



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MORFOLÓGICAS DE MULTICAPAS DE GaSb / Mn PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA**

***William Iván González Rojas***

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá D.C, Colombia  
2020



# SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MORFOLÓGICAS DE MULTICAPAS DE GaSb / Mn PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA

*William Iván González Rojas*

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título  
de:

**Maestría en Ciencias Física**

Director (a):

Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Línea de Investigación:

Fabricación de Dispositivos Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas.

Grupo de Investigación:

Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá D.C, Colombia

2020



*Dedico mi trabajo a mis padres por su gran amor y comprensión, a mis hermanos por ser ese apoyo en mi camino, a Jorge y Heiddy por su ayuda incondicional en todo este proceso académico y de crecimiento profesional, a mi amiga y compañera de vida Martha Lamus por su compañía y ser esa palabra de aliento y en especial en el profesor Anderson Dussan por brindarme la confianza y la oportunidad que crecer y aprender en esta familia que ha conformado. ¡Gracias!*

*“Aprender siempre es un regalo, incluso cuando el dolor sea el maestro”*

*- Buda*



## **Agradecimientos**

Declaro mis sinceros agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia, al grupo de investigación del laboratorio de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones (MYNISA) y a mi director de tesis Dr. Anderson Dussan Cuenca quienes, en conjunto, han llevado mi espíritu a este proceso de evolución profesional y amor profundo por el conocimiento y la investigación.

También quiero agradecer a los Dres. Jorge Calderón y Heiddy Quiroz, por ser unos excelentes hermanos mayores académicos, por su colaboración, por su crítica y por generar un ambiente agradable para compartir conocimiento, reflexiones, alegrías y en especial, por ser ese referente y camino a seguir, inculcando siempre en mí, la constancia, dedicación y disciplina.

¡Muchas Gracias!



## Resumen

### **Síntesis y Estudio de las Propiedades Estructurales y Morfológicas de Multicapas de GaSb / Mn para Aplicaciones en Espintrónica**

En esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales y morfológicas de multicapas de antimoniuro de galio con manganeso ( $[GaSb/Mn]_3$ ), construidas por medio de la técnica de "DC Magnetron Sputtering". Se establecieron las condiciones óptimas para la construcción de las multicapas, las cuales se analizaron por medio de medidas de difracción de rayos X usando los modelos, configuración bragg brentano, micro difracción y haz rasante, identificando las fases cristalinas y su correlación con las condiciones de síntesis del material. Adicional se realizó un estudio de la morfología por medio de las medidas de microscopia electrónica de barrido convencional (SEM, por sus siglas en inglés) y de alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inglés), con el fin de establecer los mecanismos de crecimiento y el tipo de formación que caracteriza el crecimiento de nanoestructuras en el material. Para esto se realizó el depósito de  $[GaSb/Mn]_3$ , en sustratos de vidrio, Si, GaSb y ITO haciendo uso del equipo del laboratorio de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones (MNYSA).

En la caracterización del sistema de multicapas, pueden encontrar las fases correspondientes al material depositado,  $Mn_x$  y  $GaSb$ , así como también la conformación de otras estructuras cristalinas como son  $Mn_2Sb_2$ ,  $Mn_4Sb_2$  y  $Ga_4Sb_4$  los cuales tienen características interesantes, para futuras aplicaciones en espintrónica. Adicional en esta tesis encontraran la forma óptima para establecer el sistema de crecimiento de este compuesto  $[GaSb/Mn]_3$ , a partir del estudio de la superficie en relación con el método de fabricación y la temperatura del sustrato. En las micrografías se da evidencia del sistema multicapa con los diferentes espesores de cada una de las capas y de todo el compuesto.

**Palabras clave: (Pulverización Catódica por Magnetron, Espintrónica, Difracción de rayos X, Difractograma).**

## Abstract

### Synthesis and Study of the Structural and Morphological Properties of GaSb / Mn Multilayers for Applications in Spintronics

In this project, the structural and morphological properties of gallium antimonide with manganese ( $[\text{GaSb/Mn}]_3$ ), multilayers, built using the Magnetron Sputtering DC technique, were studied. Where the optimal conditions for the construction of the multilayers were established, which were analyzed by means of X-ray diffraction measurements using the models, Bragg Brentano, micro diffraction and grazing beam, identifying the crystalline phases and their correlation with the conditions of synthesis of the material. Additionally, a morphology study was carried out by means of conventional scanning electron microscopy (SEM) and high resolution (HRSEM) measurements, in order to establish the growth mechanisms and the formation of nanostructures in the material. For this, the deposition of  $[\text{GaSb/Mn}]_3$  was carried out on glass substrates, GaSb and ITO using the equipment present in the Laboratory of Nanostructured Materials and their Applications (MNYSA).

In the characterization of the multilayer system, they can find the phases corresponding to the deposited material,  $\text{Mn}_x$  and  $\text{GaSb}$ , as well as the conformation of other crystalline structures such as  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{Mn}_4\text{Sb}_2$  y  $\text{Ga}_4\text{Sb}_4$ , which have interesting characteristics, for future applications in spintronics. Additionally in this thesis they will find the optimal way to establish the growth system of this compound  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , from the study of the surface in relation to the manufacturing method and the substrate temperature. In the micrographs there is evidence of the multilayer system with the different thicknesses of each of the layers and of the entire compound.

**Keywords: (Magnetron Sputtering, Spintronics, X-ray Diffraction, Diffractogram).**

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
Lista de figuras .....	XIII
Lista de tablas.....	XVI
Lista de Símbolos y abreviaturas .....	XVII
Introducción .....	1
<b>1. Capítulo - Marco Teórico</b> .....	<b>5</b>
1.1 Multicapas y Algunas Aplicaciones.....	5
1.1.1 Características de las Aleaciones de GaSbMn y otros Compuestos .....	8
1.2 Método de Síntesis de Sistemas de Multicapas. ....	11
1.2.1 Método de Crecimiento por “Epitaxia de Haces Moleculares” (MBE, por sus siglas en inglés). ....	12
1.2.2 Método de Crecimiento por “DC Magnetron Sputtering”.....	14
1.2.3 Crecimiento y algunas propiedades del sustrato relacionadas con el crecimiento.....	16
1.2.4 Descripción de Crecimiento por “DC Magnetron Sputtering” .....	16
<b>2. Capítulo - Métodos y Técnicas Experimentales</b> .....	<b>19</b>
2.1 Difracción de Rayos X - XRD: Generalidades. ....	19
2.2 Microscopia SEM: Generalidades. ....	25
<b>3. Capítulo - Aspectos Experimentales</b> .....	<b>29</b>
3.1 Fabricación de las multicapas [GaSb/Mn] 3.....	29
3.1.1 Parámetro de Fabricación de las Multicapas [GaSb/Mn] 3 .....	29
3.1.2 Disposición Experimental Estructural .....	34
3.1.3 Disposición Experimental Morfológica y Topográfica.....	34
<b>4. Capítulo - Resultados y Análisis</b> .....	<b>37</b>
4.1 Caracterización Estructural .....	37
4.1.1 Medidas de <i>XRD</i> y <i>μXRD</i> .....	37
4.1.2 Análisis de medidas SEM.....	44
<b>5. Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>53</b>
5.1 Conclusiones.....	53
5.2 Perspectivas .....	54
Anexo A: Cuantificaciones de EDX de la muestra zona 2 y zona 3.....	55
Referencias .....	57



## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1:</b> Estructuras ZB y WZ [11]. (a) Células unitarias para las fases ZB cúbica (arriba) y WZ hexagonal (abajo). b) Las proyecciones en 2D de los ejes de zona ZB (arriba) y WZ (abajo) a lo largo de los ejes de zona [110] y [1120] para ZB y WZ, respectivamente. (c) Las proyecciones de cristales 2D a lo largo de [112] y [1100] para ZB (arriba) y WZ (abajo). ....	2
<b>Figura 1-1:</b> Imágenes de microscopia electrónica de barrido de c-Si y poly-Si ( en la figura de la izquierda sin Er y en la micrografía de la derecha esta Si dopado con Er [9]. ....	7
A partir de la figura 1-1, se observan los resultados obtenidos y característica para su aplicación en fotónica, basado en un sistema integrado a una guía de ondas de ranura activa dopada con Er. La comparación de estas dos imágenes revela la presencia alternativa del .....	8
<b>Figura 1-2:</b> Valores de la banda de energía prohibida, constante de red y longitud de onda para algunos materiales semiconductores [31]. ....	10
<b>Figura 1-3:</b> Energía de la brecha o banda prohibida en compuesto AlGaAsSb crecido sobre sustrato de GaSb, en función de la composición de Al [31]. ....	11
<b>Figura 1-4:</b> Diagrama esquemático del equipo MBE usado para la síntesis de materiales con alto control de los parámetros para garantizar la calidad de las muestras [43]. ....	13
<b>Figura 1-5:</b> Disposiciones de las placas de los “DC Magnetron Sputtering”. a.) Disposición del magnetrón de placas paralelas, b.) Disposición del magnetrón cilíndrico [49]. ....	15
<b>Figura 1-6:</b> Representación a la izquierda del dispositivo “Magnetron Sputtering DC”, a la derecha las otras variaciones en la fabricación de depósito de materiales por “Magnetron Sputtering” [16, 17]. ....	15
<b>Figura 1-7:</b> Representación de los diferentes tipos de recubrimientos obtenidos por “sputtering” [54]. ....	18
<b>Figura 2-1:</b> Esquema para la producción de Rayos X [61]. ....	20
<b>Figura 2-3:</b> Representación de las detecciones de rayos-X, en estructuras cristalinas, sólidos amorfos y gases monoatómicos [61]. ....	22
<b>Figura 2-4:</b> Esquema de Rayos-X usando el micro enfoque dado por la placa de zona Fresnel [65]. ....	23
<b>Figura 2-5:</b> Patrones de difracción de una configuración Bragg-Brentano [37]. Patrones de difracción para las multicapas de Cu/Cr/CrNx2/Si a) configuración $\theta - 2\theta$ para $KG = 1.32$ , b) configuración $\theta - 2\theta$ para $KG = 0.87$ , c) incidencia rasante para $KG = 1.32$ , d) incidencia rasante para $KG = 0.87$ . ....	24
<b>Figura 2-6:</b> Esquema para un microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes [71] .....	25
<b>Figura 2-7:</b> Imagen de electrones retrodispersados de una aleación de Níquel [73]. .	27
<b>Figura 2-8:</b> Relación para elementos puros desde $\Delta Z = 1$ , del contraste vs número atómico [73] .....	27

<b>Figura 2-9:</b> Imagen SEM de una película fina de Co. La flecha apunta al agujero oscuro con bordes redondeados que indican que se alcanzó la interfaz Co / Cu [74].	28
<b>Figura 3-1:</b> Descripción del sistema “DC Magnetron Sputtering”, donde se realizaron las muestras para las multicapas [GaSb/Mn] <sub>3</sub> [7].	30
<b>Figura 3-2:</b> Imagen del sistema “DC Magnetron Sputtering”.	31
<b>Figura 3-3:</b> Panel de control del “DC Magnetron Sputtering”.	32
<b>Figura 3-4:</b> Esquema de las multicapas con periodo de relajación entre cada multicapa de 5min.	33
<b>Figura 4-1:</b> Difractogramas de las muestras de [GaSb/Mn] <sub>3</sub> variando el sustrato. Deposito realizado a temperatura de sustrato ambiente $T_s = T.$ ambiente.	37
.....	39
<b>Figura 4-2:</b> Estructura cristalina de las fases autenticadas de las muestras: i.) $Mn_2Sb_2$ ; PDF 96-900-8901, ii.) $Mn_4Sb_2$ ; PDF 96-900-8321, iii.) $Mn \alpha$ ; PDF 96-901-1069.	39
<b>Figura 4-3:</b> Difractogramas de [GaSb/Mn] <sub>3</sub> para los sustratos de GaSb y ITO. Deposito realizado a temperatura de sustrato de $T_s = 423K.$	40
<b>Figura 4-4:</b> Difractograma de XRD por la técnica de has rasante a la muestra de [GaSb/Mn] <sub>3</sub> , serie 1 en el sustrato de GaSb.	43
<b>Figura 4-5:</b> Microdifracción de rayos-X ( $\mu$ XRD) de la muestra de [GaSb/Mn] <sub>3</sub> , depositadas sobre sustratos de GaSb.	44
.....	45
<b>Figura 4-6:</b> i.) Micrografía (SEM) serie 2 a $T_s = 423 K,$ lado izq. Secundarios, der. Retrodispersados e identificación de granularidad ii.) Micrografía (HRSEM) serie 2 a $T_s = 423 K,$ lado izq. Secundarios y der. Retrodispersados, identificando granularidad y topografía.	45
<b>Figura 4-7:</b> Micrografía (HRSEM) serie 2 a $T_s = 423 K,$ valor aproximado de tamaño de grano.	46
<b>Figura 4-8:</b> Representación del crecimiento columnar en relación con la temperatura y la granularidad de su superficie obtenidos por “sputtering”; micrografía (HRSEM) arriba correspondiente a $T_s = 150 K$ y micrografía (HRSEM) de abajo $T_s =$ ambiente. [54]	47
.....	49
<b>Figura 4-10:</b> Micrografía SEM, izquierda sustrato de GaSb, derecha sustrato de vidrio.	49
.....	49
<b>Figura 4-11:</b> Micrografía SEM, medida del espesor de las capas de la muestra [GaSb/Mn] <sub>3</sub> .	49
<b>Figura 4-12:</b> Micrografía HRSEM, medida del espesor de las capas de la muestra [GaSb/Mn] <sub>3</sub> .	50
<b>Figura 4-13:</b> Análisis EDX de la muestra [GaSb/Mn] <sub>3</sub> de en sustrato de silicio Si, para la zona 1.	51
<b>Figura 4-14:</b> Análisis EDX en sustrato de silicio (Si) para la zona 2 y zona 3, (las cuantificaciones en anexos).	52



## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1: Parámetros de síntesis de fabricación, para la obtención de las multicapas de [GaSb/Mn] <sub>3</sub> , sin recocido y con tiempo de relajación entre cada depósito de 5min. .....	32
Tabla 3-2: Descripción de las características del difractor de Rayos-X X'Pert Pro de PANalytical.....	34
Tabla 3-3: Descripción de las características del Microscopio Electrónico de Barrido.....	35
Tabla 4-1: Parámetros de fase usando refinamiento Rietveld para las fases de GaSb.....	38
Tabla 4-2: Parámetros de fase usando refinamiento Rietveld para las fases de GaSb.....	42

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Subíndices

Subíndice	Término
<i>ZB</i>	Zinc-blenda.
<i>WZ</i>	Wurtzita.

## Superíndices

Superíndice	Término
N	Exponente, potencia

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
SEM	Scanning electron microscopy.
XRD	X-ray diffractometer.
HRSEM	High resolution scanning electron microscopy.
MRAM	Magnetic Random Acces Memory.
GMR	Giant magnetoresistance.
TRM	Tunnel magnetoresistance.
MBE	Molecular beam epitaxy.
TC	Temperature of Curie.
TR / TM	Tierras Raras / Metales de Transición.
MIC	Metal-induced crystallization.
CMOS	Metal Oxide Semiconductor Devices.
LEC	Czochralski liquid encapsulation.
LPE	Liquid phase epitaxy.
MOCVD	Metal-organic chemical vapor deposition.
CVD	Chemical vapor deposition.
PVD	Physical vapor deposition.
VPE	Vapor phase epitaxy.
MOVPE	Metal-organic vapor phase epitaxy.
MOMBE	Metal-organic molecular beam epitaxy.
GSMBE	Gas source molecular beam epitaxy.
S-MBE	Sub-oxide molecular beam epitaxy.
RHEED	Reflection high energy electron diffraction.
UHV	Ultra high vacuum.
MYNSA	Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones.



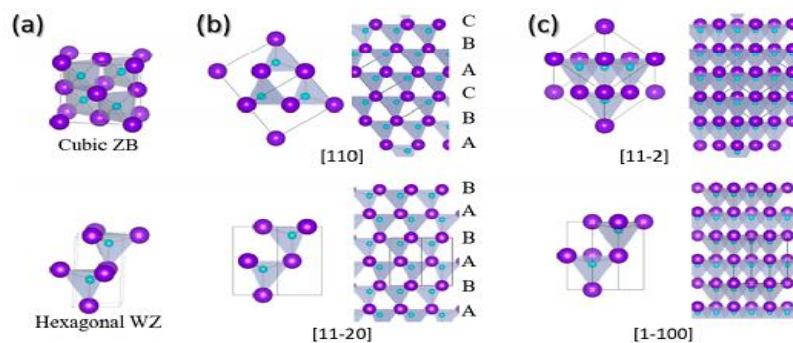
# Introducción

En la actualidad el estudio de materiales semiconductores, se ha enfocado en innovar los diferentes compuestos que se pueden utilizar para la construcción de dispositivos espintrónicos, pero estas innovaciones no son suficientes, ya que no satisfacen los requerimientos como son, el de tener una mayor eficiencia y capacidad en el almacenamiento de información, así como también disminuir el tamaño de los dispositivos [1]; esta problemática promueve en la ciencia, la evolución y búsqueda de dispositivos ya existentes, en relación con sistemas de almacenamiento de información (discos duros, USB, tarjetas SD, entre otros) y la creación de nuevos compuestos o aleaciones, que den solución a esto [2].

Algunos avances en espintrónica a nivel de nanotecnología, se han generado para dispositivos electrónicos enfocados en almacenamiento de información [3]; estos nacen a partir del control del espín del electrón e implementando el fenómeno de la "Magneto resistencia gigante" (GMR, por sus siglas en inglés), a este comportamiento se le conoce como el estudio de la espintrónica, el cual ha permitido el desarrollo tecnológico y la miniaturización de los primeros dispositivos de almacenamiento[4]. Un fenómeno similar es la magneto resistencia de efecto túnel (TMR, por sus siglas en inglés) que abrió la puerta a las memorias "Magnetic Random Acces Memory" (MRAM), las cuales, desde los años 90 hasta ahora se trabaja en ellas buscando beneficios en el almacenamiento, velocidad de procesamiento y tamaño del dispositivo [5] [3]. Partiendo de lo mencionado anteriormente, surge la propuesta para el desarrollo de este trabajo, donde se quiere implementar un material (multicapas de antimonio de galio y manganeso [ $GaSb/Mn$ ]<sub>n</sub>) que cumpla con las perspectivas ya mencionadas y con tendencia a obtener un mejor rendimiento. Haciendo uso de las características promisorias para dispositivos espintrónicos de este material, actualmente se conocen la formación de las fases ferrimagnéticas de  $Mn_2Sb$  por la presencia de iones en el Mn, los cuales están suficientemente distanciados para una interacción mínima entre los mismo [6]; resultando

ser una característica fundamental para dotar al material de un comportamiento magnético donde se genere un proceso de histéresis y pueda ser utilizado para aplicaciones en espintrónica [7]. Estas características permiten afianzar o mejorar el comportamiento ya conocido de algunos materiales semiconductores y abren la puerta a múltiples aplicaciones debido a los cambios en los comportamientos eléctricos y magnéticos que se pueden obtener de estos dispositivos [8][9].

El análisis de diferentes propiedades físicas de los semiconductores de los grupos III y V en su interacción con los metales conductores y aislantes inicia en las década de los años 80 – 90, cuya característica más evidente era su resistividad, la cual es mayor que la de los buenos conductores como el oro, el cobre o el aluminio, pero menor que la de los aislantes [2], estas características resistivas dependen de las estructuras cristalinas; para los semiconductores con formaciones cristalinas iónicas, las cuales se crean en la interacción de un átomo halógeno con uno alcalino, ésta unión es el resultado de la unión de un ion cargado positivamente y otro negativamente por medio de fuerzas coulombianas [10]. La transferencia de carga promueve reordenamientos atómicos que conducen a las parejas atómicas, lo cual se evidencia en el crecimiento del semiconductor, la mayoría de los materiales semiconductores conocidos y empleados, cristalizan en la estructura cúbica de la blenda de Zinc (ZB) o en la wurtzita hexagonal (WZ)<sup>2</sup> [11]; en la figura 1, se representa de forma esquemática dichas estructuras. Como se menciona en el trabajo realizado en el trabajo de J. Calderón [7]. Actualmente algunos semiconductores con enlace covalente como el silicio “Si” y el germanio “Ge” tienen un enlace diferente a los cristales de semiconductores iónicos, lo cual podría cambiar significativamente las propiedades eléctricas o magnéticas del cristal [7].



**Figura 1:** Estructuras ZB y WZ [11]. (a) Células unitarias para las fases ZB cúbica (arriba) y WZ hexagonal (abajo). b) Las proyecciones en 2D de los ejes de zona ZB (arriba) y WZ

(abajo) a lo largo de los ejes de zona [110] y [1120] para ZB y WZ, respectivamente. (c) Las proyecciones de cristales 2D a lo largo de [112] y [1100] para ZB (arriba) y WZ (abajo).

El estudio de los semiconductores mencionados anteriormente como el Si y Ge, han permitido la fabricación de una diversidad de dispositivos electrónicos, entre ellos los diodos que permiten controlar el flujo y transformar el comportamiento de la corriente eléctrica, como lo hace un puente diodo, cambiando el tipo de corriente de AC a DC [12] [7]; adicional es posible obtener aplicaciones en dispositivos ópticos [2], como también se puede evidenciar una manipulación del “gap” cuando encontramos aleaciones en semiconductores tipo III y V [13] .

Existen diferentes compuestos que pueden utilizarse en aplicaciones espintrónicas, pero los creados con inclusiones ferromagnéticas en las matrices semiconductoras, parecen ser los más prometedores. Reconociendo que el estudio de la espintrónica se basa, en el uso que se le puede dar a los estados del “spin” del electrón, resulta como principal objetivo, controlar las propiedades específicas del material; para esto, es adecuado obtener materiales con las propiedades magnéticas deseadas que puedan trabajar a temperatura ambiente y por debajo de la TC (Temperatura de Curie) [14].

Actualmente se han realizado estudios basados en el compuesto GaAs con adiciones de átomos de Mn, fabricado por el método de MBE donde se evidencian, nanocluster de Mn(Ga)As favorables para aplicaciones en espintrónica [13]; resulta interesante trabajar con compuestos de características ferromagnéticas como lo es GaSb y Mn las cuales tienen una TC muy por encima de la temperatura ambiente. En estudios recientes del crecimiento por MBE, para compuesto GaSb:Mn en sustratos GaAs, se evidencio la formación de nanoclusters de MnSb incrustados en la matriz de GaSb, cuando se realiza a altas temperaturas (833K); este último factor es bastante interesante, debido a la alta TC, en la cual se puede manipular el compuesto, el cual favorece la formación de fases de MnSb (Antimoniuro de Manganeso), fase que es candidata para aplicación en espintrónica como se ha mencionado anteriormente [13].

Teniendo en cuenta las bondades de éste compuesto (GaSb/Mn) y sus propiedades promisorias en aplicaciones tecnológicas. En este trabajo se fabricaron multicapas de  $[GaSb/Mn]_n$  para un periodo de  $n = 3$  por el método de pulverización catódica asistida por

campo magnético “DC Magnetron Sputtering”, donde puede encontrar un análisis detallado de los parámetros de síntesis con las propiedades topográficas, morfológicas y estructurales de este compuesto.

En el capítulo 1, se encuentra una contextualización de las diferentes aplicaciones de los sistemas multicapas, como son los sistemas basados en tierras raras / metales de transmisión (TR/MT), donde se describen por otros autores las bondades en la implementación en fotónica, optoelectrónica, cambio de fases amorfas a policristalinas, como también las características ferrimagnéticas a altas temperaturas. También se hace una descripción detallada de las técnicas que se pueden implementar en la elaboración de multicapas.

En el segundo capítulo se hace una descripción, sobre las técnicas experimentales implementadas para el análisis de las muestras, donde se evidencia la presencia de fases del compuesto con la implementación de DRX y un estudio de las propiedades morfológicas y topográficas por medio de la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Para el tercer capítulo, se observará una descripción detallada del montaje experimental y proceso llevado a cabo para fabricación de las multicapas ( $[\text{GaSb/Mn}]_3$ ), donde se podrán identificar los diferentes parámetros de síntesis utilizados para su elaboración, como también las disposiciones experimentales que permitieron la caracterización estructural, topográfica y morfológica de las muestras, haciendo uso de las diferentes técnicas de análisis como XRD, micro XRD y microscopia electrónica de barrido (SEM).

En el cuarto capítulo se evidencian los resultados preponderantes del trabajo de grado, donde se identificaron algunas fases presentes en el material como también y el modelo de crecimiento de la nanoestructura tipo multicapa.

# 1. Capítulo - Marco Teórico

## 1.1 Multicapas y Algunas Aplicaciones

La fabricación de las primeras estructuras de multicapa se realizaron en 1980 en los trabajos de C. L. Chien [15], quien enfocó su esfuerzo en el análisis de las propiedades magnéticas de algunos metales de compuestos puros en estructuras de multicapas; en éstos análisis de multicapas (metal / semiconductor) se pudo observar la obtención de aleaciones amorfas, las cuales se elaboraron a temperaturas cerca de la temperatura de Curie (TC), buscando dar mejoras en las propiedades del material como son un incremento de la TC para posibles aplicaciones tecnológicas; los responsables de estos fenómenos para éste tipo de compuestos son las interacciones dipolares entre cristalitos [15].

Actualmente se puede diseñar y obtener sistemas de multicapas magnéticas por medio de técnicas tales como epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) o pulverización catódica asistida por campo magnético “DC Magnetron Sputtering” [16]. Las capas magnéticas obtenidas por estas técnicas tienen espesores en unidades nanométricas, las cuales se pueden construir en diferentes sustratos, pero es recomendado buscar una coincidencia del sustrato con respecto al material que está siendo crecido [17]. Para las multicapas o estructuras tipo sándwich se aconseja estudiar los acoplamientos magnéticos en diversos materiales, teniendo en cuenta que esto abre la gama a las diferentes posibilidades para su aplicación [17]. Un ejemplo son las multicapas magnéticas de tierras raras / metales de transmisión (TR/MT), las cuales han generado un gran interés por la diversidad de estructuras magnéticas que se pueden obtener; las TR como el Erbio (Er) guardan su interés en las propiedades físicas referente a los electrones de las capas electrónicas más externas [18], lo cual los convierte en materiales promisorios para aplicaciones en fotónica [17].

Estudios experimentales del comportamiento magnético de metales en tierras raras como Gd/Cr, han sido trabajadas por Garvín y sus colaboradores [17], usando aleaciones metaestables de  $Gd_xCr_{1-x}$  las cuales fueron fabricadas con la técnica de “Magnetron Sputtering DC”; se encontró que para concentraciones  $x \geq 0.40$ , existe un estado ferromagnético a altas temperaturas [17]. Adicional los resultados experimentales para materiales magnéticos como son multicapas de (Cr/Gd/Cr), puede existir una dependencia temporal de la magnetización con respecto a la temperatura [17].

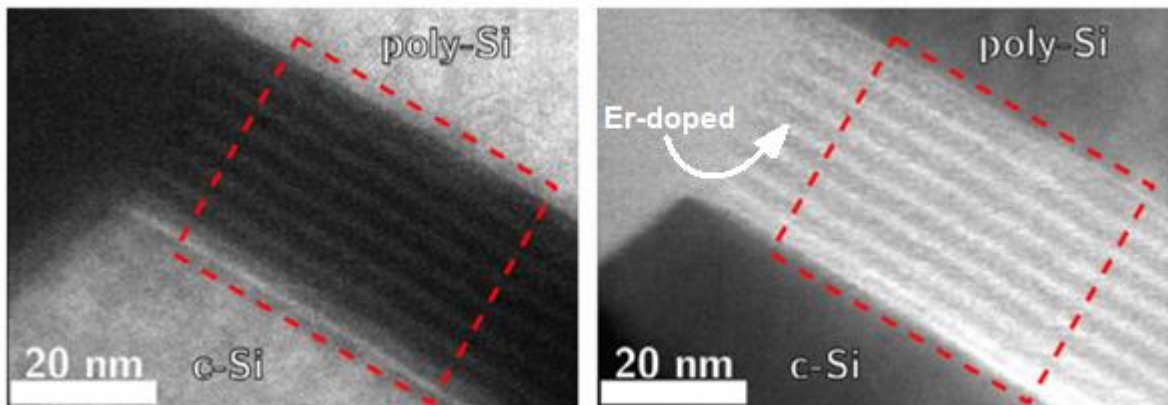
Otro de los estudios en las multicapas que se desarrolló durante varios años, fue la elaboración de multicapas de metal / nitruro [19], esto debido a las posibles formaciones de una auto barrera de difusión formada en el proceso de recocido, como pasa con el ZrN, en donde un depósito de esta muestra cuyo espesor es de 5nm, forma una barrera de difusión (Zr/ZrN) que permite una delimitación de la multicapa y generar una mejoría en la estabilidad térmica para sistemas que contengan Cu y Si [19].

Otra característica que se puede obtener de compuestos con multicapado, es el cambio de las fases amorfas del Si y Ge, a fases policristalinas, por el método de cristalización inducida por un metal (MIC, por sus siglas en inglés); esto pasa en las multicapas de  $Si_{80}Ge_{20}/Al$ , Inicialmente el efecto MIC permite cristalizar las fases amorfas de la aleación de SiGe mientras son dopadas con Al, como las fases metálicas pueden ser perjudiciales para la actuación termoeléctrica, se presta especial atención durante el recocido. En este proceso se reportó una percolación límite, respecto al grosor de las capas de Al pero no se encontraron efectos contrarios para estos efectos de MIC [20]. Con este efecto también se han construido celdas solares basadas en silicio y dispositivos electrónicos [20]. Entre las características de esta técnica está, reducir la temperatura de cristalización de semiconductores amorfos cuando están en contacto con un metal cristalino y esto permite la construcción a bajo costo de películas delgadas de SiGe policristalinas y dopadas con Al [20].

Adicionalmente las aleaciones de SiGe son bien conocidas en materiales termoeléctricos a temperaturas entre 873-1273 K, donde se evidencian nanoestructuras que favorecen la acumulación de un potencial eléctrico a través de un gradiente de temperatura,

describiendo de esta forma un efecto Seebeck en el material [20]. Haciendo un enfoque en el aprovechamiento del tamaño de grano, se permite la dispersión de fonones de manera efectiva y aumenta el efecto de Seebeck a través del filtrado de energía. Adicional se puede comprobar que capas bastante delgadas de Al facilitan la disociación del mismo durante el proceso del MIC impulsado por la difusión; esto debido a que el aluminio puro tiene una eficiencia termoeléctrica muy baja [20].

En la actualidad el diseño y la caracterización de dispositivos semiconductores de óxido metálico (CMOS, por sus siglas en inglés) basados en silicio, impulsa la integración funcional de la fotónica y la electrónica; razón por la cual el silicio es el material más apropiado para aplicaciones optoelectrónicas y fotónicas conocidas, debido a que es transparente, compatible con CMOS, extremadamente económico y presenta un alto índice de refracción en contraste con su óxido natural. La inclusión de impurezas ampliamente utilizadas y caracterizadas como lo son los iones de erbio (Er) que actúan como dopantes ópticamente activos [18], se evidencia en el caso de multicapas de 50 nm de espesor de  $SiO_2/SRO$ , dopado con Er, las cuales se comportan como capas electroluminiscentes en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos; estas capas se depositaron en Si – cristalino con un contacto de Poly – Si altamente dopado con Er, como se puede evidenciar en la figura 1-1. Éste tipo de multicapas también puede ser utilizado como capas electroluminiscentes en otros dispositivos fotónicos [9].



**Figura 1-1:** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de c-Si y poly-Si ( en la figura de la izquierda sin Er y en la micrografía de la derecha esta Si dopado con Er [9].

A partir de la figura 1-1, se observan los resultados obtenidos y característica para su aplicación en fotónica, basado en un sistema integrado a una guía de ondas de ranura activa dopada con Er. La comparación de estas dos imágenes revela la presencia alternativa del silicio y la sílice, en multicapa. En la derecha (retrodispersados) se filtra el pico de plasmón de silicio. En la izquierda (secundarios) se filtra el pico de plasmón de sílice.

A mediados de los años 80 cuando aparece el desarrollo de la técnica epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés), lo cual facilitó la fabricación de multicapas compuestas y simples, como en el caso más relevante de aplicaciones nanoestructuradas a sistemas de bicapas en 1986, con el trabajo realizado por el premio nobel "P. Gütenberg", donde describe el comportamiento de acoples de intercambio antiferromagnético del Cr en un sistema Fe/Cr y Cr/Fe [21]; en este sistema de multicapas, fue posible cambiar la orientación relativa de la magnetización de las capas magnéticas, de un sistema paralelo a antiparalelo mediante la aplicación de un campo externo. Partiendo de esto los autores inician en la fabricación de sistemas de multicapas de Fe/Cr/Fe lo cual indujo, en 1988, al descubrimiento de fenómenos, donde la magnetorresistencia es muy grande y se denominó "GMR, por sus siglas en inglés", abriendo la puerta a la electrónica que manipula los electrones, en especial la propiedad del espín, que actualmente se conoce como espintrónica [22].

### **1.1.1 Características de las Aleaciones de GaSbMn y otros Compuestos**

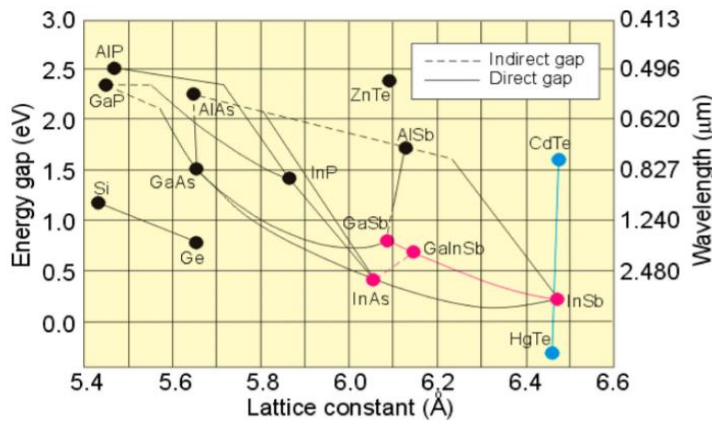
En la actualidad el Galio (Ga) es conocido ampliamente en semiconductores que son implementados como diodos led emisores de luz azul y láseres, como lo es el (GaN) nitruro de galio, el cual presenta una característica de semiconductor tipo P, [23]. Recientemente el GaSb ha tenido un gran interés debido a un método particular de fabricación, conocido como el encapsulado líquido Czochralski (LEC, por sus siglas en inglés), el cual permite la construcción de sustratos en forma de lingotes monocristalinos que posteriormente pueden ser cortados en "wafer" u obleas, las cuales son usados como sustratos de crecimiento, debido a las bondades en la organización de su estructura [24]; usualmente el crecimiento de GaSb es siempre del tipo 'p' debido a la existencia de aceptores residuales, atribuidos

a la presencia de defectos antisitos del GaSb y algunas vacancias de galio; la presencia de estos defectos reduce la transmisión de infrarrojos a niveles que no son aceptables para los dispositivos que necesitan una longitud de onda más larga [25].

El crecimiento del semiconductor GaSb de alta calidad se realiza por medio de los métodos como el epitaxia en fase líquida (LPE, por sus siglas en inglés), la deposición de vapor químico metal orgánico (MOCVD, por sus siglas en inglés) y la epitaxia de haz molecular (MBE, por sus siglas en inglés) [26], siendo esta última la más eficiente por la alta calidad del compuesto, aunque esto no impide que exista una capa de óxido nativo residual, debido a las propiedades químicas altamente reactivas con la atmosfera, las cuales hace que afecte el rango de fotorepuesta y existe la posibilidad de rutas indeseables de óxido / GaSb; por esto es importante resaltar, que las características de las superficie pueden afectar la respuesta del rendimiento como dispositivo de semiconductor [27].

El semiconductor GaSb tiene características bien definidas entre las cuales se distingue el valor de la brecha prohibida de energía o “*gap*” del material, el cual es de 0,725 eV a 300K, como se reporta por el grupo de A. Rogalski y colaboradores [29] (ver figura 1-2). Lo anterior, hace que el GaSb ocupe una posición destacada entre los semiconductores compuestos III-V debido a su brecha de energía prohibida, la cual permite que tenga una alta movilidad y tenga una alta potencialidad en aplicaciones optoelectrónicas con un alto rendimiento en el rango del infrarrojo medio con un consumo menor de energía [28]; por ende las investigaciones actuales apuntan a la mejora de las propiedades y la calidad del cristal para construir dispositivos optoelectrónicos avanzados, diodos láser, detectores y transistores.

El GaSb tiene una constante de red de 6.0959 Å [28], lo que hace que se destaque su uso como sustrato debido a la combinación casi perfecta que logra con muchos compuestos III-V [29]. El material es tipo fosfonio, es favorable en el crecimiento de material antimonio de alta calidad. Además, GaSb tiene una estructura de blenda de zinc (ZB) similar a la de GaAs, y su “*gap*” es de 0.822 eV a 0 K y 0.725 eV a 300 K [27] [29].

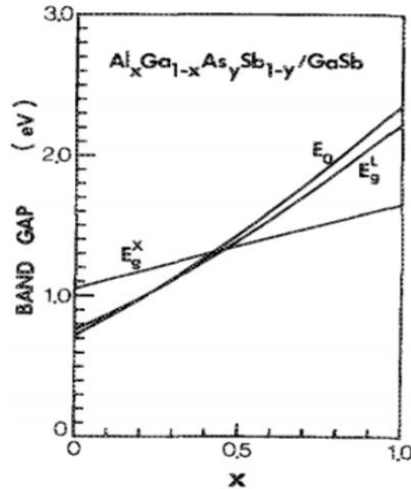


**Figura 1-2:** Valores de la banda de energía prohibida, constante de red y longitud de onda para algunos materiales semiconductores [30].

Para el caso de aleaciones ternarias, lo más conocido es  $GaAs_xSb_{1-x}$  [27], esto es debido a las ventajas que se pueden obtener de este material con respecto a aplicaciones en optoelectrónica donde la longitud de onda se puede modular en rangos de 0.8  $\mu\text{m}$  a 1.7  $\mu\text{m}$ ; ésta banda de longitud de onda, amplía las perspectivas de aplicación con respecto a las ya conocidas para los compuestos como el InP y GaAs, pero es importante tener en cuenta que las aplicaciones de las aleaciones GaAsSb son limitadas por una calidad deficiente en el cristal, que conlleva a su posible deterioro [27].

También existen otras aleaciones como el InGaAsSb, crecido sobre un sustrato de GaSb, que se han estudiado con particular profundidad, debido a que constituye la región activa de los diodo láser que emiten en el rango de 2–3  $\mu\text{m}$  [31] [32]; adicional se puede describir que la banda o brecha de energía prohibida propuesta por Karouta [32], tiene un parámetro de 0,6 eV; en recientes reportes se describe la composición de una capa de absorción compuesta por " $In_{0,28}Ga_{0,72}As_{0,25}Sb_{0,75}$ ", donde existió una correspondencia con la red de GaSb con una región activa de 2,9  $\mu\text{m}$  a 250 K y 3 $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente [30]. De manera similar el compuesto AlGaAsSb también es importante, ya que se adapta a la red del sustrato GaSb, formando una barrera natural y un revestimiento para uso en láseres semiconductores de infrarrojo medio; determinar con precisión la composición química de las capas de AlGaAsSb no es fácil, un reporte de la variación de la brecha de energía prohibida en función de la composición del compuesto se puede observar en la figura 1-3.

Cabe resaltar que la composición de las capas de AlGaAsSb son crecidas mediante el método MBE; este método de depósito de monocristales es producido en alto vacío  $10^{-7} \text{ bar}$  y permite un crecimiento epitaxial controlado, lo cual favorece la calidad del cristal y las propiedades ópticas del mismo [33].



**Figura 1-3:** Energía de la brecha o banda prohibida en compuesto AlGaAsSb crecido sobre sustrato de GaSb, en función de la composición de Al [30].

En estudios realizados recientemente sobre el compuesto ternario de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  fabricados por el método de “DC Magnetron Sputtering” en sustratos de vidrio, se evidenció un comportamiento de semiconductor tipo P [34], donde la inclusión del Mn permitió un incremento en la conductividad del GaSb y dotó al material de propiedades magnéticas como son el comportamiento tipo ferromagnético en la fase “ $\text{Mn}_2\text{Sb}$ ” y ferromagnético en la fase “ $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$ ”, propiedades que pueden aprovecharse en aplicaciones espintrónicas. Adicionalmente, se pudo obtener a partir de medidas de transmitancia espectral un valor para la banda de energía prohibida de 0,58 eV a 0,98 eV [7].

## 1.2 Método de Síntesis de Sistemas de Multicapas.

La elaboración de multicapas de materiales nanoestructurados se puede realizar por diferentes métodos como son: MBE, pulverización catódica de corriente continua “DC Magnetron Sputtering”, pulverización catódica con radio frecuencia “RF Magnetron Sputtering”, depósito físico en fase de vapor (PVD, por sus siglas en inglés), entre otros [2] [17][35]. En esta fabricación intervienen uno, dos o más materiales, los cuales se depositan

en un sustrato que puede servir como contacto o barrera de difusión; usualmente en la fabricación cada una de estas capas se busca tener un espesor igual en cada periodo de depósito con el objetivo controlar las características estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas [2, 15]. A continuación, se describen algunos de los métodos por los cuales se pueden hacer depósitos que permiten la construir multicapas.

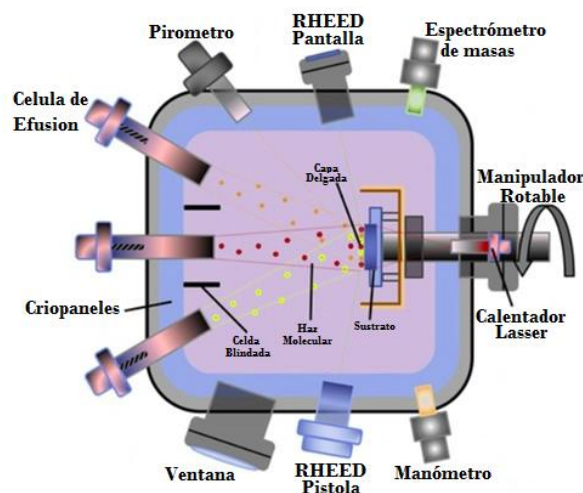
### **1.2.1 Método de Crecimiento por “Epitaxia de Haces Moleculares” (MBE, por sus siglas en inglés).**

Durante las últimas cuatro décadas se ha evidenciado que los métodos de crecimiento epitaxiales en la fabricación de materiales han tenido ventajas únicas sobre sus contrapartes, pero sus costos tecnológicos generalmente siempre son más elevados [37]. Las tecnologías epitaxiales desarrolladas a finales de 1960 fueron, la epitaxia en fase de vapor (VPE, por sus siglas en inglés), VPE metalorgánico (MOVPE, por sus siglas en inglés), epitaxia de haz molecular (MBE, por sus siglas en inglés) y su variante metalorgánica (MOMBE, por sus siglas en inglés) [35]. En este caso la descripción se enfoca en el MBE, el cual permite el crecimiento a bajas temperaturas y estructuras innovadoras como las creadas por Z. Alferov y H. Kroemer [38], con hetero-uniones en semiconductores de silicio que presentaron limitaciones para absorber luz, pero con las uniones de diferentes semiconductores formados por arseniuro de galio y germanio, abrieron la puerta a la optoelectrónica y a semiconductores compuestos del grupo III y V [39].

El desarrollo de ésta técnica (MBE) inicia en la década de los años 70 con el trabajo realizado por Alfred Y. Cho [37] [40]. En este método se permite el crecimiento de capas de alta calidad cristalina en condiciones de ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés) de aproximadamente  $10^{-11}$  Torr, para minimizar la incorporación de impurezas no intencionales producidas por el ambiente, de tal forma que se puedan obtener materiales de alta pureza, optimizando las propiedades de la superficie [41]. Estas capas depositadas tienen la misma estructura cristalina del sustrato o con similar simetría, que hace que los parámetros de red difieran con los del sustrato en no más de un 10% [38]. Los haces involucrados en el sistema de depósito por la técnica MBE, generalmente tienen energía

térmica y son producidos por evaporación de materiales contenidos en crisoles ultra puros, estos haces también se pueden producir por inyección con una fuente de gas y se conoce como GSMBE, fuente de gas MBE, o por flujos de hidrogeno para compuestos volátiles metálicos conocido como MOMBE, metalorgánico MBE [37]; también se utilizan haces ionizados con energía no térmica, los cuales son usualmente gases de iones de zinc para dopar los semiconductores de los grupos III-V o haces de iones de As o Sb para el silicio, estos iones son acelerados por campos magnéticos para mejorar la adherencia de los dopantes [41].

Las cámaras de crecimiento para investigación en términos generales tienen un diámetro de 20 pulgadas y son más pequeñas que las diseñadas para producción, pero en ambos casos siempre tienen un soporte de sustrato calentable, hasta algunos cientos de Kelvin, lo cual permite activar la migración hacia esta superficie en crecimiento, y adicional tienen un sistema de bloqueo que permite introducir las obleas y retirarlas de la cámara de crecimiento sin perder el UHV; siempre dispone de un cañón de electrones, para estudiar la reflexión que ocurre en el caso posterior a la difracción en la superficies en crecimiento en tiempo real (RHEED Reflection Hight-energy Electron Diffraction), por medio del enfriamiento de los criopaneles se eliminan del ambiente elementos condensables y proporcionan un aislamiento térmico entre diferentes células que pueden tener temperaturas muy diferentes (473 K a 1373 K) pero están a distancias muy cortas entre ellas; un diagrama del equipo se puede observar en la figura 1-4 [41].



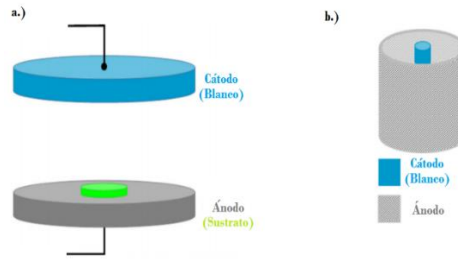
**Figura 1-4:** Diagrama esquemático del equipo MBE usado para la síntesis de materiales con alto control de los parámetros para garantizar la calidad de las muestras[33].

Las fuentes de haces moleculares de alta pureza, contenidos en los crisoles, son uno de los componentes más importantes en el MBE, ya que funcionan a elevadas temperaturas (1473 K o más) y actúan como haces de evaporación térmica de elementos como Ga, As, Zn, Be, donde ha sido posible diseñar estructuras sofisticadas de capas con composiciones controladas con precisión, tipos de dopaje y niveles, hábilmente diseñados para confinar electrones y fotones en regiones definidas de las estructuras mismas [41]. Existen casos en la elaboración de estas estructuras a bajas temperaturas usando una de las variaciones de esta técnica Subóxido (S-MBE, por sus siglas en inglés), que permite una mejora drástica en el crecimiento vertical de materiales con excelente cristalinidad como el caso del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42].

### **1.2.2 Método de Crecimiento por “DC Magnetron Sputtering”.**

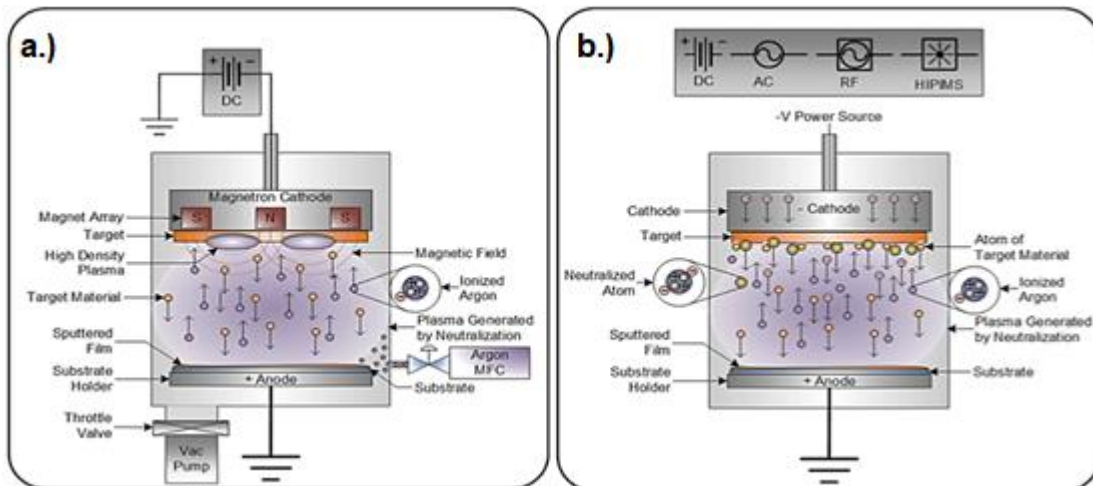
El crecimiento de películas delgadas por pulverización catódica fue reportada por primera vez a finales de 1860 [43]; en 1880 se estaba implementando en el mercado para recubrimientos ópticos, posterior aparecen varios estudios sobre los efectos de los campos magnéticos sobre los electrones en el vacío, concluyendo en el ya conocido experimento de Stern y Gerlach [43]. Posterior en las aplicaciones de dispositivos que usan campos magnéticos para controlar el movimiento de los electrones surgen los magnetrones [44][45].

En 1920 Berkhardt y Reineke patentaron un medio para aumentar la ionización de un átomo a baja presión [46], usando un campo magnético paralelo al campo eléctrico entre un ánodo y un cátodo, siendo este el primer intento en causar ionización postvaporización en el método PVD. Ya en 1939 F [46]. Penning patentó el depósito de materiales por pulverización catódica (celda de Penning) con diseños en donde el campo magnético es paralelo y perpendicular a la superficie del cátodo con magnetrones de placa paralela y cilíndricos como se puede ver en la figura 1-5 [47].



**Figura 1-5:** Disposiciones de las placas de los “DC Magnetron Sputtering”. a.) Disposición del magnetrón de placas paralelas, b.) Disposición del magnetrón cilíndrico [47].

Una característica fundamental para el depósito por éste método es el alto vacío, para esto, en una recámara como se muestra en la figura 1-6, se genera vacío de aproximadamente  $10^{-7} Torr$ , donde se introduce un fluido gaseoso de forma controlada, que para éste modelo es argón. Este gas se ioniza debido a una diferencia de potencial generada entre el blanco y la muestra, la cual produce una descarga que incrementa la energía del sistema generando el estado de plasma que es confinado, en presencia del campo magnético producido por el magnetrón que se encuentra en la recámara de vacío; cuando los iones alcanzan un estado de alta energía, chocan contra el blanco y desprenden átomos que finalmente se depositan en el sustrato, lo anterior luego de realizar el proceso previo de alto vacío acompañado de etapas de purga del sistema y limpieza de los blancos; por medio este método es posible realizar depósitos de materiales como lo son los conductores, semiconductores, dieléctricos entre otros [2, 3, 16],[17].



**Figura 1-6:** a.) Representación esquemática del sistema de pulverización catódica “Magnetron Sputtering DC”; b.) Diagrama esquemático de sistema “sputtering” indicando posibles configuraciones (imagen superior DC, AC, RF, HIPMS) [51].

Otra cualidad que se puede observar en éste equipo, son los recocidos en periodos de tiempo controlados lo cual permite generar en los materiales como las multicapas barreras de difusión, difusión intersticios y vacancias [52].

### **1.2.3 Crecimiento y algunas propiedades del sustrato relacionadas con el crecimiento.**

Si hablamos de crecimiento, se deben tener en cuenta los átomos y su movilidad en una superficie, conocidos como "adatoms"; se deben tener en cuenta factores que afectan el crecimiento, como es el estado de la superficie del sustrato, detalles del proceso de deposición y la geometría del sistema, procesamiento y reacciones posteriores a la deposición. Para tener propiedades de los sustratos consistentes, cada uno de estos factores debe ser reproducible, razón por la cual la química de la superficie, va a afectar la reacción adatom-superficie y la densidad de nucleación, por ende, puede afectar la estabilidad de la interfaz formada por la deposición [53].

Es importante para esta tesis, tener un entorno de deposición en vacío, donde el nivel de contaminación y los flujos de partículas gaseosas incidentes en una superficie se pueden controlar y monitorear cuidadosamente; que en este caso particular, el entorno del plasma proporciona iones que pueden acelerarse a altas energías, para permitir el bombardeo de partículas energéticas sobre la película en crecimiento y de esta forma realizar una limpieza superficial del blanco con el fin de retirar óxidos y/o adsorbatos remanentes. Por ejemplo, la pulverización catódica de una superficie de  $Al_2O_3$ , se elimina preferentemente el oxígeno, dejando una superficie rica en Al [53].

Por otro lado, en los plasmas de alta presión, la colisión de la fase gaseosa tiende a termalizar y dispersar la energía a medida que pasan por el medio ambiente. En los plasmas de baja presión, hay poca dispersión y termalización del gas [53].

### **1.2.4 Descripción de Crecimiento por “DC Magnetron Sputtering”**

Las etapas de crecimiento de películas delgadas realizadas a partir de pulverización catódica son condensación y nucleación, crecimiento de los núcleos, formación de una

interfaz, crecimiento del recubrimiento y cambio debidos a tratamientos posteriores a la deposición, como la exposición al ambiente [53].

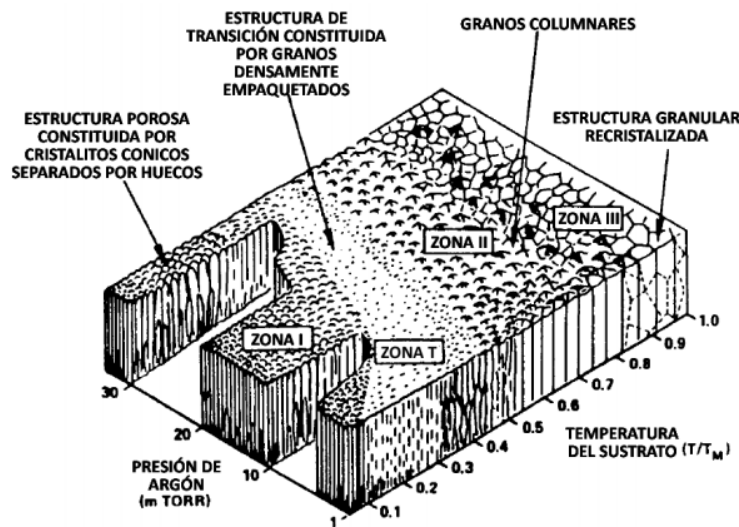
La condensación y nucleación, sucede cuando un material se condensa pasando de su estado gaseoso a un estado sólido. En la pulverización catódica los átomos llegan a la superficie de un sustrato y pueden ser liberados de la superficie del sustrato luego de llegar a él, también pueden ser evaporados luego de un tiempo en el sustrato, lo cual depende de la energía de enlace entre los adátomos y la superficie o pueden condensarse en la superficie del sustrato, mediante pérdida de energía en sus interacciones químicas o físicas (enlaces químicos metálicos, iónicos, atracciones electrostáticas) con los átomos superficiales del sustrato, encontrando los sitios preferenciales de nucleación (defectos de red, escalones atómicos, impurezas, etc). Ahora si la interacción átomo-átomo es fuerte, disminuye la movilidad en la superficie y cada átomo superficial puede actuar como un sitio de nucleación. Si el enlace químico resultante entre el átomo condensado y la superficie es fuerte, el átomo es absorbido químicamente, si la interacción átomo/superficie es débil, el átomo tendrá alta movilidad en la superficie y se condensará en sitios de nucleación preferenciales [53].

El crecimiento de los núcleos depende de la naturaleza de la interacción entre los átomos depositados y el material de la superficie, donde los tres mecanismos de crecimiento conocido son el mecanismo Van der Merwe correspondiente a monocapas [54], el mecanismo Volmer-Weber usado en el crecimiento tridimensional de núcleos [54] y el mecanismo Stranski-Krastanov (S-K) que describe la nucleación de "clusters" en la formación de una capa alterada o deformada [54]. Un núcleo puede crecer normal a la superficie o paralelo a la superficie, donde entre más grande es la densidad de núcleos y entre más núcleos crezcan paralelos a la superficie, menor será la cantidad de material necesario para formar una película continua y en los casos de poca interacción química entre átomos nucleantes y el sustrato, los núcleos forman islas continuas y no una película uniforme [54].

La formación de una interfaz sucede cuando el material depositado se difunde o reacciona con el sustrato, llamándose material de interfaz, por ejemplo, al depositar dos o más recubrimientos al mismo tiempo para mejorar sus propiedades de adhesión, se genera un material interfaz de pseudodifusión, o si se tiene cambio gradual de la composición del

material del sustrato debido a un recubrimiento, se conoce como material de interfaz por difusión [53].

El crecimiento de los recubrimientos se produce por nucleación continua de los átomos que son depositados encima del material, esta nucleación determina las diferentes propiedades de los recubrimientos como son la densidad, el área superficial, el tamaño de grano y la morfología de la superficie, donde a medida que el recubrimiento crece, la rugosidad superficial aumenta a causa que algunos núcleos o algunos planos cristalinos crecen más rápido que otros, también sucede que la rugosidad de los sustratos afecta de un modo u otro el crecimiento del recubrimiento, otras variables que afectan los recubrimientos son la temperatura, la presión (30 *m Torr*) y el tipo de sustrato utilizado [53] [55]. Por ejemplo, si la temperatura del sustrato va en incremento (cerca al punto de fusión del recubrimiento), el recubrimiento tiende a desarrollar estructuras granulares y de forma columnar, mientras que a medida que baja la temperatura, en la superficie predomina la presencia de granos más densos y de tamaños más pequeños contrario a lo anterior; adicional si la temperatura es muy baja (cercana a temperatura ambiente – 300 K), los átomos no tienen movilidad generando estructuras porosas. Un ejemplo de las estructuras de que se pueden obtener por “sputtering” operado por iones de gas de argón en estado de plasma, se puede evidenciar en la figura 1-7.



**Figura 1-7:** Representación de los diferentes tipos de recubrimientos obtenidos por “sputtering” [53].

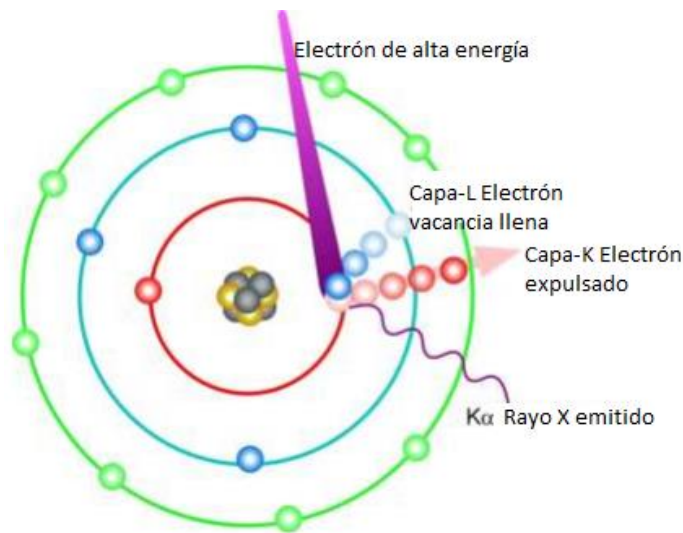
## **2. Capítulo - Métodos y Técnicas Experimentales**

Existen diferentes técnicas de caracterización que permiten definir parámetros en la morfología de diferentes materiales nanoestructurados, cada técnica en particular permite evidenciar cualidades diferentes presentes en los materiales, entre las más usadas están la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inles), las cuales se describen a continuación.

### **2.1 Difracción de Rayos X - XRD: Generalidades.**

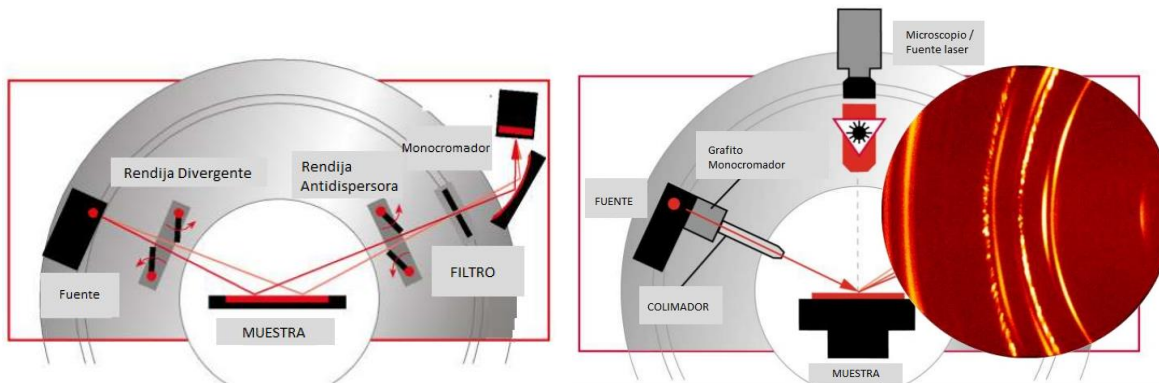
Dentro de los fenómenos más usuales en las ondas electromagnéticas se encuentra la difracción, que se caracteriza por la desviación de la onda ante obstáculos o rendijas refractoras. Cuando la longitud de onda del haz incidente es del orden de la distancia interatómica, se puede producir un patrón de difracción que permite estudiar la organización atómica en un sólido [15]. Éste estudio inició en 1912 con el trabajo presentado por el físico Max von Laue, anunciando el descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales de la misma manera como sucedía en una rejilla de difracción tridimensional; posterior los investigadores ingleses W. H. Bragg y W. L. Bragg, padre e hijo, utilizaron el descubrimiento confirmando el modelo de sal de Barlow [56], iniciando así el primer análisis de difracción de rayos X de monocristales. Posterior en 1916 con los trabajos de P. Debay y P. Scherrer [56], se demostró la existencia de estructuras policristalinas. Una de las grandes contribuciones se generó en los trabajos de E. Fedorov [57], que aportaron al cálculo de 127 grupos espaciales de simetrías cristalinas, existentes en la naturaleza, ahora con el advenimiento de las tecnologías digitales se estableció un nuevo objetivo, con la automatización de todas las etapas del análisis de rayos X, que van desde el experimento hasta los PDF resultantes, con base en esto, hoy en día las bases de datos estructurales contienen cientos de miles de estructuras. [57].

La difracción de rayos X (XRD) es la técnica de caracterización de materiales más trabajada y utilizada, que ofrece ventajas de ser no destructiva, muy rápida y aplicable a una amplia gama de tamaños de muestra [58]. La producción de rayos X ocurre cuando un electrón se mueve a una alta velocidad e interactúa con un blanco metálico; de esta interacción se genera el desprendimiento de un electrón de la capa interna del átomo que constituye el blanco metálico, produciendo una vacancia, la cual es llenada por un electrón de un nivel superior del átomo. La diferencia de energía que se produce de esta interacción se evidencia en la emisión de un fotón conocido como fotón de rayos X [59], así como se muestra en la figura 2-1. Por otro lado, la difracción de rayos X permite identificar propiedades estructurales como la existencia de fases, el tamaño del cristalito, los planos cristalinos y distancia interplanar entre otros [7][60].



**Figura 2-1:** Esquema para la producción de Rayos X [61].

Una forma común de acelerar las mediciones de difracción de polvo es el uso de detectores unidimensionales o bidimensionales, los cuales se basa en la influencia de un detector lineal con resolución en la geometría de enfoque de Bragg – Brentano como se muestra en la figura 2-2. Este enfoque analiza del ensanchamiento de los reflejos de Bragg en polvo patrones de difracción debido a características microestructurales presentes en la muestra investigada [62] [61].



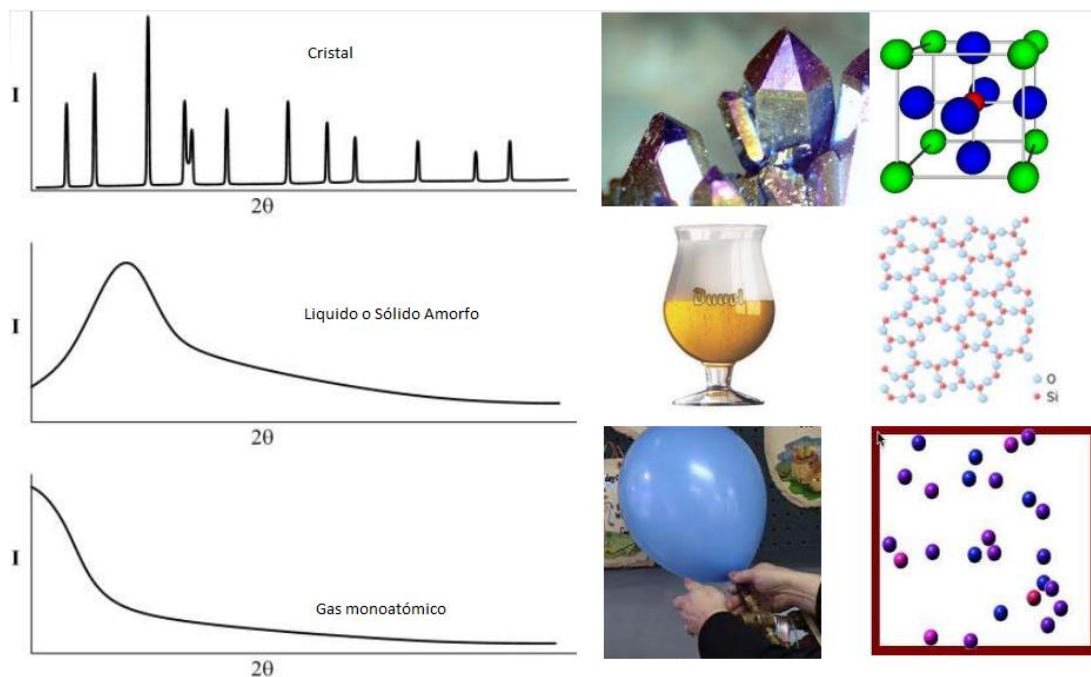
**Figura 2-2:** Representación de los detectores de rayos X [61]. A la izquierda está la configuración unidimensional y a la derecha, configuración bidimensional

La ley de Bragg describe el proceso por el cual, se difractan los rayos X en un plano “hkl” (h, k y l representa los índices de Miller) de una estructura cristalina, esta difracción varía de acuerdo al plano de incidencia, teniendo en cuenta que estas estructuras se conforman por diferentes planos y diferentes ángulos, se puede representar ésta ley a partir de las variables, como se muestra en la ecuación 1, lo que implica, que a cada material (compuesto o elemento químico) tendrá su difractograma de rayos-X característico [63] [59].

$$\theta = \text{Sin}^{-1}\left(\frac{\lambda}{2} \cdot \frac{n}{d_{hkl}}\right) \quad \text{Ec (1)}$$

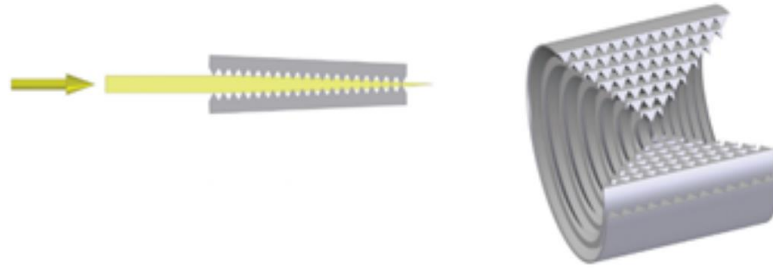
Siendo  $\lambda$  la longitud de onda, “n” un número entero y  $d_{hkl}$  la distancia entre planos.

La técnica de difracción de rayos-X para obtener los difractogramas puede variar y depende, si es una muestra conocida, como también, si es posible identificar las orientaciones preferenciales de los cristalitas, si se tiene este caso, se observarán picos que corresponderán a las familias de los planos que coincidieron de forma paralela al momento de haz transferido, a esta técnica se le conoce como “*configuración de incidencia de haz rasante*” y es la más adecuada para películas policristalinas [64]. La disposición experimental de esta técnica al igual que en la unidimensional y la bidimensional, se realiza un barrido entre  $\theta$ - $2\theta$  como se muestra en la figura 2-3, donde se observa la intensidad del haz con respecto al barrido, siendo cada pico o fase la huella digital de los elementos presentes en el compuesto [59] [62] [61].



**Figura 2-3:** Representación de las detecciones de rayos-X, en estructuras cristalinas, sólidos amorfos y gases monoatómicos [61].

Cuando el haz de rayos X es focalizado o dirigido a muestras de áreas mucho más pequeñas que la convencional, correspondientes de alrededor de 50 micras cuadradas, se puede obtener información con una resolución espacial muy alta; a este tipo de configuración se conoce como *Microdifracción de Rayos X* ( $\mu$ XRD, por sus siglas en inglés); esta técnica permite identificar otras propiedades que incluye el esfuerzo y resistencia del material, variaciones de tensión, orientación y deformación entre granos, entre otras, ayudándonos a comprender propiedades mecánicas del mismo [64] [65]. Para focalizar el haz de rayos X en un área de alrededor de una micra cuadrada, se utilizan las placas de zona Fresnel como se muestra en la figura 2-4, lo cual reduce el haz y por ende la cantidad de fotones que se pueden dispersar [66].



**Figura 2-4:** Esquema de Rayos-X usando el micro enfoque dado por la placa de zona de Fresnel [67].

Para realizar la identificación de fases, existen diferentes métodos donde uno de los más utilizados por su versatilidad y sencillez es el método Rietveld que se enfoca en el refinamiento del perfil de la fase y por ende de la estructura cristalina, esto se demostró en las publicaciones realizadas en 1967 y 1969 por Hugo Rietveld [68], quien implementando el método de mínimos cuadrados (función convencional residual ec-2) pudo tener un mejor ajuste del patrón de difracción inicial [68].

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

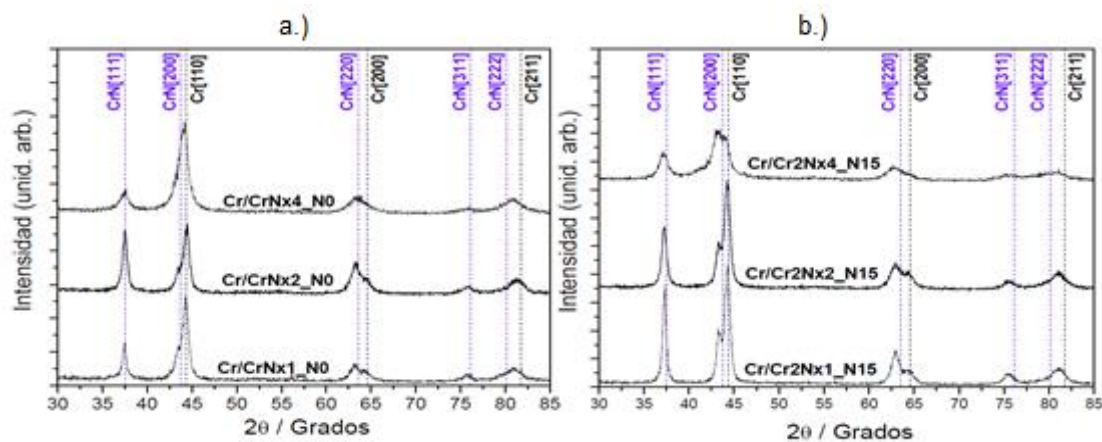
Siendo  $I_{j(o)}$  y  $I_{j(c)}$  son las intensidades observadas,  $w_j$  es el valor de ponderación para cada intensidad tanto observada o calculada y R es producto de la diferencia entre el patrón observado y el calculado [68]. Cabe resaltar que este método permite describir parámetros estructurales como son los valores de la celda unitaria, posiciones atómicas y grupo espacial de cada fase identificada. Para esto se vale de bases cristalográficas que permite comparar diferentes elementos y compuestos, con el compuesto que se esté analizando, entre las bases existentes están la PDF4 y PDF2 (Powder Diffraction File - PDF).

Los métodos de cuantificación de fases cristalinas se clasifican en métodos indirectos y directos. Los indirectos realizan la cuantificación de fases basados en datos químicos, donde se debe tener un conocimiento previo de las características de la muestra, entre los más usuales están el que estima mineral, el método del cálculo de los potenciales de Bogue y el creado para la industria del cemento Portland [69]. Por otro lado los métodos directos se basan en la medida de propiedades inherentes de las fases, entre estos se encuentran: los métodos magnéticos, que utilizan el ferri o ferromagnetismo de algunas de las fases del material y su susceptibilidad magnética para determinar su abundancia; el

método denominado de disolución selectiva, que cuantifica la velocidad de disolución de las fases en ácidos o bases; el método de medidas de densidad, que separa físicamente las fases en una muestra para cuantificarlas y permitiendo hacer medidas de cristalinidad; en éste caso se implementarían los métodos de microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido; como también la técnica de difractogramas de rayos X, donde por medio de las medidas obtenidas de las muestras, es posible dilucidar la estructura cristalina de las fases presentes, de la misma forma estos picos se relacionan con la abundancia de la fase en la muestra [69].

Del estudio de la difracción de rayos X, existen métodos que hacen uso de las relaciones de intensidad de los picos y áreas del difractograma, otros se enfocan en la difracción-absorción, existe el método RIR (Relación de intensidad de Referencia) y finalmente los métodos basados en curvas de calibración. En los dos últimos se hace un modelamiento del patrón de difracción, mediante programas analíticos especializados, donde el método de este tipo más utilizado es el método de refinamiento de Rietveld [70].

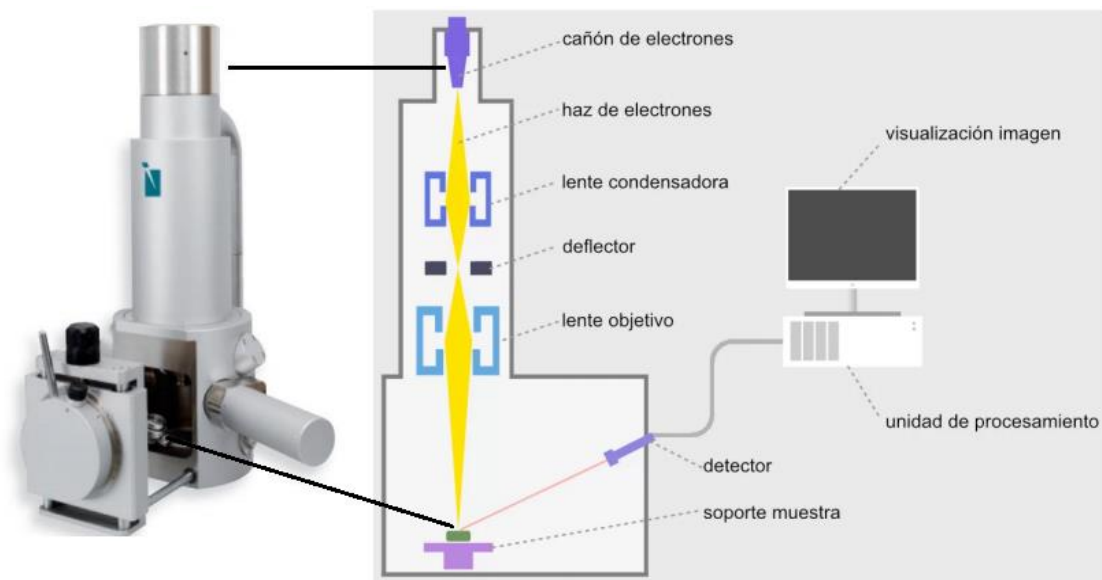
En la actualidad, la técnica XRD y  $\mu$ XRD es usada para caracterizaciones de sistemas multicapa como es el caso de Cu/Cr/CrNx2/Si (ver figura 2-5 [36]). Esto demuestra la potencialidad de esta técnica para el estudio del compuesto GaSb/Mn el cual es el foco central de este trabajo.



**Figura 2-5:** Patrones de difracción de una configuración Bragg-Brentano [36]. para las multicapas de Cu/Cr/CrNx2/Si. a.) configuración  $\theta - 2\theta$  para  $KG = 1.32$ , b) configuración  $\theta - 2\theta$  para  $KG = 0.87$  [71].

## 2.2 Microscopia SEM: Generalidades.

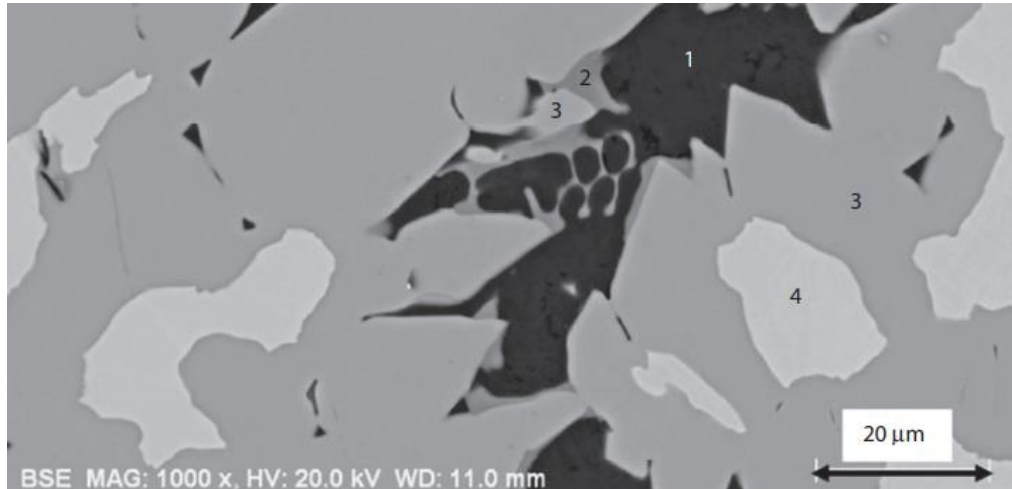
El principio de los microscopios electrónicos es el mismo de los microscopios ópticos, pero en este caso se utiliza electrones para iluminar una muestra en un entorno de vacío, lo cual crea una imagen ampliada y con un poder de resolución mucho mayor que los microscopios ópticos. El microscopio electrónico de barrido (SEM) produce imágenes al detectar electrones secundarios de baja energía que se emiten desde la superficie de la muestra debido a la excitación del electrón primario [65] [72]. Se destaca que éste barrido es realizado por un haz de electrones que son colimados ante la presencia de campos producidos por lentes magnéticas como se muestra en la figura 2-6, las cuales condensan el haz sobre la superficie de la muestra y de la interacción de cada electrón se obtienen varios electrones secundarios que son capturados por un detector; la interacción de estos electrones con el material da lugar a diferentes fenómenos como electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger o radiación X de frenado; cada uno de éstos fenómenos permite construir una imagen topográfica del material lo cual abre la puerta a identificar características morfológicas, identificación de elementos químicos, entre otras [73] [74].



**Figura 2-6:** Esquema para un microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes [75]

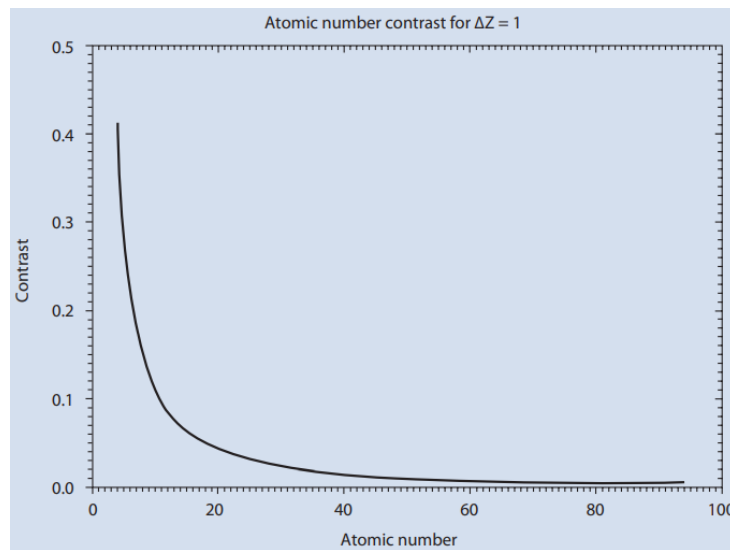
Existen factores que permiten una mayor focalización y por ende una mejor resolución, los cuales están ligados a la intensidad y tamaño de haz de electrones, si tenemos en cuenta, que en el cañón existe un filamento de tungsteno responsable de la generación de estos electrones, donde se modulan de acuerdo a la energía implementada por el cañón, que va de 1 a 50KeV, donde a mayor energía, mayor focalización del haz y mayor es la penetración del mismo en la muestra [76]. La energía del haz tiene un efecto directo en muchos aspectos importantes del funcionamiento del SEM, como el tamaño del volumen de excitación en la muestra y la intensidad de los rayos X emitidos, que se conoce como proceso de energía dispersiva de rayos X (EDX por sus siglas en inglés), proceso por el cual se obtiene información que permite interpretar la superficie de la muestra [76] [77].

Otra característica importante es la corriente del haz de electrones que es aproximadamente 1 nA [76], en otras palabras, se puede decir que un electrón golpea la muestra cada 160 ps, con diámetros que pueden variar entre Ångstroms, nanómetros o micrómetros. Desde un punto de vista cualitativo la interacción de las corrientes del haz de electrones y la muestra, permite visualizar rugosidades y micro-cristales en una escala de grises, que en algunos casos es posible describir elementos de mayor número atómico en tonos claros, que difieren de tonos oscuros para los elementos más livianos, esta relación sucede para los electrones retrodispersados los cuales tiene una dependencia con respecto al número atómico, revelando la microestructura composicional de una muestra a través del mecanismo de contraste de grises conocido como el contraste de número atómico o también llamado contraste Z, donde la muestra debe ser plana para que la topografía no modifique de forma independiente la retrodispersión de electrones, como se muestra en la figura 2-7 [76].



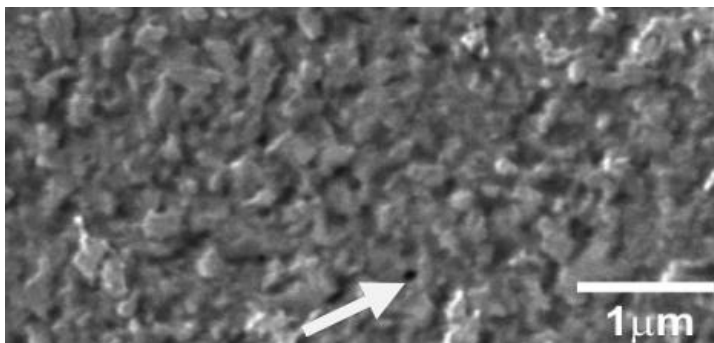
**Figura 2-7:** Imagen de electrones retrodispersados de una aleación de Níquel [76].

En la figura anterior se pueden identificar cuatro regiones con niveles de gris progresivamente más altos y comportamiento del contraste vs Z (Z-número atómico) permite a cualquier observador concluir con seguridad, que el número atómico promedio de estas cuatro regiones aumenta a medida que aumenta el nivel de gris promedio, como se puede observar en la figura 2-8 [76].



**Figura 2-8:** Relación para elementos puros desde  $\Delta Z = 1$ , del contraste vs número atómico [76]

Existen algunos análisis SEM para nanoestructuras espintrónicas, como la válvula de espín del compuesto (permalloy / Cu / Co) con espesores entre 5 a 50 nm preparadas por deposición de pulverización catódica con haz de iones enfocados (FIB, por sus siglas en inglés), aclarando que el permalloy es una marca comercial que prepara esta aleación magnética de níquel y hierro, lo convierte en un candidato prometedor para la fabricación rápida y fácil análisis como nanoestructuras espintrónicas. El análisis se realiza a 30 KeV con el fin de obtener la mayor resolución lateral, en esta se evidenciaron estructuras policristalina con un tamaño de grano de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , como se puede ver en la figura 2-9 [78].



**Figura 2-9:** Imagen SEM de una película fina de Co. La flecha apunta al agujero oscuro con bordes redondeados que indican que se alcanzó la interfaz Co / Cu [78].

También existe un gran contraste entre varios granos de la película fina, debido al efecto de canalización, donde los granos en los que la orientación cristalográfica permite identificar una canalización de tonos negros, se contrasta, con la canalización de tonos grises o blancos, indicando la diferencia entre sus valores atómicos Z [78].

## 3. Capitulo - Aspectos Experimentales

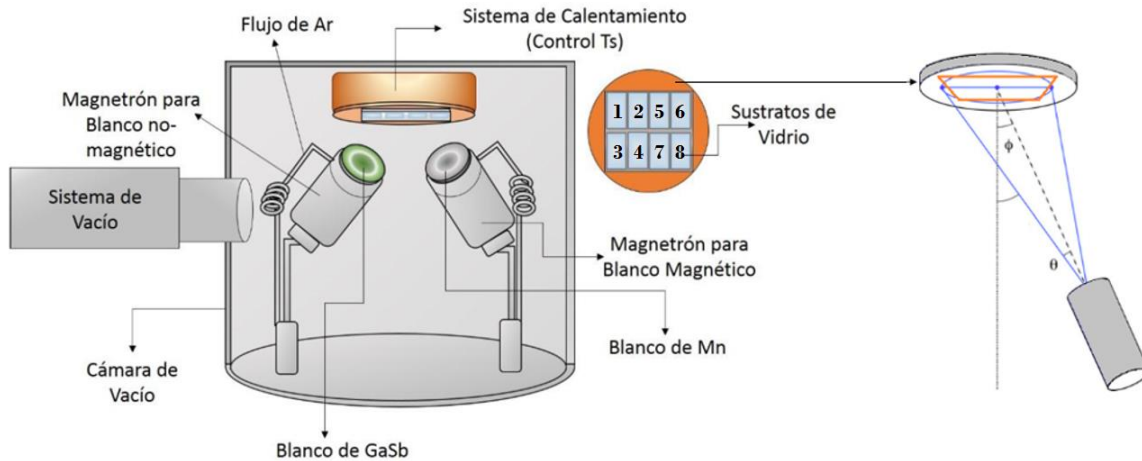
En este capítulo se puede observar una descripción detallada del montaje y proceso llevado a cabo para realización de las multicapas, donde se podrá identificar los parámetros de síntesis para la elaboración de las mismas, como también las disposiciones experimentales tomadas en los análisis de XRD, micro XRD y microscopía electrónica de barrido (SEM).

### 3.1 Fabricación de las multicapas [GaSb/Mn]<sub>3</sub>

Entre los parámetros que se describen a continuación, se puede observar el método implementado para la elaboración de las multicapas con sus respectivos parámetros de síntesis y disposiciones experimentales para la caracterización estructural, topográfica, morfológica y óptica.

#### 3.1.1 Parámetro de Fabricación de las Multicapas [GaSb/Mn]<sub>3</sub>

En la fabricación de las multicapas se implementó el método “DC Magnetron Co-Sputtering”, con el equipo presente en el laboratorio de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, el cual consta de dos magnetrones, que apuntan en dirección a los sustratos con una distancia de trabajo de  $7,0 \pm 0,5 \text{ cm}$ . En el extremo de estos magnetrones se encuentran ubicados dos blancos, uno de GaSb y el otro de Mn; todo este sistema, se encuentra en una cámara de vacío, accionada por una turbo molecular que garantiza el estado de alto vacío, cabe resaltar que en los magnetrones salen dos tubos que permiten el flujo de argón para confinar el plasma en el área de trabajo, como se puede observar en la figura 3-1. También se observa que los magnetrones están ubicados con un ángulo de apertura  $\theta$  que garantiza la uniformidad del depósito en la elaboración de las multicapas de [GaSb/Mn]<sub>3</sub>

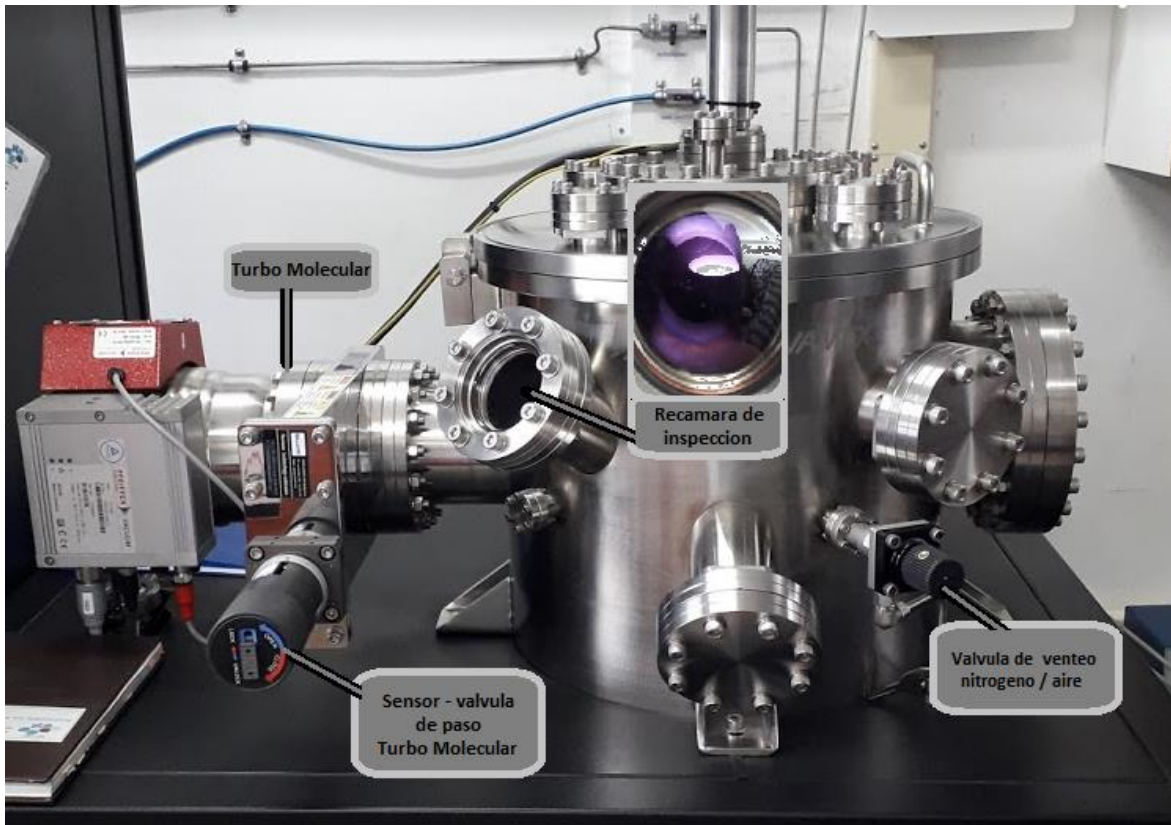


**Figura 3-1:** Descripción del sistema “DC Magnetron Sputtering”, donde se realizaron las muestras para las multicapas [GaSb/Mn]<sub>3</sub> [7].

El procedimiento para el uso del Magnetron inicia con la verificación de los gases que se implementaran en los procesos de: a.) manejo de “shutters” que permiten tener un control en las compuertas de los blancos, de tal forma que es posible definir el blanco que se quiere depositar para la formación de las películas delgadas, esta compuerta da el paso desde los blancos (GaSb, Mn) hasta el sustrato; b.) Purga (limpieza) y venteo del sistema usando Nitrógeno ( $N_2$ ) de alta pureza o convencional, éste permite arrastrar las impurezas presentes en la recámara para garantizar de la misma forma la pureza del depósito; c.) Argón (Ar) el cual permite la generación del plasma sobre la superficie de los magnetrones para el posterior depósito de los blancos en el sustrato, cabe resaltar que estos dos últimos tienen una pureza de (99,99%).

Con los sustratos en el sistema, se cierra la recámara y se enciende la máquina, para comenzar el proceso de vacío, usando inicialmente la bomba mecánica que alcanza una presión de  $10^{-3}$  Torr, con esta presión, es adecuado encender la turbo molecular (figura 3-2) para generar un alto vacío ( $10^{-7}$  Torr) en la recámara, sacando todas las impurezas que puedan existir en el sistema; posterior es revisado el punto (a) de la verificación de los gases y se continua con el punto (b), donde se hace un proceso o purga (venteo) haciendo uso de la válvula de venteo, durante “3 min” utilizando el Nitrógeno de alta pureza, con el objetivo de arrastrar los micro residuos o partículas contaminantes que hayan podido

quedar en la recámara; concluida la limpieza, se corta el flujo de nitrógeno y la cámara recupera el alto vacío ( $10^{-7}$  Torr), manteniendo en este estado durante 5 min.



**Figura 3-2:** Imagen del sistema “DC Magnetron Sputtering”.

Entre las bondades de la máquina, se tiene la opción de manipular la presión, permitiendo alcanzar una presión controlada de trabajo de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  y por experiencia resulta ser la ideal para confinar el gas de Argón en los magnetrones y así poder generar el estado de plasma (es necesario el estado plasma para realizar los depósitos).

El siguiente proceso es encender los magnetrones desde el panel de control que se puede ver en la figura 3-3, donde se modulan las potencias de trabajo para cada blanco, siendo de 100 W para el GaSb y de 60 W para el Mn, que posterior al encendido, generan una chispa junto al gas de argón iniciando el estado de plasma (plasma de argón) y se empieza la pulverización del blanco con los iones positivos del argón, lo cual genera el desprendimiento de los átomos del blanco para ser depositados en el sustrato, esto es debido al principio de mínima acción entre las dos placas paralelas y el campo eléctrico presente en ellas el cual permite el direccionamiento de los átomos sobre el sustrato. Cabe

aclarar que antes de realizar el depósito en el sustrato, se limpian las superficies de los blancos (GaSb y Mn) de óxidos e impurezas implementando el plasma con los “shutters” cerrados de forma que cualquier contaminación quede en los “shutters” y no en los blancos.



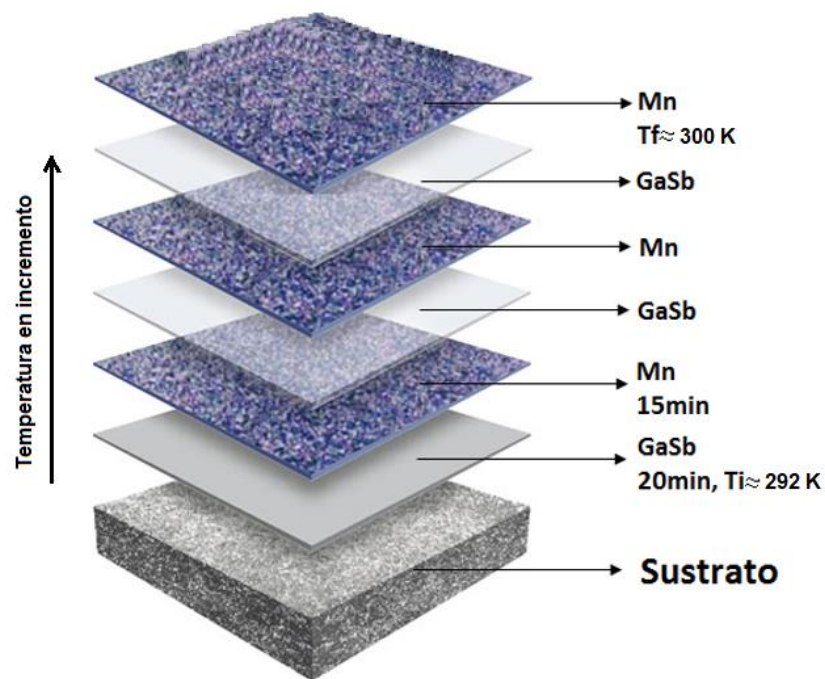
**Figura 3-3:** Panel de control del “DC Magnetron Sputtering”.

Finalmente se abren los shutters de los dos magnetrones para realizar el depósito sobre los blancos durante un periodo de tiempo de 20 min para GaSb y 15 min para el Mn, de forma periódica como se puede observar en la (Tabla 3-1).

**Tabla 3-1:** Parámetros de síntesis de fabricación, para la obtención de las multicapas de  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , sin recocido y con tiempo de relajación entre cada depósito de 5min.

Elemento	Potencia [w]	Temperatura del Sustrato $T_s$ [K]	Tiempo de Depósito $t_d$ [min]	Presión de Trabajo [ $10^{-2}$ Torr]
GaSb	100	292	20	2,5
Mn	60	294	15	2,5
GaSb	100	296	20	2,5
Mn	60	298	15	2,5
GaSb	100	300	20	2,5
Mn	60	303	15	2,5

El control de la temperatura en la recámara se realiza por medio de un sistema de refrigeración el cual consiste en hacer circular agua por los magnetrones y bajar de esta manera el incremento de la temperatura que se produce en ellos; inicialmente todo el sistema se encuentra a temperatura ambiente aproximadamente de 292 K y posterior al depósito de los tres periodos de las multicapas ( $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$ ) la temperatura incrementa alrededor de 300 K; esto es debido a la interacción de la radiación del plasma y la energía cinética de los átomos a depositar sobre la superficie del sustrato. Producto de lo anterior se obtienen capas con espesores alrededor de 50nm (ver capítulo 4).



**Figura 3-4:** Esquema de las multicapas para un periodo de 3  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$  describiendo el orden e incremento de la temperatura.

Otra característica importante de esta disposición fue la variabilidad en los sustratos implementados, los cuales fueron “wafers” de Galio antimonio con dirección de crecimiento  $\langle 001 \rangle$ , Silicio (Si) con dirección de crecimiento  $\langle 001 \rangle$  y ITO sobre vidrio, donde la capa de ITO tiene un espesor aproximado de 30nm; seleccionados debido a la organización estructural ya preestablecida para el GaSb y Si, donde los espesores de las “wafers” fueron de aproximadamente 530 micras; este tipo de sustratos fueron escogidos con el fin de facilitar el crecimiento de las muestras ( $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$ ) con una estructura tipo multicapas.

De igual manera es importante resaltar que la conductividad del sustrato ITO es apropiada para la realización de medidas eléctricas.

Es importante mencionar que se obtuvieron más de 80 muestras y para este trabajo nos enfocamos en las series 1 y 2, siendo la primera a temperatura de sustrato ambiente a 292K y la serie dos a temperatura de sustrato de 423 K; las cuales son analizadas en el capítulo 4.

### 3.1.2 Disposición Experimental Estructural

Para el análisis estructural se tuvieron en cuenta las muestras tomadas para la serie 1 y serie 2, donde se evidenciaron los resultados más preponderantes; las cuales se analizaron por medio del difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro de PANalytical, con los parámetros presentados en la Tabla 3-2. Adicional con el mismo difractómetro se analizó una muestra donde se evidenciaron las multicapas, pero ahora con la configuración de incidencia de la difracción de haz rasante.

**Tabla 3-2:** Descripción de las características del difractómetro de Rayos-X X'Pert Pro de PANalytical.

Fuente [Å]	Potencia [kV]	Corriente [mA]	Detector
<b>Cu – K<math>\alpha</math>: 1,540598 Å</b>	40	40	<i>X'Celerator</i>

### 3.1.3 Disposición Experimental Morfológica y Topográfica.

El análisis morfológico inicia con la implementación del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), equipo VEGA 3SB de la Universidad Nacional que cuenta con un detector XFlash 410M y un SDD de Bruker con el que se realiza microanálisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDXS). En la Tabla 3-3 se presentan los parámetros utilizados en la medición. Adicional se realizaron medidas de Microscopía Electrónica de Barrido en alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inglés).

**Tabla 3-3:** Descripción de las características del Microscopio Electrónico de Barrido.

Fuente	Voltaje [KeV]	Presión [mbar]	Detector
<i>Tungsteno: Emisión termoionica de electrones</i>	4,0~5,0	$10^{-6}$	<i>XFlash SDD Bruker</i>



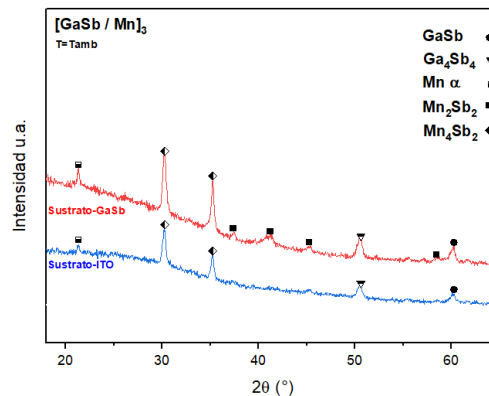
## 4. Capítulo - Resultados y Análisis

El estudio de las multicapas de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$  se realiza bajo la luz de las técnicas experimentales descritas en el capítulo 3, profundizando en los métodos de análisis para XRD,  $\mu\text{XRD}$ , haz rasante en XRD y SEM, los cuales fueron orientados bajo la propuesta de fabricación de las multicapas por “Magnetron Sputtering DC”, técnica novedosa en la fabricación de este tipo de compuesto.

### 4.1 Caracterización Estructural

#### 4.1.1 Medidas de XRD y $\mu\text{XRD}$

El análisis y caracterización de las muestras en sistemas de Multicapas de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$ , se realizó inicialmente usando la técnica de XRD, con base en los parámetros descritos en capítulo 3. En la figura 4-1 se puede encontrar la contribución significativa de cada una de las muestras para los diferentes sustratos (mencionados en el capítulo tres) en la formación de las fases cristalinas en las multicapas.



**Figura 4-1:** Difractogramas de las muestras de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$  variando el sustrato donde la línea azul corresponde al difractograma de la muestra sobre un sustrato ITO y la línea roja corresponde al difractograma de la muestra sobre un sustrato de GaSb. Deposito realizado a temperatura de sustrato ambiente  $T_s = 292$  K (Temperatura ambiente).

En el análisis de los difractogramas de la serie 1, realizada a  $T_s = \text{ambiente}$  ( $T_s = 292\text{K}$ ) en sustratos de ITO y GaSb, se puede identificar las contribuciones en la formación de fases cristalinas en las muestras de  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , para cada uno de los sustratos; es importante tener en cuenta que, en los procesos por pulverización catódica, los átomos que llegan a la superficie de un sustrato, tienen diferentes comportamientos, entre los más generales están: formar una interfaz, generar nucleaciones o condensarse. Para este caso específico se tiene una  $T_s = \text{ambiente}$  ( $T_s = 292\text{K}$ ), por lo que en estos sustratos la movilidad entre átomo y la superficie (adátomo) es baja [55]; en ese sentido, existió mayor cristalización de fases en estos dos sustratos ITO y GaSb, siendo más notorias en el GaSb a esta temperatura.

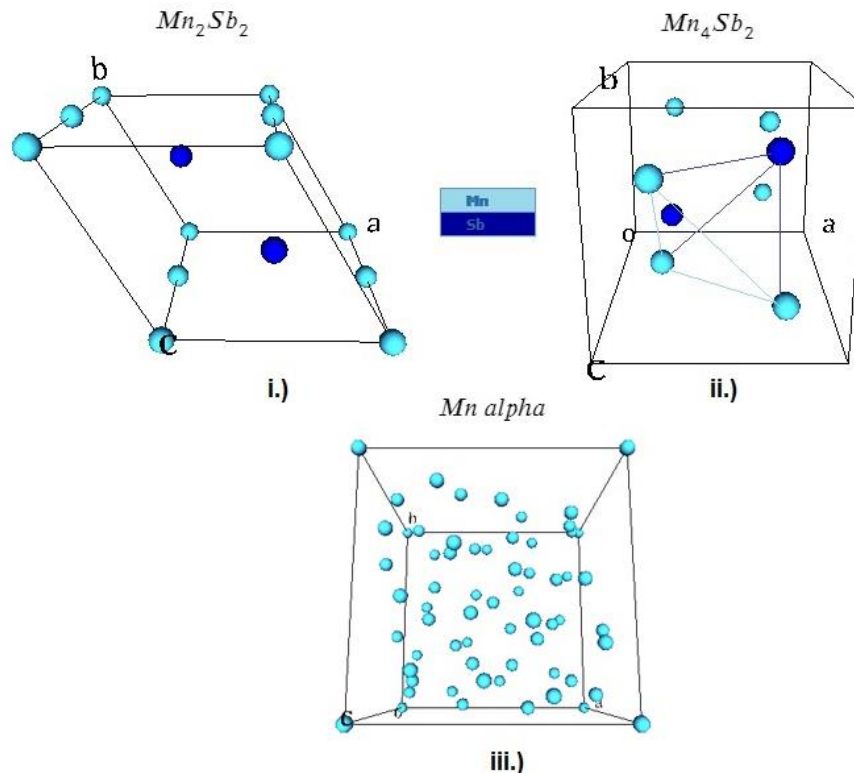
Se evidencia que para el sustrato de GaSb se identificaron la formación de fases de Antimoniuro de Galio para  $\text{GaSb}$  - PDF 00-007-0215 y  $\text{Ga}_4\text{Sb}_4$  - PDF 96-900-8848, las dos de grupo espacial F-43 y parámetros como los descritos en la tabla 4-1, los cuales fueron obtenidos a partir de del refinamiento Rietveld [79]. Se observa una estructura cristalina cúbica para las dos fases mencionadas anteriormente, pero existe una variación en la masa molecular siendo mayor para la fase  $\text{Ga}_4\text{Sb}_4$  en comparación con la  $\text{GaSb}$ , lo que indica que estequiométricamente las dos fases corresponden al mismo compuesto. En ese sentido y entendiendo el comportamiento del material para estas dos fases  $\text{Ga}_4\text{Sb}_4$  y  $\text{GaSb}$ , se utilizará siempre como únicamente la fase  $\text{GaSb}$ .

**Tabla 4-1:** Parámetros de fase usando refinamiento Rietveld para las fases de GaSb.

Fases		Parámetros Cristalinos				
<b><i>GaSb</i></b>	<b><i>a</i> (Å)</b>	<b><i>b</i> (Å)</b>	<b><i>c</i> (Å)</b>	<b><math>\alpha</math> (°)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b><math>\gamma</math> (°)</b>
	6,095	6,095	6,095	90	90	90
	<b><i>G. Espacial</i></b>	<b><i>N° G. Espacial</i></b>	<b><i>S. Cristalino</i></b>	<b><i>Volumen</i> (Å<sup>3</sup>)</b>		
	F-43m	216	Cúbico	226.42		
<b><i>Ga<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub></i></b>	<b><i>a</i> (Å)</b>	<b><i>b</i> (Å)</b>	<b><i>c</i> (Å)</b>	<b><math>\alpha</math> (°)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b><math>\gamma</math> (°)</b>
	6,133	6,133	6,133	90	90	90
	<b><i>G. Espacial</i></b>	<b><i>N° G. Espacial</i></b>	<b><i>S. Cristalino</i></b>	<b><i>Volumen</i> (Å<sup>3</sup>)</b>		
	F-43m	216	Cúbico	229		

Adicional en la figura 4-1 se muestran las fases de  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$ , donde la interacción adátomo / superficie fue más favorable para la cristalización de esta fase en el sustrato GaSb, en

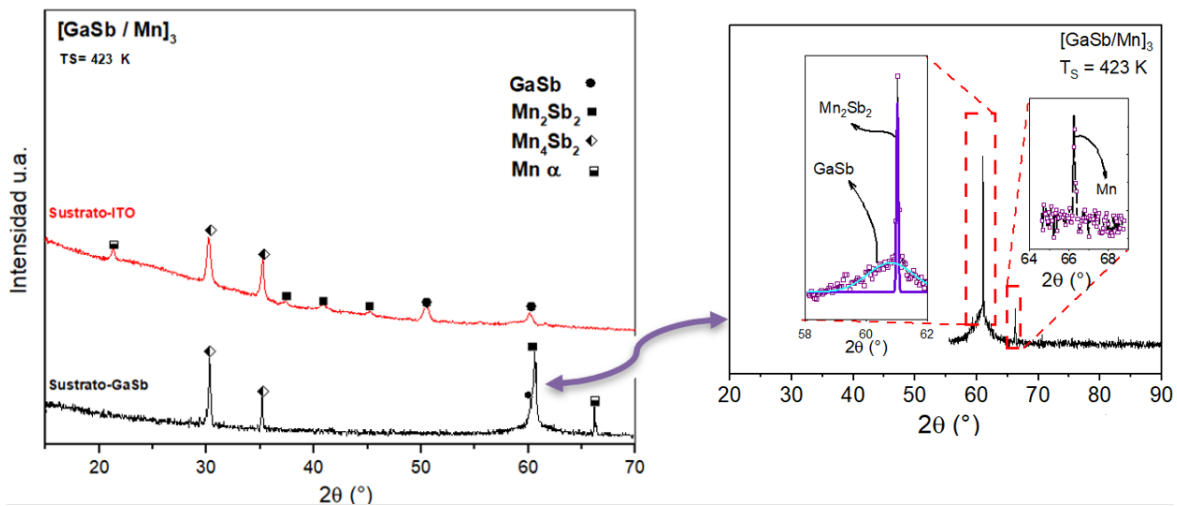
comparación con las fases que se pueden observar para las muestras depositadas sobre el sustrato de ITO. Teniendo en cuenta lo anterior, se observan las fases  $Mn_2Sb_2$  - PDF 96-900-8901,  $Mn_4Sb_2$  - PDF 96-900-8321,  $Mn_\alpha$  - PDF 96-901-1069 con estructuras cristalinas mostradas en la figura 4-2. Es de notar que estas estructuras se han generado para un tiempo de depósito (td) de 15min, el cual es el mismo tiempo que reporta la literatura [7] en donde se han encontrado fases cristalinas de antimonio de manganeso en condiciones de “co-sputtering” a temperaturas entre 323 K a 523 K [16].



**Figura 4-2:** Estructura cristalina de las fases autenticadas de las muestras: i.)  $Mn_2Sb_2$ ; PDF 96-900-8901, ii.)  $Mn_4Sb_2$ ; PDF 96-900-8321, iii.)  $Mn_\alpha$ ; PDF 96-901-1069.

También podemos evidenciar la fase de manganeso alfa ( $Mn_\alpha$ ) en el difractograma de las muestras, que corresponde a una de sus tres presentaciones polimórficas en estado puro de éste elemento, la cual fue posible sintetizar a temperatura ambiente y se caracteriza por tener un comportamiento antiferromagnético [80] [81]; que sumado a la presencia de MnSb que tiene diferentes comportamientos magnéticos, se tendría un material, con gran potencial para aplicación en espintrónica, dado que funcionaría como una válvula de espín [82].

Cabe resaltar que la elaboración de las multicapas de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$  para esta serie 1, se realizó dejando un tiempo de relajación de 5min entre el depósito hecho por cada blanco y a una temperatura de sustrato ambiente, la cual varía en comparación a la siguiente serie mostrada en la figura 4-3 (serie 2), donde la temperatura de sustrato para este sistema fue de 423 K, sin tiempo de relajación durante el depósito, esto con el objetivo de favorecer la cristalización de las fases de GaSb y Mn, teniendo en cuenta que la cristalinidad de las fases mejora a altas temperaturas (superiores a 100K) [16].



**Figura 4-3:** Difractogramas de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$  para los sustratos de GaSb y ITO. Deposito realizado a temperatura de sustrato de  $T_s = 423\text{K}$ .

A partir de los resultados mostrados en la figura 4-3, podemos atribuir la formación de fases binarias tales como ( $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{Mn}_4\text{Sb}_2$ ) para el sustrato de ITO, favorecidas por el incremento de la temperatura de sustrato [83]. En contraste, con las muestras depositadas sobre los sustratos de GaSb, es posible ver que el pico con mayor intensidad corresponde al depósito de  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2$  acompañado de un pico de menor intensidad que fue asociado a la fase GaSb (ver recuadro figura 4-3).

Adicionalmente es notoria la variación en la cristalización de las fases, para las muestras a una temperatura de  $T_s = 423\text{K}$ , mientras que, si el depósito se realiza a temperatura ambiente se observa una cristalización mayor de las fases en el sustrato de GaSb (ver figura 4-1). En otras palabras, fue posible obtener a temperatura ambiente la conformación de fases para la muestra depositada sobre sustrato de GaSb; mientras que a temperatura de  $423\text{K}$  se evidencia una mayor formación de fases para la muestra depositada sobre el sustrato de ITO [84].

En la actualidad y basados en lo expuesto en la literatura, existen estructuras policristalinas de estos compuestos (GaSbMn) con recocido a  $523\text{K}$  [7], para muestras fabricadas por el método “DC magnetron co-sputtering”, en semiconductores magnéticos diluidos (DMS por sus siglas en inglés) en sustratos de vidrio, donde se evidencia un movimiento mayoritario del Ga hacia la superficie del sustrato (sobre sustrato de vidrio), generando la existencia de fases como  $Mn_2Sb$ ; que para este caso, la fase fue identificada en las muestras sintetizadas en este trabajo de grado a temperatura de sustrato de  $423\text{K}$ , como también se evidencia la formación de  $Mn_2Sb_2$  en sustratos de ITO y GaSb para el depósito de las muestras [7].

Por otro lado, se identificó que las muestras depositadas sobre el sustrato ITO a temperatura de  $423\text{K}$ , se caracterizan por ser más policristalinas en comparación con las fabricadas a la misma temperatura sobre sustrato de GaSb; aunque se obtuvieron las mismas fases cristalinas como  $Mn_2Sb_2$  – PDF 96-900-8901,  $Mn_4Sb_2$  – PDF 96-900-8321 y  $Mn\alpha$  – PDF 96-901-1069, cuyos parámetros cristalinos presentan en la tabla 4-2.

Las fases de  $Mn_2Sb_2$  y  $Mn_4Sb_2$ , que ya se encuentran reportadas en la literatura y presentan características magnéticas como el ferromagnetismo y ferrimagnetismo respectivamente y resultan propicias para aplicaciones en espintrónica [7] [59]; como se mencionó anteriormente y como lo expresan las fuentes, el comportamiento del Ga a altas temperaturas, genera una movilidad del elemento (Ga) hacia el sustrato, lo cual permite una formación mayoritaria de Sb en la superficie, de tal forma que abre la posibilidad para la conformación de las fases cristalinas mencionadas anteriormente [7] [80].

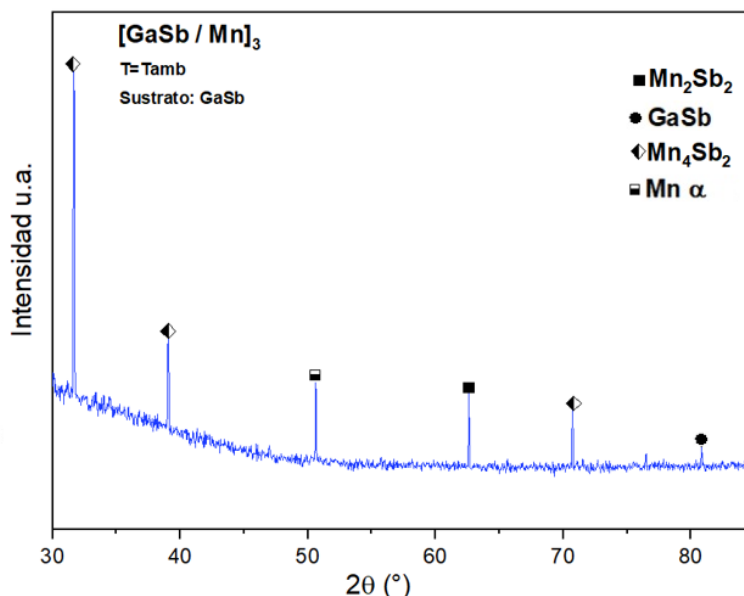
**Tabla 4-2:** Parámetros de fase usando refinamiento Rietveld.

Fases		Parámetros Cristalinos				
$Mn_{\alpha}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
	8,913	8,913	8,913	90	90	90
	<b>G. Espacial</b>	<b>N° G. Espacial</b>	<b>S. Cristalino</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>		
	I-43m	217	Cúbico	708.06		
$Mn_2Sb_2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
	4,584	4,584	6,363	90	90	120
	<b>G. Espacial</b>	<b>N° G. Espacial</b>	<b>S. Cristalino</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>		
	F-43m	216	Hexagonal	85.03		
$Mn_4Sb_2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
	5,712	5,712	7,153	90	90	90
	<b>G. Espacial</b>	<b>N° G. Espacial</b>	<b>S. Cristalino</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>		
	P 4/n m m	129	Tetragonal	109,04		

Teniendo en cuenta que, las medidas realizadas anteriormente fueron con la técnica Bragg Brentano, la cual nos dio idea de las fases presentes en las muestras; se realizaron medidas de difracción de rayos X en la configuración haz rasante, con el fin de encontrar direcciones preferenciales y realizar de esta forma, una mejor identificación de las fases presentes [59]. Para realizar el análisis, se escogió la muestra con mejores características en la conformación de fases cristalinas (la cual se observa en la figura 4-1, de la serie 1 - GaSb) y se identificó que le correspondía el sustrato GaSb, para la cual, los depósitos de multicapas realizados en este sustrato, tienen características como una fácil identificación de las fases y cristalización de las mismas, lo cual permitiría una reproducibilidad de las muestras teniendo en cuenta los parámetros de síntesis y enfocando el compuesto de  $[GaSb/Mn]_3$  a la fabricación de dispositivos espintrónicos, tales como sensores GMR, espinLED, memorias no volátiles, entre otros [85][80].

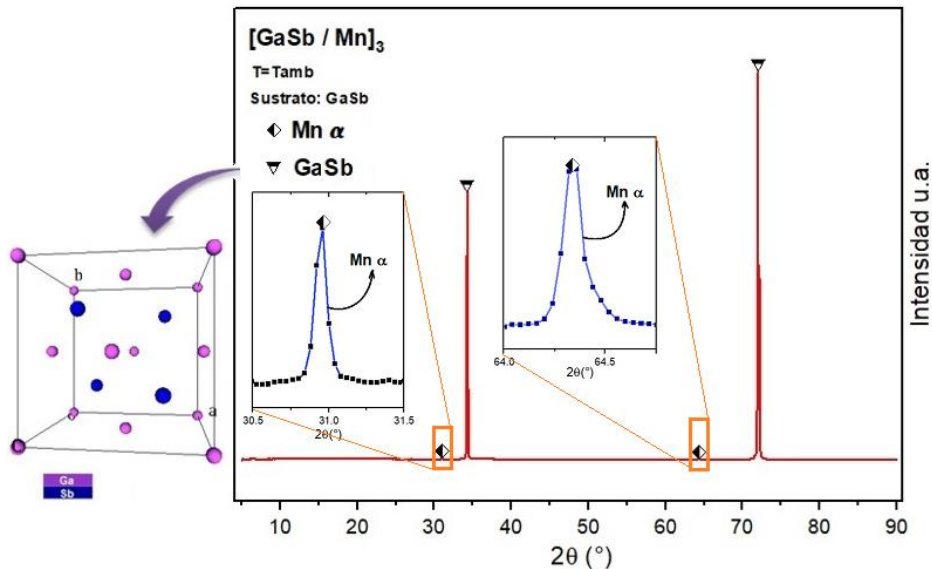
Por medio de la configuración haz rasante, se puede corroborar una correspondencia de las fases cristalinas presentes con la técnica XRD – Bragg Brentano, con las fases que se muestran la figura 4-4. Adicional con esta técnica, se observa una mejor identificación de las fases debido a la alta intensidad de los picos, que corresponde a una alta preponderancia atómica para cada fase; también es evidente una baja contribución del sustrato en comparación con Bragg Brentano; teniendo en cuenta que para esta técnica, disminuye el ángulo incidencia del rayo sobre la muestra, donde la interacción esta entre

0 a 10 grados aproximadamente, lo cual propicia la visualización de los perfiles de concentración de las fases en función de la profundidad (con ésta técnica se visualizan las fases de  $Mn_{\alpha}$ ,  $Mn_2Sb_2$ ,  $Mn_4Sb_2$ ,  $GaSb$ ); las fases de  $Mn_{\alpha}$  y  $GaSb$  se corresponden con el depósitos de los materiales realizado por los blancos, adicional por medio se esta técnica se observa una disminución el halo amorfo, el cual era más notorio en las medidas de Bragg Brentano convencionales [59][86].



**Figura 4-4:** Difractograma de XRD por la técnica de haz rasante a la muestra de  $[GaSb/Mn]_3$ , serie 1 en el sustrato de GaSb.

Posterior se realizó el análisis usando el modelo de microdifracción de rayos X ( $\mu$ XRD), donde se pudo obtener información con una resolución espacial muy alta y un enfoque del orden de las micras, en el área seleccionada, para las fases de  $GaSb$  y con respectiva estructura cristalina y parámetros de red (ver tabla 4-1) como se muestra en la figura 4-5, confirmando la presencia de esta fase en la multicapa, lo cual confirma lo expresado con las técnicas Bragg Brentano (ver figura 4-1) y haz rasante (ver figura 4-4) realizadas a las muestras  $[GaSb/Mn]_3$ . Adicional se evidencio la fase  $Mn_{\alpha}$ , que se relaciona directamente con el material depositado en el sustrato de GaSb.



**Figura 4-5:** Microdifracción de rayos-X ( $\mu$ XRD) de la muestra de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$ , depositadas sobre sustratos de GaSb.

Se debe tener en cuenta que la difracción de rayos X por Bragg Brentano, se toma la intensidad medida, como un promedio sobre todo el volumen de la sección transversal donde incide el haz de la difracción, lo que me indica que las fases encontradas son para una medida volumétrica independiente de la ubicación espacial entre planos cristalinos [61]; para este caso el área seleccionada es del orden de las micras, razón por la cual podemos observar que la región seleccionada correspondía especialmente a la cristalización de las fases ( $\text{GaSb} - \text{Mn}_\alpha$ ) [66].

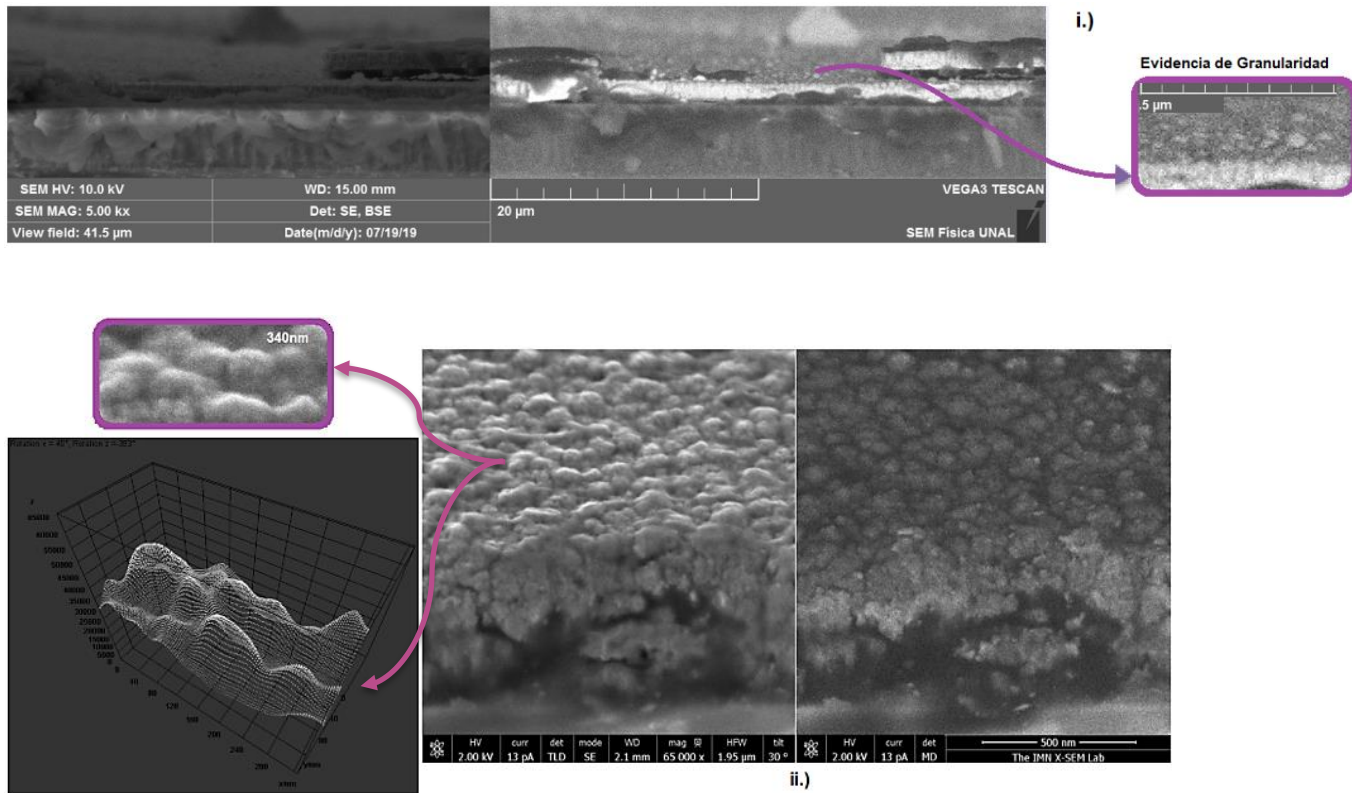
#### 4.1.2 Análisis de medidas SEM

El análisis de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras (Multicapas de  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$ ), se realizó con especial enfoque en las medidas de una sección eficaz o transversal de la muestra, la cual da indicios de los mecanismos de crecimiento y la conformación de microestructuras como granularidad, espesor de las muestras o difusiones, en la conformación de las multicapas.

Teniendo en cuenta los parámetros descritos en el capítulo 3 y los modelos de crecimientos expuestos en el capítulo 2; existen diferentes variables que determinan el tipo de

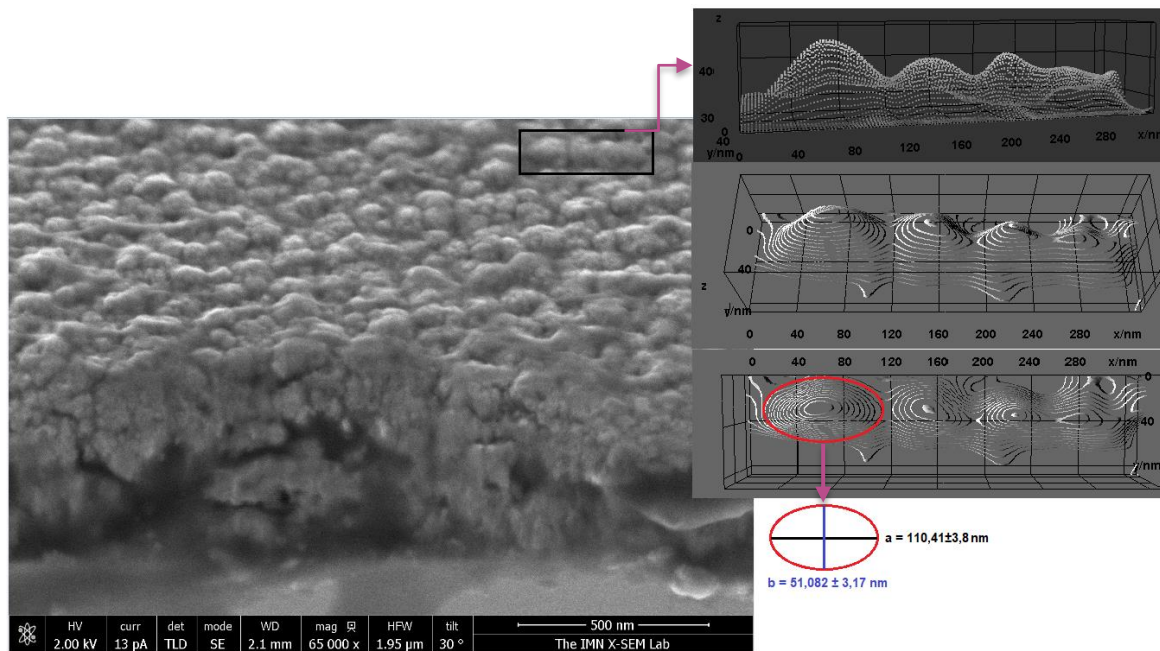
crecimiento que puede tener un elemento o compuesto en un sustrato; entre las más determinantes están las características químicas y morfología del sustrato, las propiedades mecánicas y térmicas del sustrato y el material que se quiere depositar [53].

Si se tiene en cuenta las propiedades térmicas del sustrato, en nuestro caso particular de estudio, la temperatura tiene un papel bastante importante, debido a que las muestras experimentales se realizaron a dos temperaturas de sustrato diferente (serie 1 -  $T_s$  = ambiente y serie 2 -  $T_s$  = 423 K), la interacción que pudo existir en las dos configuraciones, esta descrita por la movilidad de los adatomos (movilidad de los átomos) y la superficie, lo cual determina el proceso de cristalización en las muestras, partiendo de esto, en las micrografías SEM y HRSEM de la figura 4-6 de la serie 2 a temperatura de sustrato de  $T_s$  = 423 K se observan los diferentes espesores de las películas y características del sustrato.



**Figura 4-6:** i.) Micrografía (SEM) serie 2 a  $T_s$  = 423 K, lado izq. Secundarios, der. Retrodispersados e identificación de granularidad ii.) Micrografía (HRSEM) serie 2 a  $T_s$  = 423 K, lado izq. Secundarios y der. Retrodispersados, identificando granularidad y topografía.

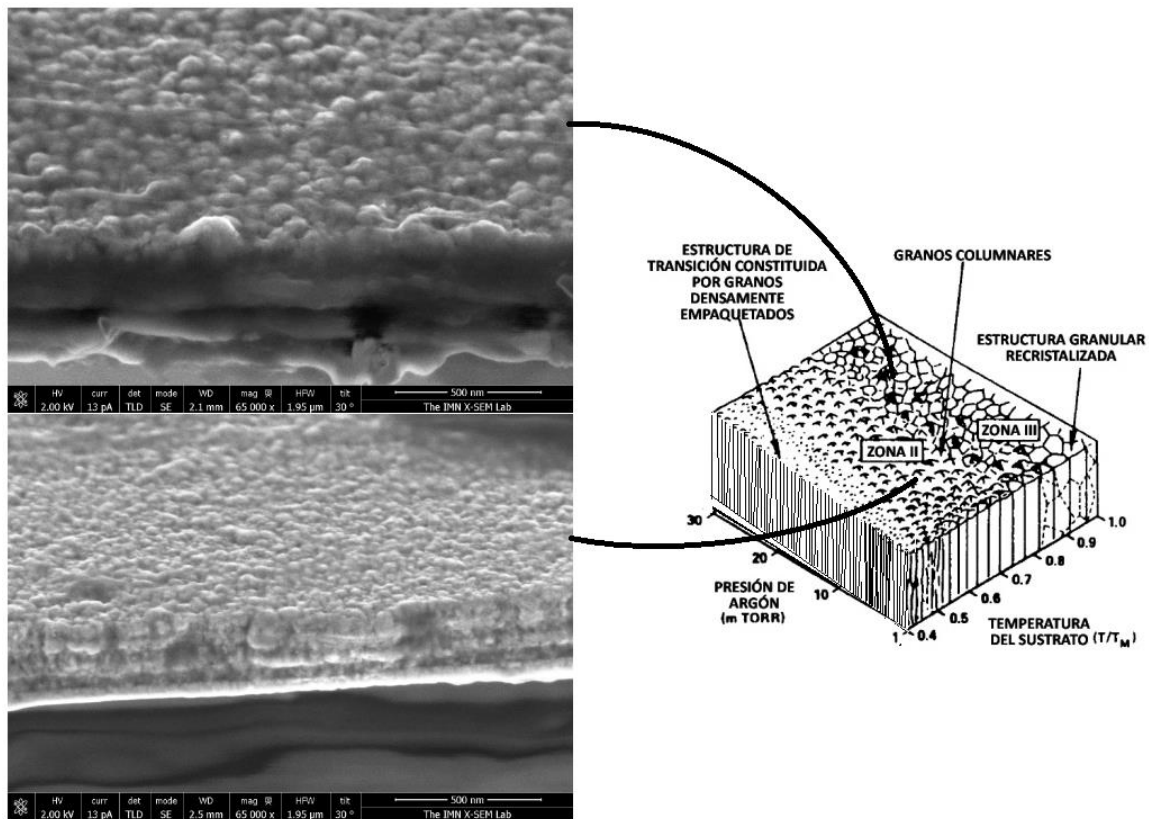
Podemos observar el inset de la imagen de arriba (Figura 4-6, i), tomada con microscopía electrónica de barrido (SEM) la evidencia de una estructura granular en la superficie a  $20\mu\text{m}$ ; lo que se corrobora en la imagen tomada con HRSEM (Figura 4-6, ii) a  $500\text{nm}$ , donde se evidencia una granularidad poco periódica pero mucho más definida; esta granularidad permite dirigir la atención, a la relación que existe entre la temperatura y el tamaño de grano, que es la misma descrita para el crecimiento columnar [55]. En la figura 4-7 podemos ver una aproximación de los tamaños de grano que se pueden obtener en las muestras a temperatura de sustrato  $T_s = 423\text{K}$ .



**Figura 4-7:** Micrografía (HRSEM) serie 2 a  $T_s = 423\text{K}$ , valor aproximado de tamaño de grano.

También se sabe que la morfología de la superficie puede afectar la incidencia del flujo de adatomos en un área específica, en este caso las medidas de SEM y HRSEM realizada la superficie de las muestras  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , correspondían al sustrato de GaSb, donde se debe tener en cuenta, que parte de la uniformidad en la granularidad sucede, debido a que la conformación en la orientación de los núcleos, se forman en superficies sin contaminaciones [55] [87].

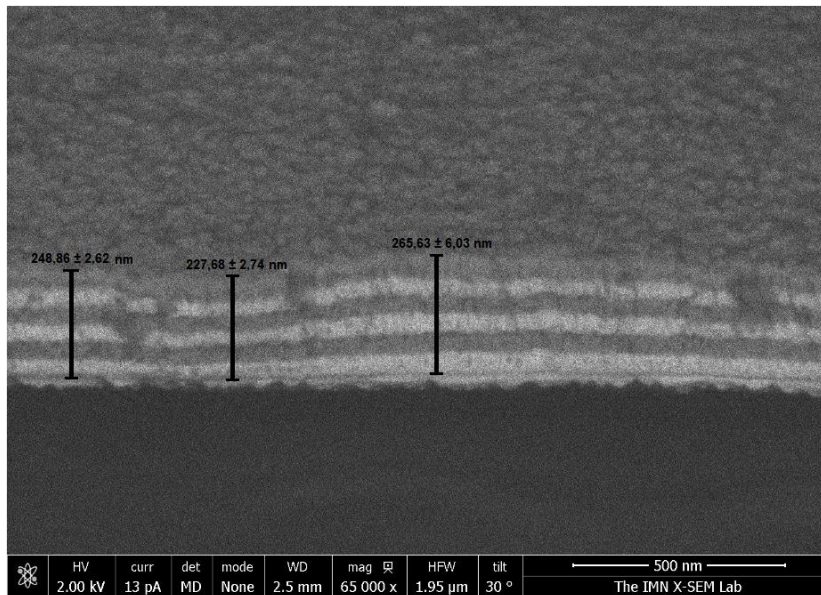
Adicional si partimos de lo expuesto en la literatura, donde a mayor temperatura, el recubrimiento tiende a desarrollar estructuras con tamaño de grano más grande y de forma columnar, mientras que a medida que baja la temperatura, la estructura se convierte en una estructura columnar con granos más densos, como se muestra en la figura 4-8 [88]; en este sentido podríamos dar una aproximación de la zona que se relaciona con la granularidad de la superficie de las muestras, en sustratos de GaSb a temperatura de sustrato ambiente y de 423 K, la cual estaría aproximadamente entre la zona dos y tres del esquema de crecimiento columnar obtenido por la técnica de “sputtering”.



**Figura 4-8:** Representación del crecimiento columnar en relación con la temperatura y la granularidad de su superficie obtenidos por “sputtering”; micrografía (HRSEM) arriba correspondiente a  $T_s = 423\text{ K}$  y micrografía (HRSEM) de abajo  $T_s = \text{ambiente}$ . [53]

Es importante tener en cuenta que el proceso de pulverización catódica es igual para ambos casos donde la energía con la que llegan los átomos al sustrato es la misma, pero la temperatura del sustrato es diferente, lo cual muestra una leve diferencia en la

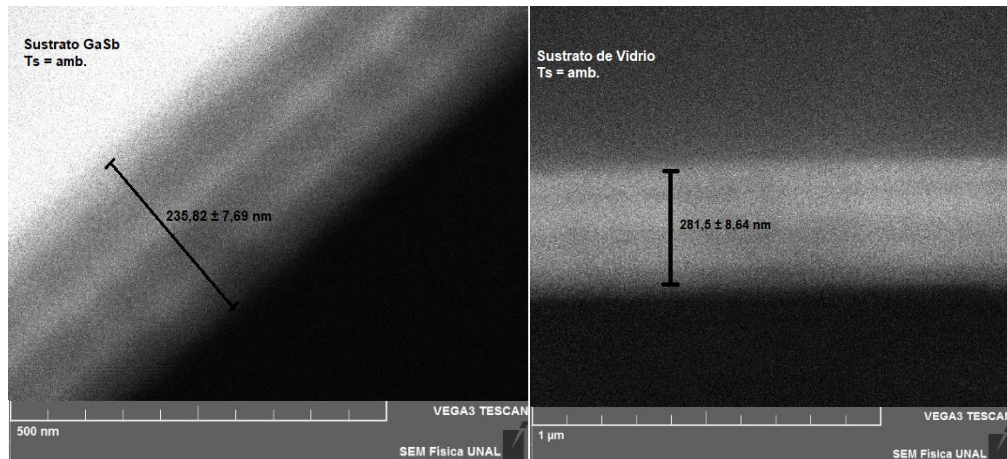
granularidad del tamaño de grano en éste crecimiento columnar [89]. Por otro lado, también evidente en la micrografía (ver figura 4-8) la presencia de las multicapas de la muestra  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , las cuales se pueden evidenciar mejor en la siguiente figura 4-9. Donde fue posible identificar la medida total del depósito de las muestras, para diferentes secciones de un corte transversal, del perfil de la muestra; donde el valor mayor, corresponde a la sección que experimentó mayor estrés mecánico en el proceso de corte de sección; el valor del espesor de las capas esta alrededor de 250 nm.



**Figura 4-9:** Espesor de las multicapas del compuesto  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , micrografía de retrodispersados tomada con HRSEM.

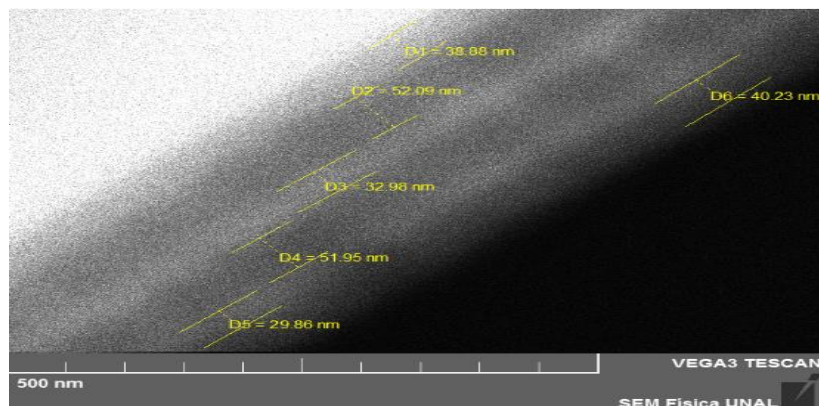
Es importante resaltar que fue posible identificar cada una de las capas, del sistema de multicapas en la muestra  $[\text{GaSb/Mn}]_3$ , donde se corrobora lo descrito en la capítulo 2 respecto a la relación que existe entre la gama de grises y el número atómico, llamado contraste atómico o contraste Z (ver figuras 2-7 y 2-8) en micrografías de retrodispersados, siendo evidente en un tono gris claro, la presencia de la capa depositada de GaSb, que corresponde a los elementos con mayor número atómico siendo para Ga – Z=31 y para Sb – Z=51; en el mismo sentido, se puede evidenciar la capa de Mn en un tono gris oscuro y debido a que es el elemento con menor número atómico (Mn – Z=25), este tono se mantiene en la superficie granular debido a que corresponde al último elemento depositado.

Revisando las medidas, pero ahora en las micrografías SEM, para el espesor de las muestras en sustratos de vidrio y GaSb (ver figura 4-10), se evidencian el total del espesor de la muestra fueron de  $235 \pm 7,69$  nm y  $281 \pm 8,64$  nm, evidenciándose de esta forma un valor bastante aproximado, pero con un error mayor, debido a la baja resolución de la imagen que no permite delimitar la estructura.



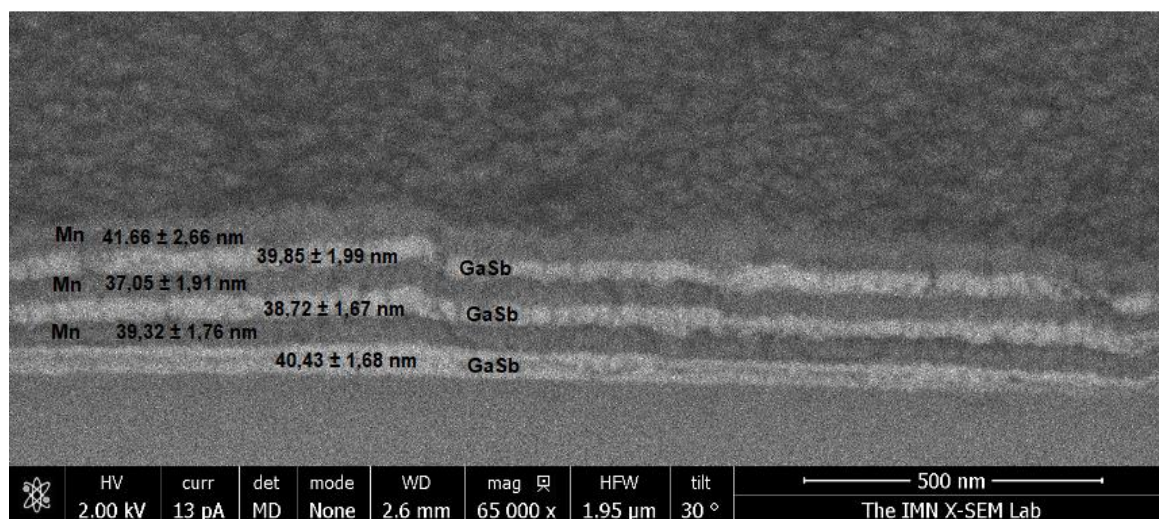
**Figura 4-10:** Micrografía SEM, izquierda sustrato de GaSb, derecha sustrato de vidrio.

Es importante destacar la presencia de multicapas de las muestras, para la sección transversal de perfil en los sustratos de vidrio y GaSb, dando una primera aproximación al espesor de cada capa por medio de las herramientas de medición presentes en el SEM, donde el valor promedio para la capa de Mn es de alrededor de 50 nm y para el GaSb de 34 nm aproximadamente, información que se puede observar en la figura 4-11.



**Figura 4-11:** Micrografía SEM, medida del espesor de las capas de la muestra  $[\text{GaSb}/\text{Mn}]_3$ .

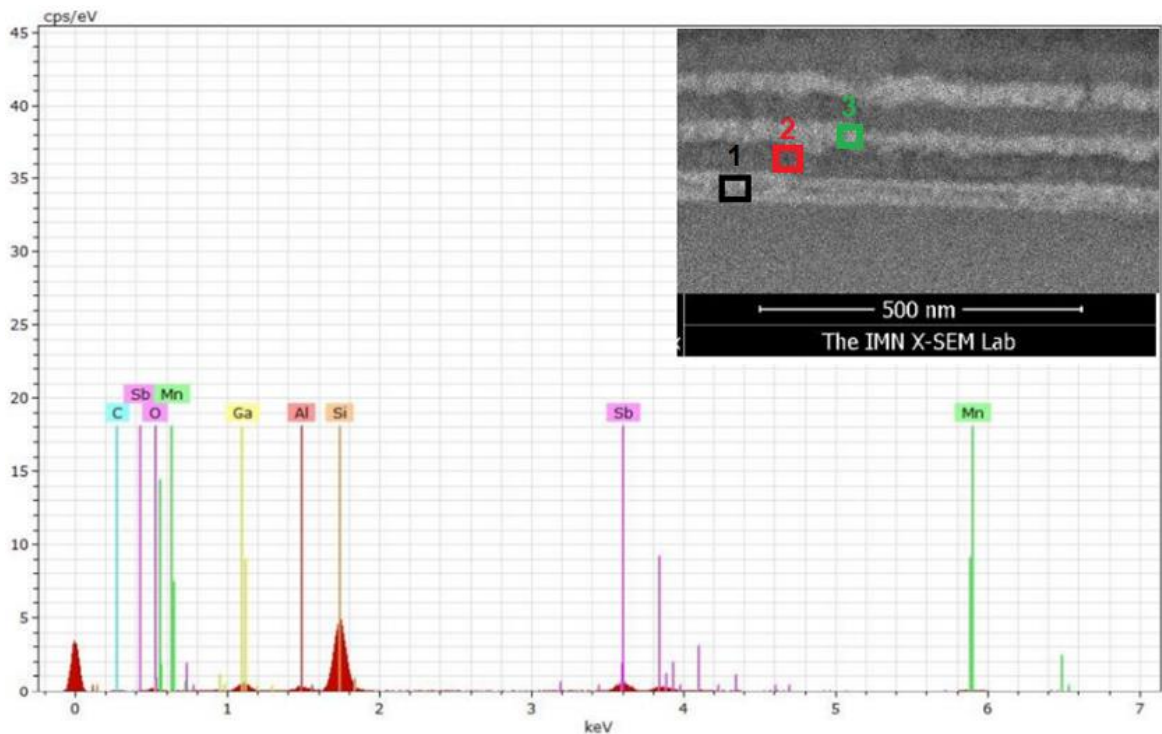
Teniendo en cuentas las medidas aproximadas del espesor de las capas mencionadas anteriormente, se comparan con las mostradas en la figura 4-12 de las micrografías en HRSEM de la misma muestra, donde los valores aproximados de los espesores, obtenidos para cada elemento depositado fueron de 39 nm para el Mn y de 40 nm para el GaSb. Con estos datos se disminuye el error en los obtenidos en SEM y se evidencia dimensiones similares, en los espesores de cada una de las capas, relacionando el tipo de crecimiento que tiene este material, se podría decir que el crecimiento columnar para cada capa tendría los espesores mencionados anteriormente. Es importante aclarar que se implementó el software libre ImageJ, con el cual fue posible medir el espesor de cada una de las capas.



**Figura 4-12:** Micrografía HRSEM, medida del espesor de las capas de la muestra  $[\text{GaSb/Mn}]_3$

Para las micrografías de SEM de las muestras fabricadas a temperatura ambiente, fue posible realizar la medida de energía dispersiva de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) en el segmento de las capas de GaSb y Mn, como se puede observar en el inset de la figura 4-13; donde el recuadro negro y verde corresponden al GaSb en las zonas uno y tres (ver figura 4-14), y el recuadro rojo corresponde a la zona dos para la capa de Mn.

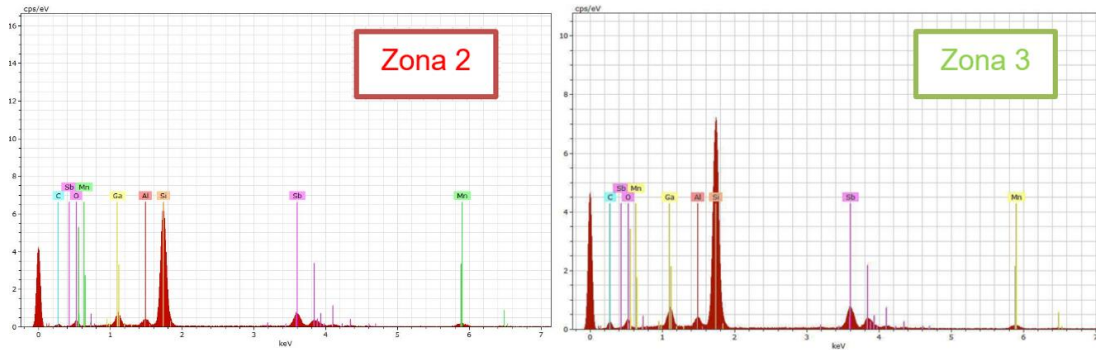
Para la zona 1 remarcada en el cuadro negro, sobre un sustrato de Si, se obtuvo la medida de composición local, donde mostró una preponderancia atómica con una cuantificación de  $48,67 \pm 6,24$  wt% para el Si, también es evidente la presencia Ga con cuantificación de  $9,43 \pm 1,21$  wt%, Sb con una cuantificación de  $17,00 \pm 2,18$  wt% y para el Mn una cuantificación  $2,76 \pm 0,35$  wt% que corresponde a los compuestos de las muestras realizadas. Las composiciones atómicas más bajas que completan el EDX de la figura, corresponden a otros elementos que hacen parte del sustrato y en este trabajo el enfoque está de acuerdo a las muestras.



**Figura 4-13:** Análisis EDX de la muestra  $[\text{GaSb/Mn}]_3$  de en sustrato de silicio Si, para la zona 1.

Adicional, es posible identificar para la zona 3 que corresponde al recuadro verde (capa de GaSb) del insite figura 4-13; existe una preponderancia igual de las posiciones atómicas con cuantificación de  $47,70 \pm 6,50$  wt% para el Si, la presencia Ga con cuantificación de  $9,19 \pm 0,92$  wt%, Sb con una cuantificación de  $15,99 \pm 1,57$  wt% y para el Mn una cuantificación  $1,78 \pm 0,29$  wt%. En el mismo sentido para la zona 2 los valores de la cuantificación obtenida fueron de  $48,67 \pm 6,68$  wt% para el Si, la presencia Ga con

cuantificación de  $9,43 \pm 1,04$  wt%, Sb con una cuantificación de  $17,00 \pm 1,72$  wt% y para el Mn una cuantificación  $1,78 \pm 0,29$  wt% (ver figura 4-14).



**Figura 4-14:** Análisis EDX en sustrato de silicio (Si) para la zona 2 y zona 3, (las cuantificaciones en el anexo A).

Teniendo en cuenta los análisis de EDX de las figuras para la muestra de sustrato de Si se resalta la cercanía de los valores para cada uno de los elementos constituyentes del material de Mn, Ga y Sb; esto es congruente y en concordancia con el control óptimo que se puede realizar con esta técnica, lo cual indica que es posible identificar porcentajes atómicos los cuales están en correspondencia con lo depositado.

Es importante tener en cuenta que las medidas de energía dispersiva de rayos X, tomadas a cada capa de la muestras, pueden presentar valores similares; lo anterior es debido a que por esta técnica la interacción de los electrones con la muestra, se realiza en una región más amplia la cual es conocida como pera de interacción (región de interacción); que en este caso, aunque se quiere medir la composición “in situ” de cada capa de nuestra muestra, es probable que se tomen valores e información que viene de la película y también información del sustrato; si tenemos en cuenta que nuestra nanoestructura, es del orden de unos cuantos nanómetros (espesor aproximado de la muestra de 250nm). Razón por la cual, es posible evidenciar un mayor valor en el porcentaje atómico para el silicio, lo cual corresponde al sustrato en donde se depositó la muestra [90].

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Por medio del método “DC magnetron sputtering”, se obtuvieron multicapas delgadas de GaSb / Mn para aplicaciones en espintrónica, lo cual es un aporte importante en el desarrollo de este trabajo, debido a que la construcción de estos sistemas basados en GaSb y Mn, no han sido reportadas aún por esta técnica. Adicional, por medio del estudio morfológico, se permitió establecer las condiciones óptimas y los parámetros de síntesis para la reconstrucción del experimento.

Teniendo en cuenta los resultados de los difractogramas, se corrobora que en los sustratos de GaSb e ITO, se evidencian estructuras policristalinas, donde las fases identificadas son  $Mn_4Sb_2$ ,  $Mn_2Sb_2$ , *GaSb* y  $Mn_\alpha$ ; lo cual está en correspondencia y bajo lo esperado, según los blancos utilizados en la construcción de las muestras, del sistema de multicapas de  $[GaSb/Mn]_3$ .

A través de la microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) y de alta resolución (HRSEM) fue posible establecer los mecanismos de crecimiento y la formación de nanoestructuras granulares sobre la superficie de las multicapas, logrando identificar la relación de la granularidad, la baja presión y la temperatura, por medio de las micrografías, describiendo de esta forma un crecimiento columnar en las muestras ( $[GaSb/Mn]_3$ ) obtenidas.

Por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) y el proceso de energía dispersiva de rayos X (EDX), fue posible analizar la composición de la muestra “in situ” para cada una de las zonas de las películas delgadas que conforman la multicapa, identificando la cuantificación de cada elemento presentes en las muestras. Adicional con el uso de la herramienta ImageJ (software libre) y las imágenes de HRSEM fue posible identificar el

espesor promedio de la multicapa de 3 ciclos ( $[\text{GaSb/Mn}]_3$ ) fue aproximadamente de  $247,05 \pm 12,81$  nm; de igual manera se identificó que el espesor para cada película delgada que conforma la multicapa fue de  $39,87 \pm 1,67$  nm para el antimonio de galio (GaSb) y de  $39,35 \pm 2,83$  nm para el manganeso (Mn).

## 5.2 Perspectivas

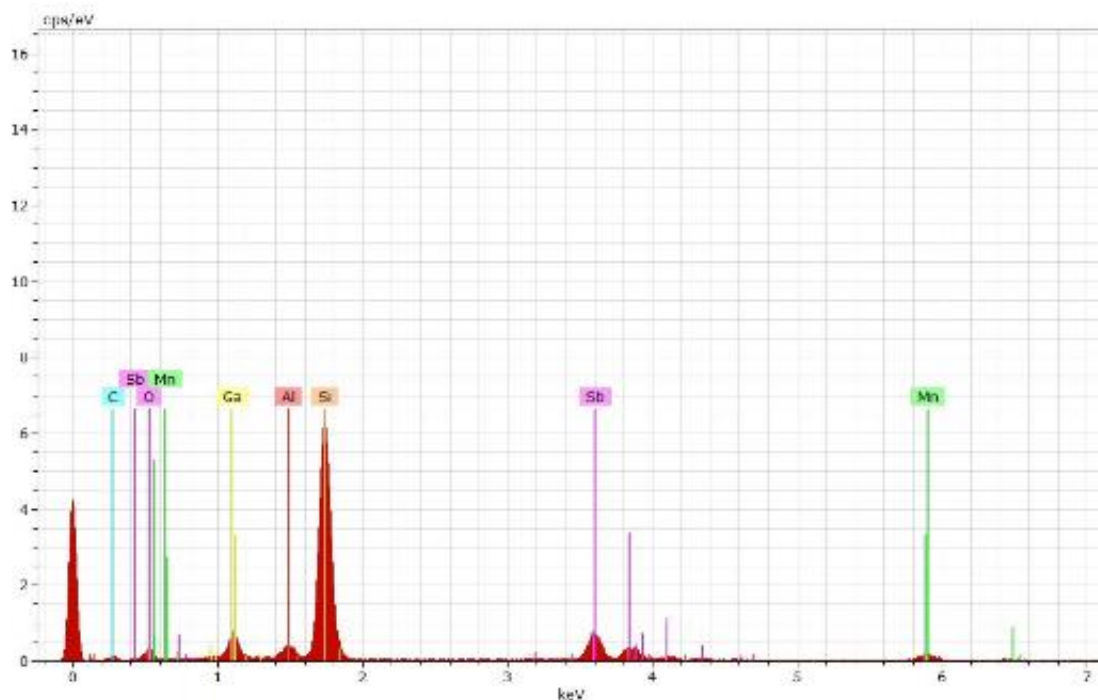
El desarrollo de este trabajo genera un gran aporte en lo que respecta la caracterización estructural y morfológica sobre el crecimiento de este compuesto  $[\text{GaSb/Mn}]_3$  en sistema multicapas, razón por la cual se recomienda, profundizar en estudios ópticos, eléctricos y magnéticos que abran la posibilidad de aplicarlo a dispositivos espintrónicos.

Sería interesante tener la síntesis de un dispositivo tipo válvula de espín, con este compuesto, ampliando de esta forma el espectro de materiales, utilizados para este fin, lo cual permite profundizar en el selecto grupo de espintrónica de materiales semiconductores.

# Anexo A: Cuantificaciones de EDX de la muestra zona 2 y zona 3

## ZONA 2

### Application Note

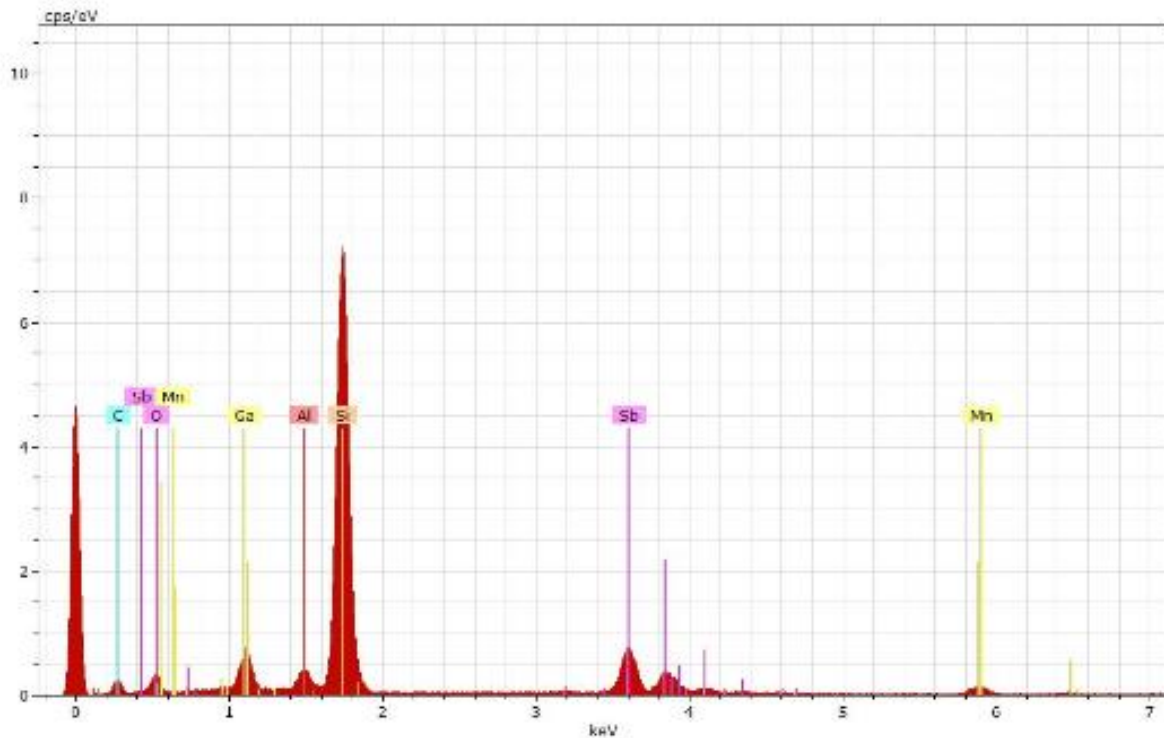


Spectrum: serie 3-Temperatura ambiente-sustrato Si-comp-2-zona2.spx

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]
Silicon	K-series	40.67	42.43	37.18	6.68
Oxygen	K-series	14.59	12.72	19.56	9.75
Antimony	L-series	17.00	14.82	3.00	1.72
Gallium	K-series	9.43	8.22	2.90	1.04
Aluminium	K-series	3.54	3.08	2.81	0.72
Manganese	K-series	2.76	2.41	1.08	0.41
Carbon	K-series	18.73	16.33	33.47	15.54
Total:		114.72	100.00	100.00	

## ZONA 3

## Application Note



Spectrum: AM8 9226

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Silicon	K-series	47.70	39.63	31.71	6.50
Oxygen	K-series	14.77	12.27	17.23	8.80
Antimony	L-series	15.99	13.28	2.45	1.57
Gallium	K-series	9.19	7.63	2.46	0.92
Aluminium	K-series	2.96	2.46	2.05	0.59
Carbon	K-series	27.98	23.25	43.50	17.64
Manganese	K-series	1.78	1.48	0.60	0.29
Total:		120.36	100.00	100.00	

## Referencias

- [1] A. Dussán, H. Quiroz, and J. Calderon, *Nanomateriales que revolucionan la tecnología Perspectivas y aplicaciones en espintrónica*, UN Ciencia. 2020.
- [2] D. S. L. Mui, Z. Wang, and H. Morkoç, "A review of III-V semiconductor based metal-insulator-semiconductor structures and devices," *Thin Solid Films*, vol. 231, no. 1–2, pp. 107–124, 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90707-V.
- [3] E. Montebancho, C. Ortiz Pauyac, W. Savero, J. C. RojasSanchez, and A. Schuhl, "Espintrónica, La Electronica Del Espín Spintronics, Spin Electronics," *Rev. Cient. Tec.*, vol. 23, no. 1, p. 5, 2017, doi: 10.21754/tecnia.v23i1.62.
- [4] S. Ornes, "Giant magnetoresistance," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 110, no. 10, p. 3710, 2013, doi: 10.1073/pnas.1302494110.
- [5] C. Heiliger, M. Gradhand, P. Zahn, and I. Mertig, "Tunneling magnetoresistance on the subnanometer scale," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 6, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.066804.
- [6] M. Eginligil, G. Kim, Y. Yoon, J. P. Bird, H. Luo, and B. D. McCombe, "Manipulation of an unusual anomalous Hall effect in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb random alloys," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 6, pp. 2104–2106, 2008, doi: 10.1016/j.physe.2007.09.158.
- [7] J. A. Calderón Cómbita, "Estudio de las propiedades Ópticas y eléctricas del compuesto Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb usado para aplicaciones en espintrónica," p. 134, 2016, [Online]. Available: <http://www.bdigital.unal.edu.co/55516/>.
- [8] S. A. Khandy and D. C. Gupta, "Intrinsic magnetism and thermoelectric applicability of novel halide perovskites Cs<sub>2</sub>GeMnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br): Route towards spintronics and energy harvesting technologies," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 265. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114985.
- [9] A. Eljarrat, S. Estradé, and F. Peiró, "Er-doped Si-nc/SiO<sub>2</sub> multilayer," *Adv. Imaging Electron Phys.*, vol. 209, pp. 159–173, 2019, doi: 10.1016/bs.aiep.2018.10.004.
- [10] I. Alkorta and A. C. Legon, "Non-covalent interactions involving alkaline-earth atoms and lewis bases B: An ab initio investigation of beryllium and magnesium bonds, B...MR<sub>2</sub>(M = Be or Mg, and R = H, F or CH<sub>3</sub>)," *Inorganics*, vol. 7, no. 3, 2019, doi: 10.3390/INORGANICS7030035.
- [11] M. De La Mata *et al.*, "The Role of Polarity in Nonplanar Semiconductor Nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 19, no. 6, pp. 3396–3408, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00459.
- [12] C. Holtmann and S. Klaka, "Generaciones de semiconductores," *Rev. ABB*, vol. 3, no. 1013–3135, pp. 84–90, 2014, [Online]. Available: [https://library.e.abb.com/public/aee130e9abe4b42883257daf00478a45/84-903m460\\_ES\\_72dpi.pdf](https://library.e.abb.com/public/aee130e9abe4b42883257daf00478a45/84-903m460_ES_72dpi.pdf).
- [13] J. Bak-Misiuk *et al.*, "Structural properties of (Ga,Mn)Sb thin films on GaAs(111)A

- substrate," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 6, no. 12, pp. 2792–2794, 2009, doi: 10.1002/pssc.200982568.
- [14] R. Han, M. Qi, S. Dong, Z. Mao, X. Lin, and P. Wu, "Electronic and magnetic properties of X-doped (X=V, Cr, Mn, and Fe) tellurene for the 2D spintronic device: Insights from the first-principles calculations," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 129, no. February, p. 114667, 2021, doi: 10.1016/j.physe.2021.114667.
- [15] F. D. E. C. Físicas and A. H. Grande, *Director : Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica : Películas Delgadas Amorfas de TbFe y Multicapas de Ni / Co memoria presentada par.* 2002.
- [16] J. A. Calderón, F. Mesa, and A. Dussan, "Magnetoelectric and transport properties of (GaMn)Sb thin films: A ferrimagnetic phase in dilute alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1113–1118, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.096.
- [17] J. Fernando and J. Morales, "Experimental study of multilayers magnetic behavior Cr/Gd/Cr non-homogeneous," Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [18] D. Pacifici, A. Irrera, G. Franzò, M. Miritello, F. Iacona, and F. Priolo, "Erbium-doped Si nanocrystals: Optical properties and electroluminescent devices," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 16, no. 3–4, pp. 331–340, 2003, doi: 10.1016/S1386-9477(02)00615-X.
- [19] Z. X. Song, J. A. Wang, Y. H. Li, F. Ma, K. W. Xu, and S. W. Guo, "The self-formation graded diffusion barrier of Zr/ZrN," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 3, pp. 391–393, 2010, doi: 10.1016/j.mee.2009.07.028.
- [20] M. Lindorf, H. Rohrmann, G. Span, and M. Albrecht, "Effect of Percolation on Structural and Electrical Properties of MIC Processed SiGe/Al Multilayers," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 3, pp. 1730–1733, 2016, doi: 10.1007/s11664-015-4190-x.
- [21] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang~' Kernforschungsanlage, M. B. Brodsky, and H. Sowers, "PHYSICAL REVIEW LETTERS Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers," 1986.
- [22] A. Fert and F. N. Van Dau, "Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 20, no. 7–8, pp. 817–831, 2019, doi: 10.1016/j.crhy.2019.05.020.
- [23] X. Cai, J. Yang, P. Zhang, and S. H. Wei, "Origin of Deep Be Acceptor Levels in Nitride Semiconductors: The Roles of Chemical and Strain Effects," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 11, no. 3, p. 1, 2019, doi: 10.1103/PhysRevApplied.11.034019.
- [24] M. K. Lui and C. C. Ling, "Liquid encapsulated Czochralski grown undoped p-type gallium antimonide studied by temperature-dependent Hall measurement," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 12, pp. 1157–1161, 2005, doi: 10.1088/0268-1242/20/12/002.
- [25] B. Martinez *et al.*, "Standardizing large format 5" GaSb and InSb substrate production," *Infrared Technol. Appl. XLIII*, vol. 10177, no. c, p. 101772L, 2017, doi: 10.1117/12.2263961.
- [26] Y. Wang, S. Hu, Y. Lv, and N. Dai, "Surface morphology of LPE-growth GaSb quantum dots," *Sel. Pap. from Conf. Photoelectron. Technol. Comm. Chinese Soc. Astronaut. 2014, Part II*, vol. 9522, p. 95222X, 2015, doi: 10.1117/12.2182638.
- [27] S. Niu *et al.*, "Brief Review of Epitaxy and Emission Properties of GaSb and Related Semiconductors," *Crystals*, vol. 7, no. 11, p. 337, 2017, doi: 10.3390/cryst7110337.

- [28] P. S. Dutta, H. L. Bhat, and V. Kumar, "The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 9, pp. 5821–5870, 1997, doi: 10.1063/1.365356.
- [29] E. Casta, "Estudio teórico de las propiedades estructurales , electrónicas y magnéticas del compuesto semiconductor GaSb dopado con," 2017.
- [30] A. Rogalski, J. Antoszewski, and L. Faraone, "Third-generation infrared photodetector arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, 2009, doi: 10.1063/1.3099572.
- [31] J. O. Kim, T. D. Nguyen, Z. Ku, A. Urbas, S.-W. Kang, and S. J. Lee, "Short wavelength infrared photodetector and light emitting diode based on InGaAsSb," *Infrared Technol. Appl. XLIII*, vol. 10177, p. 101772M, 2017, doi: 10.1117/12.2264969.
- [32] F. Karouta, A. Marbeuf, A. Joullié, and J. H. Fan, "Low temperature phase diagram of the Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As<sub>1-y</sub>Sb<sub>1-y</sub> system," *J. Cryst. Growth*, vol. 79, no. 1–3, pp. 445–450, 1986, doi: 10.1016/0022-0248(86)90475-6.
- [33] S. Franchi, *Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects*. Elsevier Inc., 2013.
- [34] S. Basu and T. Adhikari, "Variation of band gap with Mn concentration in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb - A new III-V diluted magnetic semiconductor," *Solid State Commun.*, vol. 95, no. 1, pp. 53–55, 1995, doi: 10.1016/0038-1098(95)00160-3.
- [35] C. Subramanian and K. N. Strafford, "Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications," *Wear*, vol. 165, no. 1, pp. 85–95, 1993, doi: 10.1016/0043-1648(93)90376-W.
- [36] D. M. Marulanda Cardona, "Multicapas nanoestructuradas de Cr/Cr<sub>Nx</sub> como barrera de difusión entre Cu y Si," vol. 3, no. d, p. 235, 2011, [Online]. Available: <http://www.bdigital.unal.edu.co/4805/>.
- [37] E. Nieto, P. Durán, C. Moure, and J. Fernández, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [38] M. C. Martos, "Premios Nóbel 2000 : Kilby , Alferov y Kroemer ( Física ) , Heeger , Mcdiarmid , Shirakawa ( Química )," *LLULL*, pp. 754–759, 2000.
- [39] L. Karmakar and D. Das, "Prominent c-axis oriented Si-doped ZnO thin film prepared at low substrate temperature in RF magnetron sputtering and its UV sensing in p-Si/n-SZO heterojunction structures," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 151, no. March 2020, p. 109907, 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109907.
- [40] M. Henini, "Molecular beam epitaxy," *Mol. Beam Ep.*, 2013, doi: 10.1016/C2010-0-68986-3.
- [41] K. College and L. England, "Molecular beam epitaxy," p. 157, 1986.
- [42] P. Vogt *et al.*, "Adsorption-controlled growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by suboxide molecular-beam epitaxy," *APL Mater.*, vol. 9, no. 3, 2021, doi: 10.1063/5.0035469.
- [43] J. E. Greene, "Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, no. 5, p. 05C204, 2017, doi: 10.1116/1.4998940.
- [44] E. Gerstner, "Answers on a postcard," *Nat. Phys.*, vol. 4, no. S1, pp. S6–S6, 2008, doi: 10.1038/nphys857.
- [45] J. E. Brittain, "The magnetron and the beginnings of the microwave age," *Phys. Today*, vol. 38, no. 7, pp. 60–67, 1985, doi: 10.1063/1.880982.
- [46] T. B. Coatings and E. Components, "on Gas Flow Sputtered 61ST SVC TECHNICAL CONFERENCE The Tailoring of Interfaces," 2018.

- 
- [47] D. M. Mattox and M. Plus, "History Corner A Short History : Magnetron Sputter Deposition," 2015.
- [48] C. E. Prados, *Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica: películas Delgadas Amorfas de TbFe y Multicapas de Ni/Co*. 1995.
- [49] T. G. Source, "diagram-dc-magnatron," *Magnetron Sputtering*, 2019. <http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering>.
- [50] "diagram-sputtering-process," *Magnetron Sputtering*, 2019. [https://www.google.com/search?q=plasma+sputtering&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj059Gcj67jAhWC1IkKHV47CPwQ\\_AUIECgB&biw=1600&bih=789#imgrc=cRiyWOFw5V3GbM](https://www.google.com/search?q=plasma+sputtering&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj059Gcj67jAhWC1IkKHV47CPwQ_AUIECgB&biw=1600&bih=789#imgrc=cRiyWOFw5V3GbM):
- [51] Semicore, "The Global Source," 2020. <http://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering>.
- [52] J. Smith, William & Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2006.
- [53] D. M. Mattox, *Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties*. 2010.
- [54] D. M. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition ( PVD ) Processig Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control*. 1998.
- [55] D. M. Mattox, *Film Characterization and Some Basic Film Properties*. 2010.
- [56] S. V. Borisov and N. V. Podberezskaya, "X-ray diffraction analysis: A brief history and achievements of the first century," *J. Struct. Chem.*, vol. 53, pp. 1–3, 2012, doi: 10.1134/S0022476612070013.
- [57] D. Schwarzenbach, "The success story of crystallography," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 68, no. 1, pp. 57–67, 2012, doi: 10.1107/S0108767311030303.
- [58] W. A. De Moraes, M. T. Vasques, R. D. M. Nobre, F. José, and G. Landgraf, "Proposta de Procedimento para Estimar a Rigidez em Metais Texturizados pela Análise dos Dados de EBSD Proposal of a Procedure to Estimate the Stiffness in Textured Metals through EBSD Data Analysis," vol. 9, no. August, 2020.
- [59] H. Quiroz, "Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su aplicación en sensores ópticos," Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [60] H. P. Rooksby, "The powder method in X-ray crystallography by L. V. Azaroff and J. Buerger ," *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no. 10, pp. 753–754, 1958, doi: 10.1107/s0365110x58002097.
- [61] B. He, "Recent advances in two-dimensional X-ray diffraction," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 67, no. a1, pp. C670–C670, 2011, doi: 10.1107/s0108767311083048.
- [62] A. Leineweber and E. J. Mittemeijer, "Notes on the order-of-reflection dependence of microstrain broadening," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, no. 5 PART 1, pp. 981–989, 2010, doi: 10.1107/S0021889810030451.
- [63] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969, doi: 10.1107/s0021889869006558.
- [64] J. M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, CSIC Solan. Madrid, 2003.
- [65] P. Stanford and P. Pte, *Biomaterials for MEMS*. Singapour: 2011.
- [66] K. Hassani, *X-ray Microdiffracion Techniques to Study the Microstructure of*

- Materials*, no. July. 2006.
- [67] (2014). Publishing, p.p 55-65, "Oliver H. Seeck, Bridget M. Murphy, X-ray Diffraction Modern Experimental Techniques, Stanford."
- [68] R. A Young, "The Reitveld Method," *Journal of Applied Physics*, vol. 8, no. 4. 1993, Oxford: Oxford University, pp. 143–147, 1989.
- [69] D. J. Raquejo, "Desarrollo de un Protocolo para la Aplicación del Método Rietveld y del Estándar Interno en la Caracterización de Materiales Cerámicos con Contenido de Amorfos," EAFIT, 2015.
- [70] A. Albinati and B. T. M. Willis, "The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 15, no. 4, pp. 361–374, 1982, doi: 10.1107/s0021889882012187.
- [71] D. Marulanda, "Unbalanced Magnetron Sputtering System for Producing Corrosion Resistance Multilayer Coatings - Sistema de Sputtering con Magnetron Multicapas Resistentes a la Corrosión.," *Dyna*, pp. 74–79, 2012.
- [72] H. P. Quiroz, J. A. Calderón, and A. Dussán, *Nanomateriales que revolucionan la tecnología Perspectivas y aplicaciones en espintrónica*. 2020.
- [73] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis," in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 4 edition., Springer, Ed. 2017, pp. 1–550.
- [74] H. Technology, "Miradas tecnológicas: Historical Technology, Materials and Conservation (Sem and Microanalysis)," *Conserv. Science*, pp. 72–76, 2013.
- [75] Microscopiooptico.org, "Partes Del Microscopio Y Sus Funciones," pp. 1–7, 2021, [Online]. Available: <https://www.microscopioelectronico.top/>.
- [76] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2018.
- [77] G. Q. M. Marticorena, S. M. Duhalde, "Aplicaciones de láseres pulsados al procesamiento de biomateriales," *UBA*, p. 358, 2017.
- [78] M. Urbanek *et al.*, "Focused ion beam fabrication of spintronic nanostructures: An optimization of the milling process," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 14, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/14/145304.
- [79] J. Zemann, "Crystal structures, 2 nd edition. Vol. 1 by R. W. G. Wyckoff ," *Acta Crystallogr.*, vol. 18, no. 1, pp. 139–139, 1965, doi: 10.1107/s0365110x65000361.
- [80] X. Marti, I. Fina, and T. Jungwirth, "Prospect for antiferromagnetic spintronics," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 4, pp. 5–8, 2015, doi: 10.1109/TMAG.2014.2358939.
- [81] L. Urías and D. Ortiz, "Magnetismo en nanopartículas de manganeso," *TIP Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 7, no. 2, pp. 83–92, 2004, doi: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43270204>.
- [82] C. Chen *et al.*, "Magnetic properties and magneto-optical Kerr effect of Mn/Sb multilayer films on various substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 8035–8037, 2001, doi: 10.1063/1.1370112.
- [83] N. D. Sarmiento Cruz, I. F. Rodríguez Ballesteros, H. P. Quiroz Gaitán, A. D. Cuenca, and X. A. Velásquez Moya, "Artículo en prensa / Article in press Physical Properties of GaSb Nanostructures for Spintronic Applications," pp. 89–97, 2019.
- [84] Elementos.org.es/galio, "Elementos." pp. 1–6, 2021, [Online]. Available: [elementos.org.es/galio](http://elementos.org.es/galio).
- [85] A. Fert, "The origin, development and future of spintronics," *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 178, no. 12, p. 1336, 2008, doi: 10.3367/ufnr.0178.200812f.1336.

- [86] M. Salamanca, "Propiedades ópticas-estructurales y morfológicas de aleaciones ternarias de GaAsMn crecidas por sputtering.," Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [87] A. Anders, L. Berkeley, and C. Road, "A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching," pp. 1–15, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>.
- [88] L. Angarita, "Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de RENIO y BORO," EAFIT, 2017.
- [89] A. Aguilar and J. León, "Estudio de la aplicación del plasma frío de baja presión para limpieza y esterilización de equipo médico de acero inoxidable de grado quirúrgico," U. Poitécnica Salesiana, 2014.
- [90] P. A. Scherer and H. P. Bochem, "Energy-dispersive X-ray microanalysis of the methanogen *Methanosarcina barkeri* 'Fusaro' grown on methanol and in the presence of heavy metals," *Curr. Microbiol.*, vol. 9, no. 4, pp. 187–193, 1983, doi: 10.1007/BF01567579.