

Cinvestav

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DE ESTADO SÓLIDO

Síntesis y Caracterización de Películas Nanoestructuradas de ZnO:Ni y ZnO:Cu

Tesis que presenta:

Ing. Isaac Montes Valenzuela

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Director de tesis:

Dr. Ramón Peña Sierra

Ciudad de México

Febrero, 2016

Trabajo dedicado especialmente a mi familia
por su gran e incondicional apoyo.

Agradecimientos

Especialmente agradecido a mi familia por el apoyo brindado.

De manera especial agradezco también al Dr. Ramón Peña Sierra por su orientación, disposición y supervisión en el desarrollo del presente trabajo. Por los conocimientos, consejos y el panorama adquiridos a lo largo de la realización de este proyecto.

A mis sinodales y profesores, por sus correcciones, consejos y comentarios realizados a lo largo de la revisión del trabajo y del posgrado.

A mis compañeros que complementaron este trabajo con sus comentarios e hicieron una verdadera estancia.

A los auxiliares, técnicos y personal administrativo que me ayudaron a realizar distintas tareas a lo largo de este trabajo. Miguel Galván por las mediciones Hall y tratamientos térmicos, Adolfo Tavira por la Difracción de Rayos X, Norma Iris González por los depósitos realizados y a Miguel Avendaño por las mediciones de Perfilometría.

Por último mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado la beca para realizar mis estudios de Maestría.

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta un método para producir películas nanoestructuradas semiconductoras magnéticas a base de ZnO que contienen pequeñas concentraciones de metales de transición (MT), para su aplicación en dispositivos espintrónicos. Usando los métodos de difusión-oxidación o de difusión puede diluirse cualquier metal de transición o inclusive otros elementos dentro de las películas de ZnO, para controlar sus propiedades físico-químicas. Es reportada la síntesis de películas tipo n de ZnO:Ni y ZnO:Cu. Los métodos utilizados producen películas con propiedades reproducibles y homogéneas. Las películas fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X (XRD) y Raman, y por mediciones eléctricas y de magneto-resistencia (MR). Las mediciones de XRD confirman el carácter nanocristalino de las películas. En promedio la concentración de portadores está por encima de 10^{19} cm^{-3} con una movilidad mayor a $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Las mediciones de MR a temperatura ambiente producen el comportamiento convencional y cambios porcentuales en la resistencia de $\sim 1\%$ de MR(+) o MR(-), los cuales demuestran la utilidad de las películas producidas.

ABSTRACT

We report a method to produce magnetic nanostructured semiconductor films based on ZnO diluted with transition metals (TM), for the application in spintronic devices. Using the methods of diffusion-oxidation or diffusion ZnO films can be diluted with any TM or even other elements to control their physico-chemical properties. The synthesis of n-type nanostructured ZnO:Ni and ZnO:Cu films is reported. The used methods yields films with reproducible and homogeneous properties. The films were characterized structurally by X ray diffraction (XRD) and Raman, and by electrical and magnetoresistance (MR) measurements. The XRD measurements confirm the nanocrystalline films character. The carrier concentration is above $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ with a mobility of $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ in average. The MR measurements at 300 K produces changes of $\sim 1\%$ of negative or positive magnetoresistance, which demonstrates the usefulness of the produced films.

Acrónimos

<i>MBE</i>	Epitaxia por Haces Moleculares.
<i>MOCVD</i>	Depósito Químico de Vapor con Metalorgánicos.
<i>PLD</i>	Depósito por ablación Láser o Depósito por Láser Pulsado.
<i>MT</i>	Metales de Transición.
<i>DM</i>	Diamagnéticos o Diamagnetismo.
<i>PM</i>	Paramagnéticos o Paramagnetismo.
<i>FM</i>	Ferromagnético o Ferromagnetismo.
<i>AFM</i>	Antiferromagnético o Antiferromagnetismo.
<i>FIM</i>	Ferrimagnético o Ferrimagnetismo.
<i>NM</i>	No magnético.
<i>MR</i>	Magneto-resistencia.
<i>TR</i>	Tierras Raras.
<i>GMR</i>	Magneto-resistencia Gigante.
<i>PMR</i>	Magneto-resistencia Física.
<i>DW</i>	Paredes de Dominio.
T_c	Temperatura de Curie.

<i>LED</i>	Diodo Emisor de Luz.
<i>FET</i>	Transistor de Efecto de Campo.
<i>MRAM</i>	Memorias Magnéticas de Acceso Aleatorio.
<i>FCC</i>	Cúbico Centrado en el Cuerpo.
<i>FCC</i>	Cúbico Centrado en las Caras.
<i>HCP</i>	Empaquetamiento Hexagonal Compacto.
<i>DMS</i>	Semiconductores Magnéticos Diluidos.
<i>DMO</i>	Óxidos Magnéticos Diluidos.
<i>RTFM</i>	Ferromagnetismo a Temperatura Ambiente.
<i>O – S</i>	Óxido-Semiconductor.
<i>T_g</i>	Temperatura de Crecimiento.
<i>XRD</i>	Difracción de Rayos X.
<i>SEM</i>	Microscopía Electrónica de Barrido.
<i>HRTEM</i>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
<i>SIMS</i>	Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios.
<i>FWHM</i>	Amplitud Total a la Mitad del Máximo
<i>AMR</i>	Magneto-resistencia Anisotrópica.
<i>TMR</i>	Magneto-resistencia Túnel.

Contenido

	Pag.
Resumen	iii
Abstract	iv
Acrónimos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xiii
Objetivos	xiv
1 Introducción	1
1.1 Magnetismo en los materiales	3
1.1.1 Antecedentes	3
1.1.2 Bases Teóricas	5
1.2 Clasificación de los materiales magnéticos	8
1.3 Propiedades magnéticas en los materiales	10
1.3.1 Temperatura de Curie	10
1.3.2 Magneto-resistencia	10
1.3.3 Histéresis Magnética	16
1.3.4 Coercitividad	18
1.3.5 Susceptibilidad Magnética	18
1.3.6 Permeabilidad Magnética	19
Resumen	19
2 Materiales Magnéticos y dispositivos	21
2.1 Materiales metálicos y aleaciones	22
2.2 Compuestos intersticiales	23
2.3 Semiconductores Magnéticos	24
2.3.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)	25
2.3.2 Óxidos Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMO's)	27
2.3.3 DMS's Nanoestructurados	30
2.4 Propiedades generales del ZnO	31

2.5	Películas y dispositivos magnéticos	32
2.5.1	Transporte espín-electrónico y estructuras de materiales semiconductores magnéticos	32
2.5.2	Dispositivos espintrónicos	35
	Resumen	38
3	Elaboración de películas ZnO:MT	40
3.1	Antecedentes	40
3.1.1	Revisión de los métodos de síntesis	41
3.2	Métodos de síntesis propuestos	43
3.2.1	Consideraciones de los métodos propuestos	46
3.2.2	Método de difusión-oxidación en arreglos Zn/Ni/Zn	48
3.2.3	Método de difusión en arreglos ZnO/MT/ZnO	51
	Resumen	53
4	Resultados y discusión	55
4.1	Aspecto general de la superficie de las películas	55
4.2	Caracterización de películas de ZnO:MT	56
4.2.1	Perfiles de concentración por Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS)	57
4.2.2	Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD)	60
4.2.3	Caracterización estructural por espectroscopía Raman	66
4.2.4	Caracterización eléctrica por el método Hall - van der Pauw	70
4.2.5	Caracterización magneto-eléctrica por mediciones de Magneto-resistencia (MR)	77
	Conclusiones del capítulo	86
	Conclusiones Generales	89
	Trabajo a Futuro	91
	Referencias	92
	Apéndices	
	Apéndice A: Aleaciones magnéticas y otros comportamientos magnéticos	100
	Apéndice B: Efectos recurrentes en DMS's	102
	Apéndice C: Capítulo adicional: fabricación de dispositivo espintrónico	103

Lista de figuras

Figura	Pag.
1.1 La magnetización local $M(r)$ y el promedio mesoscópico M_p	6
1.2 Representación esquemática de un átomo de hidrógeno, mostrando el momento, espín y la órbita del electrón.	6
1.3 Campo y momento magnéticos generados debido a un flujo de corriente eléctrica sobre una trayectoria cerrada.	7
1.4 Material ferromagnético antes y después de aplicar un campo magnético externo.	9
1.5 Ordenamiento antiferromagnético.	9
1.6 Ordenamiento ferrimagnético.	9
1.7 Cambio en el acoplamiento de las capas ferromagnéticas dependiendo del espesor de la capa no magnética [1]	12
1.8 Estructura multicapas donde se manifiesta la dispersión electrónica dependiente del espín con la alineación de la magnetización a) paralela y b) antiparalela [27].	12
1.9 Magneto-resistencia gigante que presenta una estructura multicapas de Fe/Cr variando el espesor de la capa de cromo de acuerdo con Babich et al. [4].	13
1.10 MR presente en ZnO:Al y ZnO:TR [28].	14
1.11 MR presente en $Zn_{1-x}MT_xO$ al diluir con Cr, Fe, Co, Ni o Cu [14].	15
1.12 Ciclo de histéresis.	17
2.1 Ilustración de la regla de Hund para mostrar el estado base del multiplete del Fe^{3+}	23
2.2 Compuesto intersticial Fe_4N [22].	24
2.3 Estructura cristalina del GaAs tipo - p (impurificado con Zn).	25

Figura	Pag.
2.4	Diagrama de bandas de energía de semiconductores magnéticos. 27
2.5	Representación esquemática del $Zn_{1-x}Co_xO$ (Simulación de la estructura realizada en Crystal Maker). 28
2.6	Esquematación de como se coloca la muestra con respecto al electromagneto. 33
2.7	Diagrama esquemático de uniones p-n a base de GaAs, donde en a) el semiconductor tipo p es el magnético y en b) el semiconductor magnético es el tipo n 36
2.8	Esquema físico de una estructura espintrónica completa a base de ZnO formada por una homounión p-n y de una barrera Schottky. 37
2.9	Bandas de energía esquematizadas de la homounión p-n a base de ZnO y la barrera Schottky 37
2.10	Esquema de bandas de energía de la heterounión p-n, donde; p - Cu_2O y n - ZnO, y el metal como inyector de espín. 38
2.11	Representación esquemática de bandas de energía de la válvula de espín. 39
3.1	Diagrama de fases del óxido de zinc en equilibrio. 43
3.2	Esquemas de los arreglos de partida para producir las películas semiconductoras magnéticas de ZnO. a) Arreglo tipo I (Zn/MT/Zn), y b) arreglo tipo II ZnO/MT/ZnO. 45
3.3	Diagrama de fases de ZnO:Ni por Mandal et al. [72]. 47
3.4	Esquema de a) la condición inicial del arreglo Zn/Ni/Zn y b),c) de la distribución metálica que se espera una vez que realice el proceso de difusión de las capas luego del tratamiento térmico. 48
3.5	Arreglo de la capas metálicas del tipo I. 49
3.6	Distribución del Cu o Ni en los arreglos; Zn/Ni/Zn, a) por difusión de la capa intermedia de níquel y b) la formación de ZnO:Ni por oxidación térmica en una atmósfera de O_2 50
3.7	Gráfica de temperatura y pulsos de N_2 y H_2 presentes en la oxidación térmica. 50
3.8	Esquema de la condición inicial del arreglo ZnO/MT/ZnO y de la distribución iónica que se espera de la estructura del tipo II. 51
3.9	Estructura multicapas resultante; ZnO/MT/ZnO (MT: Ni ó Cu). 52

Figura	Pag.
3.10 Representación de la difusión del MT en la matriz de ZnO.	53
4.1 Muestras de ZnO con Ni y Cu: a) arreglo tipo I, b) película después del tratamiento térmico en arreglos tipo I, c) arreglo tipo II con Cu y d) arreglo tipo II con Ni.	56
4.2 Concentración de átomos contra la profundidad en la muestra M1 de ZnO:Ni	57
4.3 Concentración de átomos contra la profundidad del fragmento C1-1 de ZnO:Cu	59
4.4 Concentración de átomos contra la profundidad del fragmento C1-2 de ZnO:Cu	59
4.5 Difracción de rayos X de la película metálica Zn/Ni/Zn.	61
4.6 Difracción de rayos X de las películas de ZnO:Ni.	62
4.7 Difracción de rayos X de la película S9 de ZnO:Cu.	64
4.8 Espectro Raman de las películas de ZnO:Ni.	67
4.9 Espectro Raman de la película S9 y de oblea cristalina de ZnO.	69
4.10 a) Esquema de una distribución aleatoria de las fases complementarias, en b) se muestra una posible trayectoria de la corriente entre los diferentes complejos, y en c) se ilustran los diagramas de banda prohibida de las fases semiconductoras, y las funciones de trabajo de la fase de Ni y los contactos de In.	72
4.11 En a) se ilustra la distribución de los complejos en las películas resultantes, mientras que en b) los diagramas de bandas de energía antes y en c) después de la unión localizada de los complejos de Cu con ZnO.	75
4.12 Magneto-resistencia en las muestras de ZnO:Ni.	78
4.13 Comportamiento de la MR contra la concentración de portadores.	80
4.14 Magneto-resistencia en las muestras de ZnO:Cu.	81
4.15 Comportamiento de la MR conforme incrementa la concentración de electrones.	83
4.16 Cambio porcentual de MR en función de la resistividad a 0 o 5000 G.	85
C.1 Depósito de capa de oro y contacto óhmico.	104
C.2 Depósito de la capa de Cu ₂ O tipo p del diodo magnético.	105

Figura	Pag.
C.3 Depósito de la capa de ZnO:MT tipo n del diodo magnético.	105
C.4 Depósito de la capa de Fe o Fe/Co.	106
C.5 Depósito del contacto óhmico superior.	106
C.6 Depósito de capa de oro y contacto óhmico.	107
C.7 Depósito de la capa de Fe o Fe/Co.	108
C.8 Depósito de la capa de ZnO:MT tipo n.	108
C.9 Depósito del contacto óhmico superior.	109

Lista de tablas

Tabla	Pag.
4.1 Identificación y procesos a los que se sometieron las muestras caracterizadas.	56
4.2 Tamaños de grano para los diferentes cristales presentes en las películas con níquel. . .	63
4.3 Tamaños de grano para las diferentes cristales presentes en las películas de ZnO:Cu. . .	65
4.4 Resumen de las frecuencias presentes en las películas de ZnO:Ni.	68
4.5 Resumen de las frecuencias presentes en las películas de ZnO:Cu.	70
4.6 Parámetros eléctricos de los arreglos con níquel.	71
4.7 Parámetros eléctricos de las muestras de arreglo tipo II con cobre.	74
4.8 Cambios porcentuales en la magneto-resistencia, movilidad y concentración de las películas de ZnO:Ni.	79
4.9 Cambios porcentuales en la magneto-resistencia, movilidad y concentración de las películas de ZnO:Cu.	82
4.10 Resumen de mediciones de MR en los arreglos con Ni y Cu, respectivamente.	84

OBJETIVOS

Síntesis de películas de óxidos semiconductores magnéticos a base de ZnO para el desarrollo de dispositivos espintrónicos.

Objetivos particulares.

- Desarrollo de una metodología para producir películas magnéticas a base de ZnO con níquel o cobre en cantidades diluidas.
- Caracterización estructural, eléctrica y magnética de las películas de óxidos semiconductores magnéticos.
- Proponer una estructura a base de los materiales semiconductores magnéticos para el desarrollo de dispositivos espintrónicos.

Capítulo 1

Introducción

El magnetismo es un fenómeno físico referente a las interacciones entre las partículas subatómicas dentro de un material. Las fuerzas magnéticas que resultan de estas interacciones son descritas por la ley de Biot-Savart [1]. El movimiento de los electrones, alrededor del núcleo y sobre sí mismos, produce la manifestación de un campo magnético y un momento magnético. La dinámica de movimiento y las propiedades del electrón, su carga y espín, son las principales causas de los momentos magnéticos atómicos [2].

Para la investigación de los efectos que propician las propiedades magnéticas en un material, se debe incursionar en el estudio de los fenómenos de transporte en los sólidos. Resultado de esto se han hecho grandes avances en la descripción de los mecanismos de conducción de los espín-electrones, como la inyección del espín por Johnson y Silsbee [3] y los cambios magneto-resistivos (MR) realizados por A. Fert [4] y P. Grünberg [5]. Por lo que surge la “*espintrónica*”. Los principales materiales utilizados en aplicaciones espintrónicas son algunos metales y ciertas aleaciones metálicas.

Sin embargo, la demanda creciente en la microelectrónica por dispositivos semiconductores con mayor velocidad de conmutación, mayor volumen de procesamiento y transferencia de datos ha mostrado que no es suficiente la simple reducción de las dimensiones a la escala nanométrica y continuar utilizando a la carga del electrón como único parámetro de control, sino que es necesario aprovechar las características de su “espín”. Por esto en diversos centros de investigación se está haciendo común el estudio para el control del espín como una salida natural a los retos que enfrenta la microelectrónica. La consecuencia de la reducción de las dimensiones de los dispositivos en

microelectrónica y la necesidad de incluir al espín del electrón como parámetro de control en procesos tecnológicos requiere métodos de síntesis que permitan producir películas con espesores de unos pocos nanómetros y con propiedades reproducibles en áreas pequeñas.

Existen otros trabajos que se han enfocado al estudio de los semiconductores con características magnéticas a temperatura ambiente para implementar estas propiedades en dispositivos. Algunos dispositivos de importancia que se han reportado son el espín-LED [6], el espín-transistor [7], los dispositivos lógicos [8] y las memorias magnéticas (MRAM) [9].

El enlace entre los semiconductores y la espintrónica son los semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Para la síntesis de los DMS se han utilizado diversas técnicas que permitieron el gran desarrollo de la tecnología de semiconductores. Para la fabricación de películas semiconductoras magnéticas con espesores nanométricos existen distintos métodos, entre los cuales están: epitaxia por haces moleculares (MBE), depósito químico en fase de vapor por metal-orgánicos (MOCVD) y depósito por láser pulsado (PLD).

El control de las propiedades en las películas semiconductoras magnéticas es un tema de gran importancia. Con base en la concepción de que el magnetismo está asociado a los dominios magnéticos, las películas semiconductoras magnéticas pueden obtenerse por difusión de los iones metálicos en diversos semiconductores, para producir dominios magnéticos o clusters magnéticos, donde los electrones con espín polarizado puedan transportarse por algún mecanismo de conducción. En adición a diluir con iones magnéticos, la concentración de portadores también es un parámetro importante para la obtención de películas magnéticas. Otro requisito igualmente importante es que las películas semiconductoras magnéticas deben tener una temperatura de Curie (T_c) mayor a la temperatura ambiente.

Un subgrupo de los DMS con gran potencial son los Óxidos Magnéticos Diluidos (DMO), que también exhiben propiedades magnéticas cuando se diluye (<5%) en ellos alguno de los metales de transición (MT) [10]-[14], o incluso se presentan estas características asociadas a defectos estructurales producidos durante la síntesis [15, 16]. Un aspecto de gran importancia que se ha reportado en la literatura es que los DMO pueden alcanzar altas T_c [17]-[19]. Sin embargo, los mecanismos causantes de la manifestación de las características magnéticas, como el ferromagnetismo,

en los DMO nanoestructurados es aún un tema en discusión [20], por lo tanto se requiere mayor investigación para explicar estas propiedades.

Entre los distintos DMO, el ZnO se investiga ampliamente por sus características ópticas y eléctricas relevantes. El ZnO combinado con diferentes metales de transición presenta comportamientos magneto-resistivos peculiares enlazados con la ocupación en la capa electrónica d . De acuerdo a las interacciones entre la hibridación de las capas sp y el espín de los electrones de la capa d de los iones metálicos, se han observado diferentes comportamientos magneto-resistivos [14]. Diluir al Cr, Mn o Fe dentro del ZnO produce cambios negativos y positivos en la MR, dependiendo de la intensidad del campo magnético. Sin embargo, al introducir Ni o Cu en ZnO produce cambios negativos o positivos cuando se incrementa el campo magnético [14, 21]. Los resultados experimentales reportados en la literatura no son totalmente consistentes al respecto, por ello son necesarios más estudios para aclarar el origen de los comportamientos magneto-resistivos mencionados. Con el propósito de estudiar estas peculiaridades son necesarias películas DMO con una distribución uniforme de MT; en este trabajo se reportan dos métodos para producir películas de ZnO con Ni y Cu en concentraciones diluidas.

En el apartado siguiente se establecen las bases teóricas y temas relacionados con los materiales magnéticos esenciales para el seguimiento apropiado del trabajo. Como punto de partida precedente a lo descrito, se presentan algunos antecedentes y una breve introducción a los materiales magnéticos.

1.1 Magnetismo en los materiales

1.1.1 Antecedentes

Los primeros indicios históricos sobre el empleo de materiales magnéticos es en la antigua China, donde se utilizaron para elaborar la brújula (300 - 200 A.C.). En Grecia con el descubrimiento de la “Magnesia” ahora llamada magnetita (Fe_3O_4), piedra que tenía la propiedad de que al frotar sobre ella un pedazo de hierro este quedaba magnetizado. Se llamó en ese tiempo “Magnesia” debido a su lugar de procedencia; etimológicamente la palabra magneto significa: “*la piedra*”

que proviene de Magnesia". Fue mucho después de este descubrimiento que se continuó con el estudio de las aún desconocidas propiedades que poseían los materiales magnéticos [1, 2].

En el siglo XVIII se dio un progreso importante en el entendimiento del fenómeno del magnetismo, cuando Hans Christian Oersted descubre accidentalmente que se puede generar un campo magnético por medio de una corriente eléctrica, posteriormente Sturgeon produce el primer electromagneto en 1825. En numerosos experimentos subsecuentes, se descubre la relación del campo magnético y la corriente eléctrica en una trayectoria cerrada (André-Marie Ampere). Científicos famosos de esa época abordaron este fenómeno teóricamente (Carl Friedrich Gauss, Jean-Baptiste Biot, Félix Savart, James Clerk Maxwell y Michael Faraday), pero se debe principalmente a los físicos del siglo XX la descripción de los materiales magnéticos [1, 22].

Entre el siglo XIX y XX, se describe apropiadamente a los materiales magnéticos, ya que se llevaron a cabo descubrimientos importantes como la magnetización espontánea y su dependencia con la temperatura (Pierre Curie y Pierre-Ernest Weiss), y la existencia de dominios magnéticos (Weiss). Los dominios magnéticos fueron estudiados a detalle por Bloch, Landau y Néel, proporcionando una buena descripción del magnetismo [22].

A finales del siglo XX, se investigan ampliamente los fenómenos de transporte de los espín-electrones en diversas estructuras compuestas por metales magnéticos y no magnéticos. Debido a estos trabajos se demuestran la inyección de los espín-electrones, por Johnson y Silsbee [3], y la magneto-resistencia gigante (GMR), por A. Fert [4] y P. Grünberg [5]. Más tarde a los estudios referentes al espín-electrón fueron llamados "*espintrónica*".

Hoy en día la espintrónica se lleva a cabo a través de los materiales magnéticos, que son utilizados en aplicaciones que van desde la conversión de energía mecánica a eléctrica hasta el almacenamiento de información. Otras posibles aplicaciones de estos materiales son: transformadores, lectores de discos duros, dispositivos lógicos y dispositivos cuánticos.

En este ámbito, se incluye a los semiconductores con impurezas magnéticas diluidas (DMS) requeridos para múltiples propósitos; uno de ellos es implementar otro parámetro de control en el transporte del espín-electrón en los dispositivos, ya que en las impurezas magnéticas se manifiesta fuertemente la orientación del espín. La posibilidad de incursionar en la aplicación de los DMS en dispositivos incrementa el interés por su estudio; por ejemplo su aplicación en la optoelectrónica

al utilizar al semiconductor magnético como fuente de luz circularmente polarizada, esta emisión es generada por la recombinación de los pares espín-electrón-hueco [23].

1.1.2 Bases Teóricas

El magnetismo está relacionado íntimamente con el momento angular de los electrones, y la cuantización del momento angular es la base de la teoría cuántica del magnetismo.

En el magnetismo la cantidad elemental es el momento magnético dipolar m . La contribución principal del momento magnético está asociada al espín de cada electrón y, adicionalmente, al movimiento de estos alrededor del núcleo. El núcleo presenta un momento magnético por sí mismo pero se desprecia porque resulta insignificante en comparación al momento asociado con los electrones.

Los momentos magnéticos están asociados con los electrones, por lo que se consideran los mecanismos de movimiento de los orbitales, los espines electrónicos y las interacciones entre ellos. Si se considera conocido el origen del momento magnético en los sólidos, entonces la magnetización local $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ se puede interpretar como la densidad del momento magnético, dada en escalas de longitud y tiempo por debajo de nanómetros (nm) y nanosegundos (ns), respectivamente. Sin embargo, por facilidad, se opta por describirlo tomando el promedio mesoscópico en una determinada distancia nanométrica y tiempos de microsegundos para tener una magnetización local $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ estable y homogénea. Por esto el momento magnético promedio temporal δm en un volumen mesoscópico δV es:

$$\delta m = M \cdot \delta V \quad (1.1)$$

En la ecuación 1.1 M es la magnetización espontánea en un dominio ferromagnético, o de manera semejante, será la magnetización uniforme para un material paramagnético o diamagnético inducida por un campo aplicado. La magnetización, $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, se presenta a través de variaciones suaves en una porción del volumen a escala mesoscópica, a esto se le llama aproximación del Medio Continuo. Esta aproximación sirve para diferenciar la Magnetización local $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ que es en escala atómica y oscilante, y el promedio mesoscópico que es uniforme como se indica la línea a trazos de la figura 1.1, donde los átomos son los círculos.

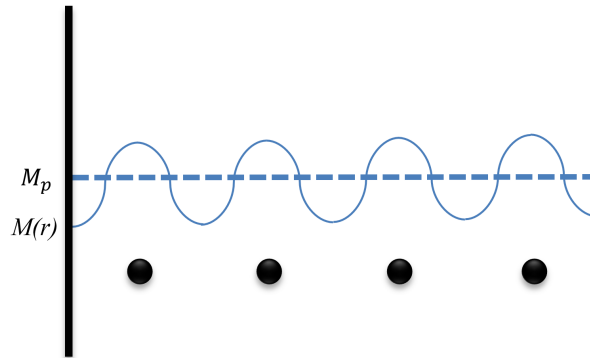


Figura 1.1 La magnetización local $M(r)$ y el promedio mesoscópico M_p .

Ahora bien, si la magnetización en un material ferromagnético se extiende, para considerar la magnetización promedio macroscópica sobre la muestra, se tiene:

$$M = \sum_i (M_i \cdot V_i) / V_i \quad (1.2)$$

La suma toma en cuenta a la magnetización de todos los dominios contenidos dentro de un volumen V_i . Cabe señalar que la mayoría de los momentos magnéticos tienden a cancelarse entre ellos y sólo algunos iones de metales de transición retienen un momento magnético resultante a escala atómica.

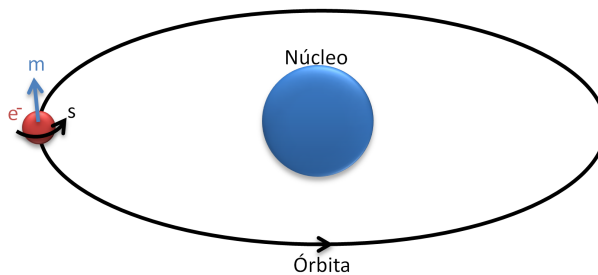


Figura 1.2 Representación esquemática de un átomo de hidrógeno, mostrando el momento, espín y la órbita del electrón.

Descrita la magnetización y las consideraciones a tomar para su análisis, se retoma el concepto del momento magnético, el cual se debe al movimiento de los electrones girando alrededor de una órbita determinada y al giro sobre sí mismos, generando un campo magnético. En la figura 1.2, se ilustra la manifestación del momento magnético por el movimiento de los electrones, un comportamiento análogo al fluir de una corriente eléctrica en una bobina.

Dada la analogía del movimiento de una partícula subatómica y el flujo de una corriente, con base en la Ley de Ampère, un magneto equivale a una corriente eléctrica circulante, el momento magnético se puede representar como una pequeña corriente en una área determinada.

$$m = I \cdot A \quad (1.3)$$

Generalizando la representación del momento magnético anterior, se tiene;

$$m = \frac{1}{2} \int r \times j(r) d^3r \quad (1.4)$$

Donde $j(r)$ es la densidad de corriente en un punto r y j es I/α , donde α es la sección transversal por la cual circula la corriente. Debido a la corriente que fluye en un ciclo cerrado, se genera el momento magnético y en consecuencia el campo magnético, como se representa en la figura 1.3.

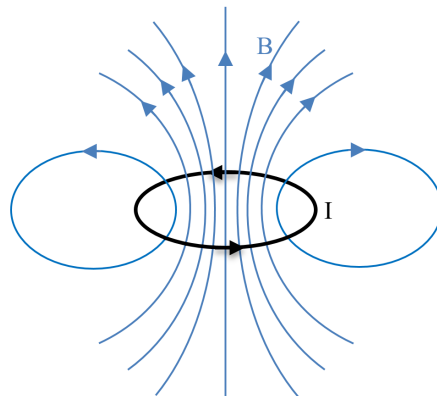


Figura 1.3 Campo y momento magnéticos generados debido a un flujo de corriente eléctrica sobre una trayectoria cerrada.

Debido a la relación que existe entre el campo magnético (B), el campo eléctrico (E) y las partículas elementales, se debe dar énfasis a las perturbaciones que los campos causan sobre ellas. O sea, las interacciones que presentan las cargas eléctricas (q) y los momentos magnéticos al exponer a un material ante cualquier tipo de campo. Así como las partículas cargadas en movimiento generan un campo magnético B , el mismo campo sólo puede interactuar con partículas cargadas en movimiento, por lo que se intuye la relación directa que existe entre la carga, la corriente eléctrica y el momento magnético con los campos electromagnéticos. La relación fundamental entre los campos y la fuerza ejercida f en una partícula cargada se representa por la fuerza de Lorentz:

$$f = q(E + v \times B) \quad (1.5)$$

Donde los campos eléctrico y magnético se expresan en términos de las unidades básicas de masa (kg), longitud (m), tiempo (s) y corriente (A), en el Sistema Internacional de Medidas.

Como en otras disciplinas, el tema del magnetismo es diverso y amplio, se puede abordar con los principios básicos o profundizar hasta la mecánica cuántica. Eso depende de la línea de investigación que lo aborde. Se considera necesaria esta breve introducción para mostrar algunos de los conceptos fundamentales del magnetismo.

1.2 Clasificación de los materiales magnéticos

La magnetización espontánea se presenta en un material magnético al aplicar un campo magnético externo, lo cual provoca un alineamiento de los momentos magnéticos de los átomos. Dependiendo del tipo de ordenamiento magnético los materiales se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Diamagnéticos (DM). Estos son materiales que presentan un campo magnético contrario al externamente aplicado.
- Paramagnéticos (PM). Son aquellos materiales que presentan a sus momentos magnéticos acomodados aleatoriamente, susceptibles al campo magnético aplicado y alineándose a este, pero al retirar la fuerza externa no retienen la magnetización.
- Ferromagnético (FM). Este material al entrar en contacto con un campo magnético, responde fuertemente al estímulo y se presenta un alineamiento colineal de los momentos magnéticos a la fuerza aplicada. Al retirar la excitación externa los materiales con esta característica retienen parte de la magnetización aplicada. Dentro de los materiales ferromagnéticos se tienen pequeñas zonas donde los momentos magnéticos de los átomos, en ausencia de campo magnético externo, se alinean entre sí con cierta uniformidad, llamados dominios magnéticos o dominios Weiss.

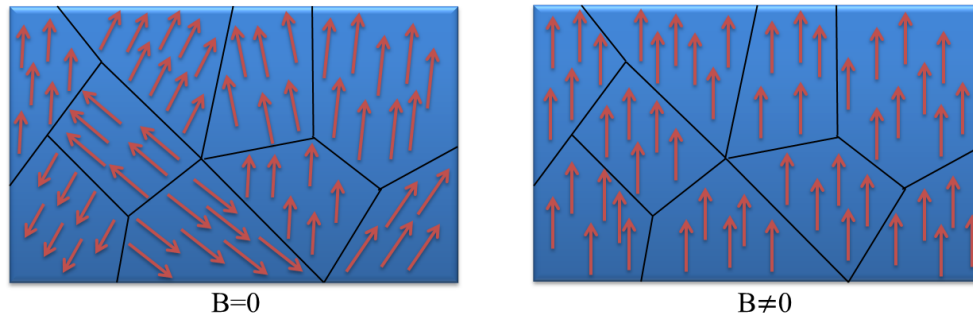


Figura 1.4 Material ferromagnético antes y después de aplicar un campo magnético externo.

- Antiferromagnético (AFM). La fuerza externa aplicada al material causa un patrón de ordenamiento antiparalelo de los momentos en el cristal, donde los momentos magnéticos se cancelan entre sí, y por ende, no se presenta magnetización espontánea.

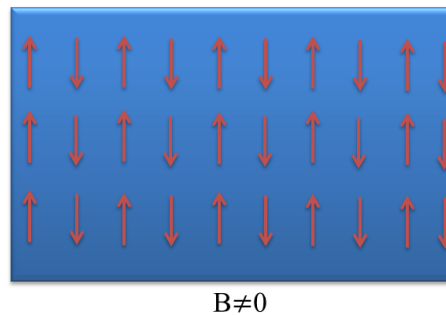


Figura 1.5 Ordenamiento antiferromagnético.

- Ferrimagnético (FIM). De manera similar al Antiferromagnético existe un alineamiento antiparalelo, sólo que el número de átomos con momentos magnéticos opuestos es desigual, por lo que conserva la magnetización espontánea.

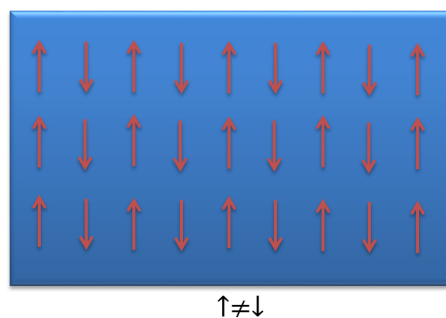


Figura 1.6 Ordenamiento ferrimagnético.

1.3 Propiedades magnéticas en los materiales

En este apartado, se describen efectos y propiedades importantes presentes en los materiales magnéticos para mostrar la relevancia en el conocimiento de las características propias de este tipo de sólidos.

1.3.1 Temperatura de Curie

La magnetización espontánea depende directamente de la temperatura, y decae rápidamente a cero cuando el material llega a la temperatura de Curie (T_c). El ordenamiento magnético es una transición continua de fase, asociada con la orientación de los momentos magnéticos. Por lo tanto, la magnetización espontánea está en función de la temperatura, a la temperatura de Curie (T_c) la magnetización es cero ($M_s(T) = 0$); por debajo de ella (T_c) la magnetización espontánea es reversible. Por ejemplo la T_c del níquel es 355°C , al alcanzar esta temperatura se pierde la magnetización espontánea.

Con base a lo reportado por M. J. Calderón et al. [24] la temperatura de Curie en semiconductores con iones magnéticos depende de manera proporcional a la concentración de portadores. En el trabajo mencionado se presenta un modelo, despreciando el desorden cristalino, que predice que la T_C puede ser activada o suprimida con la manipulación de la concentración de portadores, con la aproximación siguiente:

$$T_c \propto n_c^{1/3} \quad (1.6)$$

1.3.2 Magneto-resistencia

Un aspecto en los materiales magnéticos y la espintrónica [25] es la magneto-resistencia, que se define como la variación proporcional de la resistencia a la intensidad del campo magnético aplicado, se debe señalar que es importante tomar en cuenta la incidencia de las líneas de campo y la orientación de la muestra. La mayoría de los materiales cambian su resistividad cuando se les aplica un campo magnético externo, pero para observar el efecto de la magneto-resistencia generalmente se necesita una temperatura baja y campos magnéticos altos. La magneto-resistencia

se mide de acuerdo a los fenómenos de transporte que controlan el comportamiento de los espín-electrones considerando los mecanismos que limitan o modifican la conductividad del material.

Sobre la base dada por R. A. Smith [26], y para un semiconductor en el que sólo se toman en cuenta los factores que se ven afectados por el campo magnético B , la ecuación que describe el cambio en la resistividad de un material, la MR es:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \xi R_0^2 \sigma_0^2 B^2 \quad (1.7)$$

Esta sencilla ecuación de la MR da la relación entre la conductividad (σ), el campo magnético (B), la resistencia de Hall (R_0) y el coeficiente de dispersión magneto-resistivo (ξ), parámetros controlables en un experimento dado.

La movilidad del semiconductor también cambia significativamente, su movilidad difiere de la movilidad Hall (μ_H) por un factor que involucra los mecanismos de dispersión magneto-resistivo: los que a su vez dependen del tiempo promedio entre colisiones. La relación entre μ_H y un semiconductor magneto-resistivo μ_{MR} es:

$$\mu_{MR} = \xi \mu_H \quad (1.8)$$

donde ξ sigue siendo el factor de dispersión magneto-resistiva y μ_H la movilidad de Hall.

Los antecedentes importantes para llegar al descubrimiento de la MR fueron los estudios en los procesos de transporte del espín en estructuras multicapas. Como la demostración de la inyección del espín, en 1985 [3], en una estructura compuesta por capas de metales ferromagnéticos (FM) y no magnéticos (NM) intercalados, donde se muestra la influencia que tiene el espesor de la capa no-magnética (conductiva). Por otro lado, está el descubrimiento de la Magneto-Resistencia Gigante (GMR) [4, 5], con cambios porcentuales en la resistencia mayores a 50%. Si en las estructuras multicapas, donde el espesor de la capa (NM) conductiva es muy pequeña, entonces las capas ferromagnéticas presentan un acoplamiento atómico entre ellas, cambiando la dirección de magnetización, esto es, volviéndose antiparalela [1]. Este comportamiento de cambio paralelo a antiparalelo se reproduce periódicamente conforme se aumenta el espesor de la capa no magnética como se ilustra en la figura 1.7. Este cambio en el acoplamiento de las capas afecta al transporte de los espín-electrones.

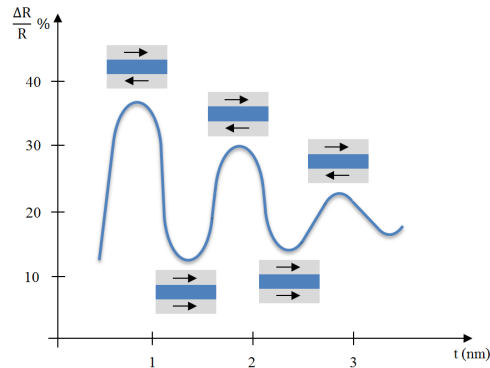


Figura 1.7 Cambio en el acoplamiento de las capas ferromagnéticas dependiendo del espesor de la capa no magnética [1]

Cuando se tiene una estructura multicapas de la forma ferromagnética / no magnética / ferromagnética (FM / NM / FM), donde se coloca un espaciador conductivo no magnético (NM) entre dos materiales ferromagnéticos, se observa selectividad en la dispersión de los electrones, mostrada por líneas continuas y discontinuas en la figura 1.8, dependiendo de la dirección de la magnetización y el acoplamiento entre las capas FM, lo cual origina el cambio en la resistencia.

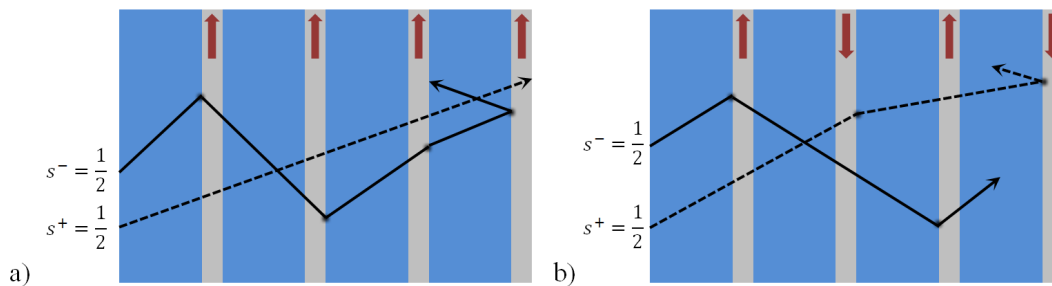


Figura 1.8 Estructura multicapas donde se manifiesta la dispersión electrónica dependiente del espín con la alineación de la magnetización a) paralela y b) antiparalela [27].

La magneto-resistencia que presentan los materiales y las estructuras tiene un comportamiento regular como lo muestran Babich et al. [4], a través de la gráfica de la figura 1.9, que también alude al descubrimiento de la magneto-resistencia gigante (GMR).

En la figura 1.9 se representan los cambios en la resistencia con respecto del campo magnético a una temperatura de 4.2 K, en capas de Fe(001)/Cr(001) crecidas por MBE sobre sustratos de GaAs (001) aplicando la corriente y el campo magnético en dirección perpendicular al sustrato (110).

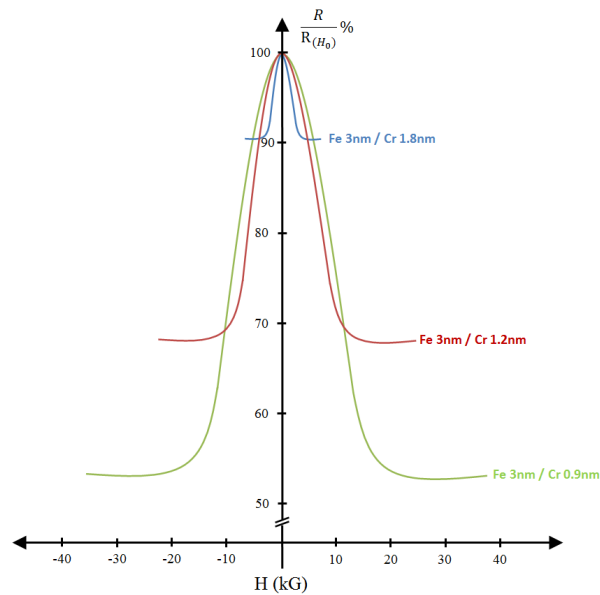


Figura 1.9 Magneto-resistencia gigante que presenta una estructura multicapas de Fe/Cr variando el espesor de la capa de cromo de acuerdo con Babich et al. [4].

Algunos otros materiales no metálicos como el antimonio de indio (InSb), el bismuto (Bi), así como los materiales ferromagnéticos presentan grandes cambios en la resistividad a temperatura ambiente y a campos magnéticos bajos [1].

1.3.2.1 Magneto-resistencia en óxidos semiconductores magnéticos

Los materiales no magnéticos, los semiconductores por ejemplo, presentan un cambio relativamente pequeño de la resistencia eléctrica o su resistividad al aplicar un campo magnético. La resistividad de un semiconductor generalmente aumenta al estar en presencia de un campo magnético, fenómeno llamado magneto-resistencia física (PMR), y se debe a la desviación de las trayectorias en línea recta de la corriente por el campo magnético.

En la figura 1.10, se presenta el comportamiento magneto-resistivo de un cristal de ZnO tipo n ligeramente dopado con aluminio. Se observa un cambio insignificante en la MR cuando se compara con la MR del mismo semiconductor con concentraciones pequeñas de tierras raras, donde se

manifiesta un aumento drástico de la susceptibilidad magnética del material. El cambio magneto-resistivo de los semiconductores es similar al que presentan las aleaciones magnéticas convencionales. Al dopar el óxido de zinc con tierras raras, se producen cambios magneto-resistivos de hasta 20% [28]. La dificultad se presenta en la disponibilidad de las tierras raras.

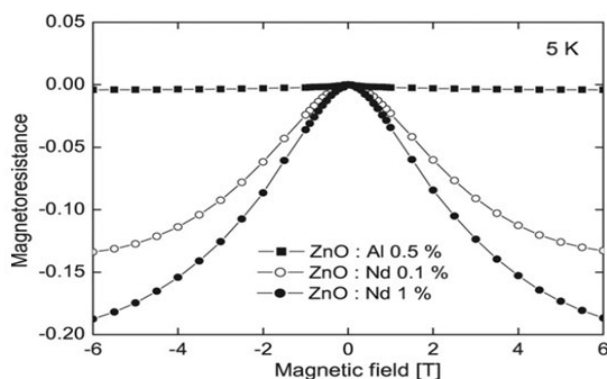


Figura 1.10 MR presente en ZnO:Al y ZnO:TR [28].

Estudios realizados sobre ZnO con diferentes metales de transición en cantidades diluidas, indican que se producen diferentes comportamientos en la magneto-resistencia provocados por el espín de los electrones de los iones magnéticos. Los cambios observados dependen de la temperatura y las características estructurales de las películas. Al diluir Cr, Mn o Fe en ZnO:Al se observan cambios complejos en la magneto-resistencia, tanto positivos como negativos, por otro lado cuando se diluye el Cu o Ni en ZnO sólo se producen cambios negativos, como se ilustra en la figura 1.11 [14].

La explicación convencional de los efectos mencionados se basa en la presencia de los iones magnéticos que contienen estados electrónicos con espín característico, como es el caso del Mn. Sin embargo, con el avance en el desarrollo de los dispositivos espintrónicos se han dado razones que obligan a estudiar a las superficies e interfaces, ya que en estas se producen efectos magnéticos por la presencia de fuerzas interatómicas que imponen a los electrones condiciones equivalentes a las que existen en los átomos de los metales de transición. Estas condiciones permiten observar el efecto del espín.

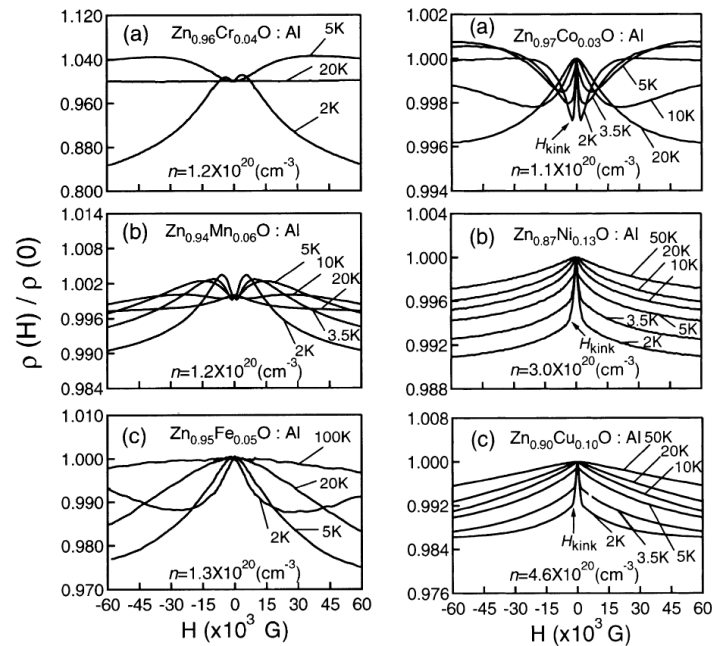


Figura 1.11 MR presente en $Zn_{1-x}MT_xO$ al diluir con Cr, Fe, Co, Ni o Cu [14].

Adicionalmente, el efecto de otras impurezas provoca que el ZnO adquiera características magnéticas, como lo presenta M. Khalid et al. [29] en su estudio de inducción al ferromagnetismo a través de la implantación de hidrógeno.

1.3.2.2 Magneto-resistencia en estructuras orientadas a la espintrónica

Las estructuras magnéticas multicapas y dispositivos magnéticos atraen la atención por la posibilidad de controlar el transporte de la energía vía el espín-electrónico. En un estudio reportado por Chen et al. [30], se construyó un diodo magnético a base de GaAs:Mn y presenta una MR negativa de $\sim 1\%$. Por otro lado, Žutić et al. [31] complementaron ese trabajo y propusieron el control del transporte de los espín-electrones en una unión p-n, donde la región p es magnética y la región n es no magnética.

En un trabajo dedicado al estudio de los fenómenos de transporte de los espín-electrones en el ZnO, presentes en válvulas de espín, Althammer et al. [32], reportan un cambio en la MR de hasta 8% a bajas temperaturas.

Una recopilación reciente del comportamiento en estructuras multicapas y algunos dispositivos magnéticos es realizada por Daughton et al. [25]. En éste artículo se mencionan los cambios

magneto-resistivos en válvulas de espín conformados por dos capas magnéticas y una capa no magnética en medio de ellas, las cuales presentan cambios entre 5-20%. Su funcionamiento radica en la magnetización de las capas ferromagnéticas; cuando la magnetización es paralela entre éstas dos capas los electrones pasan con mayor libertad, como se ilustró en la figura 1.8. En estructuras multicapas se presenta la MR gigante de 15-50%. Las estructuras se forman alternando capas magnéticas y capas no magnéticas conductoras; como se mostró en la figura 1.7 cuando las capas conductoras son del espesor apropiado se produce el acoplamiento indirecto con las capas magnéticas, las cuales magnetizan las capas magnéticas adyacentes en direcciones contrarias en ausencia de campo magnético, controlando de esta manera el transporte electrónico. Por último, en este trabajo se mencionan las uniones magnéticas túnel (MTJ) que producen cambios magneto-resistivos de 20-50%. En estas, la operación radica en el uso de una delgada capa dieléctrica que actúa como barrera túnel y seleccionadora de espín, entre una capa ferromagnética y una capa ferromagnética suave [25].

1.3.3 Histéresis Magnética

La histéresis magnética es un parámetro característico de los materiales magnéticos que ilustra la magnetización espontánea. La histéresis magnética es un ciclo de magnetización producido por la aplicación de un campo magnético externo con una determinada frecuencia a la cual el material responde con un cierto retraso debido al alineamiento de los dominios magnéticos.

Estos ciclos brindan información importante, que ayuda a describir las propiedades de los materiales magnéticos, como lo son: la susceptibilidad magnética, la coercitividad y la reluctancia. Los ciclos de histéresis magnética son gráficos de un promedio macroscópico de magnetización. Por ejemplo, la magnetización remanente M_r o J_r es un promedio macroscópico.

El ciclo de histéresis mostrado en la figura 1.12, es un comportamiento característico para la mayoría de materiales ferromagnéticos [33]. El ciclo comienza en la etapa 0, que corresponde al material desmagnetizado, al aplicar un campo magnético externo se observan varias regiones con distintas pendientes en la curva de la etapa 0 a la 1, la primer región se atribuye al crecimiento de los dominios con magnetización espontánea en la dirección del campo aplicado a expensas de otros dominios (esta región es reversible a campos bajos). La segunda región de la curva se

produce al alcanzar la permeabilidad máxima, la cual se debe al movimiento de las paredes de los dominios (DW), estos cambios son irreversibles. Al incrementar el campo magnético, el efecto del movimiento de las paredes del dominio desaparece y la magnetización se produce por la rotación de la dirección de magnetización. El cambio en la polarización o magnetización (J) es cada vez menor con respecto al incremento en la intensidad del campo, hasta llegar a la etapa 1, que corresponde a la polarización o magnetización de saturación (J_s).

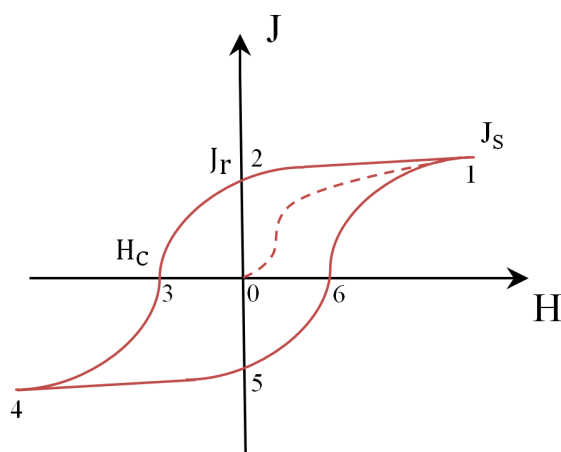


Figura 1.12 Ciclo de histéresis.

Si ahora se disminuye la intensidad del campo magnético externo, se produce la trayectoria de 1 a 2 por el cambio irreversible en la ubicación de las paredes de dominio. Si se conservara con una intensidad de campo cero, se retiene cierta magnetización, llegando a la etapa 2 con una magnetización remanente (J_r). Se requeriría aplicar un campo en la dirección opuesta (negativo) para anular la magnetización remanente. Al continuar disminuyendo o aumentando negativamente el campo se alcanza el punto 3, a éste campo se le llama coercitividad (H_c). Al seguir aumentando el campo magnético negativo, se llega al punto 4, o saturación negativa. Si ahora se disminuye el campo magnético a cero, no se llega al punto de inicio de la etapa 0, si no a la etapa 5 con una magnetización remanente negativa. En este punto sería necesario aplicar un campo positivo para reducir la remanencia de magnetización negativa. El continuo incremento del campo magnético positivo produce la trayectoria del punto 5 al punto 6. Por efectos del campo magnético (la magnetización) sobre el material, éste no presenta la misma trayectoria de 0-1 que de 6-1.

1.3.4 Coercitividad

Como se menciona en el apartado anterior, para obtener una magnetización cero en el ciclo de histéresis es necesario aplicar un campo magnético en la dirección contraria para eliminar el campo remanente, a éste campo se le llama Coercitividad (H_c). Este parámetro es muy importante para los materiales débilmente magnéticos ya que la pérdida de energía depende del área del ciclo de histéresis, entonces a menor valor de coercitividad menor pérdida de energía. La ganancia o la pérdida de energía se relaciona con el cambio de fase que experimenta el material debido al movimiento de los momentos magnéticos al ser magnetizados y su tendencia a regresar a su orientación inicial al retirar la magnetización. De acuerdo a la coercitividad de los materiales, también se pueden clasificar en [1]:

- Magnéticos blandos (Soft Magnetics). Son los materiales que presentan una respuesta débil ante un campo magnético aplicado (usualmente con una coercitividad menor a 100 A/m). En éste tipo de materiales la coercitividad es muy importante, ya que a menor área del ciclo de histéresis se tiene menor pérdida de energía.
- Magnéticos duros (Hard Magnetics). Estos materiales responden fuertemente ante la aplicación de un campo magnético y presentan una coercitividad por encima de 100,000 A/m.

1.3.5 Susceptibilidad Magnética

En un material magnético a temperaturas mayores a la temperatura de curie (T_c) el orden ferromagnético deja de existir y el material se vuelve paramagnético, debido a que los momentos atómicos experimentan fluctuaciones térmicas aleatorias y rompen el ordenamiento de los momentos magnéticos. Un campo aplicado induce el alineamiento de los momentos magnéticos, provocando una magnetización M que varía linealmente con H , a excepción de grandes campos magnéticos o a temperaturas cercanas al punto de Curie. La susceptibilidad es definida como:

$$\chi = M/H \quad (1.9)$$

Esta es una cantidad adimensional, la cual diverge cuando la temperatura tiende a la temperatura de curie ($T \rightarrow T_c$). Por encima de T_c , la susceptibilidad se comporta de acuerdo a la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.10)$$

donde C es conocido como la constante de Curie, y es del orden de 1 K.

1.3.6 Permeabilidad Magnética

La permeabilidad relativa está relacionada la permeabilidad en el vacío $\mu = \mu_r \mu_0$ y a la susceptibilidad. Expresada con respecto a materiales lineales, isotrópicos y homogéneos (LIH), se define como la capacidad de un material de atraer o hacer pasar a través de este un campo magnético. La permeabilidad depende de la densidad de flujo del campo magnético y la intensidad del mismo:

$$B = \mu H \quad (1.11)$$

La permeabilidad relativa μ_r es una cantidad adimensional definida como μ/μ_0 . Por lo que se puede obtener la relación de la permeabilidad relativa con respecto a la susceptibilidad magnética $\mu_r = 1 + \chi$. La permeabilidad relativa es mayormente discutida en materiales débilmente ferromagnéticos, donde μ_r puede tomar valores de hasta 10^4 ó más.

Resumen

Se hizo una breve descripción de las propiedades magnéticas de los materiales partiendo de lo fundamental; el electrón y su momento magnético, y se mencionan los efectos que provocan las interacciones de los momentos magnéticos en los sólidos en presencia de un campo magnético.

Por su relevancia actual, por ejemplo, en las memorias magnéticas y los dispositivos espintrónicos, se señalan algunos eventos históricos para citar a los pioneros en el descubrimiento y la descripción de las características magnéticas en los materiales.

Se presentó la clasificación de los materiales de acuerdo al ordenamiento de los momentos magnéticos y la respuesta de estos al ser excitados por un campo magnético externo.

Cabe señalar que para el uso de los materiales magnéticos, como los metales de transición, no necesariamente se requiere de la aplicación de campos magnéticos, las propiedades magnéticas se pueden aprovechar para controlar el espín de sus electrones.

Al final de este capítulo se describieron algunas de las características esenciales de los materiales magnéticos relacionadas con sus aplicaciones, haciendo especial énfasis en la magnetorresistencia.

Capítulo 2

Materiales Magnéticos y dispositivos

El propósito de la investigación de los materiales magnéticos y los dispositivos es el control de los mecanismos de transporte espín-electrónico. Por lo tanto, surge el interés en el estudio de la espintrónica que explora la posibilidad de aprovechar dos de las propiedades del electrón; su carga y su espín. Hoy en día se investiga ampliamente la espintrónica en aleaciones magnéticas y en los semiconductores, por su importancia tecnológica y su uso en dispositivos. Se ha reportado ampliamente sobre dispositivos que estudian el transporte espín-electrónico: sensores [34], espín-LED's [6], espín-FET's [7], dispositivos lógicos [8] y memorias magnéticas (MRAM's) [9], sin embargo, aún se necesita más estudio para describir los fenómenos que originan la manifestación de las características magnéticas y el transporte espín-electrónico.

Los materiales empleados para la espintrónica son aquellos que presentan propiedades magnéticas. Comúnmente las propiedades magnéticas se presentan en los metales, aleaciones metálicas y aleaciones Heusler (Apéndice A). En los metales se presenta una fuerte orientación del espín, esto permite la manipulación de sus momentos magnéticos, los cuales están contenidos dentro de los dominios magnéticos en materiales ferromagnéticos. El llenado incompleto de las orbitas d o f origina, como ya se ha mencionado en el capítulo 1, el carácter magnético. Por ejemplo, si se diluye cobalto en cobre, los electrones $3d$ del cobalto hibridizarán con los electrones $4s$ del cobre, resultando en la ampliación de los niveles energéticos a una característica Gaussiana en la densidad de estados permitidos.

El magnetismo de los sólidos macroscópicos depende de cómo los momentos magnéticos se encuentran organizados en el material, originando propiedades características tales como; paramagnetismo, diamagnetismo, antiferromagnetismo, y de particular importancia, el ferromagnetismo. Estas propiedades se manifiestan por sí solas en algunos elementos metálicos. Sólo dieciséis elementos tienen ordenamiento magnético en estado base y, a excepción del oxígeno, pertenecen a las series de transición $3d$ o $4f$. Los iones de estos materiales son de interés porque presentan diferentes comportamientos magnéticos al introducirse en otros materiales o al formar aleaciones. Por lo que se puede aprovechar la presencia de estos momentos magnéticos con una fuerte orientación del espín de sus electrones ($1/2$ ó $-1/2$).

Las diferentes propiedades magnéticas que se observan en los materiales al incorporar iones magnéticos radican en las características del metal empleado [14].

2.1 Materiales metálicos y aleaciones

La cristalinidad en los materiales es de particular importancia en el comportamiento magnético y electrónico. Diversos materiales metálicos, compuestos de tierras raras y metálicas son ampliamente estudiados por sus propiedades magnéticas intrínsecas, atribuidas al llenado incompleto de sus capas electrónicas y a otros fenómenos [22]; como por ejemplo el efecto de doble intercambio (Apéndice A). En el caso específico de las aleaciones Heusler sus componentes por separado exhiben características magnéticas débiles o prácticamente nulas, pero una vez que conforman una aleación con una determinada estequiometría adquieren características magnéticas intensas.

Como se ilustra en la figura 2.1 para el caso del ión de Fe^{3+} y de acuerdo con la regla de Hund, el valor máximo del momento angular del espín se alcanza cuando las capas electrónicas están a medio ocupar. Otro ejemplo de media ocupación sería teniendo 5 electrones en la capa $3d$ o siete electrones en la capa $4f$ con una configuración electrónica dada como sigue: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7$, respectivamente. La regla de Hund se señala en el apéndice A.

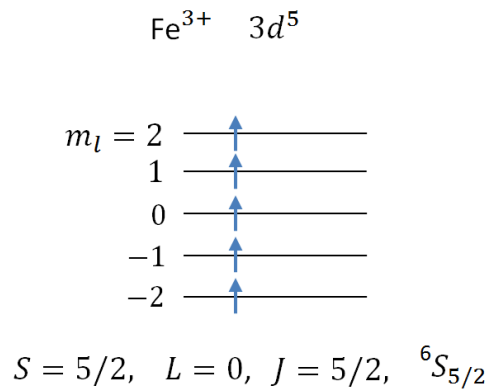


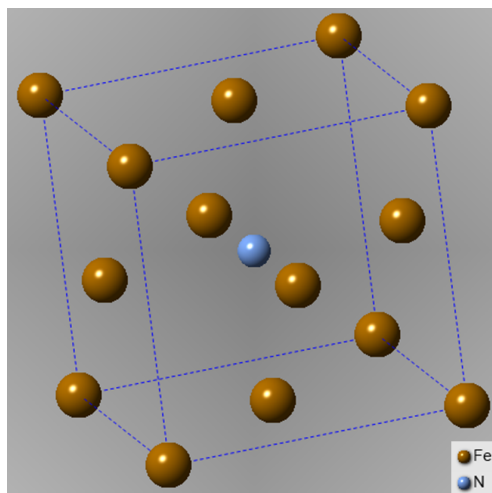
Figura 2.1 Ilustración de la regla de Hund para mostrar el estado base del multiplete del Fe^{3+} .

Hay materiales o compuestos que poseen o no características magnéticas, pudiéndose incrementar o surgir al incluirse elementos impurificantes en sitios intersticiales o sustitucionales e inclusive cuando se presentan vacancias u otros defectos estructurales en la red cristalina.

2.2 Compuestos intersticiales

Un compuesto o aleación intersticial se forma cuando un átomo de radio pequeño se posiciona en un intersticio de la red metálica. Algunos átomos importantes por su radio atómico pequeño, adecuados para este proceso, son boro, nitrógeno, hidrógeno y carbono; su importancia radica en que mejoran las propiedades magnéticas al insertarse en la red cristalina de algunos metales. Frecuentemente, los metales cristalizan en estructuras de tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrado en las caras (FCC) o empaquetado hexagonal compacto (HCP). En la figura 2.2 se presenta el caso de la estructura Fe_4N con nitrógeno situado en un intersticio ubicado en el centro de la celda FCC, en esta condición se obtiene un fuerte ferromagneto con características metálicas [22].

Otros factores como los defectos puntuales y bidimensionales ocasionados por elementos extraños a la red son responsables del carácter magnético que manifiestan aleaciones, compuestos, dieléctricos e inclusive semiconductores.

Figura 2.2 Compuesto intersticial Fe₄N [22].

2.3 Semiconductores Magnéticos

La mayoría de materiales semiconductores no presentan propiedades magnéticas, aunque al introducir iones magnéticos en ellos se presentan estas propiedades. El metal de transición debe diluirse en una cantidad adecuada para mantener las características semiconductoras. En el caso de los semiconductores surge un gran interés porque se puede aprovechar el gran desarrollo tecnológico de estos y potenciarlo utilizando el momento magnético intenso que presentan los iones de los metales de transición, o inclusive con otros elementos (p.e. oxígeno o hidrógeno), produciéndose una ruta natural de la aplicación de los semiconductores en la espintrónica.

Las propiedades magnéticas en los semiconductores se manifiestan al impurificarlos con metales de transición, debido a los orbitales incompletos $3d$ o $4f$ de estos últimos y a su fuerte momento magnético. También se manifiesta el carácter magnético por otro tipo de razones, como en los óxidos, en que las vacancias de oxígeno u otros defectos propician las propiedades magnéticas [15].

Dependiendo del metal de transición utilizado para obtener semiconductores magnéticos se manifiestan los comportamientos característicos de la histéresis y la magneto-resistencia, como se mencionó antes. Para adentrarse al estudio de estos materiales es interesante considerar la menor complejidad del comportamiento magneto-resistivo que introducen el Cu y Ni mostrado por Jin et

al. [14], por lo que al momento del análisis se pueda indagar en los factores que propician este comportamiento.

2.3.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)

La espintrónica con semiconductores se desarrolla principalmente a través de los DMS (Diluted Magnetic Semiconductors), que son semiconductores con una cantidad menor al 5% de átomos de metales de transición (MT).

A los semiconductores normalmente se les impurifica para obtener el tipo de conductividad requerido y para controlar la concentración deseada de portadores de carga. El arseniuro de galio (GaAs) se dopa con zinc o carbono para producir conductividad tipo p y se dopa con telurio, selenio, azufre o estaño para reforzar su carácter tipo n. La figura 2.3 ilustra la red del GaAs tipo p impurificado con Zn. Aunado al tipo de conducción del semiconductor que produce la impurificación “convencional”, para producir propiedades magnéticas se agregan impurezas de elementos metálicos con capas atómicas *d* y *f* a medio llenar, en porcentajes de concentración bajos, considerados “diluidos”.

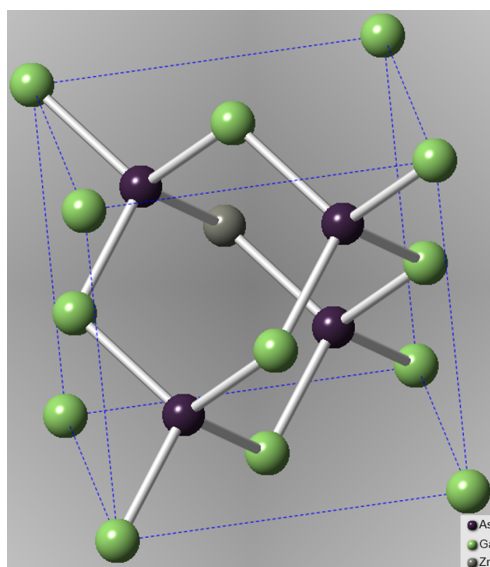


Figura 2.3 Estructura cristalina del GaAs tipo - p (impurificado con Zn).

El metal diluido debe de estar por debajo del límite de solubilidad del semiconductor. Sin embargo, no es una regla que al agregar iones de metales de transición se imprima el carácter

magnético al material, muchas veces se producen de manera indirecta con la participación de defectos [15]. Por otra parte, una de las limitaciones que se presenta en los semiconductores es la baja temperatura de Curie (T_c). La T_c reportada para GaAs es de 200K [35], lo que limita su aplicación en dispositivos a temperatura ambiente.

Dos semiconductores que actualmente están siendo estudiados para su aplicación a la espintrónica son: el ZnO [10] y el GaN [36], materiales que pueden alcanzar una T_c por encima de la temperatura ambiente, ambos son de banda directa y con propiedades importantes para su aplicación a dispositivos electrónicos.

La investigación y obtención de DMS con valores de T_c sobre la temperatura ambiente facilitaría el desarrollo de los dispositivos espintrónicos y abre la posibilidad de incorporarlos a la tecnología de los semiconductores.

Tal como lo sugiere el gran número de publicaciones en años recientes, las posibilidades de producir ZnO con características controladas y la oportunidad de obtener propiedades magnéticas provocan el seguimiento de este material para su aplicación en la espintrónica.

2.3.1.1 Diagrama de bandas de energía

En los semiconductores se presentan cambios en las bandas de energía al incorporar impurezas magnéticas, por lo que se requiere complementar la descripción agregando la condición energética que introducen los espín-electrones. Tomando como referencia al efecto Zeeman, se sabe que al aplicar un campo magnético a un material se manifiestan nuevos estados de energía permitidos. Las características magnéticas que brinda el metal diluido produce, de manera análoga, la división de las bandas de energía de los portadores asociado con la interacción del espín en el material. En la figura 2.4 se representan estos efectos en los diagramas de bandas para películas semiconductoras magnéticas tipo p y tipo n. En ambos casos se produce un desdoblamiento; tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia. No obstante, se concentra el análisis en los electrones y la banda de conducción como se muestra en la figura 2.4.

La importancia en la banda de conducción radica en que los huecos pierden rápidamente la orientación del espín, como resultado del fuerte acoplamiento espín-orbita en la banda de valencia y la dependencia del desdoblamiento de la banda con el vector de onda [37].

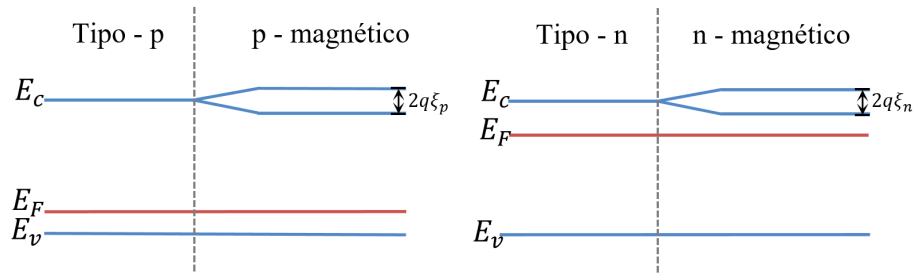


Figura 2.4 Diagrama de bandas de energía de semiconductores magnéticos.

El cuanto energético o la división producida en la banda de conducción oscila en valores de algunos cientos de meV según lo reportado por M. Abolfath et al. [38].

2.3.2 Óxidos Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMO's)

Uno de los criterios de selección de los DMS para su aplicación a la espintrónica es que tengan una T_c mayor de 300 K. En la búsqueda de DMS con alta T_c , se han realizado gran cantidad de estudios y simulaciones basadas en modelos teóricos. Estas aproximaciones sobre el ferromagnetismo se han hecho principalmente en semiconductores con estructura zinc blenda como el GaAs. En otro trabajo de materiales magnéticos con estructura de tipo wurtzita se predice que el óxido de zinc tipo p combinado con una cantidad menor al 5% de Mn y una concentración de aceptores de $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ debería tener un valor de T_c mayor a 300 K [39].

Otros óxidos semiconductores magnéticos diluidos llaman también la atención para producir ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTFM). Se han explorado diversas películas aislantes [40] y óxidos semiconductores como In_2O_3 [41], SnO_2 [42], CuO [43], Cu_2O [44] y TiO_2 [45]; a excepción del CuO y Cu_2O todos los demás son óxidos de ancho de banda grande.

En la figura 2.5 se ilustra una posible trayectoria de los electrones en la estructura del ZnO con cantidades diluidas de cobalto, $\text{ZnO}:\text{Co}$, esta probablemente se vea afectada por los mecanismos de dispersión (defectos en la red, impurezas ionizadas e impurezas neutras), además de que su trayectoria se modifica por la presencia de los iones magnéticos incrustados en la red del DMO.

El Mn tiene posiblemente el momento magnético más intenso cuando está en un estado de valencia de 2+, aunque el cálculo por el modelo de la aproximación local de densidad de espines (LSDA) sugiere que el Mn^{3+} actúa principalmente en su estado base [46]. Cabe mencionar que

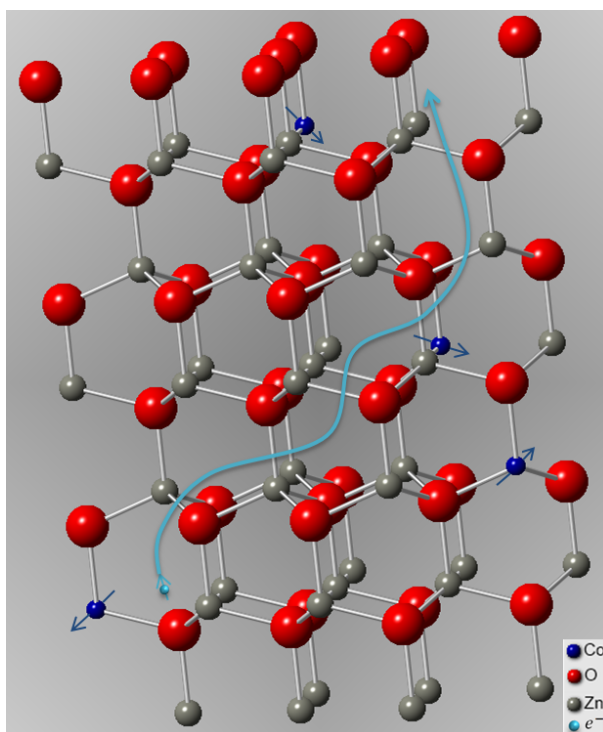


Figura 2.5 Representación esquemática del $Zn_{1-x}Co_xO$ (Simulación de la estructura realizada en Crystal Maker).

la concentración electrónica es un parámetro muy importante a la hora de la obtención del RTFM en las películas magnéticas. Las vacancias de oxígeno promueven el aumento en la concentración de electrones en el ZnO y, como es reportado por M. J. Calderón [24], las altas concentraciones de portadores contribuyen al comportamiento magnético, lo cual coincide con lo reportado por Bouzerar et al. [15] donde las vacancias de oxígeno inducen las propiedades magnéticas en los óxidos semiconductores.

En el estudio de M. J. Calderón [24] sobre el ferromagnetismo en los DMO se señala la falta de una explicación concreta con respecto al origen del FM. Aunque indica que este puede ser un efecto extrínseco debido a la interacción directa entre los momentos magnéticos en clusters de la impureza magnética o debido a alguna propiedad intrínseca causada por el acoplamiento de intercambio entre el espín de los portadores y los momentos magnéticos. En este mismo estudio se señala la sensibilidad que los DMO tienen al método de preparación y que la ausencia de ferromagnetismo puede ser resultado de tener baja concentración de portadores, considerando que la alta densidad de portadores de carga activa el comportamiento ferromagnético en los DMO [24].

Los estudios publicados sobre el ferromagnetismo en los óxidos semiconductores magnéticos indican una fuerte dependencia del método de síntesis con la propiedad RTFM. Por lo reportado en la literatura, el ZnO sintetizado en condiciones ambientales, incorporando manganeso en cantidades menores al 5% presenta paramagnetismo y, en contraparte, presenta paramagnetismo y ferromagnetismo cuando el proceso de obtención se realiza en un ambiente cerrado. Por lo tanto la síntesis de ZnO se debe realizar tomando en cuenta las condiciones de preparación, tal como lo demuestra el estudio de M. El-Hilo et al. [47]. Además en este artículo se atribuye el ferromagnetismo a las vacancias de oxígeno (V_O), aunque estas posiblemente aumentan al momento de introducir al Mn.

En el estudio de Behan et al. [48] sobre ZnO adicional a la impurificación de aluminio, se le introduce cobalto o Mn. Se encuentra que las muestras que contienen cobalto presentan magneto-resistencia negativa y una contribución positiva de manera independiente al momento magnético del espín del cobalto, mientras que con el Mn no es claro el comportamiento. En este estudio el comportamiento negativo de la MR se atribuye al ferromagnetismo de la muestra. La MR además de mostrar el cambio de la resistencia con respecto al campo aplicado, prueba la interacción entre los portadores y los iones por defectos.

En trabajos previos realizados por Jin et al. [14] con películas de ZnO dopadas con MT, se encontró que la MR puede ser positiva, negativa o una combinación de ambas, debido a los mecanismos de transporte que compiten al aplicar el campo magnético.

Los valores porcentuales de magneto-resistencia más altos reportados en válvulas de espín en estructuras a base de ZnO son de 1.38% y 1.12% (90K) para espesores de 3 y 10 nm, respectivamente, como los reportados por Ji et al. [49]. Sin embargo, según los estudios de Althammer et al. [32] se presenta magneto-resistencia por encima del 8% a bajas temperaturas en estructuras de la forma ferromagnéticas - ZnO - ferromagnéticas (FM/ZnO/FM).

A finales del 2013 Nenashev et al. [50] propusieron un mecanismo en los DMS que fomenta una alta magneto-resistencia positiva, cuando la conductividad hopping domina a través de las impurezas donadoras no-magnéticas. Sin embargo, la variedad de efectos magneto-resistivos que abundan en los DMS's hacen difícil que por el momento se pueda determinar con precisión los mecanismos físicos responsables de estos efectos.

En la última década se ha estudiado el ferromagnetismo a temperatura ambiente en CuO y Cu₂O, debido a que son de los pocos óxidos semiconductores binarios de banda directa y conductividad nativa tipo p [51]. Esos estudios indican que el Cu₂O mezclado con cobalto y co-dopado con otros metales (Al, Vn, Zn) adquiere propiedades magnéticas. Se observa Ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTFM) cuando mezclan el Cu₂O con 5% de Co y 0.5% de Al, el compuesto de Cu₂O resulta con una coercitividad de aproximadamente 50 Oersteds (Oe).

2.3.3 DMS's Nanoestructurados

Una parte relevante en los semiconductores magnéticos es la explicación del origen de sus propiedades magnéticas. El magnetismo en los materiales conformados de cristales nanométricos debería ser originado por la existencia, entre otros factores, del acomodo de la estructura del material para acoplar los dominios magnéticos. Estos últimos, según lo reportado años atrás [52], considerados de tamaños micrométricos.

Un estudio reciente sobre películas a base de Ni-Zn-Co discute ampliamente la relación entre los dominios magnéticos y la estructura cristalina, donde se remarca que los dominios magnéticos pueden conformarse dentro de cristales nanométricos [53], lo cual apunta a la posibilidad de nano-dominios magnéticos causantes de la manifestación de características magnéticas en muestras nanocristalinas.

Muestras nanoestructuradas de ZnO:Mn con dopajes de entre 5-25% [46], presentan ferromagnetismo y paramagnetismo a temperatura ambiente (de acuerdo a las curvas M-T y M-H), defectos causados por la incorporación del Mn a la red hexagonal (wurtzita) del ZnO y clusters de una segunda fase ZnMnO₃, estos últimos reportados en muestras con una concentración de 10% y 15% de Mn, las cuales presentan paramagnetismo.

De acuerdo a lo reportado por Duan et al. [46], las nanoestructuras en el ámbito de los DMO's a base de ZnO dopado con Mn son de particular importancia, debido a su posible aplicación en memorias magnéticas, ferrofluidos y biomedicina. También se aborda en su trabajo la concentración óptima de Mn para crecer Zn_{1-x}Mn_xO de una sola fase. Por lo que Duan et al. señala que la concentración de Mn ideal para formar realmente películas DMO's debe ser menor al 1.25%.

Y. Jiang et al. [54] también reporta un estudio acerca de películas de ZnO:Mn. La incorporación de Mn promueve en estas películas la presencia de propiedades ferromagnéticas o paramagnéticas y la modificación de los parámetros de red. Se relaciona el aumento de la constante de red en la estructura tipo wurtzita (tanto en “a” como “c”) con la manifestación de estas características magnéticas. Por lo cual surgen, algunas interrogantes por resolver en cuestión de cuáles son los fenómenos que inducen el ferromagnetismo.

A través de los resultados de Moontragoon et al. [55], el cual expone que al diluir con Mn, la presencia de estos iones juega un papel importante en el comportamiento magnético, óptico y estructural en el ZnO, debido a la presencia de antisitios de Mn (Mn en sitios Zn). Esta condición no sólo modifica el ancho de banda de energía, sino que también altera la fotoabsorción. Se encuentra que el tamaño de grano de $Zn_{1-x}Mn_xO$ depende de la concentración de Mn en la matriz del ZnO (p.e. el tamaño de grano decrece conforme se incrementa el dopaje con Mn).

2.4 Propiedades generales del ZnO

En seguida se hace una descripción breve de los estudios recientes más relevantes de este material para los propósitos de este trabajo.

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI de banda directa con ancho de banda prohibida amplio (~ 3.36 eV), lo que le da la posibilidad de soportar altos campos eléctricos, menor ruido electrónico y operación a alta temperatura y potencia. Cuenta con una estructura cristalina hexagonal wurtzita en condiciones ambientales. Su punto de fusión es de 1975°C . A consecuencia de la presencia de intersticiales de Zn y vacancias de oxígeno su conductividad nativa es tipo n . El material es apto para su aplicación en optoelectrónica por su energía de enlace de excitón alrededor de ~ 60 meV, lo cual produce un alto rendimiento en la recombinación radiativa en los dispositivos electroluminiscentes. Otra de las características de este material, combinado con otros elementos como el Al, es su transparencia lo que la sitúa en un papel importante dentro de la electrónica transparente [56].

En los últimos años y a consecuencia de la necesidad de mejorar el control del transporte de energía de forma más eficiente y no únicamente a través de la carga del electrón, se está investigando al ZnO que al introducirle impurezas magnéticas pueda presentar T_c por encima de la temperatura ambiente para aprovechar las propiedades del espín del electrón [46]. Para ese propósito al ZnO se le debe impurificar con metales de transición para que desarrolle propiedades magnéticas, en conjunto con sus propiedades semiconductoras y su posterior aplicación en dispositivos espintrónicos. Uno de los temas de investigación de mayor relevancia sobre el ZnO en los últimos años está dirigido a la obtención de conductividad tipo p , para esto se ha propuesto utilizar Li, K, N y As o incluso cobre y plata como elementos dopantes; los resultados obtenidos son diversos y aún discutibles, porque algunos de estos elementos producen niveles aceptores profundos y no necesariamente una conducción de huecos importante [57].

2.5 Películas y dispositivos magnéticos

De manera breve se abordan temas importantes relacionados con las películas y los dispositivos espintrónicos. Primero se discute la posibilidad de sintetizar y desarrollar películas DMS's con las características necesarias para su aplicación a los dispositivos. En seguida se describen las posibles estructuras para dispositivos.

2.5.1 Transporte espín-electrónico y estructuras de materiales semiconductores magnéticos

Un tema fundamental es el transporte electrónico en películas con el espesor necesario para la construcción de dispositivos espintrónicos. El transporte electrónico controlado por el espín se puede observar en escala nanométrica a distancias correspondientes a la longitud de difusión del espín; por esto, en los dispositivos espintrónicos las estructuras incluyen películas activas con espesores de algunos nanómetros, ya que el transporte se produce en dirección perpendicular al plano principal de las estructuras.

Por otra parte, la caracterización de semiconductores y dispositivos magnéticos se hace por diversas técnicas, la más conocida es la medición de la magneto-resistencia. En este caso las mediciones se realizan sobre el plano de las películas en trayectorias de algunos milímetros y las

mediciones se toman con una variante de la técnica de van der Pauw [58], método que se usa para determinar las características eléctricas de los semiconductores. Las mediciones de magneto-resistencia reflejan el comportamiento promedio del efecto del espín del electrón cuando se hace variar el campo magnético aplicado, señalando la influencia que tiene la temperatura en la medición. En la figura 2.6 se ilustra la forma en que se coloca la muestra para la medición de las propiedades eléctricas por el método de van der Pauw respecto al campo magnético y al flujo de la corriente en los contactos.

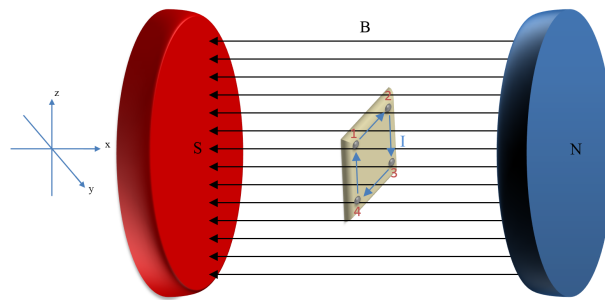


Figura 2.6 Esquematación de como se coloca la muestra con respecto al electromagneto.

Convencionalmente en el método de van der Pauw se hace fluir una corriente del punto 1 a 2 y se mide la diferencia de potencial de 3 a 4, así en los demás pares de contactos, pudiendo calcular la resistencia a través de la ley de Ohm. Se utiliza este método añadiendo la aplicación de un campo magnético al momento en que fluye la corriente de un contacto a otro. Se debe tomar en cuenta que las líneas de campo magnético influyan en la mayor parte del volumen, por lo que se hacen incidir de manera perpendicular a la película y al flujo de la corriente. No obstante, se han reportado métodos que obtienen buenos resultados cambiando el ángulo de incidencia del campo.

2.5.1.1 Longitud característica del transporte espín-electrónico en estructuras semiconductoras magnéticas

Para el análisis de los mecanismos de transporte necesarios para obtener las ecuaciones del cambio en la resistencia por efecto del campo magnético, se utilizan las ecuaciones de continuidad de corriente y se incluyen los diferentes factores que determinan la dispersión electrónica. El transporte de los electrones con espín-polarizado se puede producir por difusión en forma análoga al transporte por difusión de electrones en semiconductores. La diferencia en la descripción del

transporte de electrones con espín polarizado es que se considera la longitud de fase (L_φ), que corresponde a la longitud en la que los electrones se dispersan elásticamente en un material cambiando su momento, pero sin alterar de manera significativa su fase. Esta longitud característica es de algunos nanómetros y se puede tomar como una referencia al señalar las dimensiones de las estructuras o películas.

Además, considerando el transporte de los electrones con espín polarizado sobre longitudes grandes a lo largo del volumen o extensión de la película magnética se deben tomar en cuenta los valores promedio de conducción electrónica. Cuando no se tiene continuidad en los estados permitidos, por la complejidad de las estructuras, el transporte de los electrones con espín polarizado se produce por el mecanismo de tunelamiento o el mecanismo hopping (o de saltos), o por una combinación de ambos, entre los niveles de energía permitidos, localizados en las diferentes regiones magnéticas (dominios magnéticos), con la intervención de clusters magnéticos, iones metálicos e interfaces dentro del material. De acuerdo a lo reportado por Soltan et al. [59] y Althammer et al. [32], la longitud de difusión de los electrones espín polarizado es del orden de 10 nm. Este valor señala la importancia del método de síntesis y el espesor de las películas para optimizar las densidades de corriente de espín.

El cálculo para obtener una aproximación de la longitud de difusión (l_{sd}) empleado por Althammer et al. [32], considera la trayectoria libre media, la longitud de cambio de estado del espín, la concentración electrónica y la resistividad eléctrica.

Una representación sencilla de la longitud característica de relajación de la fase se expresa como el producto de la constante tiempo de coherencia de fase (τ_φ) y la velocidad de Fermi (v_f), de acuerdo a la siguiente expresión;

$$L_\varphi = v_f \cdot \tau_\varphi \quad (2.1)$$

Por esto, los procesos de transporte de espín en estructuras de varias capas pueden observarse cuando las dimensiones, en dirección perpendicular al plano del sustrato, de las estructuras corresponden a algunas decenas de nanómetros. En esa situación se mejora el control de la corriente de espín y los cambios en la magneto-resistencia de los dispositivos.

En resumen deben distinguirse dos situaciones muy concretas. En primer lugar que la magneto-resistencia se puede medir en películas de semiconductores magnéticos considerándolas como materiales masivos o volumétricos en las que los cambios en la magneto-resistencia son el resultado del comportamiento promedio del espín a la aplicación de un campo magnético externo. Por otro lado, se puede producir y observar el transporte de espín o la inyección de espín en dirección perpendicular al plano de las estructuras, formadas con películas de materiales magnéticos, cuando se tienen estructuras de varias capas y el espesor de las mismas, donde fluye la corriente, es del orden de la longitud de difusión de los electrones con espín polarizado.

2.5.2 Dispositivos espintrónicos

Una vez que se han señalado los factores que controlan el transporte de carga y las propiedades de las películas semiconductoras magnéticas se pueden abordar algunos detalles relacionados con los dispositivos espintrónicos. Los dispositivos espintrónicos más comunes son los de dos terminales; la válvula de espín y los diodos magnéticos cuyas propiedades dependen de la polarización del espín de los electrones. Žutić y Fabian [31] proponen principalmente dos dispositivos espintrónicos; la unión p-n magnética y el transistor bipolar magnético.

En la última década, se han realizado dispositivos espintrónicos para la inyección o detección del espín a base de semiconductores, donde el inyector o detector es el semiconductor magnético [60, 30].

P. Chen et al. [30], realizaron un diodo magnético a base de la unión de p - GaAs / n - GaAs, donde el GaAs tipo p actúa como material magnético. El diodo magnético presenta características interesantes, como son: una curva I-V en la que se identifican como mecanismos de transporte de carga predominantes la emisión termoiónica y tunelamiento, la coercitividad y la magneto-resistencia (con una variación de 1.02%) medidas a bajas temperaturas corroboran la presencia de propiedades magnéticas en el semiconductor. El diagrama de bandas de la unión p-n se ilustra en la figura 2.7 alternando el material magnético.

El semiconductor magnético se puede utilizar como selector de espín, debido al desdoblamiento de la banda de conducción, donde al recombinarse los electrones con espín polarizado producen luz circularmente polarizada [23].

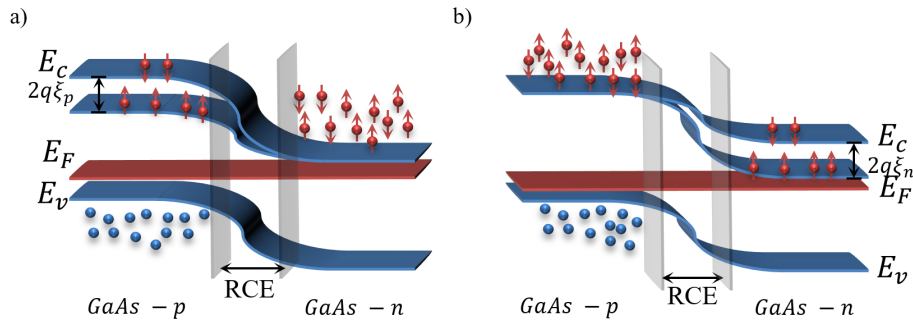


Figura 2.7 Diagrama esquemático de uniones p-n a base de GaAs, donde en a) el semiconductor tipo p es el magnético y en b) el semiconductor magnético es el tipo n

Matthias Althammer et al. [32], realizaron una válvula de espín con la finalidad de estudiar las propiedades de transporte y el desfase del espín en la heteroestructura. Estudio en el que utilizando un arreglo multicapas de la forma FM/ZnO/FM, se reporta una variación del 8% en la MR a bajas temperaturas, lo que prueba el transporte de los espín-electrones a través del ZnO.

2.5.2.1 Propuesta de dispositivo espintrónico y diagrama de bandas de energía

Para la construcción de los dispositivos espintrónicos es de vital importancia la definición de las dimensiones que se requieren para observar o controlar el transporte de espín. Por lo cual toman relevancia la longitud de difusión y la longitud característica de relajación de la fase de los espín-electrones.

Los espesores de las capas activas de los dispositivos espintrónicos no deben exceder la longitud característica de relajación de fase, para asegurar que la corriente a través del arreglo esté constituida por los espín-electrones. Como se indicó antes, la longitud de fase reportada es de algunas decenas de nanómetros, por lo que estos espesores dan una idea de las magnitudes en la que se debería trabajar.

Para reducir efectos de dispersión producidos por falta de homogeneidad en áreas grandes los dispositivos de prueba deben construirse en pequeñas áreas para evitar la dispersión que introducen las superficies. Estas consideraciones deben observarse para facilitar la distinción de la corriente de espín con respecto a otros mecanismos de conducción de la corriente electrónica.

Los espesores de las capas metálicas deben también tomarse en cuenta para reducir el efecto de la resistencia de contacto y asegurar la inyección de espín.

En la figura 2.8 se presenta el esquema para la formación de un dispositivo espintrónico a base de ZnO, que puede servir como seleccionador de espín o para producir luz circularmente polarizada. En la figura se presenta el esquema físico de una estructura completa conformada por la homounión p-n de ZnO, donde la capa tipo p está diluida con un MT para brindarle el carácter magnético, y la formación de la barrera Schottky es debida a la unión del metal con el semiconductor tipo n^+ , donde el metal establece la inyección de electrones con espín polarizado. En la figura 2.9 se presenta su correspondiente diagrama de bandas de energía.

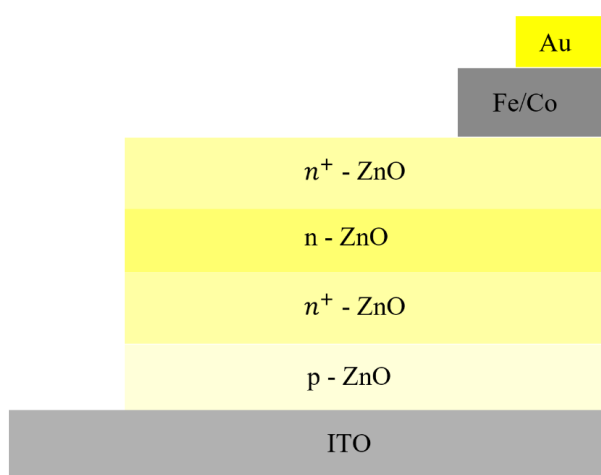


Figura 2.8 Esquema físico de una estructura espintrónica completa a base de ZnO formada por una homounión p-n y de una barrera Schottky.

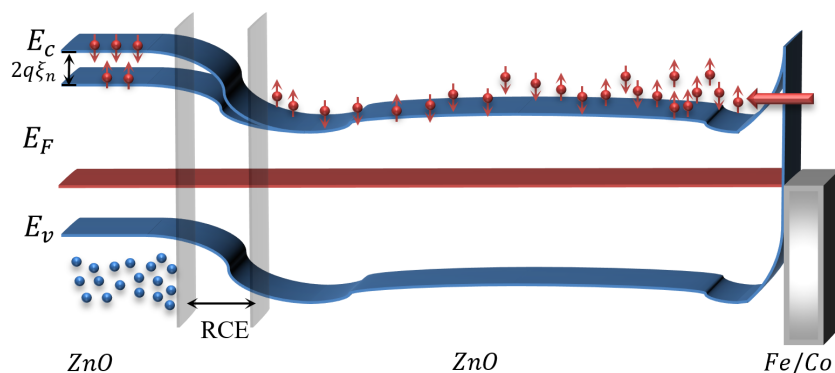


Figura 2.9 Bandas de energía esquematizadas de la homounión p-n a base de ZnO y la barrera Schottky

Por otra parte, y considerando que la síntesis de películas de ZnO tipo-p aún presenta dificultades tecnológicas, pueden realizarse heteroestructuras a base de ZnO para aplicaciones espintrónicas utilizando otros óxidos semiconductores de esta conductividad. Se propone esta posibilidad

porque durante la metodología de fabricación de estructuras espintrónicas se usan etapas que involucran tratamientos térmicos que pueden modificar el carácter tipo-p de las películas de ZnO. Es usual que por los tratamientos térmicos se produzcan reordenamientos atómicos, con la formación de defectos que compensen la conductividad hasta volver a su conductividad nativa [61]. Para este propósito se propone utilizar Cu_2O por su carácter nativo tipo - p, ya que, de acuerdo con la literatura, manifiesta propiedades magnéticas a temperatura ambiente [51]. Utilizando estos materiales se puede realizar la heterounión (p - Cu_2O / n - ZnO). No obstante a los cambios en los niveles de energía, por el desajuste de red y las diferentes amplitudes en el ancho de banda, el transporte por tunelamiento y hopping de los espín-electrones fomentan el transporte electrónico. El óxido semiconductor magnético se obtendría impurificando al Cu_2O con níquel, hierro o cobalto, resultando la estructura: p - Cu_2O / MT / n^+ - ZnO / n - ZnO / n^+ - ZnO / MT. En la figura 2.10 se presenta el esquema de bandas de energía de la estructura propuesta.

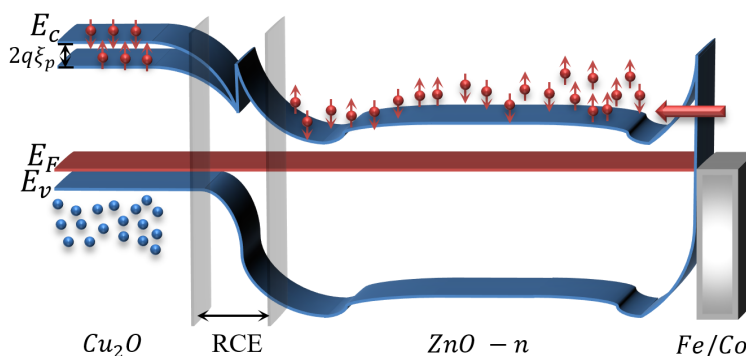


Figura 2.10 Esquema de bandas de energía de la heterounión p-n, donde; p - Cu_2O y n - ZnO, y el metal como inyector de espín.

Una segunda propuesta utilizando al ZnO es la válvula de espín con la estructura Au / n - ZnO / CoFe. En la figura 2.11 los espín-electrones se transportan por tunelamiento o saltos de un metal a otro vía la capa semiconductor. Siendo los componentes principales de la corriente; el efecto túnel y la componente “hopping”. El control de los espesores es crucial, al hablar de válvulas de espín una película semiconductor delgada permite promover el transporte mayoritario de electrones con espín polarizado.

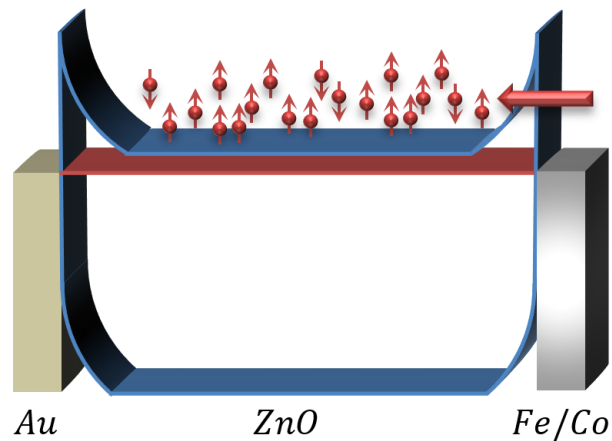


Figura 2.11 Representación esquemática de bandas de energía de la válvula de espín.

Resumen

Se presentaron las características de algunos de los óxidos semiconductores, materiales que se han venido estudiando en los laboratorios de la SEES y que poseen buen potencial para utilizarse en la construcción de dispositivos espintrónicos, en particular el ZnO. Este material se ha utilizado para realizar dispositivos, se produce en forma de películas y se han determinado sus características eléctricas y ópticas.

Se mostró también que diversos estudios enfocados en semiconductores y aleaciones magnéticas han demostrado que los defectos puntuales pueden mejorar las características magnéticas.

Se presentó la posibilidad de imprimir propiedades magnéticas a los semiconductores a través de la introducción de átomos de metales de transición o bien controlando los defectos típicos de los óxidos semiconductores.

La revisión mostrada en este capítulo se hizo para tener los elementos que permitan seleccionar algún material con propiedades magnéticas para elaborar dispositivos espintrónicos.

Se propone utilizar al ZnO como óxido semiconductor por su potencial para producir películas semiconductoras magnéticas con altas temperaturas de Curie.

Capítulo 3

Elaboración de películas ZnO:MT

En este capítulo se describen los métodos y procedimientos desarrollados que se utilizaron para la elaboración de las películas de óxidos semiconductores magnéticos (DMO). La nomenclatura que se utilizó para referir a las películas diluidas es ZnO:MT.

3.1 Antecedentes

El origen del magnetismo en las películas de DMO es un tema ampliamente discutido hoy en día, la explicación más aceptada es que se produce por la presencia de átomos de metales de transición en los semiconductores, los que generan dominios magnéticos. No obstante, se han reportado resultados que demuestran que el magnetismo se origina también por algunos defectos estructurales o en las interfaces.

La aplicación que se busca dar a los DMO es para dispositivos espintrónicos y para fabricarlos se requieren películas con espesores nanométricos. Este propósito hace necesario entender el origen de las propiedades magnéticas de las DMO nanoestructuradas (DMON). Una forma de contribuir en la comprensión de estos aspectos es a través del desarrollo de métodos para sintetizar DMON y su caracterización. Por otro lado, teniendo en cuenta el potencial tecnológico del óxido de zinc, el propósito de desarrollar métodos para producir DMON se vuelve relevante. Por las consideraciones señaladas en los capítulos previos, las DMON deberán contener una distribución uniforme de dominios magnéticos, y si estos se asocian a la presencia de átomos de metales de transición, el o los métodos de síntesis utilizados deben producir la distribución de los átomos metálicos en las películas a base de ZnO. Con el propósito de presentar el trabajo previo

que han realizado otros autores para el desarrollo de métodos para sintetizar DMON a continuación se muestra el estado del arte sobre los métodos de fabricación y se indican las características obtenidas.

Para esto Pearton et al. [62] realizaron una recopilación sobre métodos de síntesis de las películas magnéticas. El trabajo menciona las formas en que se obtienen semiconductores magnéticos con altas temperaturas de Curie (T_c) a base de ZnO con distintos metales de transición, en ese trabajo se indica la importancia del ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTFM) y otras características de las películas magnéticas.

3.1.1 Revisión de los métodos de síntesis

En seguida se examinan las técnicas empleadas por diversos autores para producir DMO con el propósito de identificar su potencial, las ventajas y sus limitaciones. Cabe recordar que el objetivo del trabajo es desarrollar un procedimiento para producir películas de óxidos semiconductores magnéticos a base de ZnO.

Panda et al. [63] mencionan la funcionalidad del depósito de películas de ZnO por evaporación térmica en vacío, con tiempos cortos y bajas temperaturas. Los depósitos se realizan en sustratos de vidrio por su transparencia y su característica de aislante eléctrico. En las muestras de ZnO tratadas térmicamente a 300°C por 15 minutos, se obtienen buenas propiedades ópticas, eléctricas y estructurales; las muestras obtenidas se utilizaron en sensores.

Kane et al. [64] produjeron monocristales de $Zn_{1-x}OMn_x$ y $Zn_{1-x}OCo_x$ por una técnica modificada de crecimiento en punto de fusión. Los autores sugieren como necesario introducir Mn y señalan al método como propicio para producir ferromagnetismo. En las muestras de $Zn_{1-x}OCo_x$ el ciclo de histéresis que observan lo explican por la presencia de clusters de Co en la red del ZnO, lo cual también explicaría su carácter ferromagnético (FM).

El método de síntesis a través de sol-gel se utiliza por la posibilidad de obtener películas a temperatura ambiente en condiciones controladas. Y. M. Kim et al. [65] aplican este método para producir películas magnéticas de ZnO, conteniendo Mn diluido en concentraciones menores al 3% ($x \leq 0.3$), utilizando sustratos de silicio. Las características ferromagnéticas que obtienen

las atribuyen a precipitados de óxido de manganeso en la interface del sustrato de silicio y al $Zn_{1-x}OMn_x$.

Un método ampliamente usado para obtener películas cristalinas es el depósito químico en fase de vapor con metalorgánicos (MOCVD). En un trabajo realizado por Chikoidze et al. [66] se reportan las propiedades semiconductoras y magnéticas de películas de ZnO con Mn hasta en un 44% atómico y de una sola fase. Aunque la concentración nominal de MT es elevada las películas presentan una concentración de portadores fija al aumentar el contenido de Mn. Se reporta un comportamiento antiferromagnético, no se reportan cambios en la concentración de portadores, y se produce el incremento en el ancho de banda de energía conforme aumenta la incorporación de Mn.

En un estudio realizado por Q. Xu et al. [67] sobre películas delgadas de ZnO:MT con concentraciones de alrededor de 9% se reporta magneto-resistencia a baja temperatura. Las películas se crecieron por depósito con láser pulsado (PLD) sobre sustratos de Al_2O_3 variando la presión de oxígeno entre 4×10^{-3} y 1.6 Pa, a temperaturas de sustrato de 390 y 824°C. Los autores observan cambios positivos en la magneto-resistencia y los atribuyen a las interacciones de intercambio espín-electrón de los orbitales *s-d* con los electrones de conducción. En dicho trabajo las muestras de ZnO con Mn o Co en concentraciones diluidas, presentan una disminución drástica en los cambios positivos de la MR cuando las concentraciones son mayores de 10^{19} cm^{-3} .

En anteriores trabajos en los laboratorios de la SEES se realizaron estudios para controlar las propiedades eléctricas del ZnO [68]. Para este propósito se estudió el comportamiento del arreglo ZnO/Al/ZnO depositado por sputtering-DC reactivo, al cual se le aplicaron tratamientos térmicos. Luego de los tratamientos térmicos a baja temperatura se produjeron películas ZnO:Al con tamaños de grano de 9 nm y un desajuste de red mínimo a lo largo del plano c.

En otro estudio para producir películas de ZnO:Zn se partió del arreglo ZnO/Zn/ZnO, en este caso se aplicó un paso de difusión térmica a bajas temperaturas y se obtuvo control sobre las propiedades eléctricas del ZnO, los resultados se reportan en [69].

En la literatura se han reportado varios resultados de investigaciones que tienen el propósito de producir películas magnéticas. En uno de ellos se reportan resultados del estudio de la aleación $Zn_{1-x}(CoFe)_xO$ depositada por sputtering. En este se observa ferromagnetismo, con temperaturas

de Curie mayores a 300 K, cuando a las películas se les aplica un tratamiento térmico en vacío [62].

En la fabricación de estructuras M. Althammer et al. [32] reportan la realización de una heteroestructura multicapas de la forma; TiN / Co / ZnO / Ni / Au, utilizando un procedimiento que combina las técnicas de epitaxia por haces moleculares (MBE), ablación láser (PLD) y depósito físico en fase de vapor por haz de electrones (EBPVD) sobre sustratos monocristalinos de Al₂O₃ (0001). En tales estructuras cuyo arreglo base es del tipo FM / ZnO / FM con electrodos ferromagnéticos, se estudió el transporte de los electrones con espín polarizado a través de la película de ZnO, los autores obtienen cambios en la MR de 8% a temperaturas bajas.

3.2 Métodos de síntesis propuestos

Los métodos que se desarrollan en este trabajo para sintetizar al óxido semiconductor magnético a base de ZnO aprovechan las características particulares del sistema zinc-oxígeno y los espesores del orden de 200 nm. Por la relevancia del diagrama de fases del sistema Zn-O, este se incluye en la figura 3.1, donde se observa que puede formarse ZnO sólido, por ejemplo en un proceso de oxidación, a diferentes temperaturas poniendo en contacto Zn con oxígeno. Se pueden usar temperaturas de $\sim 450^\circ\text{C}$ o menores aprovechando la baja temperatura de fusión del Zn.

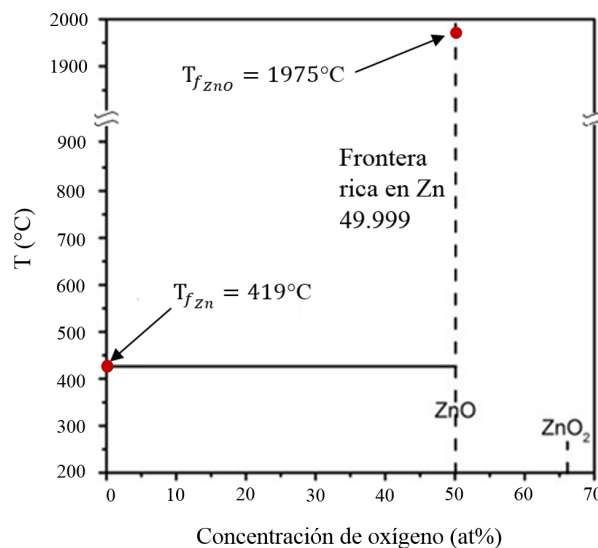


Figura 3.1 Diagrama de fases del óxido de zinc en equilibrio.

La producción de películas de ZnO con espesores gruesos por oxidación térmica está limitada una vez formada la primera capa de ZnO, ya que el crecimiento sucesivo estará determinado por la difusión de los iones de Zn y la incorporación del O₂ en la interfaz ZnO/Zn [70]. Esta característica es útil para reducir la oxidación de los metales expuestos a ambientes que contienen oxígeno recubriéndolos con una delgada capa de Zn, aprovechando la baja razón de oxidación del Zn. Sin embargo, para los propósitos de este trabajo, los espesores de ZnO que se requieren son de algunos cientos de nm, las que pueden producirse por oxidación térmica de películas de Zn usando tiempos de proceso razonables, p.e. de 60 minutos.

Es importante señalar que para la fabricación de estructuras con materiales diferentes (heterouniones) no siempre es posible producirlas usando una sola técnica de crecimiento. Además, debido a que las películas que se requieren para los dispositivos son de espesores nanométricos y de buena calidad estructural, se hace necesario combinar varias técnicas de depósito para producirlas. Por esto y con base en los estudios previos realizados en los laboratorios de la SEES, para la síntesis de películas magnéticas de ZnO se optó por utilizar una combinación de técnicas: la evaporación térmica, evaporación por cañón de electrones y sputtering. Se utilizaron estas técnicas de depósito en conjunto con la aplicación de tratamientos térmicos en condiciones de atmósfera controlada en un horno convencional que cuenta con una cámara de cuarzo.

En las referencias [68, 69] se reporta el control de la conductividad del ZnO a través de la difusión de un metal (M) en estructuras multicapas con arreglos ZnO/M/ZnO depositados por sputtering, bajo un tratamiento térmico a temperaturas menores a la de fusión del ZnO y periodos menores a 60 minutos en atmósfera inerte o en aire. Los espesores totales de las estructuras que se reportaron en esos trabajos fueron de pocos cientos de nanómetros y la película metálica de algunos nanómetros de espesor. Las películas de ZnO:M producidas por estos autores, resultan nanocristalinas y de alta conductividad eléctrica con tamaños de grano menores a 50 nm. El control de la conductividad se explica por la difusión del M auxiliada por las fronteras de grano de las películas laterales de ZnO.

Con base en lo anterior, en este trabajo se sintetizaron películas de óxidos semiconductores magnéticos (DMO) a base de ZnO sustituyendo al metal (M) por metales de transición (MT) para desarrollar el control de la resistencia dependiendo de la intensidad de campo magnético, usando

dos métodos que incluyen un tratamiento térmico para cada tipo de estructura, estas definidas como; arreglos tipo I conformados por Zn/MT/Zn y arreglos tipo II de la forma ZnO/MT/ZnO. Al resultado posterior al depósito y la aplicación del tratamiento térmico se nombra como ZnO:MT.

Es importante remarcar que las capas de ZnO puras son altamente resistivas, y por otro lado, por su espesor pequeño, las capas del metal de transición también son resistivas.

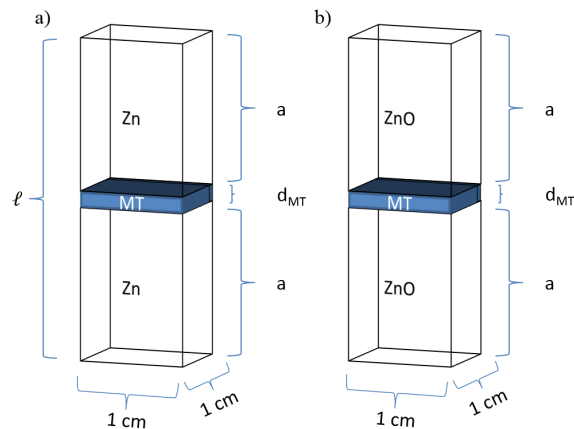


Figura 3.2 Esquemas de los arreglos de partida para producir las películas semiconductoras magnéticas de ZnO. a) Arreglo tipo I (Zn/MT/Zn), y b) arreglo tipo II ZnO/MT/ZnO.

En los métodos se consideraron dos estructuras, como se observan en la figura 3.2, la primera (arreglo tipo I) para el llamado método de difusión-oxidación y la otra (arreglo tipo II) para el nombrado método de difusión. El primer método, para la obtención de las películas DMO, es el de difusión-oxidación y se inicia con la estructura de arreglo tipo I a la que se aplica un proceso de difusión del MT y la posterior oxidación de la estructura en atmósfera controlada. El método llamado de difusión, se utiliza a la estructura de arreglo tipo II incluyendo un proceso de difusión del MT en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno.

La selección del MT se hizo con base al comportamiento que se reporta para la magneto-resistencia de las películas de ZnO impurificadas con ellos [14]. Para este trabajo se seleccionaron níquel (Ni) y cobre (Cu), ya que su comportamiento magneto-resistivo según lo reportado presenta sólo cambios negativos o positivos como se observa en la figura 1.11 del capítulo 1. Se espera que la difusión de los iones metálicos adquiera un comportamiento gaussiano y se distribuyan en las películas de ZnO dependiendo de factores como la temperatura y el espesor de la capa del metal de transición [71].

3.2.1 Consideraciones de los métodos propuestos

Para determinar el espesor necesario de la capa metálica intermedia se consideró que al finalizar el proceso de difusión deberá obtenerse una distribución con una concentración menor al 5%, en el cálculo se propone una concentración de 1.5% atómico.

Para los cálculos realizados se toma un volumen de altura $\ell = 600$ nm y una área de 1 cm^2 , y se supone que las películas son cristalinas. A continuación se muestra el espesor necesario de la capa de Ni, considerando que los átomos de Ni ocupan sitios de Zn. Las densidades de los materiales (ρ) que se utilizarán son:

Zn: $\rightarrow \rho_{Zn} = 7.14 \text{ g/cm}^3$, elemento de la matriz.

Ni: $\rightarrow \rho_{Ni} = 8.908 \text{ g/cm}^3$, elemento impurificante sustitucional.

El peso de Zn (P_{Zn}) para un volumen (V_{Zn}) de altura de $\ell = 600$ nm y un área de 1 cm^2 es:

$$7.14 \text{ g/cm}^3 \cdot (6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3) = 4.284 \cdot 10^{-4} \text{ g}; \text{ elemento base para la matriz.}$$

La cantidad de átomos de Zn en este volumen es de:

$$4.284 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot (1 \text{ mol}/65.38 \text{ g}) \cdot (6.022 \cdot 10^{23} \text{ at/mol}) = 3.946 \cdot 10^{18} \text{ átomos de Zn}$$

Entonces, suponiendo que los átomos del metal de transición (MT) sustituirán átomos de Zn para producir la distribución del 1.5% atómico en el volumen de Zn (figura 3.4), la cantidad necesaria de átomos de Ni será:

$$3.946 \cdot 10^{18} \text{ átomos} \cdot (0.015) = 5.919 \cdot 10^{16} \text{ átomos de Ni}$$

Con este resultado se calcula el peso (P_{Ni}) y el volumen necesario de Ni (V_{Ni}) para formar la estructura tipo I (Zn/Ni/Zn).

$$P_{Ni} \cdot (1 \text{ mol}/58.693 \text{ g}) \cdot (6.022 \cdot 10^{23} \text{ at/mol}) = 5.919 \cdot 10^{16} \text{ átomos de Ni}$$

$$P_{Ni} = 5.919 \cdot 10^{16} \text{ at Ni} \cdot (58.63 \text{ g}/1 \text{ mol}) \cdot (1 \text{ mol}/6.022 \cdot 10^{23} \text{ at}) = 5.769 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$P_{Ni} = \rho_{Ni} \cdot V_{Ni}$$

$$5.769 \cdot 10^{-7} \text{ g} = 8.908 \text{ g/cm}^3 \cdot (V_{Ni})$$

Para obtener el espesor de Ni necesario d_{Ni} tomando en cuenta el volumen; $V_{Zn} = 100 \text{ nm} \cdot 1 \text{ cm}^2$, se tiene:

$$V_{Ni} = P_{Ni}/\rho_{Ni}$$

$$d_{Ni} = (1 \text{ cm}^2)(P_{Ni}/\rho_{Ni}) = (5.769 \cdot 10^{-6} \text{ g})/(8.908 \text{ g/cm}^3)$$

$$d_{Ni} = 6.476 \cdot 10^{-7} \text{ cm ó } 6.476 \text{ nm.}$$

De manera similar se calculó el espesor de Ni y Cu para arreglos tipo II, considerando la densidad (5.61 g/cm^3) y masa atómica (81.408 g) del ZnO. Estos arreglos se proponen de la misma área pero con una altura (ℓ) de 200 nm . El espesor de la capa de Cu (d_{Cu}) y de Ni (d_{Ni}), donde la densidad de Cu es de 8.96 g/cm^3 , necesario para obtener una concentración de 1.5% atómico en el volumen del ZnO, debe de ser de 1.73 nm para Cu y de 1.6 nm para Ni.

Cabe señalar que para producir la película de ZnO con Ni se puede usar la oxidación térmica antes o después de difundir el metal en las películas de Zn.

La formación de las películas de ZnO debería presentar una distribución gaussiana del metal de transición dependiendo de las condiciones del tratamiento térmico, las características físicas de las interfaces y las propiedades del metal de transición.

En la figura 3.3, tomada del trabajo de Mandal et al. [72], se indican las condiciones en las que se producen fases estables de NiO y de $Zn_{1-x}ONi_x$. Se señalan también las regiones donde se producen nuevas fases al excederse los límites de solubilidad marcados con un punto claro y otro oscuro. En la figura 3.3 la letra x indica la concentración del material diluido y T_g es la temperatura de crecimiento.

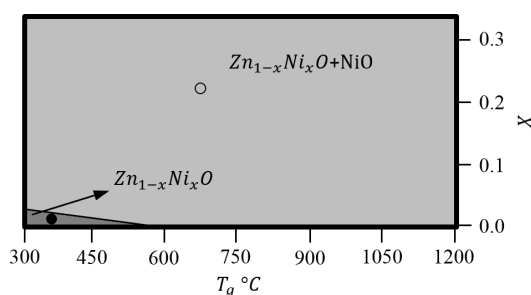


Figura 3.3 Diagrama de fases de ZnO:Ni por Mandal et al. [72].

Con base en la difusión en sólidos se pretende que, en los arreglos multicapas metálicos, se difunda el MT y se oxiden las capas de Zn, a través de los métodos propuestos; el método de difusión-oxidación y el de difusión.

3.2.2 Método de difusión-oxidación en arreglos Zn/Ni/Zn

Este método se realizó en un horno abierto con cámara de cuarzo en condiciones de atmósfera controlada, aplicado a los arreglos metálicos tipo I y consiste de dos etapas; en la primera se realiza una capa de óxido para subsecuentemente tratar a mayores temperaturas a los arreglos. En la segunda etapa se realiza el tratamiento térmico para formar al ZnO y difundir el Ni.

La figura 3.4 muestra las dimensiones del arreglo metálico y la posible distribución del MT en el volumen de la matriz de Zn, lo cual depende del espesor de las capas y la temperatura del tratamiento.

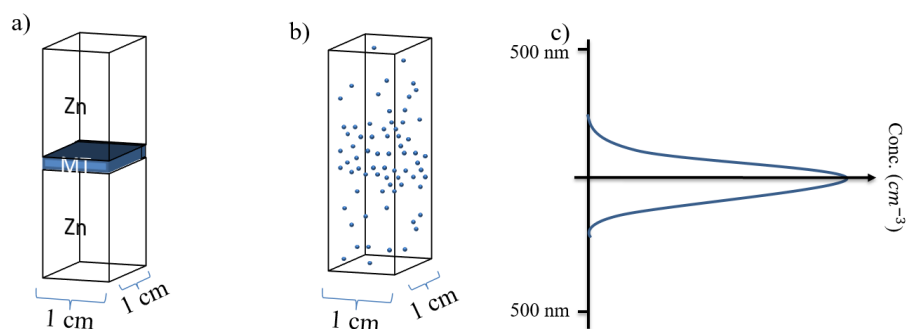


Figura 3.4 Esquema de a) la condición inicial del arreglo Zn/Ni/Zn y b),c) de la distribución metálica que se espera una vez que realice el proceso de difusión de las capas luego del tratamiento térmico.

Con este procedimiento se pretende producir la distribución del Ni e identificar las condiciones que llevan a la formación de posibles fases nanoestructuradas. Ya que, de acuerdo a lo reportado por [72], las interfaces ZnO/Ni tienden a producir diversas fases de $Zn_{1-x}Ni_xO$.

La secuencia completa del método para obtener las películas de ZnO:MT a base de la estructura I se describe a continuación.

3.2.2.1 Depósito de la estructura

El arreglo Zn/Ni/Zn se hizo por depósito en vacío utilizando dos equipos distintos. Las capas de Zn se depositaron en un evaporador de vacío marca Edwards E306 bajo las condiciones requeridas para tener películas con espesores de 300 nm. Para depositar las películas de Ni con espesores de unos pocos nanómetros se utilizó un equipo de evaporación por haz de electrones marca Leybold-UNIVEX 300 de 3 kW, que permite tener un mayor control en el depósito de capas nanométricas.

Los depósitos se hicieron en sustratos de silicio y vidrio. La estructura multicapas tipo I se ilustra en la figura 3.5.

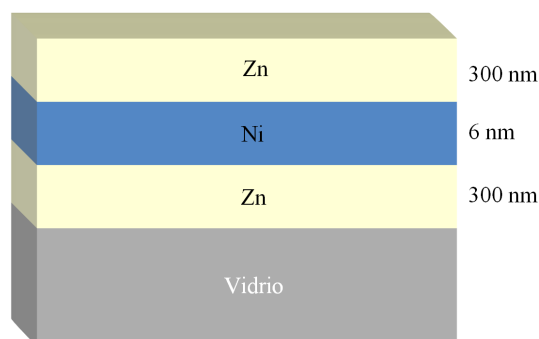


Figura 3.5 Arreglo de la capas metálicas del tipo I.

Dado que las capas de Zn que se obtienen del evaporador son de espesores de 300 y 6 nm de Ni, y considerando el crecimiento por la incorporación de oxígeno, se proponen arreglos metálicos de 600 nm, entonces la capa de Ni tendrá 6 nm de espesor que conforme al cálculo de la sección 3.2.1 es aproximadamente el 1.5% del espesor total.

3.2.2.2 Procedimiento de difusión-oxidación

Posterior a la formación de la estructura las muestras fueron introducidas en un horno resistivo Lindberg con cámara de cuarzo para realizar el proceso de difusión-oxidación. El arreglo se introduce en la cámara a una temperatura de 380 °C por 10 minutos en una atmósfera inerte con flujo constante de N₂ grado cromatográfico (pureza mínima de 99.998%, impurezas menores a 10 ppm de H₂O y O₂) para homogeneizar la estructura y eliminar cualquier gas residual existente en el horno. Se mantiene la temperatura y se forma una fina capa de ZnO por oxidación térmica, cambiando la atmósfera de N₂ por la de aire sintético (80% de N₂ - 20% de O₂) durante 5 minutos; la capa de óxido es una película rígida que sirve para tener una frontera firme en los procesos subsecuentes que se hagan a temperaturas mayores a la de fusión del Zn. En la figura 3.6 se ilustra un esquema representativo de la posible difusión del Ni en todo el arreglo metálico debido al proceso de difusión-oxidación.

Un proceso de limpieza del gas residual se emplea nuevamente con el flujo de N₂ por diez minutos. Posterior a la purga, se aumenta la temperatura a 500 °C y se introduce un flujo de hidrógeno

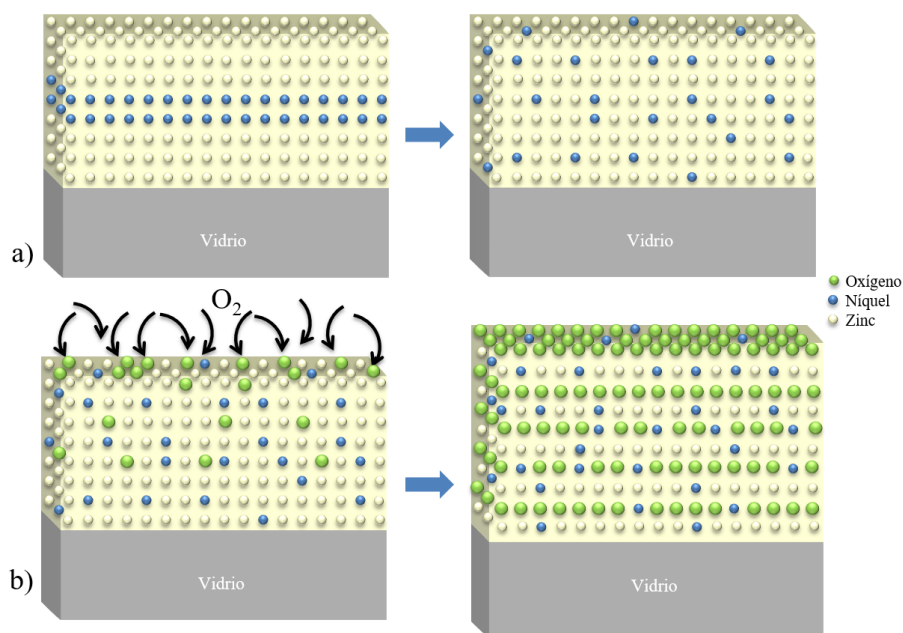


Figura 3.6 Distribución del Cu o Ni en los arreglos; Zn/Ni/Zn, a) por difusión de la capa intermedia de níquel y b) la formación de ZnO:Ni por oxidación térmica en una atmósfera de O₂.

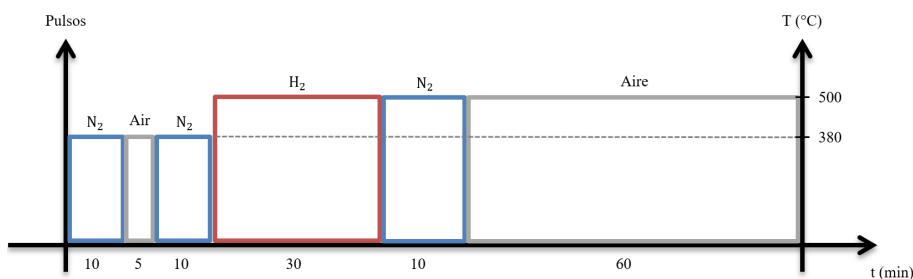


Figura 3.7 Gráfica de temperatura y pulsos de N₂ y H₂ presentes en la oxidación térmica.

a la estructura multicapas, ya que este facilita la formación de nanoestructuras en metales de transición [73]. El hidrógeno, gas reductor, se utiliza para la reacción y eliminación del oxígeno, pero también podría promover la difusión del metal a lo largo del volumen. Para garantizar condiciones seguras a la hora de realizar el proceso, un flujo de N₂ fue utilizado entre los pasos del proceso para purgar el hidrógeno contenido previamente a la introducción de aire en la cámara del proceso. Por último se realiza el proceso de oxidación, donde se cambia la atmósfera en la cámara por una de aire sintético para completar la oxidación de la estructura. Este proceso se ilustra con las temperaturas y tiempos indicados en la figura 3.7

Se puede sintetizar el proceso de difusión-oxidación en dos pasos; primero se realiza la coraza de óxido en la estructura y después se promueve la difusión del Ni y la oxidación hacia las capas de Zn con una temperatura mayor a la de fusión del Zn en atmósfera controlada. Después de este proceso se obtiene la formación de películas de ZnO:Ni.

Aparte del proceso descrito, se realizaron distintos procesos similares en los cuales se varió la temperatura y el tiempo de exposición a los gases. Sin embargo, el proceso descrito fue el que favorece la obtención de las películas.

3.2.3 Método de difusión en arreglos ZnO/MT/ZnO

Los arreglos del tipo II (ZnO / MT / ZnO) se realizaron por el método de depósito por sputtering. Este método es ampliamente conocido, confiable y de utilidad para la obtención de películas delgadas. Por lo que debido a estas ventajas y a resultados anteriores obtenidos por Vázquez et al. a través de éste sistema [68], se propone para la elaboración de películas magnéticas diluidas.

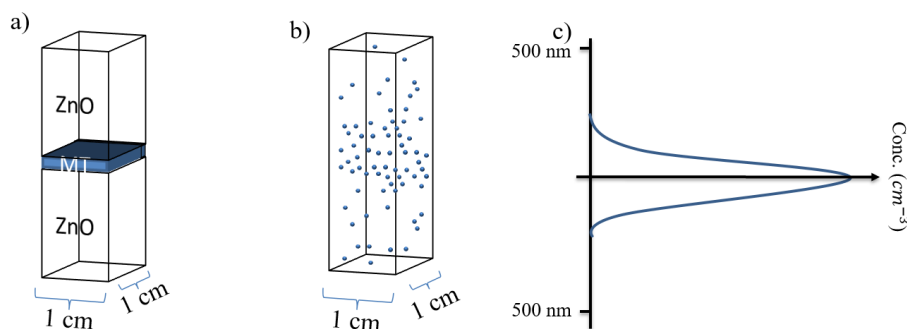


Figura 3.8 Esquema de la condición inicial del arreglo ZnO/MT/ZnO y de la distribución iónica que se espera de la estructura del tipo II.

Las características estructurales dependen de las condiciones del proceso. La temperatura y la atmósfera, así como la presencia de una alta densidad de fronteras de grano, dado el caso de películas policristalinas, contribuye a la distribución del MT. El uso de un tratamiento térmico (TT) a alta temperatura por tiempos largos puede provocar el incremento en el tamaño de los nanocristales y la difusión de las especies diluidas. Se esperan características policristalinas por el método de depósito y la difusión sólida de los iones metálicos al momento del depósito.

3.2.3.1 Depósito de la estructura

Las películas de ZnO:Ni, fueron obtenidas al depositar primeramente la capa de ZnO por sputtering, para posteriormente colocarse en el evaporador por cañón de electrones en vacío para depositar la película de 2 a 5 nm de Ni. Para obtener el arreglo multicapas ZnO/Ni/ZnO, se introduce nuevamente la muestra en la cámara del sputtering para depositar la última capa de ZnO. Todo el proceso de depósito del arreglo con Cu se realiza dentro de la cámara del sistema de sputtering. Las capas de ZnO obtenidas tienen espesores de 100 nm y en lo que respecta a las capas de cobre son de espesores en un rango de 2 a 10 nm. Las películas se realizaron en presiones por debajo de 10^{-3} torr en atmósfera de argón en un sistema RF magnetron sputtering para el depósito de las primeras capas de ZnO y DC sputtering para el depósito del Cu. En la figura 3.9 se muestra una representación de la estructura multicapas resultante.

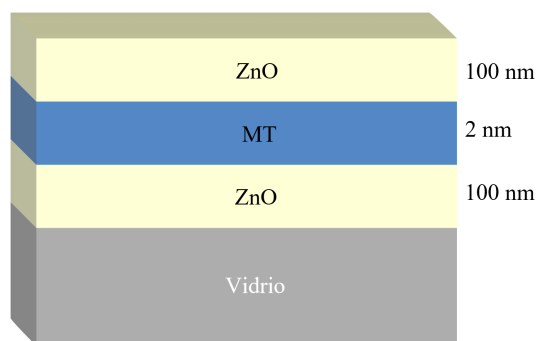


Figura 3.9 Estructura multicapas resultante; ZnO/MT/ZnO (MT: Ni ó Cu).

Las capas de ZnO fueron de 100 nm por lo que la capa de Ni depositada es de 2 nm de espesor, que es aproximadamente el 1.5% del espesor total. Se espera que la temperatura aplicada en el tratamiento térmico promueva la difusión de los iones de Ni o Cu dentro de la matriz de ZnO. El tratamiento térmico se explica más adelante.

3.2.3.2 Difusión del MT térmicamente activado en ZnO

Las muestras después de depositadas fueron introducidas en un horno resistivo Lindberg con cámara de cuarzo para aplicar el tratamiento térmico, en flujo de nitrógeno por 5 minutos y después de hidrógeno por 5 minutos, con el objetivo de difundir el metal de transición en las películas. El proceso es realizado a bajas temperaturas de 400 y 450 °C a tiempos cortos de 2, 5 y 10 minutos. Al

prolongar el tiempo del método de difusión a 15 minutos resulta en el aumento de la resistividad. Posiblemente debido a una mayor incorporación del oxígeno en el sistema Zn-O.

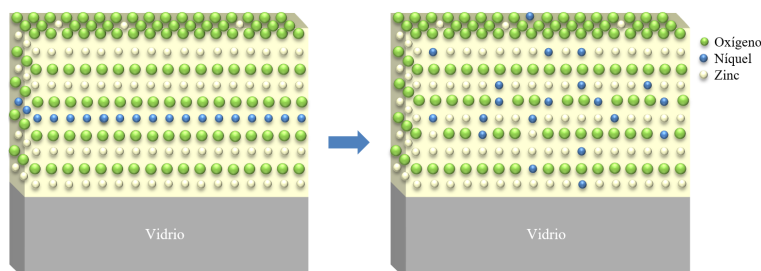


Figura 3.10 Representación de la difusión del MT en la matriz de ZnO.

Las temperaturas bajas utilizadas se deben al sustrato utilizado, en su mayoría vidrio, el cual reblandece a temperaturas de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al momento del depósito de las películas por sputtering se espera la difusión sólida de la capa metálica en las estructuras.

Resumen

Con base en la necesidad de investigar y desarrollar películas de óxidos semiconductores magnéticos (DMO's), se realizó una revisión de los diferentes métodos utilizados para obtener películas de ZnO y de ZnO magnético. Se recopilaron datos sobre la síntesis, obtención y las propiedades resultantes de los DMO's reportados en la literatura. Tomando como base el comportamiento termodinámico del ZnO y los métodos reportados para producir películas de ZnO, se propusieron dos métodos para la obtención de ZnO tipo n con iones magnéticos diluidos.

El primer método consistió en el depósito de multicapas de arreglo tipo I (Zn / MT / Zn), y un posterior tratamiento térmico en atmósfera controlada; se pueden seguir dos caminos en este método: el primer camino consiste en oxidar a la estructura directamente, y el segundo camino es someter al arreglo a un flujo de nitrógeno e hidrógeno antes de la oxidación. A este método se le nombró de difusión-oxidación.

El segundo método propuesto es el depósito de multicapas de arreglo tipo II (ZnO / MT / ZnO) por sputtering, después sometido a un tratamiento térmico en flujo de N_2 e H_2 .

En ambos métodos el proceso limitante es la difusión del Ni y Cu; en Zn para el arreglo tipo I y en ZnO para el arreglo tipo II. Los procesos de depósito y difusión, ya sea en Zn o ZnO, sugieren la formación de nanodominios magnéticos en el ZnO.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos de la caracterización estructural, eléctrica y magnética de las películas de ZnO:MT. Por el enfoque del trabajo se pone especial atención en la caracterización de la magneto-resistencia de los materiales sintetizados.

4.1 Aspecto general de la superficie de las películas

El aspecto que presentan las superficies de los arreglos tipo I es muy distinto antes y después de aplicar el proceso de difusión-oxidación. Las estructuras Zn/MT/Zn depositadas sobre vidrios porta-objetos (corning glass) o sustratos de silicio toman el aspecto de un espejo; luego de someterlas al proceso de difusión-oxidación las películas depositadas en sustratos de vidrio adquieren aspecto traslúcido y homogéneo.

Las películas de ZnO con arreglo tipo II, de ZnO/MT/ZnO, se depositaron principalmente en sustratos de vidrio porta-objetos utilizando la técnica de sputtering para las capas de ZnO y Cu, y la de evaporación por cañón de electrones para la capa de Ni. No se presentan cambios en la apariencia antes y después del método de difusión. Sin embargo, si el tratamiento es de 15 minutos el aspecto de estas se torna opaco.

En la tabla 4.1 se presenta la identificación de las muestras y se indican los procesos a los que se sometieron las películas.

Tabla 4.1 Identificación y procesos a los que se sometieron las muestras caracterizadas.

ZnO:Ni	Arreglo	Método aplicado	ZnO:Cu	Arreglo	Método aplicado
M1	Tipo I	Difusión-oxidación	S9	Tipo II	Difusión
MB2	Tipo I	Difusión-oxidación	S4	Tipo II	Difusión
B3	Tipo II	Difusión	C1	Tipo II	Difusión
MI4a	Tipo II	Difusión	A3	Tipo II	Difusión

En conjunto las películas son traslúcidas con un tono amarillento. En la figura 4.1, se observan las muestras de arreglo tipo I y tipo II.

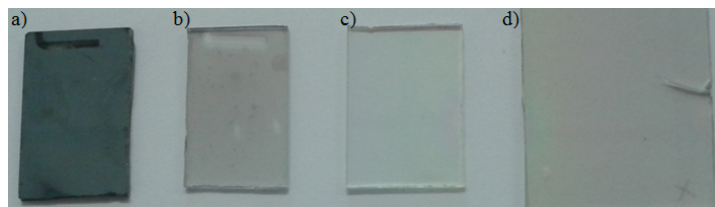


Figura 4.1 Muestras de ZnO con Ni y Cu: a) arreglo tipo I, b) película después del tratamiento térmico en arreglos tipo I, c) arreglo tipo II con Cu y d) arreglo tipo II con Ni.

4.2 Caracterización de películas de ZnO:MT

Se determinaron los perfiles de concentración en las películas por espectroscopía de iones secundarios (SIMS). La estructura cristalina, y la presencia de distintas fases se obtuvieron de la caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman. Las propiedades eléctricas y magnéticas se midieron por el método de Hall - van der Pauw y por mediciones de magneto-resistencia, respectivamente.

4.2.1 Perfiles de concentración por Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

Los análisis por SIMS se hicieron para determinar la distribución del metal de transición en las estructuras. Las mediciones se realizaron en diferentes puntos de la superficie para examinar la homogeneidad del Ni y Cu.

En las estructuras tipo II la presencia del Ni y Cu es uniforme en toda la muestra y las mediciones de SIMS se pudieron realizar en cualquier punto con resultados reproducibles. Contrariamente en las estructuras tipo I en donde se encuentran zonas en las que la concentración del metal es despreciable, lo que indica que la distribución del Ni es irregular.

4.2.1.1 Perfiles de concentración en arreglos tipo I con Ni

En la figura 4.2 se ilustra el perfil de concentración con los principales elementos químicos presentes en las películas de ZnO:Ni. En la región donde se situaba la película de níquel además de Zn y O se observa la presencia de hidrógeno con una concentración muy alta. Esto se relaciona a la tendencia que tiene el hidrógeno a fijarse en la capa remanente de níquel [73].

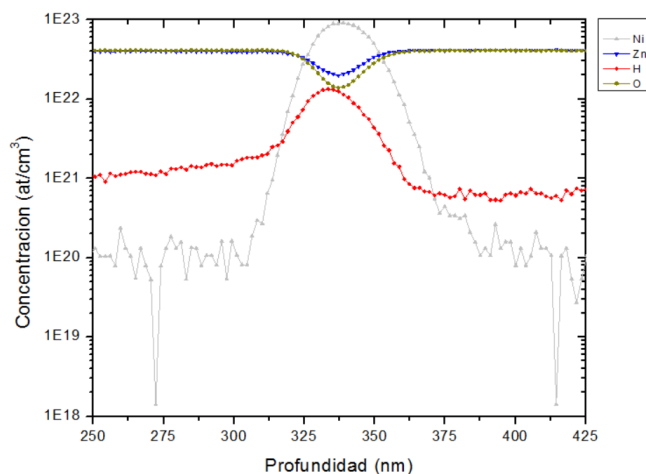


Figura 4.2 Concentración de átomos contra la profundidad en la muestra M1 de ZnO:Ni

Puesto que la concentración normal de átomos en Ni puro es de 9.14×10^{22} at/cm³, puede señalarse que existe una región con una alta concentración de níquel de espesor nanométrico ubicada en la parte central. De acuerdo al espectro de SIMS y el valor de la amplitud total respecto a la mitad del máximo (FWHM), el Ni se difunde dentro de los primeros 100 nm a través de las

películas de ZnO con una concentración mayor a 1×10^{20} at/cm³. A partir de la concentración de Ni puro se toma la amplitud de la señal con una concentración del 95% atómico, con un valor de 8.689×10^{22} at/cm³, para aproximar el espesor de la capa remanente de Ni, resultando de ~ 5 nm. El límite de solubilidad del Ni en el ZnO es de 5% [72], por lo que la concentración de iones de níquel difundidos en el ZnO es 4.57×10^{21} cm⁻³.

Los resultados de SIMS concuerdan con el modelo de difusión del MT referido en el capítulo 3, donde el metal se distribuye a través de algunos cientos de nanómetros en la película. La distribución del Ni en los primeros 25 nm nanómetros sugiere la formación de distintas fases de Ni con Zn y O. No obstante, en las aplicaciones que se busca dar a las estructuras la presencia de una delgada capa de Ni no interfiere e incluso puede ser aprovechada, aunque esta discusión correspondería al desarrollo de dispositivos espintrónicos. La existencia de la capa de Ni promueve la concentración del hidrógeno y la disminución de oxígeno en la capa intermedia [73].

La presencia de H₂ en las estructuras con níquel es útil ya que promueve la formación de complejos nanoestructurados de Zn y Ni [73]. De acuerdo a lo reportado por Khalid et al. [29], la presencia de hidrógeno ayuda a explicar comportamientos adicionales en ZnO, como el ferromagnetismo.

El hidrógeno ocupa vacancias de oxígeno pasivando el efecto de carga que estas tienen en la estructura cristalina del ZnO [74]. La difusión de Ni en las películas está delimitada por la pasivación de defectos [74], la temperatura del proceso [71] y el límite de solubilidad [72].

4.2.1.2 Perfiles de concentración en arreglos tipo II con Cu

En las figuras 4.3 y 4.4 se incluyen los espectros de SIMS para las películas de ZnO:Cu. Los espectros se realizaron en dos fragmentos de la muestra C1, la cual fue dividida en 4 partes. El fragmento C1-1 de la figura 4.3 sólo se trató con el método de difusión referido en el capítulo 3, mientras que el fragmento de C1-2 correspondiente a la figura 4.4 fue sometido a un tratamiento térmico de 550 °C por 15 minutos.

La fuerza que impulsa la difusión de cobre hacia las películas de ZnO es el gradiente de concentración inicial que se establece por la presencia de la película metálica intermedia. La concentración de átomos de Cu puro es de 8.49×10^{22} cm⁻³, por lo que puede señalarse la presencia de

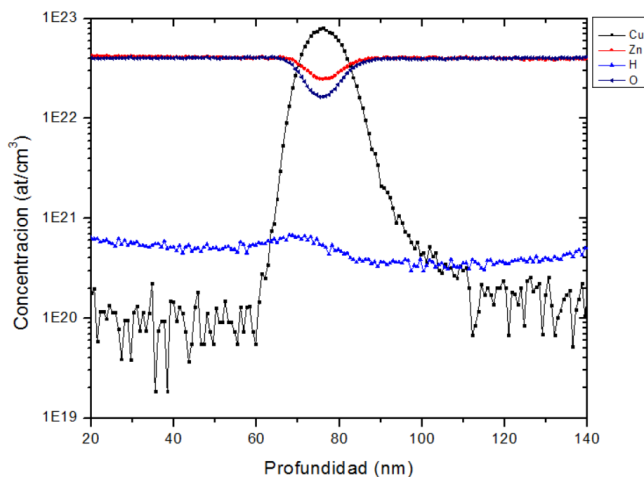


Figura 4.3 Concentración de átomos contra la profundidad del fragmento C1-1 de ZnO:Cu

una zona remanente con alta concentración de Cu. El espesor de esta capa es de ~ 2 nm, calculado a través de la amplitud de la señal cuando esta presenta una concentración de $8.06 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, que corresponde al 95% molar. El límite de solubilidad del Cu en ZnO es de 4% a altas temperaturas [75], por lo que los perfiles de concentración muestran la difusión de la película de cobre en ~ 30 nm dentro del volumen de la estructura multicapas, calculado a través de la FWHM. La distribución del Cu (25 nm) indica la introducción del mismo en el ZnO provocando distintas fases secundarias.

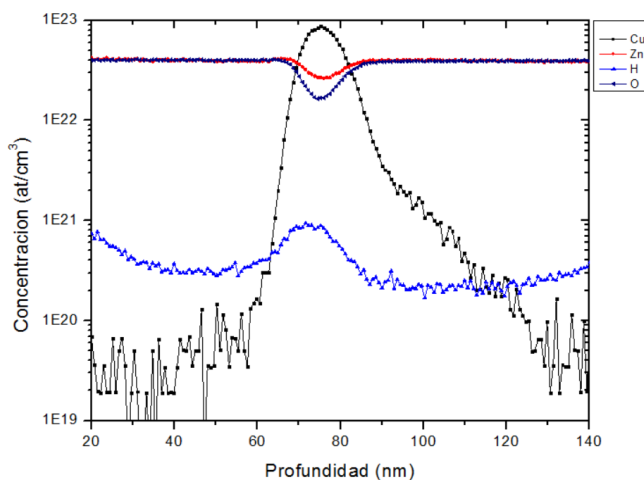


Figura 4.4 Concentración de átomos contra la profundidad del fragmento C1-2 de ZnO:Cu

De acuerdo a los espectros de SIMS, la concentración de hidrógeno se puede relacionar con la existencia de una capa delgada de Cu remanente entre las capas de ZnO. Aunque se presenta prácticamente la misma distribución en los fragmentos de C1, la importancia de la comparación entre ambas muestras es que el fragmento C1-2, tratado térmicamente por 15 minutos, presenta una mayor concentración de hidrógeno en la superficie y la zona intermedia. Más adelante se detallan los efectos del hidrógeno en las propiedades eléctricas.

4.2.2 Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD)

Las características estructurales fueron estudiadas a través de la difracción de rayos X, realizadas en un difractómetro de alta resolución PANalytical X'Pert PRO MRD, este sistema cuenta con una fuente de radiación Cu K α con una longitud de onda de $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. En los espectros de difracción se realizó un cambio de escala en la intensidad para resaltar a las líneas encontradas. Las líneas señaladas en los difractogramas fueron localizadas en la base de datos del equipo de XRD y en la literatura. Cabe señalar que debido a los espesores nanométricos de las películas es notoria la presencia de una señal muy amplia con su máximo en $\sim 22^\circ$ producida por el sustrato de vidrio amorfo.

4.2.2.1 En arreglos con Ni

En este apartado se analizan los arreglos tipo I procesados y los arreglos tipo II con Ni. En la figura 4.5 se presenta el espectro de rayos X para una muestra con arreglo tipo I (Zn/Ni/Zn) antes del tratamiento térmico. La línea principal corresponde al Zn con estructura hexagonal en $\sim 36.3^\circ$ (2θ).

En la estructura base, de multicapas metálicas, se presenta la formación de tres fases de Zn_xNi_y . La línea marcada con α corresponde a Zn_3Ni_1 , siendo una fase rica en Zn, las líneas en $\sim 63^\circ$ y $\sim 73.1^\circ$ nombradas como β se atribuyen, de acuerdo con la publicación de A. M. Dutra et al. [76], a la presencia de una fase rica en níquel con formula Zn_5Ni_{21} , y las líneas en $\sim 56.9^\circ$ y $\sim 67.8^\circ$, nombradas como γ , corresponden a la fase de ZnNi. Estas fases indican la difusión del Ni durante el depósito de las películas, aún antes del tratamiento térmico.

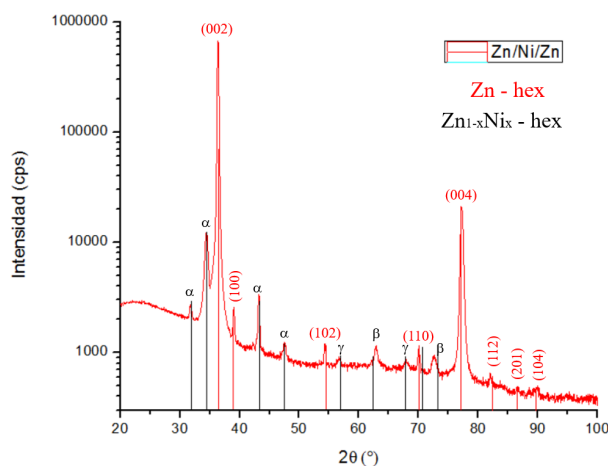


Figura 4.5 Difracción de rayos X de la película metálica Zn/Ni/Zn.

Una vez procesadas las estructuras metálicas, por el método de difusión-oxidación o de difusión, se produce un incremento en el espesor total de unos cientos de nanómetros, este cambio es debido a la introducción del O_2 a la matriz metálica y la formación de ZnO, donde influyen la temperatura y la atmósfera de aire que se utilizó [70]. En los patrones de XRD se presenta al ZnO hexagonal como el compuesto dominante en las películas. La línea principal corresponde al ZnO hexagonal localizado en 34.43° , lo que sugiere que estas presentan una orientación preferencial en el plano c (002).

Las muestras M1 y MB2 son similares, la diferencia fue el sitio donde se colocaron en el evaporador dando lugar a distintos espesores de las películas metálicas, provocando distintivos espectros de difracción dados en la figura 4.6. Sin embargo, al procesarlas el espesor final es de alrededor de 700 nm. La muestra MB2 presenta líneas agudas en el difractograma, la mayoría de estas corresponden al ZnO sugiriendo policristalinidad y una mejor distribución de la capa de Ni comparada con M1.

De manera similar a la fase que se presenta en las estructuras metálicas, en la muestra M1 y MB2 se encuentra la línea que podría corresponder a la aleación no-oxidada Zn_xNi_y [77] localizada en 42.3° . En estas muestras, la presencia de Ni sobre el 3% facilita la formación de esta fase metálica [77], y de nanocristales de NiO alrededor de 43.25° , impulsados por el límite de solubilidad del Ni en ZnO [72, 78].

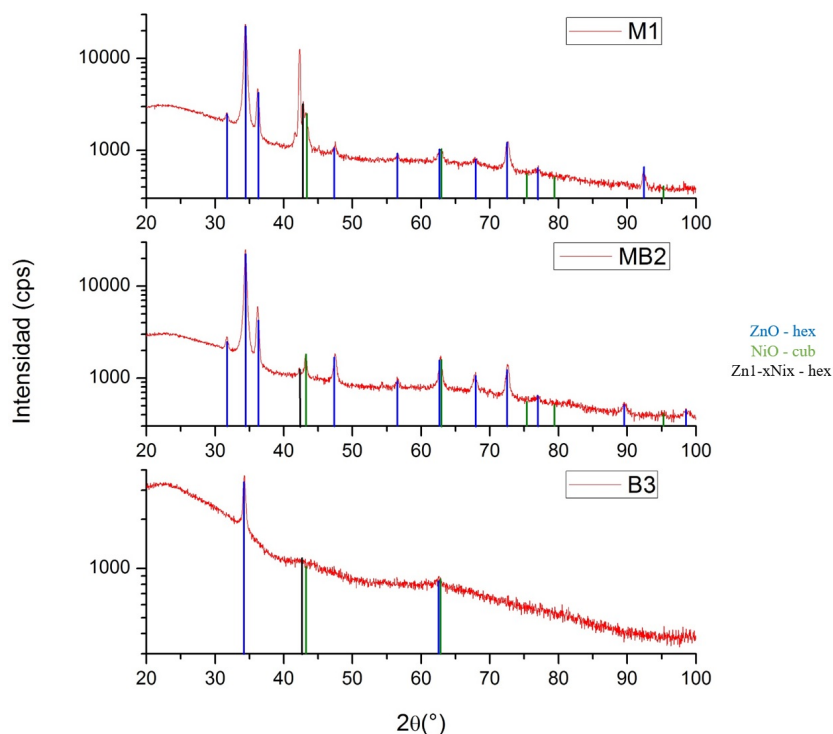


Figura 4.6 Difracción de rayos X de las películas de ZnO:Ni.

Como se menciona en el capítulo 3 se tiene una capa de algunos nanómetros de Ni, cantidad suficiente para que se produzcan nanocristales como fases secundarias. De acuerdo con el estudio realizado por Srivastava et al. [79] la formación de nanoestructuras de NiO depende de la concentración molar y la temperatura de tratamiento, produciéndose cambios en las propiedades estructurales y magneto-eléctricas.

La fase Zn_xNi_y se produce durante el depósito de los arreglos y por la difusión del oxígeno en la película se forman nanocristales de NiO y Zn_xNi_yO . La presencia de NiO es debida a la difusión del Ni hacia las capas de ZnO, dada por la interacción de las capas adyacentes con la capa remanente de Ni, induciendo la formación de vacancias de oxígeno en el ZnO, como se aprecia en SIMS con la caída de la concentración de oxígeno en la zona central del espectro.

Debido a la formación de una fase secundaria compuesta por Zn, O y Ni se realiza el análisis de una de las líneas previamente identificadas. La línea en 42.3° sugiere una fase adicional no muy bien identificada así como inclusiones de níquel en la red del ZnO [80], lo que apunta a la formación de una aleación ternaria y no solamente de una fase compuesta por Zn y Ni. Los desajustes

energéticos provocados por cualquier tipo de complejos o defectos estructurales, promueven cambios en la constante de red y en su ancho de banda prohibida.

De acuerdo con la ley de Vegard las propiedades electrónicas y estructurales de la solución sólida ZnO-NiO cambian linealmente en función de su composición, sugiriendo, con base en SIMS, la formación de una fase ternaria de Zn_xNi_yO rica en níquel. Siendo a esta fase a la que se le atribuye la señal en 42.3° , presente en las películas M1 y MB2, y no precisamente a la fase metálica rica en níquel que antes se indicó como Zn_xNi_y . Por tanto, en las películas se presentan regiones compuestas de NiO y de la aleación ternaria Zn_xNi_yO , con distintos valores de x e y.

La muestra B3, en la figura 4.6, presenta una señal débil y amplia en 43.25° que se atribuye a la presencia de NiO.

Los tamaños de las diferentes fases cristalinas fueron calculados con la ecuación de Scherrer [83]:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (4.1)$$

donde K es el factor de forma con valor típico de 0.9, aunque este varía de 0.89 para complejos esféricos a 0.94 para cúbicos, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la amplitud a la mitad del máximo de intensidad y θ es el ángulo de difracción. En la tabla 4.2 se presentan los tamaños de cristal de las diferentes muestras y el ángulo (2θ) en el que se encuentran.

Tabla 4.2 Tamaños de grano para los diferentes cristales presentes en las películas con níquel.

Fase-estructura	Tamaño de grano	M1	MB2	B3
ZnO - hex	20-30 nm	34.43°	34.43°	34.43°
Zn_xNi_yO	30-45 nm	42.3°	42.3°	-
NiO - cub	35-45 nm	43.25°	43.25°	-

Se encuentran diferentes fases nanométricas, a base de ZnO, con alto contenido de Ni distribuidos en el volumen de la matriz.

4.2.2.2 En arreglos tipo II con Cu

De la caracterización por rayos X, las muestras de ZnO:Cu presentan fundamentalmente ZnO hexagonal con la dirección preferencial en el plano c (002) correspondiente a la línea intensa en 34.43 °.

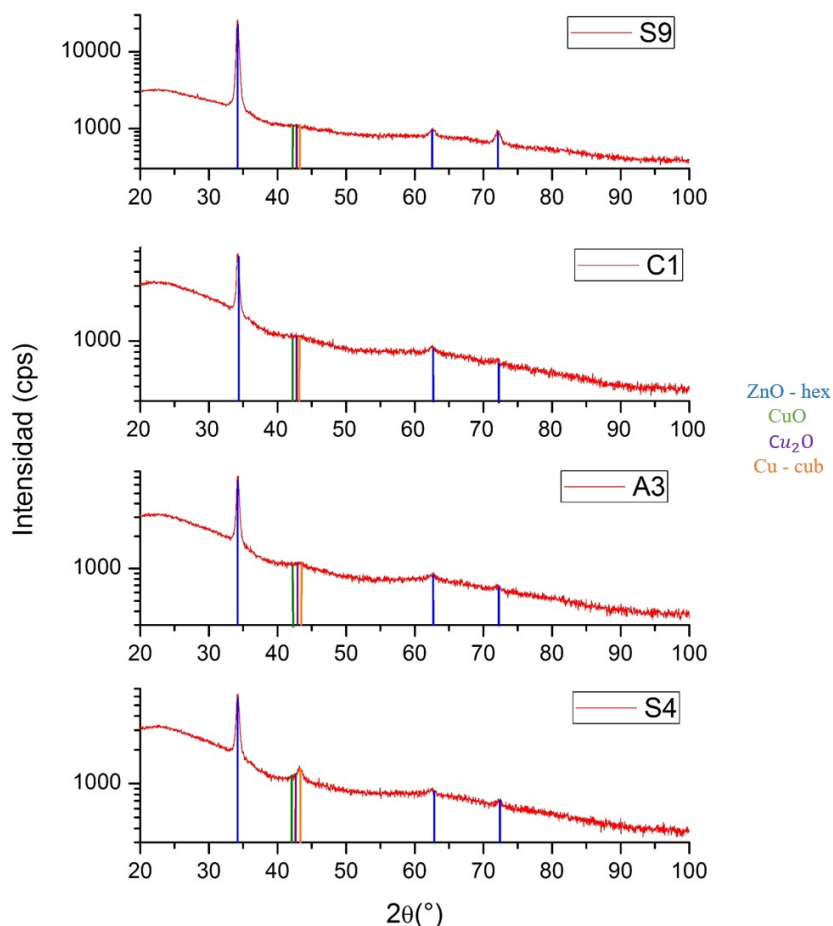


Figura 4.7 Difracción de rayos X de la película S9 de ZnO:Cu.

En la figura 4.7, de la película S9 a la S4, se observa la tendencia a la manifestación de líneas alrededor de la zona donde se ubican el Cu, CuO y Cu₂O. Sin embargo, debido al espesor de la capa de Cu de 3 nm en S9 las líneas no se aprecian.

En los patrones de difracción de las muestras C1 y A3, en la figura 4.7, se manifiesta una línea poco intensa y amplia en 43.18°. Esta línea se encuentra entre la línea de Cu₂O en 42.61° y la línea de Cu en 43.298°, sugiriendo una fase de Cu_xO_y rica en cobre. Se observa la dependencia

en la intensidad de las líneas con respecto a la concentración de cobre en las muestras, las cuales cuentan con espesores de 3, 6 y 8 nm para S9, C1 y A3, respectivamente.

En el difractograma de la película S4, mostrado en la figura 4.7, se presenta bien marcada la línea en $\sim 43.298^\circ$ perteneciente al Cu, esta muestra cuenta con un espesor de 10 nm de cobre. Al contrastar la muestra S4 con las demás muestras, se aprecia claramente la línea atribuida al cobre mostrando la tendencia de este a cristalizar al momento del depósito, esto y debido a la baja temperatura de proceso el cobre sólo logra difundirse algunas decenas de nanómetros en las películas. Conforme la capa metálica es de mayor espesor, las muestras tienden a formar nanocristales de cobre con estructura de tipo cúbica, resultando en una capa remanente que no se logra incorporar a la red del ZnO, con una distribución limitada por el proceso de difusión. Esta capa metálica remanente y la presencia de las interfaces actúan como fuente de formación del Cu_xO_y .

De la misma manera que para las películas con Ni, se utiliza la ec. de Scherrer para el cálculo del tamaño de grano. A través de esta aproximación se obtienen tamaños de grano menores a 50 nm en las películas. Los datos son extraídos de los difractogramas y se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Tamaños de grano para las diferentes cristales presentes en las películas de ZnO:Cu.

Fase-estructura	Tamaño de grano	S9	S4	C1	A3
ZnO - hex	20-25 nm	34.43 °	34.43 °	34.43 °	34.43 °
Cu - cub	35-45 nm	-	43.18 °	-	43.18 °

La morfología que presentan los espectros y el tamaño de grano apuntan a que en las películas se manifiestan nanocristales de ZnO y de cobre, donde la formación de nanocristales de cobre promueve la formación de distintas fases de Cu_xO_y , perturbaciones en el arreglo estructural y delimita la difusión del mismo.

4.2.3 Caracterización estructural por espectroscopía Raman

Los espectros de dispersión Raman se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon modelo LabRAM HR800 con un láser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) como fuente de excitación.

En cada uno de los espectros Raman para las muestras preparadas se agregó el espectro de una muestra cristalina de ZnO, nombrada como XTAL. Esta presenta las siguientes bandas: una banda intensa debida al modo E2(Low) en ~ 102 cm^{-1} , la banda de segundo orden en ~ 334 cm^{-1} con una intensidad débil y ligeramente amplia, y por último el modo E2 (High) en ~ 440 cm^{-1} , como se aprecia en las figuras 4.8 y 4.9. La muestra cristalina exhibe señales intensas, por lo que se realizó un ajuste en las gráficas de los espectros Raman para apreciar los modos vibracionales presentes en las películas.

4.2.3.1 En arreglos con Ni

Las mediciones Raman realizadas en las películas de ZnO:Ni se presentan en la figura 4.8. Los espectros Raman muestran algunos modos de baja intensidad por su espesor nanométrico. Sin embargo, las frecuencias principales del ZnO se notan claramente.

En las muestras MB2 y GL-4, en la figura 4.8, se presentan los modos vibracionales E2(High) y E2(Low), los cuales confirman que la estructura del material es de tipo wurtzita [84]. Estas películas muestran la banda en ~ 574 cm^{-1} correspondiente a la A1(LO), la cual se atribuye a perturbaciones en la red cristalina del ZnO debidas a su nanocrystalinidad y la presencia de iones magnéticos [84]. Por las características de esta se puede superponer la señal de A1(LO) del ZnO con la señal longitudinal óptica del NiO [85], lo cual explicaría la amplitud de A1(LO).

La muestra GL-4 pertenece al primer grupo de arreglos tipo I, al igual que las muestras M1 y MB2. Esta muestra se presenta con el objetivo de contrastar el efecto de un tratamiento térmico prolongado. La película GL-4, fue sometida a un proceso de difusión-oxidación de una hora y media, el cual resultó en mayor opacidad debido a cambios en la red cristalina por una mayor concentración de oxígeno.

La baja intensidad de las bandas E2(Low) y E2(High), se relaciona al carácter nanoestructurado del ZnO [86], como se aprecia en las muestras M1 y B3 ilustradas en la figura 4.8. En las muestras,

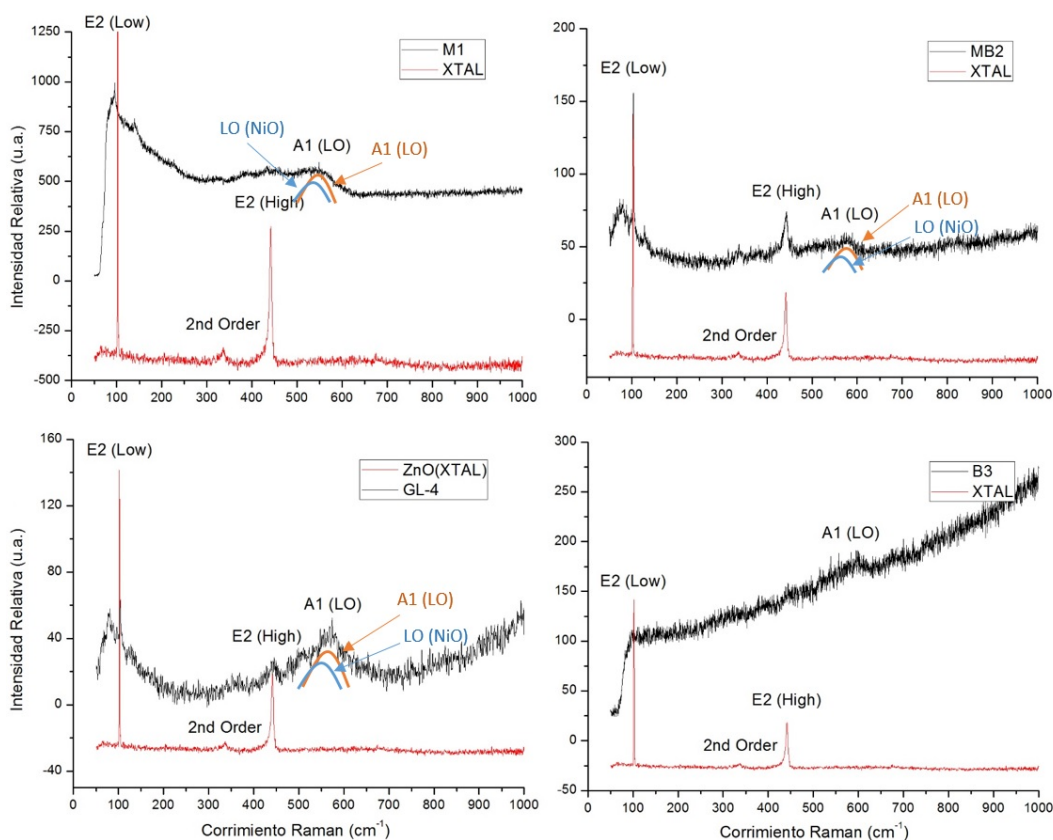


Figura 4.8 Espectro Raman de las películas de ZnO:Ni.

aún cuando la señal en $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ se puede asociar al modo A1(LO) del ZnO o a la frecuencia longitudinal óptica del NiO [85], su gran ancho medio sugiere que esta señal se produce por efectos de dispersión debido a la alta concentración de portadores, involucrando el efecto de la resonancia por plasmones, como se reporta en el estudio de Cheng et al. [87].

En la tabla 4.4 se da un resumen de las bandas presentes en las películas de arreglo I y II que contienen níquel.

Lo amplio y el corrimiento de las bandas en el ZnO se atribuyen a la presencia de nanocristales óxido-metálicos [88] dentro del ZnO y al efecto de resonancia por plasmones, lo cual sugiere una alta concentración electrónica.

Tabla 4.4 Resumen de las frecuencias presentes en las películas de ZnO:Ni.

Muestra	Banda E2 (Low)	Banda E2 (High)	Banda A1 (LO)	Banda 2 ^{do} orden	Banda LO NiO
XTAL ZnO - n	102.2 cm ⁻¹	441.9 cm ⁻¹	-	336.5 cm ⁻¹	-
MB2	102.8 cm ⁻¹	441.9 cm ⁻¹	576.7 cm ⁻¹	337.4 cm ⁻¹	571 cm ⁻¹
M1	98.7 cm ⁻¹	440.1 cm ⁻¹	573.9 cm ⁻¹	330.6 cm ⁻¹	571 cm ⁻¹
GL-4	104.1 cm ⁻¹	445.4 cm ⁻¹	574.2 cm ⁻¹	-	571 cm ⁻¹
B3	100.4 cm ⁻¹	443.7 cm ⁻¹	579.3 cm ⁻¹	-	-

4.2.3.2 En arreglos tipo II con Cu

En estas muestras el espectro Raman fue realizado en las mismas condiciones, equipo y comparadas con el XTAL. Las mediciones se realizan en zonas donde se presentan variaciones en la morfología atribuidos a la presencia de capas o posiblemente clusters óxido-metálicos. Los resultados se muestran en las figuras 4.9.

En la figura 4.9 las muestras A3 y S9 presentan la señal en E2(Low) y ligeramente las señales de los modos E2(High) y A1(LO), características del ZnO. La calidad estructural del ZnO tipo wurtzita comúnmente está indicada por la señales E2(High) y E2(Low), por lo que dado que estas bandas son poca intensas en las muestras S9 y S4, en la figura 4.9, se sugiere la presencia de defectos por la formación de nanocristales de cobre con estructura tipo cúbica (véase XRD en arreglos con Cu).

En el espectro Raman de la muestra S4, se manifiesta una banda amplia e intensa localizada alrededor de la banda A1(LO), el corrimiento y lo amplio de la señal es el resultado de la superposición de dos bandas; la banda A1(LO) del ZnO con la banda de modos adicionales (MA) [88]. Los corrimientos de los modos vibracionales que presenta el ZnO con estructura de tipo wurtzita, son atribuidos a modos adicionales (MA), también conocidos como modos inducidos por defectos [88], los cuales se manifiestan por la formación de complejos de CuO en la película. La señal de la banda MA está localizada alrededor de ~ 570 cm⁻¹.

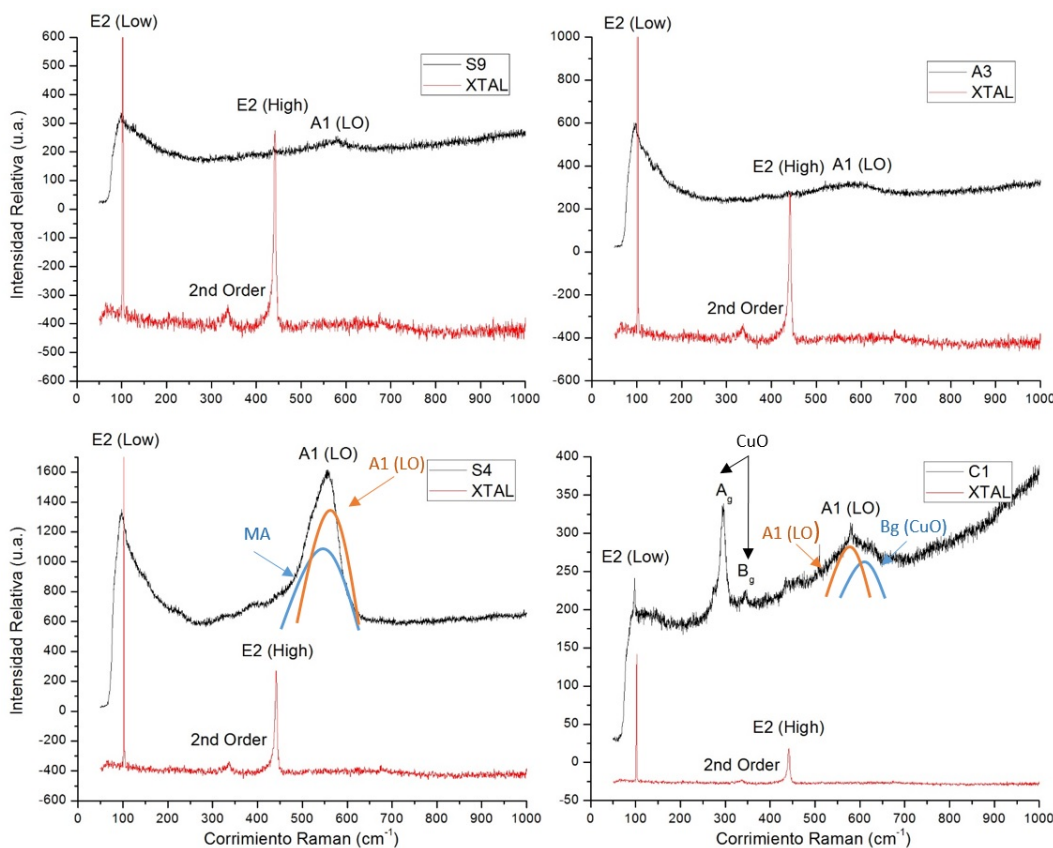


Figura 4.9 Espectro Raman de la película S9 y de oblea cristalina de ZnO.

Por otro lado, la muestra C1, mostrada en la figura 4.9, presenta bandas correspondientes al CuO lo que señala la formación de complejos del mismo [89] dentro de las películas de ZnO [88]. Esto es ocasionado por la difusión del cobre, originalmente en la zona central del arreglo, y la interacción en la interfaz ZnO/Cu. En esta muestra la causa de lo amplio del modo A1(LO) es atribuido a la superposición de la banda A1(LO), del ZnO, con el modo Bg [89], correspondiente al CuO.

La banda A1 (LO) es amplia y presenta corrimientos en las distintas películas atribuidos a la presencia de CuO y Cu. Esto se ve claramente en la muestra C1 donde se presentan dos frecuencias correspondientes al CuO (Ag y Bg) [89]. No obstante, la superposición no explica completamente lo amplio de las bandas, por lo que esto se debe al efecto de resonancia por plasmones y las altas concentraciones de electrones [87].

En la tabla 4.5 se presenta un resumen de los modos vibracionales en las películas de arreglo tipo II que contienen cobre.

Tabla 4.5 Resumen de las frecuencias presentes en las películas de ZnO:Cu.

Muestra	Banda E2 (Low)	Banda E2 (High)	Banda A1 (LO)	Banda Ag (CuO)	Banda Bg (CuO)	Banda MA (Defectos)
S9	98.8 cm ⁻¹	437.9 cm ⁻¹	581.8 cm ⁻¹	-	-	-
S4	97.1 cm ⁻¹	436.4 cm ⁻¹	575.5 cm ⁻¹	-	-	565 cm ⁻¹
C1	97.9 cm ⁻¹	433.4 cm ⁻¹	582.3 cm ⁻¹	296.1 cm ⁻¹	345.5 cm ⁻¹ y 600 cm ⁻¹	-
A3	97.3 cm ⁻¹	438.8 cm ⁻¹	583.9 cm ⁻¹	-	-	-

El factor determinante en la estructura de las películas es el espesor de la capa de Cu y la difusión de este, estos elementos propician el desarrollo de complejos, fases complementarias y la posible manifestación de clusters con cierto arreglo cristalino [90]. La formación de defectos en las muestras con Cu se atribuyen al espesor mayor de la capa de cobre, auxiliados por las interfaces y la tendencia de este metal a formar fases óxido-metálicas.

4.2.4 Caracterización eléctrica por el método Hall - van der Pauw

La corriente utilizada en las mediciones eléctricas fue en el rango de 0.01 a 1 mA. En las películas con Ni y Cu se realiza la caracterización eléctrica para dar una explicación a los efectos adicionales presentes que dispersan o alteran el transporte electrónico. Más adelante se da la explicación de la procedencia de estos cambios en las propiedades eléctricas con el apoyo de las caracterizaciones estructural y química.

4.2.4.1 En arreglos con Ni

En la tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos para las películas de arreglos con níquel, tanto de tipo I como tipo II. Todas las muestras de ZnO:Ni son de conductividad tipo n.

Tabla 4.6 Parámetros eléctricos de los arreglos con níquel.

Muestra	Resistividad ($\Omega \cdot cm$)	Movilidad ($cm^2/V \cdot s$)	Concentración (cm^{-3})
XTAL (ZnO)	0.11775	305.72	1.73×10^{17}
B3 *	0.02028	30.407	1.00×10^{19}
MB2	0.00286	5.3150	4.12×10^{19}
M1	0.07338	0.1333	6.37×10^{19}
MI4a *	0.00086	22.064	3.27×10^{20}

*Muestras de ZnO:Ni depositadas por arreglos tipo II; por sputtering (ZnO) y evaporación (Ni).

Las muestras de arreglo tipo I, parten inicialmente del depósito de las capas metálicas y una vez depositadas las estructuras tienen un acomodo atómico determinado. Cuando las estructuras son sometidas por el método de difusión-oxidación, la incorporación del oxígeno al arreglo metálico forma el ZnO y difunde la capa metálica central. Para el espesor utilizado de la capa de níquel (6 nm) en arreglos tipo I, el tiempo de difusión-oxidación no debe de exceder los 60 minutos a 500 °C. Al prolongar este proceso a una hora y media, las vacancias de oxígeno son neutralizadas por el hidrógeno o eliminadas por el oxígeno. Este aumento conduce a la disminución en la concentración de portadores, o sea el aumento en la resistividad, resultado observado en la muestra GL-4.

Incluso al ser sometidas al mismo proceso se observan diferencias entre estructuras de un mismo grupo, por ejemplo la muestra M1 exhibe baja movilidad en comparación a la muestra MB2, esto se debe a diferencias en el espesor (medido por perfilometría), por la colocación en el evaporador al momento del depósito de las capas metálicas, y los procesos de difusión. El metal remanente y el difundido en la estructura provocan la manifestación de nuevos mecanismos de dispersión causados por los nanocristales de NiO, de Zn_xNi_yO y otros defectos estructurales. El metal de transición presente en la capa intermedia se utiliza para aprovechar las características magnéticas y la fuerte orientación del espín de sus electrones y no para impurificar al material, sin embargo, la difusión del Ni a las capas adyacentes de ZnO promueve la formación de vacancias de oxígeno responsables de las altas concentraciones electrónicas. Para las aplicaciones que se pretenden la concentración de portadores está en el rango apropiado con $10^{20} cm^{-3}$ [64].

La intensidad mayor de líneas pertenecientes a fases secundarias en el espectro de rayos X de la muestra M1, en la figura 4.6, sugieren mayor presencia de dichas fases produciendo una menor movilidad que MB2, ya que estas fases promueven defectos estructurales y en consecuencia la dispersión electrónica. Las muestra B3 y MI4a exhiben una diferencia notable en la movilidad con M1 y MB2 a pesar de mostrar una concentración de portadores similar, lo cual se atribuye al método de depósito utilizado.

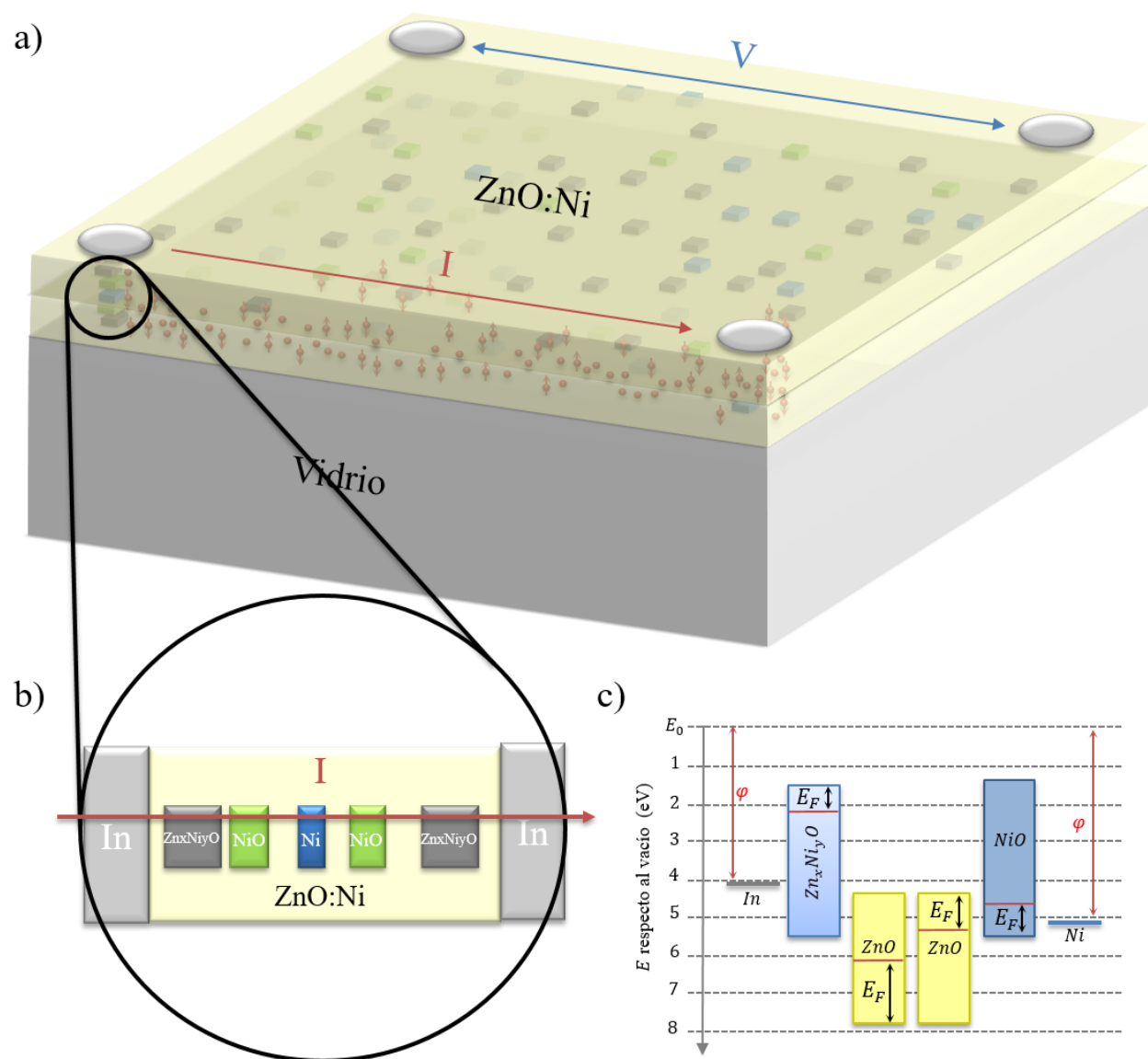


Figura 4.10 a) Esquema de una distribución aleatoria de las fases complementarias, en b) se muestra una posible trayectoria de la corriente entre los diferentes complejos, y en c) se ilustran los diagramas de banda prohibida de las fases semiconductoras, y las funciones de trabajo de la fase de Ni y los contactos de In.

En el estudio realizado por Ellmer et al. [91] sobre el comportamiento convencional de la movilidad con respecto a la concentración de portadores, se sugiere que las impurezas ionizadas son el factor de dispersión electrónica principal cuando la concentración de portadores es mayor a 10^{18} cm^{-3} . Sin embargo, de los resultados estructurales y eléctricos de las películas con Ni se puede conjeturar que el mayor promotor de la dispersión electrónica son las vacancias de oxígeno y los defectos estructurales producidos por las fases cristalinas secundarias.

La presencia de los nanocristales de NiO y de $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{O}$ distribuidos en las películas promueven la manifestación de vacancias de oxígeno en el ZnO. Estos nanocristales se ilustran en la figura 4.10, donde se sugiere una de infinidad de posibles trayectorias de la corriente, inyectada entre los contactos de In, a través de las diferentes fases complementarias. Debido a la diferencia entre el nivel de Fermi del ZnO con los distintos complejos, como el $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{O}$, se puede estar produciendo un flujo de espín-electrones proveniente de esta fase secundaria (con concentraciones $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) hacia los cristales de ZnO adyacentes. El Nivel de Fermi del ZnO tipo n se supone en referencia al nivel de energía tomado por las vacancias de oxígeno reportado por Q. Zhu et al. [92] y el ancho de banda prohibida del $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{O}$ calculado suponiendo que esta fase contiene una alta concentración de Ni.

Los nanocristales de NiO, de conductividad nativa tipo p, actúan como centros de recombinación afectando al transporte de los portadores mayoritarios. La distribución de los complejos nanocristalinos en regiones y su contribución o en la corriente ($\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{O}$) o como centro de recombinación (NiO) reduce la trayectoria libre media de los electrones, lo cual explicaría las bajas movilidades en las películas M1 y MB2.

Se señala la existencia de la capa intermedia de Ni que, según lo observado en el espectro SIMS de la figura 4.2, produce la disminución en la concentración de oxígeno, que para la formación de ZnO debe estar en el mismo rango que la del Zn, lo cual fomenta la presencia de vacancias de oxígeno, usualmente donadoras, como la causa primordial de las bajas resistividades y las altas concentraciones electrónicas.

Los defectos estructurales usuales en el ZnO (V_0 , V_{Zn} , Zn_i o Ni_{Zn}) contribuyen a la alta concentración de portadores y, de acuerdo a lo reportado en la literatura, promueven la presencia dentro de la banda prohibida de diferentes niveles superficiales o profundos [93], los cuales afectan el

transporte de los electrones actuando como centros de recombinación o variando la razón de compensación de los portadores de carga. La presencia de estos defectos promueve la manifestación de propiedades magnéticas [78, 94], como se verá en el apartado 4.2.5.

4.2.4.2 En arreglos tipo II con Cu

En la tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos para las películas realizadas por el arreglo tipo II. Las muestras de ZnO:Cu presentan un conductividad tipo n. No obstante, se debe indicar que las capas de ZnO puro son altamente resistivas y la capa de Cu, por su espesor, es resistiva. Al tener la estructura ZnO/Cu/ZnO en las muestras, la resistividad disminuye y la concentración de portadores aumenta, en varios órdenes de magnitud, semejante a lo reportado por M. Vázquez et al. [68, 69]. Como se mencionó anteriormente, el objetivo de las capas de Cu no es para impurificar al material, sino para que el Cu, que es no magnético, interactúe con el ZnO provocando características magnéticas y así proporcione un flujo de espín-electrones a la corriente electrónica del ZnO.

Tabla 4.7 Parámetros eléctricos de las muestras de arreglo tipo II con cobre.

Muestra	Resistividad ($\Omega \cdot cm$)	Movilidad ($cm^2/V \cdot s$)	Concentración (cm^{-3})
S9	0.03168	12.796	1.54×10^{19}
S4	0.00063	13.355	7.40×10^{20}
C1	0.00213	2.1082	1.39×10^{21}
A3	0.00096	2.5906	2.50×10^{21}

Con base en los resultados de los parámetros eléctricos, contenido en la tabla 4.7, las muestras S9 y S4 tienen mayor movilidad debido a las concentraciones de portadores menores que C1 y A3. Sin embargo, la muestra S4 presenta una concentración cercana a C1 y A3, por lo que las bajas movilidades de estas últimas se atribuyen a la gran dispersión electrónica producida por los defectos, señalados en Raman como modos adicionales, debidos a la alta concentración de Cu, la

presencia de CuO y la menor cantidad de cristales con una orientación preferencial. Otra contribución a la dispersión electrónica puede manifestarse por el flujo de electrones del Cu a las capas adyacentes de ZnO, al equilibrio del nivel de fermi del metal y del semiconductor, promoviendo la inyección de electrones del Cu al ZnO.

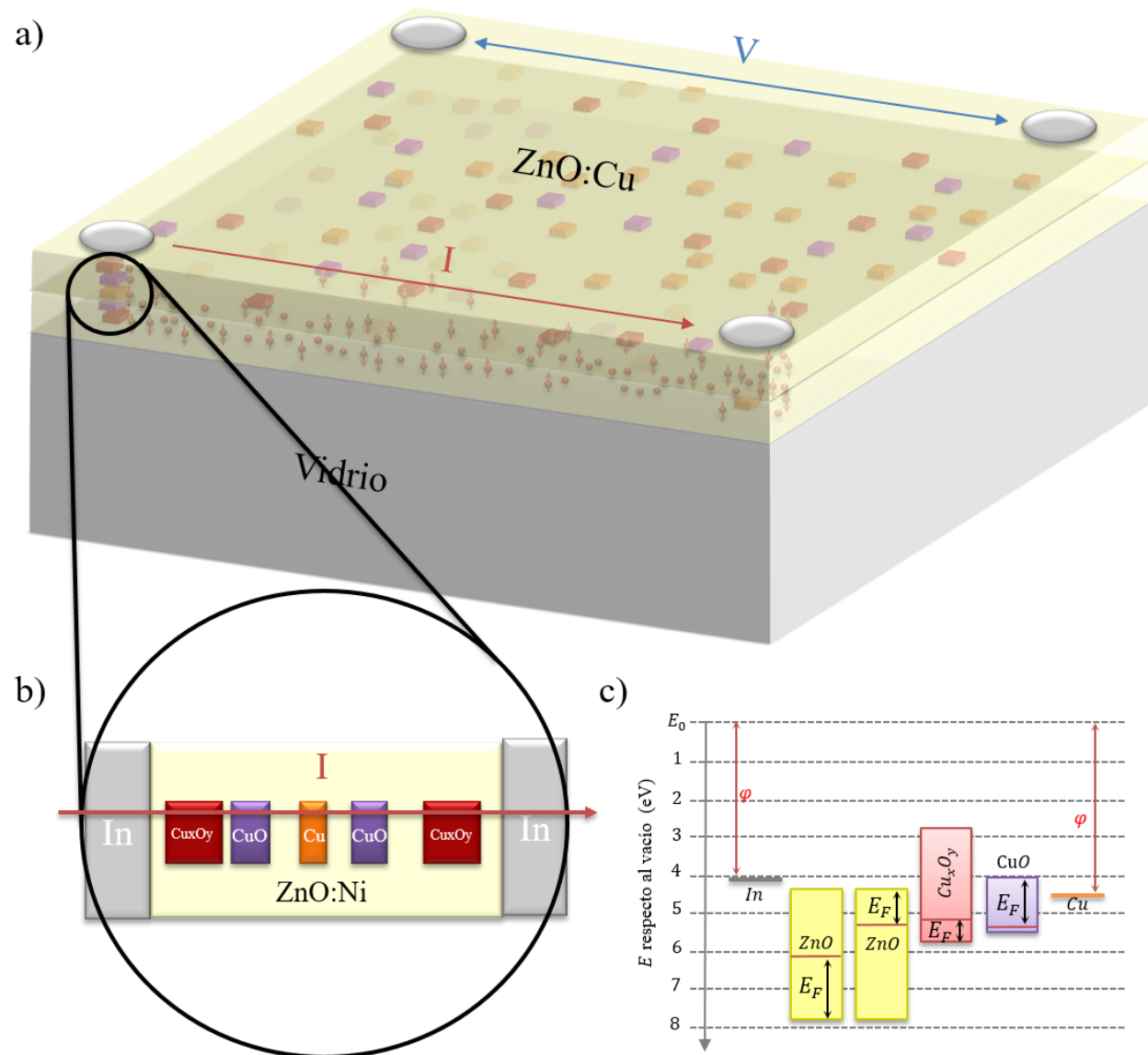


Figura 4.11 En a) se ilustra la distribución de los complejos en las películas resultantes, mientras que en b) los diagramas de bandas de energía antes y en c) después de la unión localizada de los complejos de Cu con ZnO.

La presencia de complejos de CuO, mostrados en Raman, con ancho de banda de 1.2 a 1.7 eV [90] y Cu_xO_y , ambos de conductividad nativa tipo p, contribuyen a la baja movilidad actuando como centros de recombinación de los electrones reduciendo su trayectoria libre media. En la figura 4.11 se muestran los complejos señalados, con una de las posibles trayectorias de los electrones al inyectar una corriente entre los contactos de In, así como los diagramas de banda prohibida de los semiconductores y las funciones de trabajo del In y el Cu.

Las interfaces, las fronteras de grano y la posible presencia del antisitio Zn en Cu (Zn_{Cu}) [95], el cual produce niveles donadores superficiales, se comportan como centros de recombinación, reduciendo la trayectoria libre media de los portadores mayoritarios. En presencia del antisitio Zn_{Cu} es probable que se manifieste el antisitio de Cu en Zn (Cu_{Zn}), ya que la energía de formación es menor que la formación de alguno de ellos de manera individual [95]. Este último, según lo reportado, produce un nivel aceptor superficial que contribuye a una mayor compensación entre electrones y huecos, y por ende, a una mayor dispersión electrónica, explicando la baja movilidad al aumentar la cantidad de cobre.

El coeficiente de difusión de los metales dentro de la estructura de los óxidos es muy bajo, ya que depende de factores como la temperatura, la presión y el potencial químico del oxígeno. La difusión en estos se lleva a cabo en una de las subredes del compuesto binario; la de oxígeno o la metálica, a través de las vacancias, los intersticios y los defectos puntuales. Sin embargo, los datos obtenidos indican que gracias a la nanocrystalinidad de las películas, dada por los espesores base de las capas, cuando se somete a estas al proceso de difusión se aprecia la distribución del metal en algunas decenas de nanómetros a través de la interfaz Cu/ZnO, como se muestra en el perfil de concentración de la figura 4.3, promoviendo la disminución en el espesor de la capa remanente de Cu. Cabe mencionar, como se muestra en el espectro de SIMS de la figura 4.4, que al incrementar el tiempo de difusión, la resistividad eléctrica aumenta y baja la concentración de portadores debido a la pasivación de las vacancias de oxígeno a través de la incorporación de hidrógeno. Si los tiempos de difusión sobrepasan los 15 minutos, en las condiciones del método, las películas exhiben altas resistividades, esto similar a lo reportado en la disertación de T. Neset Sky [71].

Los metales de transición en la red del ZnO ocupan lugares en sitios sustitucionales [62] y si a esto le sumamos que las vacancias de oxígeno actúan como donadoras [19], la modificación

de la estructura cristalina por los complejos manifestados propicia la dispersión electrónica en las películas.

4.2.5 Caracterización magneto-eléctrica por mediciones de Magneto-resistencia (MR)

La resistencia eléctrica influenciada por el efecto del campo magnético está correlacionada directamente al comportamiento de los mecanismos de transporte del espín-electrón. De esta manera la medición de la magneto-resistencia permite analizar las propiedades magnéticas. La corriente aplicada a la muestras está en el rango de 0.01 y 1 mA, las cuales se encuentran colocadas dentro de un electromagneto con un campo magnético variable de 0 a 5000 Gauss, aplicado en dirección perpendicular a la superficie de la muestra con la finalidad de que un mayor número de líneas de campo pase a través de la misma. Se espera que las propiedades magnéticas se manifiesten en las mediciones de MR en las películas de ZnO:Ni y ZnO:Cu.

La forma en que se reporta la magneto-resistencia de las películas obtenidas, es como un cambio porcentual con base en el valor de la resistencia a campo magnético cero. Cálculo realizado por la ecuación 4.2 [96]:

$$\%MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100 \quad (4.2)$$

4.2.5.1 En arreglos con Ni

A continuación se presentan las mediciones de MR de las películas de ZnO con níquel diluido. Las muestras de ZnO:Ni se ordenan de menor a mayor concentración de electrones, iniciando con la muestra B3 y se finaliza con MI4a, mostradas en la figura 4.12. Por facilidad y similitudes en el comportamiento se agrupan las muestras que contienen Ni, aunque se debe hacer distinción entre las muestras MB2 y M1, mostradas en la figura 4.12, dadas sus diferencias estructurales y eléctricas con las muestras B3 y MI4a, debidas el método utilizado. Se hace notar la diferencia en el método de síntesis, ya que la muestra B3 y MI4a presentan ligeramente menor homogeneidad en los datos que describen el cambio magneto-resistivo en comparación a la linealidad de los puntos en las muestras M1 y MB2.

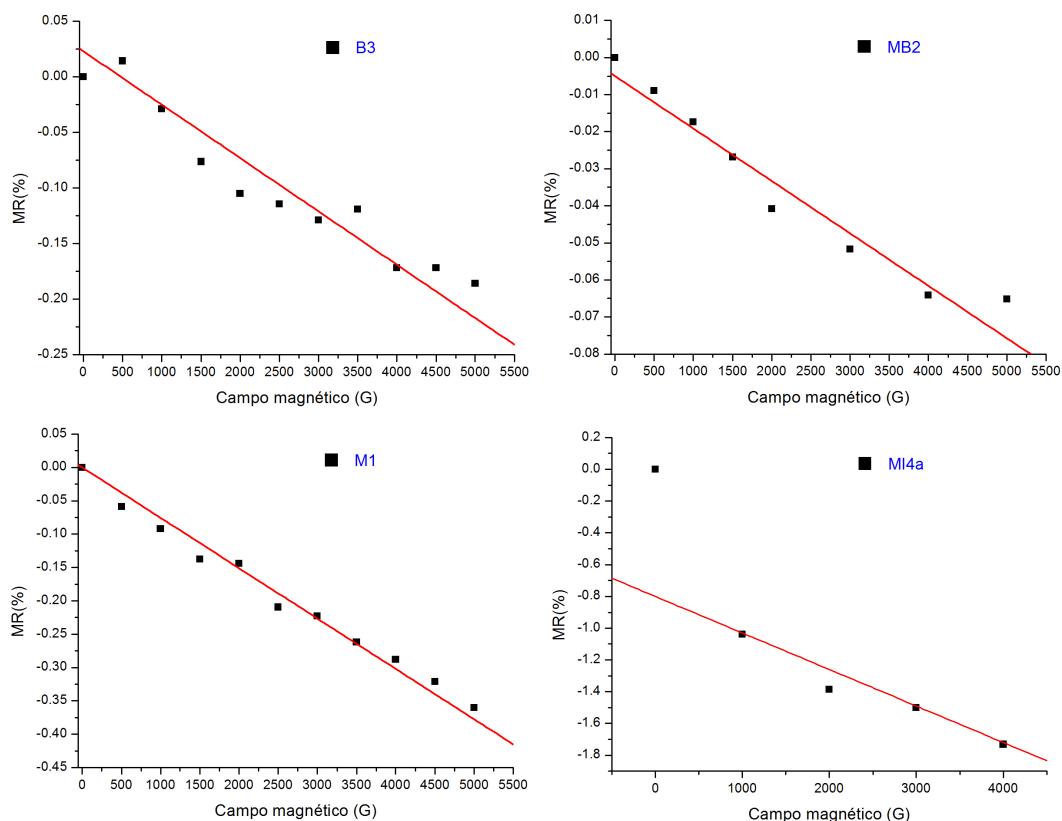


Figura 4.12 Magneto-resistencia en las muestras de ZnO:Ni.

Las mediciones realizadas presentan el comportamiento negativo de la MR, es decir una reducción constante en la resistencia conforme el campo magnético incrementa. Este comportamiento se atribuye al efecto de interferencia, dado por la dispersión electrónica, la cual, al inyectar una corriente, provoca un cambio de fase en el transporte de los espín-electrones en ausencia de campo magnético. Al aplicar un campo magnético se orienta a los espines de los electrones mejorando su trayectoria electrónica. En otras palabras, cuando no se aplica campo magnético la dispersión disminuye las trayectorias electrónicas, interfiriendo de tal manera que los electrones quedan localizados. Al aplicar el campo magnético se rompe esta interferencia y deslocaliza a los electrones promoviendo la conducción electrónica, por lo que disminuye la resistividad de la muestra. Este es un comportamiento convencional en el ZnO al diluir con iones magnéticos, como se aprecia en las películas de ZnO:Ni y de acuerdo a lo reportado en la literatura [28].

El ZnO exhibe cambios estructurales, ópticos, eléctricos y magnéticos dependiendo de la concentración de Ni, lo cual es ampliamente reportado en la literatura [72, 78, 80, 97]. En los arreglos

tratados por el método de difusión-oxidación, M1 y MB2, el transporte de los espín-electrones en la estructura se puede estar llevando a cabo por el acoplamiento en la orientación de los momentos magnéticos presentes en los complejos de Zn_xNi_yO con el campo magnético aplicado, facilitando la conducción de los espín-electrones. Sin embargo, la distribución de estos complejos en sólo algunas regiones y la recombinación de los electrones en los complejos de NiO disminuye la densidad de corriente de los espín-electrones, lo cual provoca cambios magneto-resistivos pequeños, $\Delta MR \sim 0.36\%$ en M1 y $\Delta MR \sim 0.067\%$ en MB2, aunque se debe señalar que estos cambios son a temperatura ambiente.

En los arreglos tratados por el método de difusión, B3 y MI4a, al aplicar el campo magnético la capa de Ni remanente y los complejos formados se acoplan a la orientación del campo promoviendo el transporte de los espín-electrones con cambios porcentuales grandes, comparados con M1 y MB2, $\Delta MR \sim 0.17\%$ en B3 y $\Delta MR \sim 1.7\%$ en MI4a.

Los cambios porcentuales, en las mediciones de MR a campos de 5000 Gauss, se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Cambios porcentuales en la magneto-resistencia, movilidad y concentración de las películas de ZnO:Ni.

Arreglos con Ni	Cambio Porcentual en la MR	Movilidad ($cm^2/V \cdot s$)	Concentración (cm^{-3})
B3	-0.17%	30.407	1.00×10^{19}
MB2	-0.067%	5.3150	4.12×10^{19}
M1	-0.36%	0.1333	6.37×10^{19}
MI4a	-1.75%	22.064	3.27×10^{20}

El comportamiento de la MR supone el transporte a través de nanocristales metálicos, óxidos-metálicos y su respectivo acomodo en la red óxido-semiconductora. La formación de estos complejos y la capa remanente de Ni puede ser la explicación de la manifestación de la MR a temperatura ambiente, lo cual sugiere la existencia de características magnéticas. El cambio en la MR de M1, mostrado en la figura 4.12, cercano al $\sim -0.4\%$ comprueba el transporte de los espín-electrones en

la estructura, donde los nanocristales de NiO y Zn_xNi_yO pueden señalarse como el factor fundamental en la manifestación de estos cambios en las muestras M1 y MB2. Aunque en la muestra MB2, como se observa en la figura 4.6 de rayos X, no se manifiestan con intensidad las líneas correspondientes a complejos, lo cual debería explicar su MR pequeña.

Los cambios mayores al -1% en las películas tratadas por método de difusión, sugieren que la nanocrystalinidad de la capa remanente, de los complejos y el menor espesor de las capas en los arreglos producen una mayor conducción de los espín-electrones a temperatura ambiente. Sin embargo, la muestra B3 presenta cambios bajos en la MR debido a su baja concentración de electrones, en comparación a MI4a.

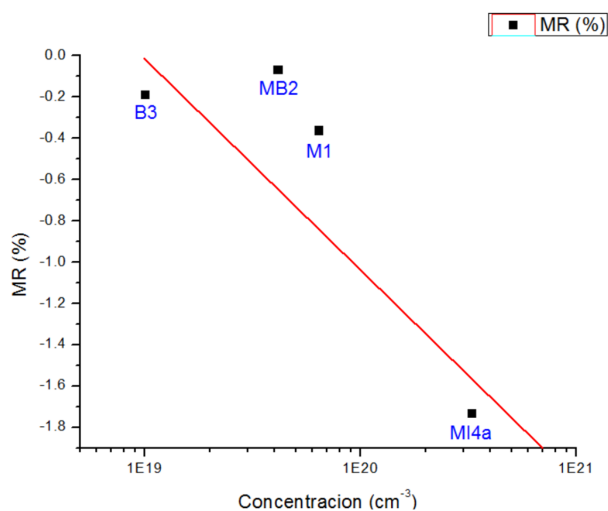


Figura 4.13 Comportamiento de la MR contra la concentración de portadores.

Independientemente del arreglo y el método aplicado, las características eléctricas señalan la dependencia de los cambios magneto-resistivos con la concentración de electrones. En la figura 4.13 se observa el aumento de la magneto-resistencia conforme incrementa la concentración de portadores.

4.2.5.2 En arreglos tipo II con Cu

En la figura 4.14 se muestran las mediciones de MR en las películas de ZnO con cantidades diluidas de Cu.

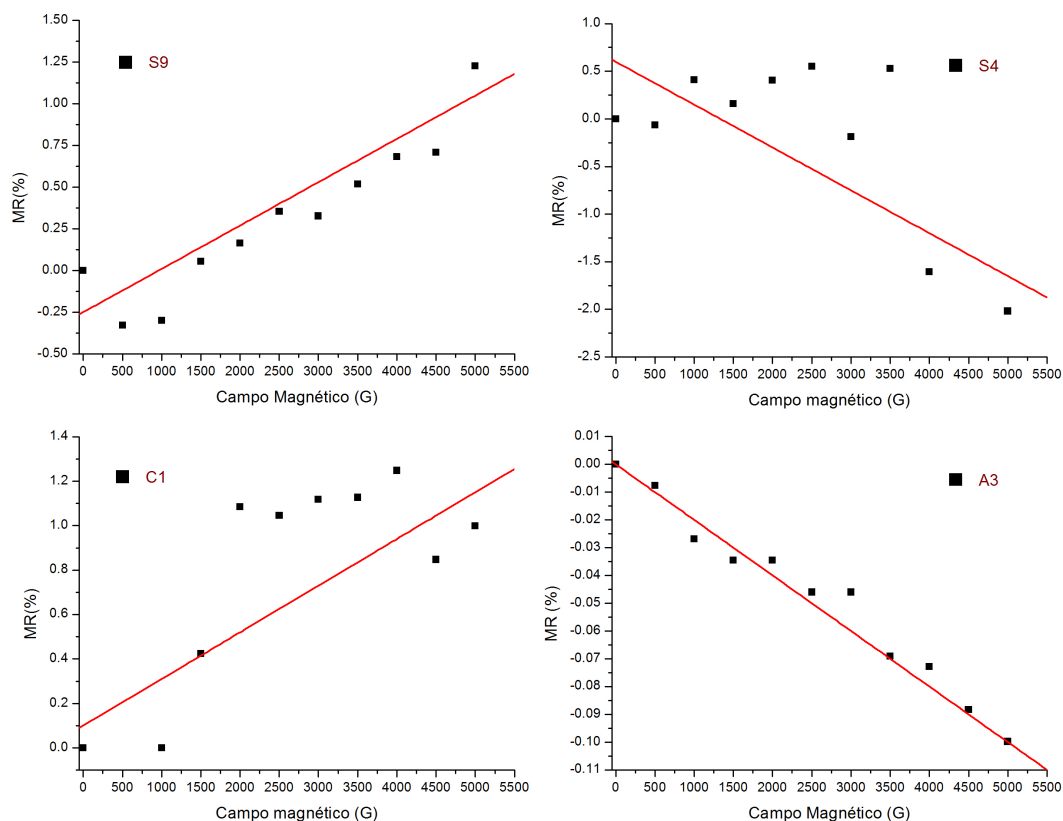


Figura 4.14 Magneto-resistencia en las muestras de ZnO:Cu.

En la muestra S9 y C1, en la figura 4.14, se observa un comportamiento convencional de magneto-resistencia positiva, donde, a pesar de la variación de los datos, se distingue la tendencia a aumentar. La MR positiva se debe al efecto de interferencia, donde la probabilidad de conducción electrónica por el mecanismo de saltos (hopping) es alta en ausencia de campo magnético, pero cuando se aplica el campo magnético los mecanismos de dispersión alteran las trayectorias electrónicas adquiriendo una anulación de fase y amplitud, lo cual da lugar al incremento en la magneto-resistencia, o sea la disminución en la probabilidad de conducción por este mecanismo.

Las muestras S4 y A3, en la figura 4.14, presentan el comportamiento de la MR negativa, convencional en ZnO:MT [14]. Particularmente la muestra S4 presenta una tendencia débil de MR negativa con un comportamiento poco lineal, posiblemente esto es causado a una menor difusión del Cu y una mayor capa remanente del mismo. Con base en los resultados químicos y estructurales, la capa remanente de Cu y su estructura cúbica forma complejos con el oxígeno presente en el ZnO, lo cual induce la formación de vacancias de oxígeno, usualmente donadoras.

Como se mostró en los espectros de SIMS y Raman, en la muestra C1 la formación de distintas fases secundarias y la presencia de las interfaces explicaría el valor de la MR, en la figura 4.14, a través de la deslocalización de los espín-electrones provenientes de estas fases e interfaces para su transporte. No obstante, la presencia de complejos de Cu_xO_y obstaculizan su trayectoria al actuar como centros de recombinación, lo cual disminuye la conducción de los electrones reduciendo la movilidad eléctrica al aplicar el campo magnético, como se observa en sus características eléctricas en la tabla 4.7.

Las características estructurales y eléctricas de S4 demuestran una alta concentración de Cu, debida a la capa metálica difundida, sin embargo las interfaces de la capa remanente con el ZnO proporcionan niveles que agilizan el transporte de los espín-electrones al aplicar el campo magnético, aunque la dispersión electrónica con los defectos promueve variaciones en los datos de los cambios magneto-resistivos de las muestras S4 y C1.

Como ya se ha mencionado, la cantidad del metal de transición es de suma importancia, debido a que al haber una mayor proporción de este se promueve la modificación de la estructura a tal grado que se reduce el carácter semiconductor impidiendo el control de la corriente de los espín-electrones. En la tabla 4.9 se muestran los cambios porcentuales en la magneto-resistencia basados en relación al punto máximo y el mínimo.

Tabla 4.9 Cambios porcentuales en la magneto-resistencia, movilidad y concentración de las películas de ZnO:Cu.

Arreglos tipo II	Cambio Porcentual	Movilidad	Concentración
de Cu	en la MR	$(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	(cm^{-3})
S9	1.25%	12.796	1.54×10^{19}
S4	-2.0%	13.355	7.40×10^{20}
C1	0.9 %	2.1082	1.39×10^{21}
A3	-0.1%	2.5906	2.50×10^{21}

Se observa que las muestras S9 y A3, son las más consistentes en su comportamiento magneto-resistivo entre las muestras que contienen cobre y exhiben MR positiva y MR negativa, respectivamente. La diferencia más significativa que se encuentra es que S9 presenta una concentración de

electrones menor y mayor calidad cristalina, con una capa remanente menor, lo cual facilita la conducción de los espín-electrones por el mecanismo hopping a través de los dominios magnéticos. Por otro lado, la MR de A3 exhibe altas concentraciones electrónicas, debidas a las vancancias de oxígeno causadas por la capa de cobre, que al aplicar un campo magnético se induce el transporte de los espín-electrones, aunque la conducción está delimitada por la alta dispersión electrónica, lo cual explicaría la movilidad medida, mostrada en la tabla 4.9.

Cuando la concentración de electrones alcanza el valor de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se observa la disminución en los cambios porcentuales de la MR negativa y ligeramente de la positiva. Esto se puede atribuir al aumento en la dispersión electrónica, como se muestra en la tabla 4.7 que conforme incrementa la concentración de electrones disminuye la movilidad, promoviendo el transporte preferencial de los espín-electrones por el mecanismo hopping en ausencia de campo magnético. Esto se puede deber a la tendencia de las muestras con alto contenido de Cu a cambiar su efecto MR de negativo a positivo.

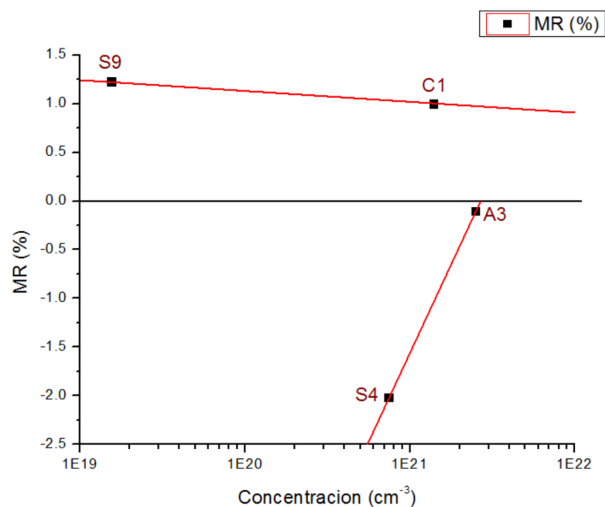


Figura 4.15 Comportamiento de la MR conforme incrementa la concentración de electrones.

No obstante, con base a la tendencia lineal que se muestra en la figura 4.15, una concentración de portadores muy alta atenúa, como se observa de las muestras S9 a C1, o disminuye ampliamente el efecto magnético, de S4 a A3.

4.2.5.3 Sumario y clasificación de las películas magnéticas

En la tabla 4.10 se resumen los datos obtenidos en las mediciones de magneto-resistencia de las películas de ZnO:Ni y ZnO:Cu.

Tabla 4.10 Resumen de mediciones de MR en los arreglos con Ni y Cu, respectivamente.

Campo Magn. (G)	Resist. B3 (Ω)	Resist. MB2 (Ω)	Resist. M1(Ω)	Resist. MI4a (Ω)	Resist. S9 (Ω)	Resist. S4 (Ω)	Resist. C1 (Ω)	Resist. A3 (Ω)
5000	20933	20.0994	1522.1	-	37090	1354.0	14296.1	2603.3
4500	20936	-	1522.7	-	36900	1301.6	14274.6	2603.6
4000	20936	20.0996	1523.2	1986.38	36890	1359.7	14331.4	2604.0
3500	20947	-	1523.6	-	36830	1389.2	14314.2	2604.1
3000	20945	20.1021	1524.2	1990.9	36760	1379.3	14313.0	2604.7
2500	20948	-	1524.4	-	36770	1389.5	14302.8	2604.7
2000	20950	20.1043	1525.4	1993.17	36700	1387.5	14308.3	2605.0
1500	20956	20.1071	1525.5	-	36660	1384.1	14214.7	2605.0
1000	20966	20.1090	1526.2	2000	36530	1387.6	14154.7	2605.2
500	20975	20.1107	1526.7	-	36520	1381.0	13979.3	2605.7
0	20972	20.1125	1527.6	2020.79	36640	1381.9	14154.7	2605.9

Con base en las propiedades eléctricas, como la resistividad y su comportamiento ante la aplicación de un campo magnético, y de acuerdo a lo reportado por Quan et al. [98], se sugiere que el comportamiento de las películas, conforme al rango de resistividad de 0.0005 a 0.08 ($\Omega \cdot \text{cm}$), es clásico del transporte en el régimen metálico. No obstante, la MR se presenta de manera cuasi-lineal: indicando la contribución del transporte por tunelamiento y al mecanismo hopping de conducción electrónica [99].

En la figura 4.16 se presenta el comportamiento de la MR en función de la resistividad, la cual está relacionada con la movilidad y la concentración de las muestras, el comportamiento ilustrado es clásico del transporte en el régimen metálico [98].

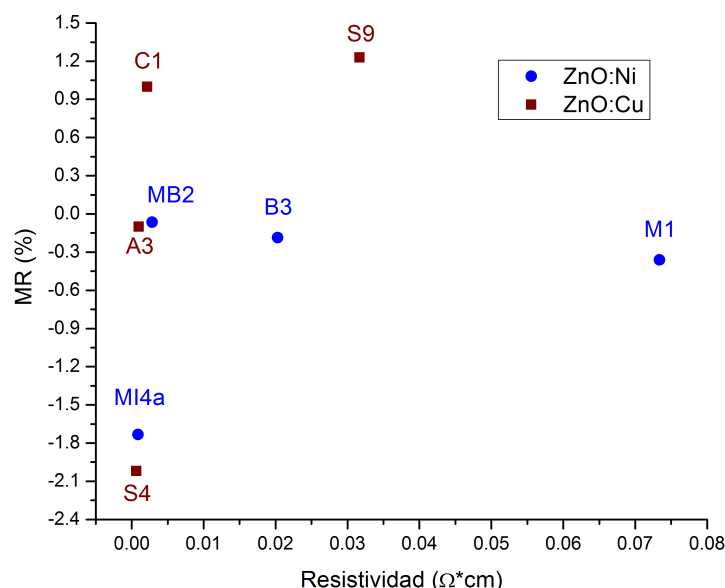


Figura 4.16 Cambio porcentual de MR en función de la resistividad a 0 o 5000 G.

Las características magneto-resistivas se encuentran dentro de los rangos establecidos de la magneto-resistencia anisotrópica (AMR~ 5%) [100] y la magneto-resistencia túnel (TMR~ 1%) [101]. Los valores reportados en este trabajo se ajustan en su mayoría dentro de la magneto-resistencia túnel, debido al tunelamiento de los espín-electrones entre las capas metálicas remanentes y las regiones donde se encuentran los complejos óxido-metálicos.

Según lo reportado por Dietl y Ohno [102], las películas con Ni se acoplan a la clasificación de los DMS's heterogéneos, donde se sugiere que las propiedades magnéticas son determinadas por nano-regiones con altas concentraciones de cationes magnéticos. Sin embargo, las películas con Cu se encuentran dentro de los sistemas en los que las características magnéticas se atribuyen mayormente a la presencia de defectos, a pesar de la presencia de regiones compuestas por metales de transición [102].

La MR mantiene cierta complejidad al momento de establecer los mecanismos responsables de los cambios en el comportamiento magneto-resistivo, se necesita aún más estudio para aclarar los fenómenos que ocasionan este tipo de comportamientos a temperatura ambiente. Realizar las curvas de histéresis, en un sistema de alta resolución donde se puedan detectar las propiedades magnéticas aún en las pequeñas regiones donde se presentan estas características, sería de gran ayuda para dar una mayor explicación del comportamiento.

Cambios negativos en la MR fueron observados a temperatura ambiente con un comportamiento similar a los resultados reportados en la literatura [14, 98]. El comportamiento positivo o negativo en la MR conforme aumenta el campo magnético depende de los efectos de interferencia cuántica ejercidos sobre los espín-electrones de los elementos de transición. En las muestras se observa, en las figuras 4.13 y 4.15, que a mayor concentración de electrones, en el rango de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} , incrementa el cambio magneto-resistivo, sin embargo, al exceder de ese rango disminuye drásticamente el porcentaje de cambio en la MR.

La difusión de la capa intermedia da lugar a la incorporación del MT al Zn o al ZnO (dependiendo del arreglo), el que auxiliado por el hidrógeno, forman las fases secundarias ricas en Ni y la presencia de las interfaces, estas interacciones del metal con el oxígeno propician las vacancias de oxígeno en el ZnO. Estas resultan en las altas concentraciones electrónicas, las cuales activan el carácter magnético en las películas de ZnO:Ni y ZnO:Cu.

Conclusiones del capítulo

En este trabajo se desarrollaron dos métodos de baja temperatura para preparar películas magnéticas de ZnO:MT con espesores de algunos cientos de nanómetros, los métodos permiten producir películas con características físicas uniformes en áreas de algunos centímetros cuadrados. La base de los métodos es la difusión del metal, MT, desde una capa de espesor d_{MT} , en una matriz de Zn (arreglos tipo I) o de ZnO (arreglos tipo II). Las características nanoscópicas producidas dependen de los parámetros del método y los espesores de las capas utilizadas. En el caso de los arreglos tipo I el espesor total es de 500 nm antes de su tratamiento térmico, una vez aplicado el proceso se produce una película de 700 nm. Para los arreglos tipo II el espesor total fue de 200 nm, después del proceso de difusión no hubo cambios considerables en el espesor total.

La difusión del metal en las películas de ZnO:MT, según lo observado en SIMS, produce una distribución a lo largo de 100 nanómetros en arreglos tipo I tratados térmicamente. Se observa regiones con una capa metálica remanente de ~ 5 nm, originalmente en un rango de 6 a 10 nm. Por otro lado, la presencia de hidrógeno contribuye a la nanocrystalinidad del metal de transición y la formación de complejos de ZnO:Ni. La presencia de la capa metálica remanente y del hidrógeno

guardan una relación directa con la disminución de oxígeno en las películas. En los arreglos tipo II se produce la difusión del metal sobre algunas decenas de nanómetros y la capa metálica remanente por la difusión es de ~ 2 nm.

Los arreglos metálicos tipo I son inicialmente capas de níquel y zinc. Al momento del depósito de las películas metálicas se produce la difusión del níquel a las capas adyacentes de Zn formando fases Zn-Ni; fases metálicas ricas en níquel o en zinc. Al aplicar el método de difusión-oxidación estas fases metálicas desaparecen para dar origen a fases óxido-metálicas, por la difusión del MT y la incorporación de O_2 y H_2 . En los espectros de rayos X de las películas de ZnO:Ni se identifican nanocristales de ZnO hexagonal preferentemente orientados hacia el plano c perpendicularmente al plano del sustrato. Estas películas presentan líneas que indican la existencia de complejos nanocristalinos de NiO y la aleación ternaria de Zn_xNi_yO rica en Ni, ambas de algunas decenas de nanómetros. Las películas obtenidas a partir de los arreglos tipo II de Cu son nanocristalinas de fase hexagonal con el plano c perpendicular al plano sustrato. Se encuentra la presencia de nanocristales cúbicos de Cu, que a mayor espesor de la capa de Cu estos complejos disminuyen la calidad cristalina del ZnO.

En la caracterización Raman se observan las bandas características del ZnO. Las bandas amplias sugieren la presencia de defectos estructurales por la formación de complejos y son indicativas de las altas concentraciones electrónicas. Los modos de vibración inducidos por defectos, la alta concentración de electrones y la superposición de las señales del ZnO con el NiO o el CuO, dependiendo del metal empleado, producen corrimientos en las bandas características del ZnO. Los defectos se atribuyen a la capa de metal de transición remanente y a las interfaces con los complejos. En las películas que contienen Ni se observa NiO y en las que contienen cobre la presencia de Cu y CuO.

Es importante señalar que los arreglos del tipo II se formaron utilizando películas de ZnO altamente resistivas. Sin embargo, en el arreglo se miden concentraciones de electrones en el rango de 10^{19} a 10^{21} cm^{-3} , con movilidades desde 0.5 a 30 $cm^2/V \cdot s$ de acuerdo con los valores que nuestro grupo ha reportado, una posible explicación es por el efecto que produce la técnica de sputtering. Los valores de movilidad son determinados principalmente por la dispersión que

inducen los centros de defecto y las fronteras de grano. Las altas concentraciones se atribuyen a vacancias de oxígeno.

De las caracterizaciones realizadas a las películas, las propiedades más relevantes corresponden al comportamiento de la magneto-resistencia (MR). Las películas con níquel tienen un comportamiento MR uniforme y más regular en comparación a las que contienen cobre.

En la literatura se ha discutido que la fuerte orientación de los momentos magnéticos de los espín-electrones son activados por las altas concentraciones electrónicas, y la anisotropía del material. Se observa que en las muestras con mayor movilidad electrónica los cambios magneto-resistivos son mayores. Sin embargo cuando la concentración de electrones es mayor de 10^{20}cm^{-3} la magneto-resistencia disminuye y se distorsiona.

Los cambios porcentuales medidos en la MR a temperatura ambiente, de entre -2 a 1.75%, demuestran la utilidad de los métodos propuestos para la elaboración de películas DMO's.

Conclusiones Generales

Se desarrolló un procedimiento para producir películas de óxidos magnéticos diluidos (DMO) a base de ZnO y metales de transición (MT), en particular con níquel (Ni) y cobre (Cu). El procedimiento es útil para preparar películas magnéticas de ZnO:MT con espesores de algunas decenas de nanómetros. Se produjeron películas con características físicas homogéneas y uniformes en áreas de algunos centímetros cuadrados. La base del procedimiento propuesto es la difusión del metal de transición en arreglos películas de ZnO de espesor nanométrico. Las propiedades estructurales de las películas producidas dependen de los espesores de las películas que forman los arreglos y de los parámetros del proceso que se utilicen.

En el procedimiento propuesto se distinguen dos métodos; el primero consiste en el procesamiento por difusión-oxidación a baja temperatura a una estructura multicapa de -Zn/MT/Zn-, en una atmósfera oxidante para producir una distribución homogénea del metal MT en la película de ZnO. El elemento básico de esta estructura es el arreglo Zn/MT/Zn (arreglo tipo I), en el que la película de MT es de unos pocos nanómetros. En este trabajo se estudió el arreglo con espesor total de 600 nm conformado con las películas de Zn y del MT.

El segundo método se basa en la difusión del metal de transición, MT, hacia las películas de ZnO en la estructura multicapa de -ZnO/MT/ZnO-. El elemento básico del arreglo es la estructura ZnO/MT/ZnO donde la película de MT es de unos pocos nanómetros (arreglo tipo II). En este método se estudiaron arreglos con espesor de 200 nm.

Las películas obtenidas de ZnO:MT se caracterizaron estructural y eléctricamente. Se lograron controlar sus propiedades estructurales, eléctricas y se midieron sus propiedades de magneto-resistencia.

En el primer método se observa la difusión del MT sobre un espesor de 100 nm y una capa fina de MT.

En el segundo método el metal se difunde unas decenas de nanómetros y se observa una capa fina remanente de MT.

Con el primer método se realizaron películas impurificadas con Ni. En este se utiliza una etapa de homogeneización con hidrógeno (H_2), porque el H_2 promueve la nanoestructuración de las películas de ZnO. La capa remanente de Ni y el hidrógeno inducen una deficiencia de oxígeno en la capa intermedia que se extiende sobre algunos nanómetros.

Las películas DMO están formadas por nanocristales de tamaño menor a 50 nm asociados a los átomos de MT. Los complejos nanocristalinos son de óxidos metálicos y metales. Las propiedades magnéticas, debidas a la presencia de complejos se demuestra a través de la magneto-resistencia de las películas.

La manifestación de las propiedades magnéticas se activa por la concentración de electrones en las películas de $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, debido a la presencia de vacancias de oxígeno en las películas de ZnO.

La MR a temperatura ambiente de las películas preparadas por ambas metodologías mostró cambios significativos. Basado en la ecuación de MR el cambio en la magneto-resistencia es cercano a $\sim 0.4\%$ y la regularidad de su comportamiento demuestra la utilidad del método de difusión-oxidación en los arreglos tipo I.

El cambio en la magneto-resistencia, demuestra la utilidad del proceso de difusión para los arreglos tipo II. En los arreglos tipo II se utilizaron capas intermedias de Ni y Cu. Cuando se utiliza cobre como capa intermedia se observan comportamientos irregulares en la magneto-resistencia, en comparación de las muestras realizadas con Ni, probablemente por la alta reactividad química del cobre y la consecuente formación de islas o regiones irregulares en las películas.

Se obtuvieron películas de ZnO que presentan magneto-resistencia a temperatura ambiente. Las películas preparadas por los métodos descritos poseen características adecuadas para ser empleadas en el desarrollo de dispositivos espintrónicos a base de ZnO.

Trabajo a futuro

- Obtención de las imágenes de SEM y/o HRTEM.
- Obtener las curvas de magnetización en las películas magnéticas.
- Realización de películas magnéticas óxido semiconductoras diluyendo distintos metales de transición, tanto por el método de oxidación-difusión como por sputtering.
- Realización de los dispositivos espintrónicos propuestos.
- Caracterización de los dispositivos.

Trabajo derivado de la Tesis

Participación en el XXIII Materials Research Congress 2014 presentando el cartel titulado “Synthesis and Characterization of Nanostructured ZnO Magnetic Films Doped with Transition Metals”.

Participación en el XXIII Materials Research Congress 2014 presentando el cartel titulado “Carbon Nanoclusters in GaAs:C Grown by MOCVD-As”.

Artículo publicado en la revista *Material Science in Semiconductor Processing (MSSP)* con el título: “Synthesis and Characterization of Nanostructured ZnO Magnetic Films Doped with Transition Metals” generado directamente al realizar este trabajo. DOI:10.1016/j.mssp.2015.02.067.

Referencias

- [1] S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements*, CRC Press, 2011, ISBN-13: 978-1-4398-2952-3.
- [2] K. H. J. Buschow y F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2004, ISBN: 0-306-48408-0.
- [3] M. Johnson y R. H. Silsbee, "Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals", *Physical Review Letters*, vol. 55, num. (17), pp. 1790 - 1793, 1985.
- [4] M. N. Baibich et al., "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Physical Review Letters*, vol. 61, num. 21, pp. 2472 - 2475, 1988.
- [5] G. Binasch et al., "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", *Physical Review B* vol. 39, num. 7, pp. 4828 - 4830, 1989.
- [6] P. V. Dorpe et al., "Highly Efficient Room Temperature Spin Injection in a Metal-Insulator-Semiconductor Light Emitting Diode", *Japan Journal of Applied Physics*, vol. 42, num. 5B, pp. L502 - L504, 2003.
- [7] L. T. Chang et al., "Electric-field-controlled ferromagnetism in high-Curie-temperature $\text{Mn}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}$ quantum dots", *Nano Letters*, vol. 14, pp. 1823 - 1829, 2014.
- [8] J. Tang et al., "Electrical Spin Injection and Detection in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ Nanowire Transistors", *Nano Letters*, vol. 13, pp. 4036 - 4043, 2013.
- [9] M. Bibes and A. Barthèlèmy, "Oxide Spintronics", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, num. 5, pp. 1003 - 1023, 2007.
- [10] B. Pal and P.K. Giri, "High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, vol. 108, pp. 084322-1 - 084322-8, 2010.
- [11] J. M. D. Coey et al., "Magnetization Process in Dilute Magnetic Oxides", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 46, num. 6, pp. 2501 - 2503, 2010.
- [12] S. W. Jung et al., "Ferromagnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ epitaxial thin films", *Applied Physics Letters*, vol. 80, num. 24, pp. 4561 - 4563, 2002.

- [13] D. L. Hou et al., "Magnetic properties of n-type Cu-doped ZnO thin films", *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 142502-1 - 142502-3, 2007.
- [14] Z. W. Jin et al., "Magnetoresistance of 3d transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films", *Physica E*, vol. 10, num. 1, pp. 256 - 259, 2001.
- [15] G. Bouzera and T. Ziman, "Model for Vacancy-Induced d^0 Ferromagnetism in Oxide Compounds", *Physical Review Letters*, vol. 96, pp. 207602-1 - 207602-4, 2006.
- [16] J. M. D. Coey et al., "Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials", *New Journal of Physics*, vol. 12, pp. 053025-1 - 053025-14, 2010.
- [17] O. Mounkachi et al., "High- T_c ferromagnetism in p-type ZnO diluted magnetic semiconductors", *Physica A*, vol. 388, pp. 3433 - 3441, 2009.
- [18] B. Pal and P.K. Giri, "Defect Mediated Magnetic Interaction and High T_c Ferromagnetism in Co Doped ZnO Nanoparticles", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, num. 10, pp. 9167 - 9174, 2011.
- [19] K. R. Kittilstved, N. S. Norberg, and D. R. Gamelin, "Chemical Manipulation of High- T_c Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors", *Physical Review Letters*, vol. 94, num. 14, pp. 147209-1 - 147209-4, 2005.
- [20] L. Duan et al., "Structural, thermal and magnetic investigations of heavily Mn-doped ZnO nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, num. 18, pp. 2374 - 2379, 2011.
- [21] A. Sybous et al., "Negative Magnetoresistance Behaviour and Variable Range Hopping Conduction in Insulating NbSi Amorphous Alloys at Very Low Temperature with Magnetic Field", *Journal of Modern Physics*, vol. 3, num. 7, pp. 521 - 528, 2012.
- [22] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2009, ISBN-13: 978-0-511-67743-4.
- [23] M. Holub and P. Bhattacharya, "Spin-polarized light-emitting diodes and lasers", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, pp. R179 - R203, 2007.
- [24] M. J. Calderón y S. Das Sarma, "Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides", *Annals of Physics*, vol. 322, num. 11, pp. 2618 - 2634, 2007.
- [25] J. Daughton, "Spin-dependent sensors", *Proceedings of the IEEE*, vol. 91, num. 5, pp. 681 - 686, 2003.
- [26] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2da Edition, Cambridge University Press, 1978, ISBN: 978-0521218245.
- [27] R.L. White, "Giant magnetoresistance: a primer", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 28, num. 5, pp. 2482 - 2487, 1992.

- [28] M. Sharma y R. P. Gairola, "Performance Evaluation of ZnO based Rare Earth Element Doped Thin Films", *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 29, num. 3, pp. 1021 - 1025, 2013.
- [29] M. Khalid y P. Esquinazi, "Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport", *Physical Review B*, vol. 85, pp. 134424-1 - 134424-10, 2012.
- [30] P. Chen et al., "All electrical measurement of spin injection in a magnetic p-n junction diode", *Physical Review B*, vol. 74 R, pp. 241302-1 - 241302-4, 2006.
- [31] Žutić et al., "Spin-Polarized Transport in Inhomogeneous Magnetic Semiconductors: Theory of Magnetic/Nonmagnetic p-n Junctions", *Physical Review Letters*, vol. 88, num. 6, pp. 066603-1 - 066603-4, 2002.
- [32] M. Althammer et al., "Spin transport and spin dephasing in zinc oxide", *Applied Physics Letters*, vol. 101, pp. 082404-1 - 082404-4, 2012.
- [33] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press (1998), ISSN: 0-12-093270-9.
- [34] A. Punnoose et al., "Magnetic gas sensing using a dilute magnetic semiconductor", *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 112509-1 - 112509-3, 2006.
- [35] L. Chen et al., "Enhancing the Curie temperature of ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via nanostructure engineering", *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2584 - 2589, 2011.
- [36] H. J. Choi et al., "Single-Crystalline Diluted Magnetic Semiconductor GaN:Mn Nanowires", *Advanced Materials*, vol. 17, num. 11, pp. 1351 - 1356, 2005.
- [37] S. Döhrmann et al., "Anomalous Spin Dephasing in (110) GaAs Quantum Wells: Anisotropy and Intersubband Effects", *Physical Review Letters*, vol. 93, pp. 147405-1 - 147405-4, 2004.
- [38] M. Abolfath et al., "Theory of magnetic anisotropy in $\text{III}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}$ ferromagnets", *Physical Review B*, vol. 63, pp. 054418-1 - 054418-14, 2001.
- [39] T. Dietl et al., "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science*, vol. 287, num. 5455, pp. 1019 - 1022, 2000.
- [40] T. Zhao et al., "Electric Field Effect in Diluted Magnetic Insulator Anatase $\text{Co}:\text{TiO}_2$ ", *Physical Review Letters*, vol. 94, pp. 126601-1 - 126601-4, 2005.
- [41] J. M. D. Coey y S. A. Chambers, "Oxide Dilute Magnetic Semiconductors-Fact or Fiction?", *Materials Research Society Bulletin*, vol. 33, num. 11, pp. 1053 - 1058, 2008.
- [42] K. Srinivas et al., "Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co Doped SnO_2 Based Diluted Magnetic Semiconductors", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, num. 9, pp. 3543 - 3552, 2009.
- [43] Y. Li et al., "Structural and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 107, pp. 113908-1 - 113908-6, 2010.

- [44] S. N. Kale et al., "Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants", *Applied Physics Letters*, vol. 82, num. 13, pp. 2100 - 2102, 2003.
- [45] B. Santara et al., "Oxygen vacancy-mediated enhanced ferromagnetism in undoped and Fe-doped TiO₂ nanoribbons", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, num. 23, pp. 235304-1 - 235304-14, 2014.
- [46] L. Duan et al., "Structural, thermal and magnetic investigations of heavily Mn-doped ZnO nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, num. 18-19, pp. 2374 - 2379, (2011).
- [47] M. El-Hilo y A. A. Dakhel, "Structural and magnetic properties of Mn-doped ZnO powders", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, num. 16, pp. 2202 - 2205, 2011.
- [48] A. J. Behan et al., "Magnetoresistance of magnetically doped ZnO films", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, num. 34, pp. 346001-1 - 346001-6, 2009.
- [49] G. Ji et al., "Current spin polarization and spin injection efficiency in ZnO-based ferromagnetic semiconductor junctions", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 22, num. 2, pp. 153 - 160, 2009.
- [50] A. V. Nenashev et al., "Scaling approach to hopping magnetoresistivity in dilute magnetic semiconductors", *Physical Review B*, vol. 88, pp. 115210-1 - 115210-6, 2013.
- [51] M. Wei et al., "Room temperature ferromagnetism in bulk Mn-Doped Cu₂O", *Applied Physics Letters*, vol. 86, pp. 072514-1 - 072514-3, 2005.
- [52] E. S. Gorkunov et al., "Non-destructive inspection of sintered powder carbon steel products", *World Conference on Non-Destructive Testing 15th, Conference Paper*, 2000.
- [53] D. Zhang et al., "Magnetic domain structure in nanocrystalline Ni-Zn-Co ferrite thin films using off-axis electron holography", *Journal of Applied Physics*, vol. 116, pp. 083901-1 - 083901-6, 2014.
- [54] Y. Jiang et al., "Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors", *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, pp. 1301 - 1306, 2011.
- [55] P. Moontragoon et al., "Mn-doped ZnO nanoparticles: Preparation, characterization, and calculation of electronic and magnetic properties", *Microelectronic Engineering*, vol. 108, pp. 158 - 162, 2013.
- [56] Y. C. Lin, Y.C. Jian y J.H. Jiang, "A study on the wet etching behavior of AZO (ZnO:Al) transparent conducting film", *Applied Surface Science*, vol. 254, num. 9, pp. 2671 - 2677, 2008.
- [57] S. A. Chambers et al., "Ferromagnetism in oxide semiconductors", *Materials Today*, vol. 9, num. 11, pp. 28 - 35, 2006.

- [58] D. Marion et al., "High-magnetic-field Van der Pauw method Magnetoresistance measurement and applications", *IEE Proceedings I: Solid-State and Electron Devices*, vol. 129, num. 4, pp. 125-130, 1982.
- [59] S. Soltan, J. Albrechta y H. U. Habermeiera, "Ferromagnetic/superconducting bilayer structure: A model system for spin diffusion length estimation", *Physical Review B*, vol. 70, num. 14, pp. 144517-1 - 144517-6, 2004.
- [60] M. Kohda et al., "A Spin Esaki Diode", *Japan Journal of Applied Physics*, vol. 40, num. 12 pt. 2, pp. L1274 - L1276, 2001.
- [61] T. M. Barnes, K. Olson and C. A. Wolden, "On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide", *Applied Physics Letters*, vol. 86, pp. 112112-1 - 112112-3, 2005.
- [62] S. J. Pearton et al., "ZnO Doped with Transition Metals Ions", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, num. 5, pp. 1040 - 1048, 2007.
- [63] S. K. Panda y C. Jacob, "Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices", *Solid State Electronics*, vol. 73, pp. 44 - 50, 2012.
- [64] M. H. Kane et al., "Magnetic properties of bulk $Zn_{1-x}Mn_xO$ and $Zn_{1-x}Co_xO$ single crystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, num. 2, pp. 023906-1 - 023906-6, 2005.
- [65] J. M. Kim et al., "Synthesis and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ films prepared by the sol-gel method", *Solid State Communications*, vol. 129, pp. 175 - 178, 2004.
- [66] E. Chikoidze et al., "Semiconducting and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ films grown by metalorganic chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 10D327-1 - 10D327-3, 2005.
- [67] Q. Xu et al., "Magnetoresistance and anomalous Hall Effect in Magnetic ZnO films", *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 063918-1 - 063918-5, 2007.
- [68] M. A. Vázquez-A. et al., "Study of the properties of n^+ - type ZnO:Al films obtained from ZnO/Al/ZnO nanometric structure", *IEEE CCE*, pp. 1 - 4, 2011.
- [69] M. A. Vazqu ez-A. et al., "Study of the properties of ZnO:Zn Thin Films Obtained from ZnO/Zn/ZnO Structure Deposited by DC Sputtering", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, num. 12, pp. 9234 - 9237, 2012.
- [70] R. Baca et al., "Kinetics of the oxidation of Zn foils in air atmosphere", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 8, pp. 012043-1 - 012043-5, 2010.
- [71] T. Neset Sky, *Nickel Diffusion and Configuration in Crystalline Zinc Oxide*, 2014, Master Thesis. University of Oslo.

- [72] S. K. Mandal et al., "Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 144105-1 - 144105-3, 2006.
- [73] Zoltán Paál y P. Govind Menon, *Hydrogen effects in catalysis: Fundamental and Practical Applications* Marcel Dekker inc., 1988, ISBN: 0-8247-7774-3.
- [74] A. Prasad et al., "Ambipolar Behaviors of Hydrogen-Incorporated ZnO Nanowires", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, num. 14, pp. 8210 - 8215, 2012.
- [75] A. M. Gadalla, "Compatible phases in the system ZnO-CuO-Cu-Cr₂O₃", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 23, num. 4, pp. 436 - 440, 1984.
- [76] Dutra et al., "Corrosion Resistance of Zn and Zn-Ni Electrodeposits: Morphological Characterization and Phases Identification", *Materials Sciences and Applications*, vol. 4, pp. 644 - 648, 2013.
- [77] P. Ganesan et al., "Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 7896 - 7904, 2007.
- [78] R. Elilarassi y G. Chandrasekaran, "Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles", *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, vol. 22, num. 7, pp.751 - 756, 2011.
- [79] N. Srivastava y P. C. Srivastava, "Synthesis of NiO Nanowires/Nanorods and Their Magnetic Characteristics", *Material Focus*, vol. 2, num. 5, pp. 421 - 428, 2013.
- [80] K. S. Syed Ali, R. Saravanan y M. Açıkgöz, "Growth and XRD analysis of the diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Ni_xO", *Crystal Research and Technology*, vol. 46, num. 1, pp. 41 - 47, 2011.
- [81] S. T. Tan et al., "Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 013505-1 - 013505-5, 2005.
- [82] W. C. Yeh and M. Matsumura, "Chemical Vapor Deposition of Nickel Oxide Films from Bis- π -Cyclopentadienyl-Nickel", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, num. 11, pp. 6884-6887, 1997.
- [83] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, vol. 56, num. 10, pp. 978 - 982, 1939.
- [84] K. A. Alim et al., "Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 124313-1 - 124313-5, 2005.

- [85] M.-L. Lu et al., "Large enhancement of photocurrent gain based on the composite of a single n-type SnO₂ nanowire and p-type NiO nanoparticles", *Optic Express*, vol. 19, num. 7, pp. 16266 - 16272, 2011.
- [86] I. Calizo et al., "Micro-Raman spectroscopic characterization ZnO quantum dots, nanocrystals, and nanowires", *Proceedings of SPIE, Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters IV*, vol. 6481, pp. 64810N-1 - 64810N-8, 2007.
- [87] A.-J. Cheng et al., "Raman analysis of longitudinal optical phonon-plasmon coupled modes of aligned ZnO nanorods", *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. 073104-1 - 073104-7, 2009.
- [88] S. Karamat et al., "Exciting Dilute Magnetic Semiconductor: Copper-Doped ZnO", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 26, num. 1, pp. 187 - 195, 2013.
- [89] W. Wang et al., "Synthesis of CuO nano- and micro-structures and their Raman spectroscopic studies", *CrystEngComm*, vol. 12, pp. 2232 - 2237, 2010.
- [90] D. Gao et al., "Room temperature ferromagnetism in CuO/Cu₂O microspheres: Towards interface effect", *Applied Physics Letters*, vol. 104, pp. 022406-1 - 022406-4, 2014.
- [91] K. Ellmer y R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide", *Thin Solid Films*, vol. 516, num. 14, pp. 4620 - 4627, 2008.
- [92] Q. Zhu et al., "Selectively enhanced UV and NIR photoluminescence from a degenerate ZnO nanorod array film", *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, num. 23, pp. 4566 - 4580, 2014.
- [93] S. Brochen et al., "Role of deep and shallow donor levels on n-type conductivity of hydrothermal ZnO", *Applied Physics letters*, vol. 100, pp. 052115-1 - 052115-4.
- [94] S. Yilmaz et al., "Defect-induced room temperature ferromagnetism in B-doped ZnO", *Ceramics International*, vol. 39, num. 4, pp. 4609 - 4617, 2013.
- [95] M. Kumar et al., "Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells", *Energy & Environmental Science*, vol. 8, num. 11, pp. 3134 - 3159, 2015.
- [96] Z. Yang et al., "Microstructure and transport properties of ZnO:Mn diluted magnetic semiconductor thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. 053708-1 - 053708-6, 2009.
- [97] X. Liu et al., "Doping concentration dependence of room-temperature ferromagnetism for Ni-doped ZnO thin films prepared by pulsed-laser deposition", *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 062508-1 - 062508-3, 2006.
- [98] Z. Y. Quan et al., "Resistivity dependence of magnetoresistance in Co/ZnO films", *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, num. 1, pp. 1 - 7, 2014.

-
- [99] M. Jaiswal et al., “Magnetotransport in single-wall carbon nanotubes networks”, *Physical Review B*, vol. 76, pp. 113401-1 - 113401-4, 2007.
- [100] D. Ruffer et al., “Anisotropic magnetoresistance of individual CoFeB and Ni nanotubes with values of up to 1.4% at room temperature”, *Applied Materials*, vol. 2, pp. 076112-1 - 076112-8, 2014.
- [101] H. Yang et al., “Negative Tunneling Magnetoresistance by Canted Magnetization in MgO/NiO Tunnel Barriers”, *Physical Review Letters*, vol. 106, pp. 167201-1 - 167201-4, 2011.
- [102] T. Dietl y H. Ohno, “Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 86, pp. 187 - 251, 2014.

Apéndice A: Aleaciones magnéticas y otros comportamientos magnéticos

Las **aleaciones Heusler** descubiertas en 1903 por Friedrich Heusler es un material ferromagnético compuesto por elementos no magnéticos, principalmente con estructura FCC por ejemplo Cu_2MnSn , Cu_2MnAl , Pd_2MnAl .

Las características ferromagnéticas son obtenidas por el acomodo de los átomos en la estructura cristalina de estas aleaciones, las cuales presentan el mecanismo de doble intercambio entre los iones vecinos.

El mecanismo de doble intercambio primeramente propuesto por Clarence Zener; es un intercambio magnético que se origina entre los iones en diferentes estados de oxidación. Teoría que predice cuan relativamente fácil es que un electrón podría ser intercambiado entre dos especies e tiene implicación directa con la característica magnética tanto si son ferromagnéticos o antiferromagnéticos.

Otros tipos de efectos en los materiales magnéticos, se presentan en condiciones especiales como son: el **superparamagnetismo** y la **superconductividad**.

El **superparamagnetismo**: esta característica magnética aparece mayormente en nanopartículas débilmente ferro o ferrimagnéticas, donde si se tiene nanopartículas lo suficientemente pequeñas la magnetización puede alterar aleatoriamente su dirección con influencia de la temperatura.

La **superconductividad**: es un fenómeno de la mecánica cuántica descubierto por Heike Kamerlingh Onnes en 1911, donde un material adquiere una resistencia eléctrica igual a cero y la expulsión de los campos magnéticos al ser enfriado por debajo de cierta temperatura (Temperatura crítica).

La Regla de Hund es un compendio de reglas desarrolladas por el físico alemán Friedrich Hund (1927). Estas reglas son usadas para determinar los números cuánticos del momento angular que corresponde al estado base de un átomo con múltiples electrones. La primera regla es esencialmente importante sobre todo en Química, a la que se es referida simplemente como la Regla de Hund.

Las tres reglas de Hund son las siguientes:

- Para una dada configuración electrónica, el término con máxima multiplicidad tiene la menor energía. La multiplicidad es igual a $2S+1$, donde S es el momento espín-angular total para todos los electrones.
- Para una dada multiplicidad, el término con el mayor valor de número cuántico de momento orbital angular L , tiene la menor energía.
- Para un dado término en un átomo con la subcapa más exterior a medio llenado o menos, el nivel con el menor valor del número cuántico del momento angular J , ($J=L+S$) se encuentra en la menor energía. Si la capa más externa está más que a medio llenar, el nivel con el mayor valor de J , es el menor en energía.

Las reglas anteriores tratan de explicar de manera simple, como usualmente las interacciones energéticas rigen el término de estado base. Asumen que la repulsión entre los electrones más externos es mucho más grande que la interacción espín-orbita, la cual es más fuerte que ninguna otra interacción.

Apéndice B: Efectos recurrentes en DMS's

Efecto Hall anómalo (AHE).

En materiales ferromagnéticos, la resistividad de Hall incluye una contribución adicional, conocida como el efecto Anómalo de Hall, el cual depende directamente de la magnetización del material y frecuentemente es mayor que la obtenida en el Efecto Hall convencional, sin embargo este efecto no es debido a la contribución de la magnetización a el campo magnético total. El efecto Hall anómalo puede llegar a ser mucho más grande que el efecto Hall convencional cerca de la temperatura de Curie, pero ambos son similares a temperaturas bajas. Este efecto puede ser tanto extrínseco como intrínseco; en el primer caso el desorden relacionado se atribuye a la dispersión dependiente del espín de los portadores de carga, por otro lado el intrínseco se describe en términos del efecto de fase de Berry en el espacio del momentum (espacio-k).

Fase Geométrica (Fase de Berry). Es la diferencia de fase adquirida en el transcurso de un ciclo, cuando el sistema está sujeto a un cíclico proceso adiabático; es el resultado de las propiedades geométricas de los parámetros espaciales del Hamiltoniano.

Apéndice C: Capítulo adicional: fabricación de dispositivo espintrónico

Con base a los semiconductores propuestos para la obtención de los dispositivos. La primera estructura se realiza en un sustrato de vidrio/silicio; se depositan 15 nm de Au que funge como contacto óhmico inferior, posteriormente se depositan 10 nm del semiconductor tipo-p (Cu_2O) al cual se le diluye una concentración menor al 5% de algún metal de transición ($\text{MT} = \text{Cu}, \text{Ni}$), resultando la capa magnética del dispositivo espintrónico. Al terminar la capa magnética se elabora la película de ZnO tipo n y posiblemente una capa más de ZnO tipo n^+ para reducir el desajuste en la banda de conducción por la deserción de electrones en el semiconductor al entrar con la capa metálica a depositar. La capa metálica de Fe / Co / Ni será el electrodo inyector de electrones espín polarizados, y sobre de esta capa se depósita otra más de Au como contacto óhmico superior de la estructura.

El área de la estructura debe ser muy pequeña, es necesaria de tamaños menores a $5 \mu\text{m}^2$, esto debido a que la corriente de electrones con espines polarizados que se inyecta por tunelamiento desde el metal al semiconductor tipo - n y la corriente debida a los espines presente en el semiconductor magnético debe ser la mayoritaria manifestando su efecto en el dispositivo espintrónico, caso contrario se estarían presentando las corrientes de dispersión de los electrones espín polarizados, como la corriente de recombinación.

A su vez, los electrones con espines polarizados sólo se transportan en escalas de nanómetros, por lo tanto surge la necesidad de realizar el dispositivo por un método que permita alcanzar esas dimensiones. En referencia a lo anterior se propone depositar por sputtering la estructura propuesta, para su posterior decapado y la obtención del dispositivo. Esto a través de algún método para la formación y manipulación del decapado en franjas y la separación del material depositado.

Fabricación de diodo magnético

La propuesta para fabricación del diodo magnético, es a través de una estructura multicapas de la forma siguiente; - Au / Cu_2O / ZnO / MT / ZnO / Co/Fe / Au -. El óxido de zinc podría depositarse utilizando el sistema de RF magnetron sputtering y el Cu_2O en DC sputtering. El metal de

transición (níquel y vanadio) se depositaría empleando el sistema de cañon de electrones expuesto anteriormente en la formación de películas magnéticas, y el Cu se deposita por DC Magnetron Sputtering.

Primeramente se depositaría oro utilizando una mascarilla con la forma que se muestra; el oro se deposita entonces con en el patrón deseado como es mostrado en la figura 4.29.

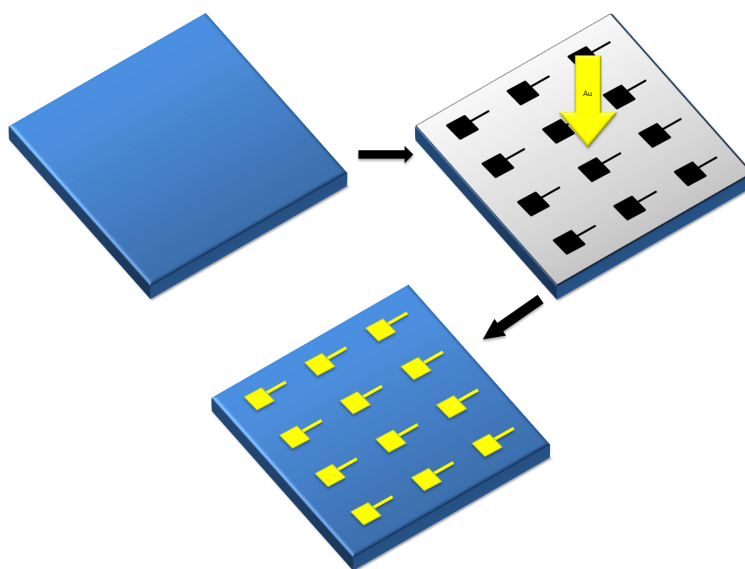


Figura C.1 Depósito de capa de oro y contacto óhmico.

Posteriormente se deposita sobre las muestras, las cuales ya contienen patrones de depósito de oro (funcionan como primer contacto óhmico), haciendo uso de otra mascarilla con agujeros menores a 1 mm (p.e. 0.7 mm) se deposita el Cu_2O , en relación a lo mencionado en secciones anteriores acerca de los tamaños requeridos; debido a los mecanismos presentes en los dispositivos espintrónicos. Los Agujeros en la mascarilla permitirán el depósito del material sólo en el área oscura como se muestra en la figura.

El depósito de ZnO precedido por el CuO que conformaría el diodo magnético, es depositado en perforaciones de un diámetro menor por lo que se requiere de otra mascarilla (diámetros <0.7 mm, p.e. 0.5 mm).

Finalmente, con la mascarilla utilizada para depositar el ZnO depositamos el o los metales que desempeñan el papel de inyector de espines, depósito mostrado en la figura 4.32, y otra mascarilla más es requerida para depositar una fina película de oro como contacto superior, en la figura 4.33.

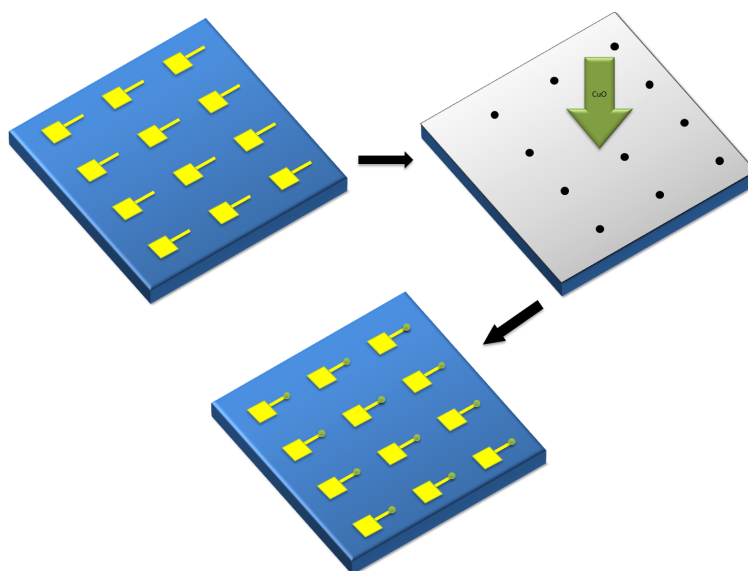


Figura C.2 Depósito de la capa de Cu_2O tipo p del diodo magnético.

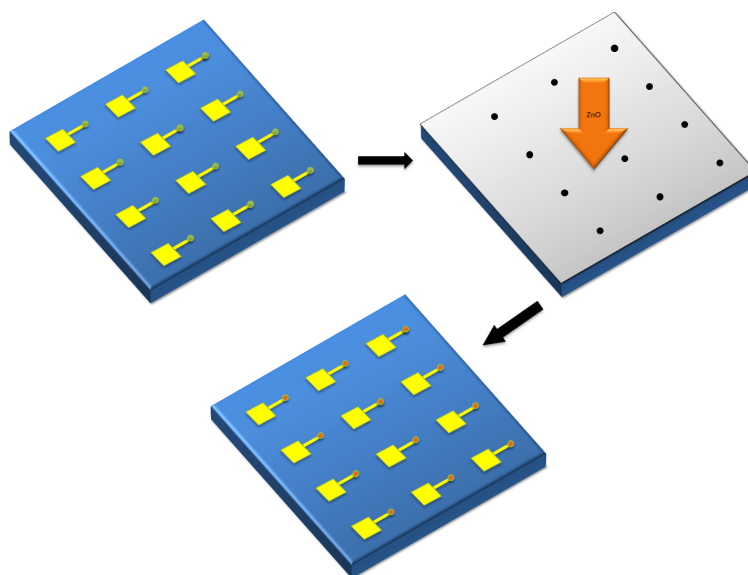


Figura C.3 Depósito de la capa de ZnO:MT tipo n del diodo magnético.

Para los depósitos por sputtering se alcanzarían vacíos, gracias a la bomba turbomolecular, por debajo de 10^{-6} . Para el depósito de las películas se tendrían los parámetros siguientes; una potencia de 100 Watts, con un flujo de argón de 30 sccm y un vacío a la hora de depositar de aproximadamente 10^{-3} torr.

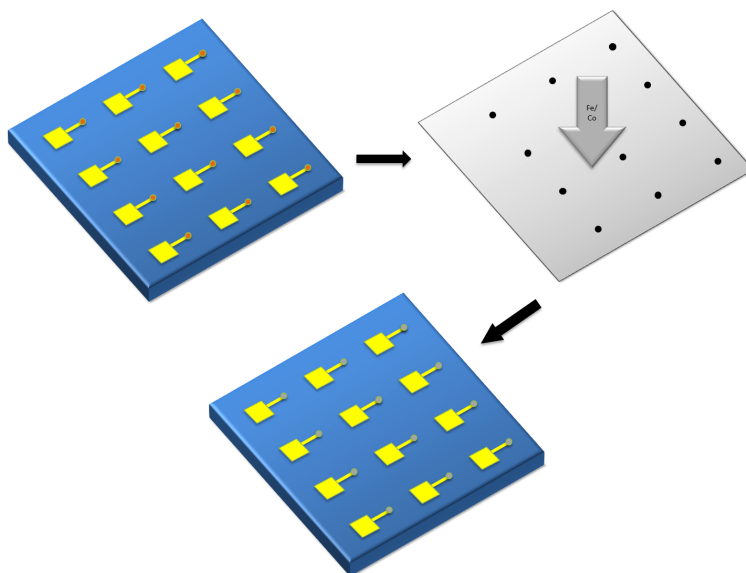


Figura C.4 Depósito de la capa de Fe o Fe/Co.

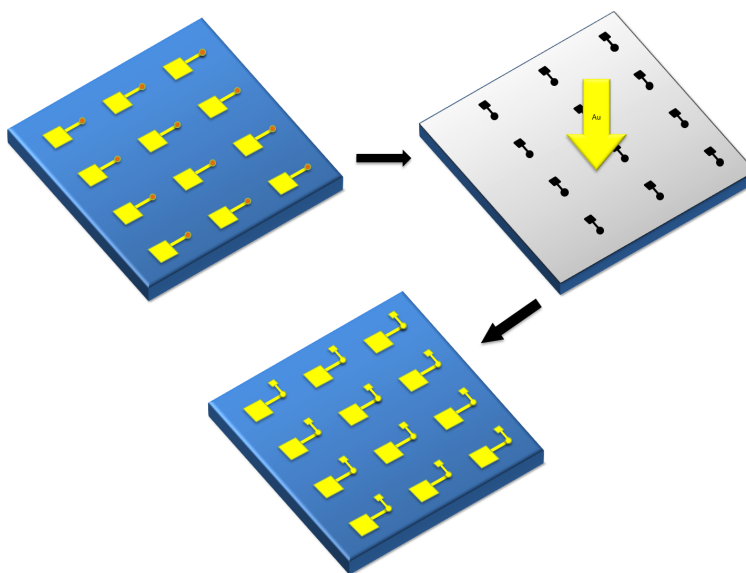


Figura C.5 Depósito del contacto óhmico superior.

Fabricación de la válvula de espín

El método de síntesis propuesto para la fabricación de la válvula de espín, es a través de una estructura multicapas de la forma siguiente; - Co/Fe / ZnO:MT / Ni -. El óxido de zinc es depositado a través del sistema de RF magnetron sputtering. El metal de transición (níquel y vanadio) se

deposita empleando el sistema de cañon de electrones expuesto anteriormente en la formación de películas magnéticas.

Primeramente se deposita oro utilizando una mascarilla con la forma que se muestra; el oro se deposita entonces con en el patrón deseado como es mostrado en la figura C.6.

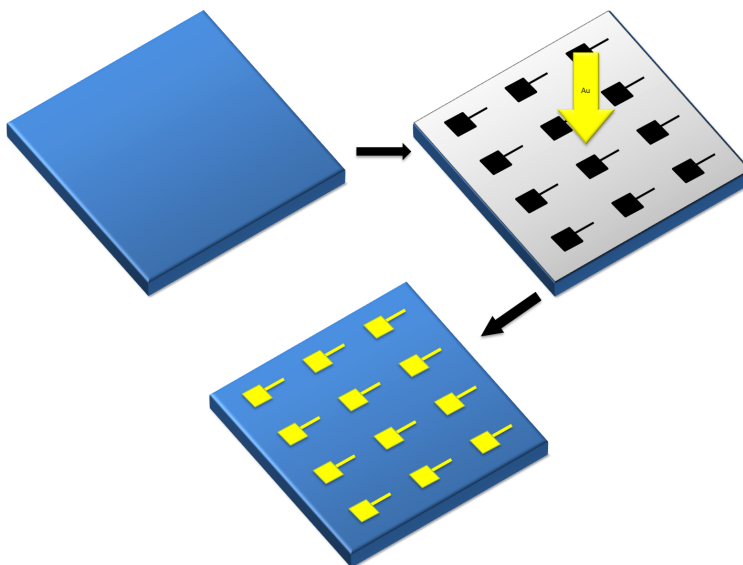


Figura C.6 Depósito de capa de oro y contacto óhmico.

Se utilizaría la mascarilla para depositar el Co/Fe que desempeñan el papel de inyector de espines C.7, las cuales ya contienen patrones de depósito de oro, haciendo uso de otra mascarilla con agujeros menores a 1 mm (p.e. 0.7 mm).

Posteriormente se deposita el ZnO tipo n con su posterior depósito del metal de transición para que adquiera el carácter magnético, conforme a lo requerido en dispositivos espintrónicos. Sobre las muestras en perforaciones en la mascarilla de un diámetro menor, por lo que se requiere de otra mascarilla (diámetros <0.7 mm, p.e. 0.5 mm). Los Agujeros en la mascarilla permitirán el depósito del material sólo en el área oscura como se muestra en la figura.

Finalmente, el depósito de oro ayudado de otra mascarilla más es requerida para depositar una fina película de oro como contacto superior C.9.

Para los depósitos por sputtering se alcanzaron vacíos, por medio de la bomba turbomolecular, por debajo de 10^{-6} . Para el depósito de las películas se tendrían los parámetros siguientes; una

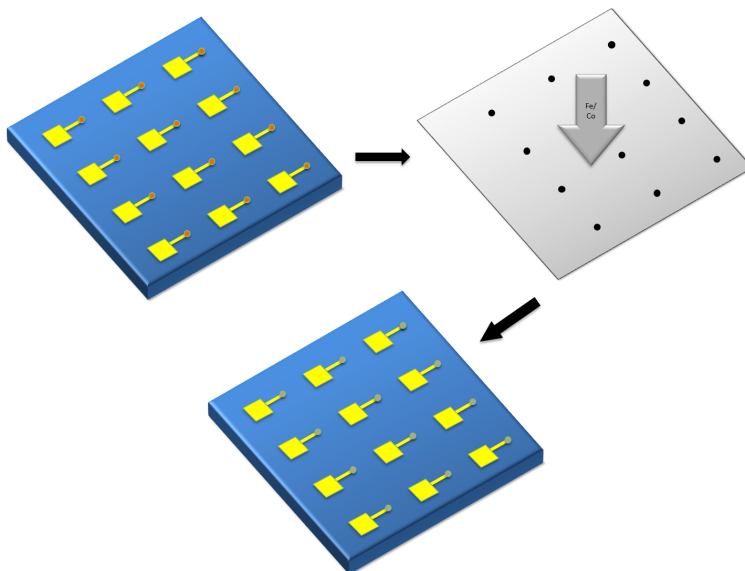


Figura C.7 Depósito de la capa de Fe o Fe/Co.

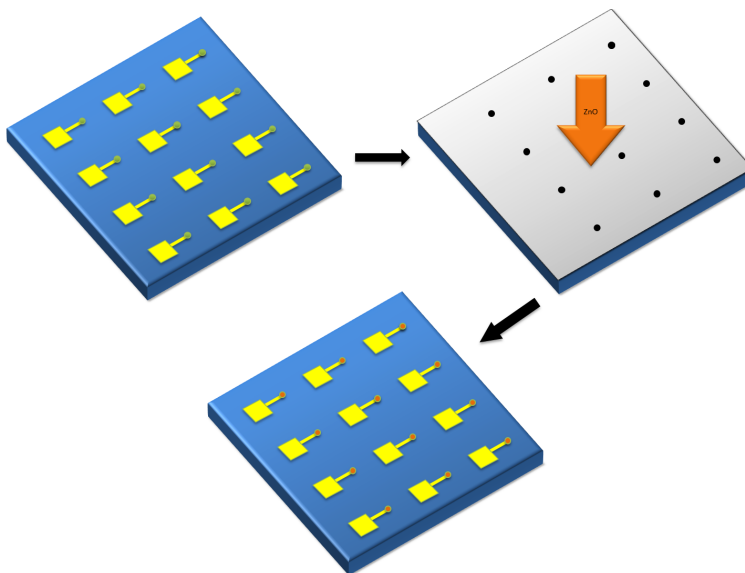


Figura C.8 Depósito de la capa de ZnO:MT tipo n.

potencia de 100 Watts, con un flujo de argón de 30 sccm y un vacío recomendable en el depósito de 10^{-3} torr.

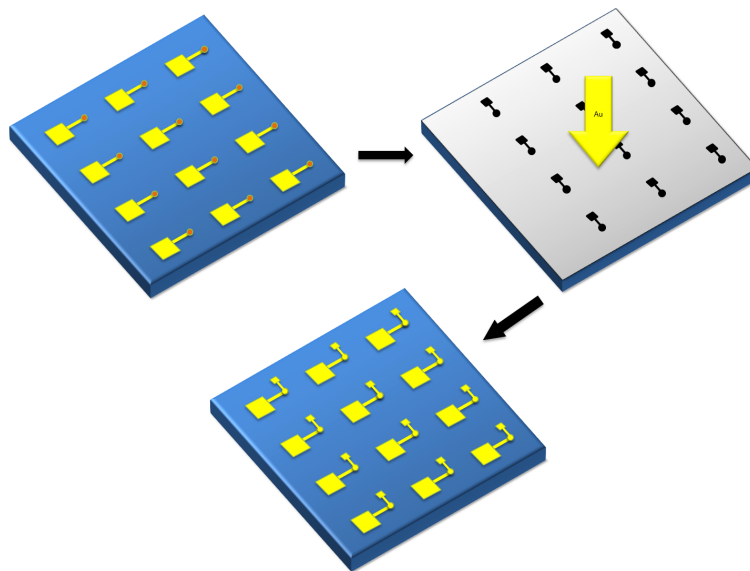


Figura C.9 Depósito del contacto óhmico superior.