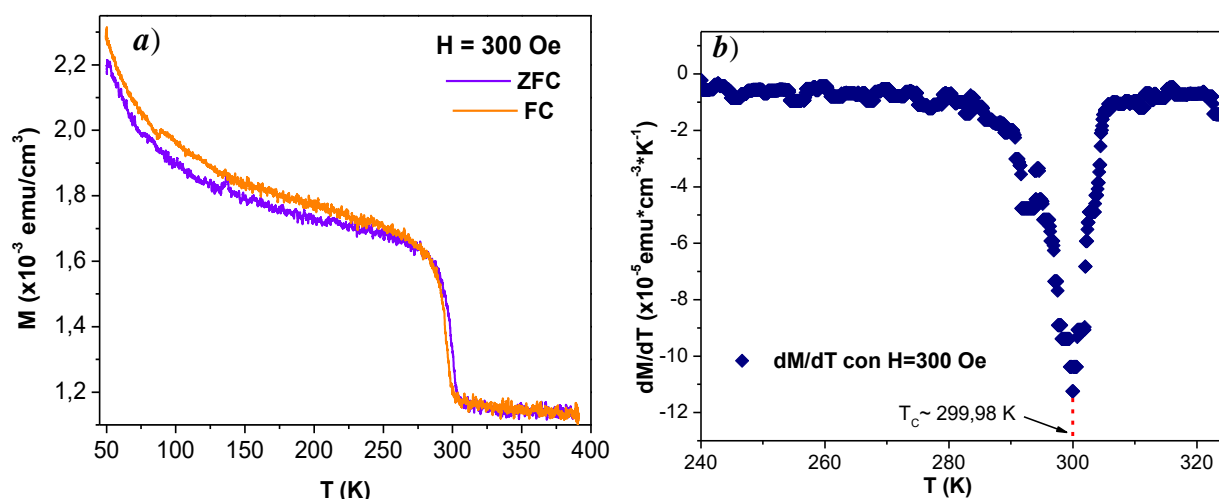


Figura 41. Magnetización en función de la temperatura muestra de ZnO:Mn , $P_{Mn} = 25 \text{ W}$, $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, a) M vs T , $H=300 \text{ Oe}$, b) dM/dT , $H=300 \text{ Oe}$.

De igual manera, se midió la M vs H (figura 42 a) de una muestra de ZnO:Mn fabricada con $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, con 50 W de potencia de Mn (0,3 wt%), sometida a temperatura de magnetización de $T_M = 150 \text{ K}$ y 300 K . Asimismo, se obtiene información de M vs T bajo las medidas de ZFC y FC con campo externo H constante de 300 Oe y 1000 Oe (figura 42 b y c) que permiten identificar que se trata de una muestra paramagnética.

La figura 42 a (azul) registra una pequeña apertura no usual en un comportamiento paramagnético, sin embargo, esta situación puede asociarse con pequeñas interacciones de intercambio entre iones de Mn cercanos, ocasionando una respuesta magnética tardía frente a la variación del campo magnético aplicado.

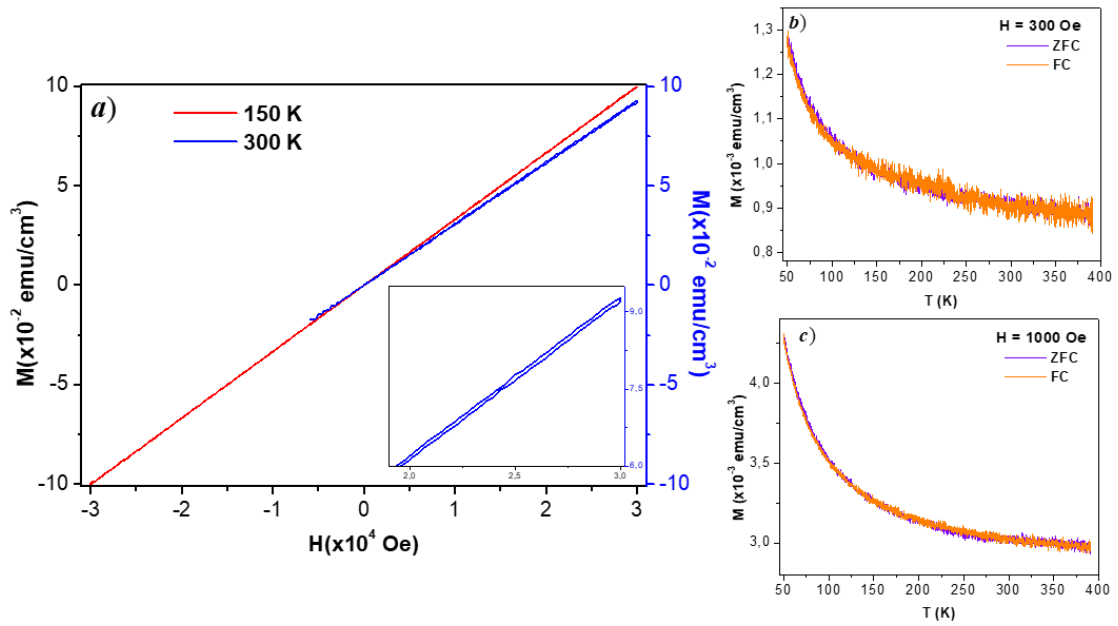


Figura 42. Magnetización de muestra de $ZnO: Mn P_{Mn} = 50 W T_S = 150^\circ C$. *a)* M vs H , $T_M = 150 K$ (roja) 300 K (azul). *b)* M vs T , $H=300$ Oe, *c)* M vs T , $H=1000$ Oe.

5. CONCLUSIONES

Se realizó el estudio de propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas de muestras nanoestructuradas de $ZnO:Mn$, películas delgadas depositadas a alto vacío por el método de pulverización catódica “DC magnetron co-sputtering” variando parámetros de síntesis como la concentración de Mn a través de la potencia del blanco y la temperatura de sustrato. De las series fabricadas se obtuvo una concentración en porcentaje de peso elemental $\sim 0,02$ a $1 \text{ wt}\%$ de Mn, medido a través de EDS y tomando micrografías SEM del perfil de las películas se determinó un espesor $\sim 60 \pm 10 \text{ nm}$ y $230 \pm 36 \text{ nm}$ siendo los valores más pequeños correspondientes a muestras depositadas con temperatura de sustrato.

La caracterización estructural, realizada con información de los difractogramas de XRD y espectros RAMAN, estuvo influenciada por la concentración de Mn, la temperatura y el tipo de sustrato. Las bajas concentraciones de Mn y altas temperaturas de sustrato ($150 \text{ }^\circ\text{C}$ y $200 \text{ }^\circ\text{C}$) posibilitaron la formación de la estructura cristalina hexagonal wurtzita (fase más estable del ZnO) sin generación de fases secundarias debido a la incorporación del Mn, es decir que la película delgada conservó la condición estructural de semiconductor, aspecto crucial en la formación de semiconductores magnéticos diluidos (DMS). La organización cristalina del sustrato facilitó la configuración estructural, en este caso el silicio orientado permitió visualizar los picos de difracción con mayor facilidad. La espectroscopía RAMAN permitió corroborar la presencia de fases cristalinas propias del ZnO en las películas dopadas con Mn.

A través de microscopía SEM, FESEM y AFM se identificó que la topografía de la muestra se formó por pequeños gránulos $\sim 12,16 \pm 2,69 \text{ nm}$ a $60,75 \pm 13,09 \text{ nm}$. El tamaño de los granos y el límite entre ellos disminuyó con el aumento de la temperatura, disminuyendo también la rugosidad. El aumento de la concentración del Mn ($P_{Mn} = 60 \text{ W}$) con temperatura de depósito a ambiente evidenció la formación de “clusters” siendo contraproducente en la formación de DMS. La microscopía MFM mostró en los valores máximos de los granos una deflexión magnética indicando la presencia de Mn en la superficie de las muestras depositadas a temperatura ambiente. El sustrato también influyó en la organización de los planos sobre la superficie, las muestras observadas sobre titanio presentaron la marcada dependencia de la formación de escamas debida a la morfología propia del sustrato.

El estudio eléctrico identificó muestras con comportamiento de conmutación resistiva (RS) de tipo unipolar y bipolar, de conductividad no filamentaria o interfacial, interpretados a través del modelo de barrera Schottky. La atracción o repulsión de las vacantes de oxígeno cerca al contacto ensancha o reduce el ancho de la barrera permitiendo el flujo de carga y la RS cuando se somete a un voltaje de polarización.

Adicionalmente, la medición magnética indicó una tendencia ferromagnética blanda para

muestras dopadas con bajas concentraciones de Mn, la cual exhibió una temperatura crítica $\sim 300\text{ K}$. Esta condición ferromagnética a temperatura ambiente o superior, junto con el carácter de conmutación resistiva abre posibilidades en el campo de las aplicaciones espintrónicas.

6. PERSPECTIVAS Y PARTICIPACIONES

6.1. PERSPECTIVAS

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas de nanoestructuras de $ZnO:Mn$ mostrando un comportamiento de DMS y el potencial de las películas delgadas para la fabricación de dispositivos tipo memristivos y para aplicaciones en espintrónica. En este camino, es importante ampliar el estudio enfocado en aspectos como:

- El efecto del espesor de las películas delgadas, a través de la variación del tiempo de depósito, sobre las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas. El aumento en el espesor podría mostrar una mayor organización cristalográfica a través de XRD, así como efectos significativos en la resistividad y la magnetización.
- El Mn en bajas concentraciones dentro de la matriz semiconductor de ZnO , ya que fue evidente un comportamiento favorable bajo esta condición. El estudio podría encaminarse en generar un protocolo de síntesis que permita mayor reproducibilidad de las películas delgadas y su comportamiento fisicoquímico.
- El análisis de las propiedades ópticas que permitan ampliar el conocimiento sobre el material bajo las condiciones de fabricación de este trabajo, buscando otros campos de aplicación como en sensores de foto-detección y microelectrónica.
- La realización de dispositivos multicapas o tipo transistor y su respectiva caracterización, buscando una configuración para la fabricación de memorias no volátiles tipo MRRAM.
- El análisis magnético de las películas delgadas fabricadas, con el fin de ampliar la información presentada que proporcione mayor conocimiento del comportamiento magnético y la influencia del Manganeseo.

6.2. PARTICIPACIONES EN EVENTOS

1. Feria SENNOVA y Workshop en optimización energética: Realidades, Perspectivas y transiciones tecnológicas con enfoque en la Industria 4.0 (2022). Conferencista modalidad Poster.



UN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DISPOSITIVOS DE RESGUARDO DE INFORMACIÓN, MATERIALES ESPINTRÓNICOS BASADOS EN ZnO:Mn

Angela P. Lancharo - Kimy S. Jaimee - Anderson Dueban
Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Dpto de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Cra. 30 No. 45-03 Edificio 404
Lab. 121C Ciudad Universitaria - Bogotá, Cod. Postal 11001, Colombia



MNYSA

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar las propiedades estructurales y eléctricas de muestras nanoestructuradas de ZnO:Mn depositadas por el método de "DC magnetron sputtering", contribuyendo al conocimiento e investigación de las aplicaciones de la espintrónica. Inicialmente, se realiza caracterización de SEM para conocer la manera en que se esta formando la película sobre el sustrato, identificando una organización uniforme de los granos con formación de "cluster" cuando la potencia del Mn es 60W. Igualmente, se realizan mediciones de composición y cristalinidad.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico, en los últimos años, ha estado marcado por el fenómeno de la digitalización de procesos, la automatización y la manufactura inteligente, poniendo a prueba la capacidad de las máquinas para leer, analizar y transmitir mayor cantidad de información en tiempos cada vez más cortos [1].

Una de las alternativas para mejorar las propiedades físicas de los dispositivos es la espintrónica que aprovecha la carga y el spin de los electrones para codificar información. En este campo se estudian algunos materiales semiconductores como el TiO₂, SnO₂ y ZnO ya que, a tamaño nanoscópico y con la incorporación de impurezas con metales de transición, presentan una respuesta favorable en su estructura, morfología y en su comportamiento eléctrico y magnético [2].

AVANCES Y RESULTADOS

Morfología

Micrografías SEM (Scanning electron microscope)





Fig 4. Formación de la película sobre sustrato de vidrio a diferentes concentraciones de Mn, con ZnO=100W y T ambiente. a) Mn=25W, b) Mn=50W, c) Mn=60W




Fig 5. Película sobre sustrato de Ti con ZnO=100W, Mn=50W T ambiente y T=150°C Fig 6. Película sobre sustrato de Ti con ZnO=100W, Mn=60W T ambiente y T=150°C

Composición

Espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDXS)

Parámetros de síntesis	Concentración normalizada wt. %		
	O	Zn	Mn
Mn=25W, T=amb	39,70	1,31	0,68
Mn=50W, T=amb	41,27	1,31	0,28
Mn=60W, T=amb	41,27	1,31	0,94
Mn=60W, T=150°C	41,27	1,31	0,30
Mn=60W, T=200°C	41,27	1,31	1,00

ARREGLO EXPERIMENTAL

Se depositan películas delgadas de ZnO:Mn sobre sustratos de vidrio, Silicio, Titanio e ITO, por la técnica "DC Magnetron Co-Sputtering", a una presión de $2,4 \times 10^{-2}$ Torr con una potencia fija para el ZnO de 100W, variando la concentración de Mn con 25W, 50W y 60W durante 10 minutos. Adicionalmente, se varia la temperatura del sustrato, depositando a ambiente, 100°C, 150°C y 200°C.




Fig 1. Cámara del equipo abierta y gabinete de controles.



Fig 2. Blancas ZnO y Mn



Fig 3. Formación de Plasma



[1] Ynzur Implicación 94454631
[2] Duss: tecnología
[3] Toufik structural Matter 20:
[4] Ruan electrical 519: 5078

Tipo de Participante: Conferencista
Entidad: Universidad Nacional de Colombia

SENNOVA *WorkShop en optimización energética: Realidades, Perspectivas y transiciones tecnológicas con enfoque en la Industria 4.0*

2. Semana de la Física (14 al 19 de noviembre del 2022), Universidad Nacional de San Marcos – Perú. Ponente internacional de manera virtual.



Lima, 02 de noviembre del 2022

INVITACIÓN COMO EXPOSITOR DE LA SEMANA DE LA FÍSICA

Lic. Ángela Patricia Lancho Díaz
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Estimado Lic. Ángela Lancho,

Reciba un cordial saludo, en esta oportunidad para presentarle el evento denominado 'SEMANA DE LA FÍSICA' a realizarse desde el 14 al 19 de noviembre del 2022, el cual es organizado con la finalidad de proporcionar a los estudiantes una serie de conferencias, actividades deportivas, entre otros por los estudiantes y las autoridades de la Escuela Profesional de Física de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Perú.

MESAS TEMÁTICAS:

1. Dar conocimiento de las investigaciones que se realizan en el extranjero y en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
2. Fomentar la participación de los estudiantes en intercambios, becas y pasantías a través de charlas sobre la trayectoria profesional como científico de peruanos en el extranjero.
3. Informar sobre los diferentes grupos de difusión científica que hay en nuestro país a través de conversatorios y charlas de estos grupos.

PARTICIPANTES :

Está destinado para los docentes, directores, decanos y estudiantes de pregrado como postgrado de diversas instituciones.

MODALIDADES DE PARTICIPACIÓN :

1. Ponencias nacionales de manera presencial.
2. Ponencias internacionales de manera virtual.

El grupo organizador de la 'SEMANA DE LA FÍSICA', tiene el gusto de invitarlo a participar en el evento con modalidad virtual presentando una exposición sobre *el grupo de investigación al cual pertenece y una investigación reciente por su parte*. El horario que sugerimos corresponde al lunes 14 de noviembre a las 2:00pm con una duración de máximo media hora con preguntas incluidas.

Si decide aceptar esta amable invitación le compartimos algunos lineamientos que serán de gran ayuda para la organización, difusión y el buen desarrollo del evento. En primera instancia requerimos de los siguientes datos: *Nombres completos del expositor, título de su presentación, un párrafo de máximo 100 palabras describiendo su trayectoria profesional y una fotografía*. Si tiene alguna duda o consulta, no dude en contactarnos. Por favor, responda a este mensaje con copia a: rita.valle@unmsm.edu.pe, crvatine.marin@unmsm.edu.pe, tiffany.quispe@unmsm.edu.pe y sergio.cordero@unmsm.edu.pe.

Agradecemos la atención prestada y quedamos atentos a sus comentarios,

Cordialmente,

Comisión de Ponencias Nacionales e Internacionales

3. ANM 2023 Portugal (26-28 July 2023), University of Aveiro, Portugal. Artículo sometido “Dependence of low manganese doping level on the magnetic, electric and structural properties of ZnO nanostructures for spintronics applications”. Presentación virtual de Poster aceptada.

ANM2023 Portugal (26-28 July 2023, University of Aveiro, Portugal)

Ms. Angela Patricia Lanchero Diaz

Universidad Nacional de Colombia,

Colombia

Dear Ms. Angela Patricia Lanchero Diaz,

We are pleased to inform you that your abstract entitled “Dependence of low manganese doping level on the magnetic, electric and structural properties of ZnO nanostructures for spintronics applications” submitted to ANM2023 conference is accepted for “E-poster (2 minute power point presentation applicable to both In person and Virtual presenter)” presentation (Virtual) in session “AMM - Advanced Magnetic Materials”.

We invite you to attend the ANM2023 conference and present your work from 26-28 July 2023. To confirm your participation, please register online.

Looking forward to meeting you at ANM2023.



Best Regards,

(Dr. Elby Titus, on behalf of conference organising committee)

ANM2023 Conference Chairs:

Prof. Luiz Pereira, University of Aveiro, Portugal

Dr. Elby Titus, University of Aveiro, Portugal

Prof. Joao Campos Gil, University of Coimbra, Portugal

Prof. Joao Pedro Araujo, University of Porto, Portugal

Prof. Joao Ventura, University of Porto, Portugal

Dr. Carmen M. Rangel, LNEG Lisbon, Portugal

Prof. Lijian Meng, Institute of Engineering Porto, Portugal

REFERENCIAS

- [1] Dussán A, Quiroz H, Calderón J. *Nanomateriales que revolucionan la tecnología*. 2020.
- [2] Yakout SM. Spintronics: Future Technology for New Data Storage and Communication Devices. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2020; 33: 2557–2580.
- [3] Jiménez García NF, Ortiz Álvarez H, Toro Carvajal L. Obtención de películas de ZnO impurificadas con Mn mediante la combinación de las técnicas Baño Químico y SILAR. *Ciencias Básicas* 2019; 17: 112–123.
- [4] Florez Galvan L. *Correlación entre las propiedades estructurales y ópticas del óxido de zinc nanoestructurado dopado con cobalto*. MONTERIA, COLOMBIA, 2020.
- [5] Rajalakshmi R, Angappane S. Synthesis, characterization and photoresponse study of undoped and transition metal (Co, Ni, Mn) doped ZnO thin films. *Materials Science and Engineering: B* 2013; 178: 1068–1075.
- [6] Céspedes Montoya E, Prieto de Castro C. *Ferromagnetism in wide band gap materials Mn-ZnO and Mn-Si₃N₄ thin films*. Universidad Autónoma de Madrid , 2009.
- [7] Ahmed SA. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. *Results Phys* 2017; 7: 604–610.
- [8] Mimouni R, Kamoun O, Yumak A, et al. Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds. *J Alloys Compd* 2015; 645: 100–111.
- [9] Zhang H fu, Liu R jin, Liu H fa, et al. Mn-doped ZnO transparent conducting films deposited by DC magnetron sputtering. *Mater Lett* 2010; 64: 605–607.
- [10] Rajalakshmi R, Angappane S. Effect of thickness on the structural and optical properties of sputtered ZnO and ZnO:Mn thin films. *J Alloys Compd* 2014; 615: 355–362.
- [11] Sapkota KR, Chen W, Maloney FS, et al. Magnetoresistance manipulation and sign reversal in Mn-doped ZnO nanowires. *Sci Rep*; 6. Epub ahead of print 14 October 2016. DOI: 10.1038/srep35036.
- [12] Mattox DM. Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* 1998; 343–405.
- [13] Adachi H, Wasa K. Thin Films and Nanomaterials. *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials*

and MEMS: Second Edition 2012; 3–39.

- [14] Mangematin V, Walsh S. The future of nanotechnologies. *Technovation* 2012; 32: 157–160.
- [15] NNI Budget | National Nanotechnology Initiative, <https://www.nano.gov/about-nni/what/funding> (accessed 9 December 2021).
- [16] Khan S, Mansoor S, Rafi Z, et al. A review on nanotechnology: Properties, applications, and mechanistic insights of cellular uptake mechanisms. *J Mol Liq* 2021; 118008.
- [17] Ageev OA, Zamburg EG, Kolomiytsev AS, et al. Formation of elements of integrated acousto-optic cell based on LiNbO₃ films by methods of nanotechnology. *J Phys Conf Ser* 2015; 643: 012031.
- [18] Neupane GP, Ma W, Yildirim T, et al. 2D organic semiconductors, the future of green nanotechnology. *Nano Materials Science* 2019; 1: 246–259.
- [19] Wang DK, Rahimi M, Filgueira CS. Nanotechnology applications for cardiovascular disease treatment: Current and future perspectives. *Nanomedicine* 2021; 34: 102387.
- [20] Singh PK, Goyal M. Nanotechnology in Automobiles - A OEMS Viewpoint. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2020; 988: 012070.
- [21] Usman M, Farooq M, Wakeel A, et al. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Science of The Total Environment* 2020; 721: 137778.
- [22] Padilla-Vaca F, Mendoza-Macías CL, Franco B, et al. El mundo micro en el mundo nano: importancia y desarrollo de nanomateriales para el combate de las enfermedades causadas por bacterias, protozoarios y hongos. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* 2018; 11: 15–27.
- [23] Yu H, Li P, Zhang L, et al. Application of optical fiber nanotechnology in power communication transmission. *Alexandria Engineering Journal* 2020; 59: 5019–5030.
- [24] Genet C, Errabi K, Gauthier C. Which model of technology transfer for nanotechnology? A comparison with biotech and microelectronics. *Technovation* 2012; 32: 205–215.
- [25] Boixeda P, Feltes F, Santiago JL, et al. Future prospects in dermatologic applications of lasers, nanotechnology, and other new technologies. *Actas Dermosifiliogr* 2015; 106: 168–179.
- [26] Dong Y, Wu X, Chen X, et al. Nanotechnology shaping stem cell therapy: Recent advances, application, challenges, and future outlook. *Biomedicine & Pharmacotherapy*

- 2021; 137: 111236.
- [27] Gogotsi Y. *Nanomaterials handbook*. CRC/Taylor & Francis, https://www.academia.edu/25149005/Nanomaterials_handbook (2006, accessed 9 December 2021).
- [28] Ou R, Zeng Z, Ning X, et al. Improved photocatalytic performance of N-doped ZnO/graphene/ZnO sandwich composites. *Appl Surf Sci* 2021; 151856.
- [29] Kim D, Leem JY. Morphology modification of ZnO nanosheets and ZnO nanorods via thermal dissipation system for UV photoresponse improvement. *Mater Sci Semicond Process* 2022; 138: 106286.
- [30] Yang C, Xiong F, Zhang Y, et al. Growth of ZnO/Bi₂S₃ electron transport layer films to improve the efficiency and stability of organic solar cells. *Opt Mater (Amst)* 2021; 111791.
- [31] Gao W, Liu Y, Dong J. Immobilized ZnO based nanostructures and their environmental applications. *Progress in Natural Science: Materials International*. Epub ahead of print 13 November 2021. DOI: 10.1016/J.PNSC.2021.10.006.
- [32] Ruan HB, Fang L, Li DC, et al. Effect of dopant concentration on the structural, electrical and optical properties of Mn-doped ZnO films. *Thin Solid Films* 2011; 519: 5078–5081.
- [33] Change YQ, Wang PW, Tang RH, et al. Synthesis and Room Temperature Ferromagnetism of Flower-shaped Mn Doped ZnO Nanostructures. *J Mater Sci Technol* 2011; 27: 513–517.
- [34] Ilyas U, Rawat RS, Roshan G, et al. Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency. *Appl Surf Sci* 2011; 258: 890–897.
- [35] Morkoç H, Özgür Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Germany, <https://b-ok.lat/book/604672/d7395a?dsourc=recommend> (2009, accessed 10 December 2021).
- [36] Ghica D, Vlaicu ID, Stefan M, et al. Tailoring the Dopant Distribution in ZnO:Mn Nanocrystals. *Scientific Reports* 2019 9:1 2019; 9: 1–12.
- [37] Karmakar R, Neogi SK, Banerjee A, et al. Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film. *Appl Surf Sci* 2012; 263: 671–677.
- [38] Toufiq AM, Hussain R, Shah A, et al. The influence of Mn doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Physica B Condens Matter* 2021; 604: 412731.

-
- [39] Gorrie CW, Sigdel AK, Berry JJ, et al. Effect of deposition distance and temperature on electrical, optical and structural properties of radio-frequency magnetron-sputtered gallium-doped zinc oxide. *Thin Solid Films* 2010; 519: 190–196.
- [40] Chikoidze E, Dumont Y, Jomard F, et al. Electrical and optical properties of ZnO:Mn thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films* 2007; 515: 8519–8523.
- [41] Ma Y, Gao H, Huang R, et al. Green emission in Fe- and Mn-doped ZnO nanowires studied by magneto-photoluminescence. *J Lumin* 2022; 241: 118521.
- [42] Gallegos M v., Luna CR, Peluso MA, et al. Effect of Mn in ZnO using DFT calculations: Magnetic and electronic changes. *J Alloys Compd* 2019; 795: 254–260.
- [43] Rajalakshmi R, Angappane S. Effect of thickness on the structural and optical properties of sputtered ZnO and ZnO:Mn thin films. *J Alloys Compd* 2014; 615: 355–362.
- [44] Lekoui F, Amrani R, Filali W, et al. Investigation of the effects of thermal annealing on the structural, morphological and optical properties of nanostructured Mn doped ZnO thin films. *Opt Mater (Amst)*; 118. Epub ahead of print 1 August 2021. DOI: 10.1016/J.OPTMAT.2021.111236.
- [45] Theodoropoulou NA, Hebard AF, Norton DP, et al. Ferromagnetism in Co- and Mn-doped ZnO. *Solid State Electron* 2003; 47: 2231–2235.
- [46] Ahmed SA. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. *Results Phys* 2017; 7: 604–610.
- [47] Óxido de ZINC | ZnO - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zinc-oxide> (accessed 10 December 2021).
- [48] ZnO - an overview | ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/zno> (accessed 10 December 2021).
- [49] Özgür U, Avrutin V, Morkoç H. Zinc Oxide Materials and Devices Grown by MBE. In: *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*. Elsevier, 2012, pp. 369–416.
- [50] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, et al. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*; 73. Epub ahead of print 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.245212.
- [51] Kovalenko M, Bovgyra O, Franiv A, et al. Electronic structure of ZnO thin films doped with group III elements. *Mater Today Proc* 2019; 35: 604–608.

-
- [52] Varshni Y. Temperature Dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* 34 1967; 149–154.
- [53] Singh D, Varshni YP. *Debye temperatures for hexagonal crystals*. Ottawa, Canadá, 1981.
- [54] Caglar M, Ilican S, Caglar Y, et al. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. *Appl Surf Sci* 2009; 255: 4491–4496.
- [55] Nasir MF, Zainol MN, Hannas M, et al. Electrical properties of undoped zinc oxide nanostructures at different annealing temperature. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics Inc., 2016. Epub ahead of print 6 July 2016. DOI: 10.1063/1.4948886.
- [56] Quesada A, García MA, Costa-Krämer JL, et al. Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica. *Revista Española de Física*, <http://www.rsef.org> (2007).
- [57] Abdel-Galil A, Balboul MR, Sharaf A. Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. *Physica B Condens Matter* 2015; 477: 20–28.
- [58] Albella J. *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid, España, 2003.
- [59] Nunn W, Truttmann TK, Jalan B. A review of molecular-beam epitaxy of wide bandgap complex oxide semiconductors. *J Mater Res* 2021; 36: 4846–4864.
- [60] Özgür Ü, Avrutin V, Morkoç H. Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In: *Molecular Beam Epitaxy*. Elsevier, 2018, pp. 343–375.
- [61] Mahmood A, Naeem A. Sol-Gel-Derived Doped ZnO Thin Films: Processing, Properties, and Applications. In: *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*. InTech, 2017. Epub ahead of print 5 July 2017. DOI: 10.5772/67857.
- [62] Petr Vašina T, Boisse -Laporte Supervisor Ganciu Examiner J Janča Supervisor A-M Pointu President A Ricard Reporter J Vlček CM. *Plasma diagnostics focused on new magnetron sputtering devices for thin film deposition at Orsay, members of commission*. 2005.
- [63] Bonafos C, Khomenkhova L, Gourbilleau F, et al. Nano-composite MOx materials for NVMs. *Metal Oxides for Non-volatile Memory: Materials, Technology and Applications* 2022; 201–244.
- [64] Cullity BD (Bernard D. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [65] Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography X-Ray*

-
- Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*. 2011.
- [66] Harrington GF, Santiso J. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics* 2021 47:4 2021; 47: 141–163.
- [67] García L. *Introducción al Método Rietveld*. Centro de Investigación en Energía, 2007.
- [68] Quiroz H. *Estudio de las propiedades físicas del TiO₂:Co como un semiconductor magnético diluido para aplicaciones en espintrónica*. 2019.
- [69] Ipohorski M, Bozzano PB. Microscopía Electrónica de Barrido en la caracterización de Materiales. *Cienc Invest*; 63, <http://aargentnapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCeI/tomo63-3/5-Microscopia-Electronica-De-Barrido-En-La-Characterizacion-De-Materiales-cei63-3-2013-5.pdf> (2013, accessed 17 January 2022).
- [70] Inkson BJ. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Inc., 2016, pp. 17–43.
- [71] Microscópio electrónico escaneando HistoriayPrincipios y capacidades, https://hmong.es/wiki/Scanning_electron_microscope (accessed 4 December 2022).
- [72] Scheuer C, Boot E, Carse N, et al. Current–voltage characteristic. *Physical Education and Sport for Children and Youth with Special Needs Researches – Best Practices – Situation* 2021; 343–354.
- [73] Estrella JC. *Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico*. Instituto Politécnico Nacional, <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/18560/Mediciones%20Electricas%20por%20el%20metodo%20de%20cuatro%20puntas%20en%20peliculas%20delgadas%20de%20interes%20fotovoltaico.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (2016, accessed 17 January 2022).
- [74] Seña Gaibao NJ. *Caracterización eléctrica y estudio de las propiedades de transporte del compuesto Cu₂ZnSnSe₄ para ser usado como capa absorbente en celdas solares*. 2013.
- [75] Terán CL. *Caracterización y estudio de dispositivos basados en nanoestructuras de ZnO:Co para su aplicación en memorias no volátiles usando una configuración tipo transistor*. 2022.
- [76] Panowicz R, Miedzińska D, Palka N, et al. *The initial results of THz spectroscopy non-destructive investigations of epoxy-glass composite structure Cratering of Cosmical*

- Bodies View project Blast waves protective structures View project The initial results of THz spectroscopy non-destructive investigations of epoxy-glass composite structure*, <https://www.researchgate.net/publication/228895610> (2011).
- [77] Confocal Microscope | What is Confocal Raman Microscopy? <https://www.edinst.com/blog/what-is-confocal-raman-microscopy/> (accessed 5 December 2022).
- [78] Huggett JM, Shaw HF. Field emission scanning electron microscopy — a high-resolution technique for the study of clay minerals in sediments. *Clay Miner* 1997; 32: 197–203.
- [79] Álvarez Romero C, Doménech Carbó MT. *Aplicación de la técnica de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizado-microanálisis de rayos x a colecciones numismáticas*. Valencia, 2016.
- [80] Sinha Ray S. Structure and Morphology Characterization Techniques. In: *Clay-Containing Polymer Nanocomposites*. Elsevier, 2013, pp. 39–66.
- [81] X-ray Fluorescence – Rigaku EDXRF, <https://www.rigakuedxrf.com/x-ray-fluorescence/> (accessed 5 December 2022).
- [82] Thomson T. Magnetic properties of metallic thin films. In: *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties*. Elsevier Ltd., 2013, pp. 454–546.
- [83] Buschow KHJ, de Boer FR. Measurement Techniques. In: *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, pp. 85–89.
- [84] Yang S, Zhang Y. Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method. *J Magn Magn Mater* 2013; 334: 52–58.
- [85] Wang ZH, Geng DY, Zhang ZD. Room-temperature ferromagnetism and optical properties of Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles. *Solid State Commun* 2009; 149: 682–684.
- [86] FERNANDEZ NAVARRO JM. *Nucleación y cristalización en vidrios*. 1968.
- [87] Blasco J. *MODELIZACIÓN COMPACTA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE CONDUCCIÓN DE DISPOSITIVOS DE CONMUTACIÓN RESISTIVA*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2017.
- [88] Sanca GA. *Estudio de integración de dispositivos RS con tecnologías CMOS para aplicaciones en ambientes hostiles*. Universidad Nacional de San Martín, 2020.
- [89] Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides. *NUMBER* 2008; 11: 28.
- [90] Lee S, Lee JS, Park JB, et al. Anomalous effect due to oxygen vacancy accumulation

below the electrode in bipolar resistance switching Pt/Nb:SrTiO₃ cells. *APL Mater*; 2. Epub ahead of print 2 June 2014. DOI: 10.1063/1.4884215.

- [91] Sharma M, Bera K, Mishra R, et al. Structural, Magnetic, and Optical Properties of Mn²⁺ Doping in ZnO Thin Films. *Surfaces 2021, Vol 4, Pages 268-278* 2021; 4: 268–278.
- [92] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*. IOS Press, www.sciencemag.orgwww.sciencemag.org (2000).