

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**  
**DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TRANSICIÓN ANTIFERRO- A FERROMAGNÉTICA PARCIAL DE ÁTOMOS  
DE Mn EN PELÍCULAS DELGADAS DE Mn<sub>3</sub>Ga MEDIANTE DOPAJE CON  
CARBONO**

**TESIS**

**Presenta:**

**M.C. ROCÍO MARGARITA GUTIÉRREZ PÉREZ**

**ASESOR:**

**DR. SION FEDERICO OLIVE MÉNDEZ**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**FEBRERO, 2018**

## ÍNDICE

|  |      |
|--|------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....                              | iv   |
| <b>LISTA DE TABLAS</b> .....                               | vii  |
| <b>AGRADECIMIENTOS</b> .....                               | viii |
| <b>RECONOCIMIENTOS</b> .....                               | ix   |
| <b>RESUMEN</b> .....                                       | x    |
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....                               | 1    |
| 1.1. Hipótesis .....                                       | 2    |
| 1.2. Objetivo general .....                                | 2    |
| 1.3. Objetivos específicos .....                           | 3    |
| <b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....                       | 4    |
| 2.1. Unión túnel magnética (UTM) .....                     | 4    |
| 2.2. MRAM .....  | 7    |
| 2.2.1. STT-MRAM .....                                      | 9    |
| 2.3. Películas delgadas .....                              | 12   |
| 2.3.1. Tipos de crecimiento .....                          | 13   |
| 2.4. Métodos de síntesis .....                             | 14   |
| 2.4.1. Métodos químicos .....                              | 15   |
| I. Depósito químico de vapor (CVD) .....                   | 15   |
| II. Depósito químico a partir de una solución (CSD) .....  | 16   |
| 2.4.2. Métodos físicos .....                               | 16   |
| I. Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) ..... | 16   |
| II. Depósito por láser pulsado (PLD) .....                 | 17   |
| III. Pulverización catódica ( <i>sputtering</i> ) .....    | 17   |
| a. DC/RF <i>sputtering</i> .....                           | 19   |
| b. Magnetron <i>sputtering</i> .....                       | 20   |
| 2.5. Magnetización y susceptibilidad .....                 | 21   |
| 2.6. Tipos de magnetismo .....                             | 22   |
| 2.6.1. Ferromagnetismo (FM) .....                          | 23   |
| 2.6.2. Ferrimagnetismo (FiM) .....                         | 24   |
| 2.6.3. Antiferromagnetismo (AFM) .....                     | 25   |
| 2.6.4. Interacción de intercambio directo .....            | 26   |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 2.6.5.    | Interacción de superintercambio.....  | 26        |
| 2.6.6.    | Anisotropía magnetocristalina.....  | 28        |
| 2.7.      | Mn <sub>3</sub> Ga.....   | 29        |
| <b>3.</b> | <b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....   | <b>32</b> |
| 3.1.      | Sustratos y capas <i>buffer</i> . ....  | 32        |
| 3.2.      | Elaboración del blanco (target) de Mn <sub>3</sub> Ga. ....                                     | 32        |
| 3.3.      | Síntesis de películas policristalinas de □-Mn <sub>3</sub> Ga con y sin dopaje de carbono. .... | 33        |
| 3.4.      | Síntesis de películas epitaxiadas de □-Mn <sub>3</sub> Ga. ....                                 | 35        |
| 3.5.      | Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las muestras. ....                     | 36        |
| 3.5.1.    | Difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED)..                                | 36        |
| 3.5.2.    | Difracción de rayos X.....  | 39        |
| 3.5.3.    | Microscopía de fuerza atómica (AFM). ....   | 41        |
| 3.5.4.    | Magnetómetro SQUID. ....  | 42        |
| <b>4.</b> | <b>RESULTADOS</b> .....   | <b>45</b> |
| 4.1.      | Películas policristalinas de Mn <sub>3</sub> Ga. ....   | 45        |
| 4.1.1.    | Difracción de rayos X.....  | 45        |
| 4.1.2.    | Difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED)..                                | 47        |
| 4.1.3.    | Microscopía de fuerza atómica (AFM). ....   | 48        |
| 4.1.4.    | Microscopía electrónica de transmisión (MET). ....  | 50        |
| 4.1.5.    | Mediciones magnéticas M(H). ....  | 52        |
| 4.2.      | Películas policristalinas de Mn <sub>3</sub> Ga dopadas con carbono.....                        | 57        |
| 4.2.1.    | Difracción de rayos X.....  | 57        |
| 4.2.2.    | Microscopía de fuerza atómica (AFM). ....   | 58        |
| 4.2.3.    | Cálculos de optimización de geometría. ....   | 59        |
| 4.2.4.    | Mediciones magnéticas M(H). ....  | 61        |
| 4.3.      | Películas epitaxiadas de Mn <sub>3</sub> Ga .....   | 66        |
| 4.3.1.    | Relación epitaxial.....   | 66        |
| 4.3.2.    | Difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED)..                                | 67        |
| 4.3.3.    | Microscopía de Fuerza atómica (AFM). ....   | 69        |
| 4.3.4.    | Mediciones magnéticas M(H). ....  | 70        |
| <b>5.</b> | <b>CONCLUSIONES</b> .....   | <b>75</b> |
| <b>6.</b> | <b>REFERENCIAS</b> .....  | <b>77</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Esquema de unión túnel magnética. ....   | 7  |
| Figura 2. Esquema de MRAM convencional. ....   | 7  |
| Figura 3. Conmutación magnética por torsión por transferencia de spin. ....  | 10 |
| Figura 4. Esquema de los tres modos básicos de crecimiento de películas delgadas.....  | 14 |
| Figura 5. Métodos de síntesis de películas delgadas.....   | 15 |
| Figura 6. Esquema de un sistema de pulverización catódica o sputtering. ....   | 19 |
| Figura 7. Esquema de un sistema de <i>sputtering</i> asistido por campo magnético. ....  | 21 |
| Figura 8. Dominios magnéticos de un material ferromagnético, antes de aplicar un campo magnético externo. ....   | 23 |
| Figura 9. Curva de magnetización (M vs. H). ....   | 24 |
| Figura 10. Momentos magnéticos en un material ferrimagnético. ....   | 25 |
| Figura 11. Momentos magnéticos en un material antiferromagnético. ....   | 25 |
| Figura 12. a) Alineación antiparalela para distancias interatómicas pequeñas y b) alineación paralela para distancias interatómicas grandes. ....                        | 26 |
| Figura 13. Acoplamiento de superintercambio en el MnO.....   | 28 |
| Figura 14. Estructura tetragonal del Mn <sub>3</sub> Ga. ....  | 30 |
| Figura 15. Sistema de pulverización catódica (sputtering) Marca AJA Modelo Orion-5. ....   | 35 |
| Figura 16. Configuración básica de un sistema RHEED. ....  | 36 |
| Figura 17. Patrón RHEED de un sustrato de MgO (001). ....  | 37 |
| Figura 18. Diagrama que muestra la intersección de la esfera de Ewald con una serie de varillas de la red recíproca, perpendiculares a la superficie de la muestra. .... | 38 |
| Figura 19. Configuración básica de un microscopio de fuerza atómica. ....  | 42 |
| Figura 20. Diagrama de magnetómetro SQUID. ....  | 43 |

Figura 21. Patrones de DRX de películas policristalinas de  $\tau$ - $Mn_3Ga$  a) 10 nm de espesor crecidas a diferentes temperaturas, b) de diferente espesor crecidas a  $T_s = 300^\circ C$ . ..... 46

Figura 22. Patrones de RHEED obtenidos durante el crecimiento de películas delgadas de  $Mn_3Ga$ . a) Sustrato de  $Si(001)/SiO_2$  a lo largo de la dirección  $[110]$ , b) fondo continuo para películas delgadas con espesor  $<10$  nm, c) patrón policristalino formado por anillos para películas delgadas con espesor  $>13$  nm, y d) patrón de anillos obtenido con el recocido a  $550^\circ C$  de la película de 2 nm. 47

Figura 23. Micrografías AFM de películas de  $Mn_3Ga$  con espesor de a) 2 nm, b) 50 nm, y c) 2 nm después de un recocido a  $550^\circ C$ . d) Muestra los perfiles de línea de los recuadros en las micrografías a) y c). e) Evolución del tamaño de grano y rugosidad contra espesor. .... 50

Figura 24. Micrografías de TEM de película de  $Mn_3Ga$  de a) 2 nm y b) 50 nm. c) Micrografía de HR-TEM de la película de 50 nm..... 52

Figura 25. Mediciones  $M(H)$  en el plano ( $\parallel$ ) y perpendicular al plano ( $\perp$ ) de las muestras con a) 2, b) 10 y c) 50 nm de espesor. d) separación de las componentes FiM y FM que se observan en c). e) Muestra la reducción de  $M_s$  de  $1690 \text{ emu/cm}^3$  a  $1190 \text{ emu/cm}^3$  después de someter la película de 2 nm a tratamiento térmico a  $550^\circ C$ . f) Evolución de la magnetización de las películas contra el espesor..... 55

Figura 26. Patrones de DRX del puro sustrato de  $Si(001)/SiO_2$  y películas de  $Mn_3GaC_x$ . ..... 58

Figura 27. Micrografías de  $2 \mu m \times 2 \mu m$  obtenidas con microscopía de fuerza atómica, de la superficie de películas de a)  $Mn_3Ga$ , b)  $Mn_3GaC_{0.06}$ , c)  $Mn_3GaC_{0.25}$  y d)  $Mn_3GaC_{1.15}$ . ..... 59

Figura 28. a) Estructura cristalina tipo  $D0_{22}$  de  $Mn_3Ga$  indicando un átomo de C en una posición octaédrica intersticial. b) Supercelda  $2 \times 2 \times 2$  optimizada con 4 átomos de C para obtener una composición de  $Mn_3GaC_{0.25}$ . c) Octaedro que muestra el incremento en las distancias interatómicas de los valores teóricos respecto a los de la celda no dopada:  $Mn_x - Mn_x = 2.765 \text{ \AA}$  y  $Mn_x - Mn_y = 2.614 \text{ \AA}$ . ..... 61

Figura 29. Lazos  $M(H)$  obtenidos con el PPMS de películas de  $Mn_3Ga$  dopadas con diferentes concentraciones de C. .... 62

Figura 30. Curvas  $M(T)$  de películas de  $Mn_3GaC_x$  medidas con  $H = 0.75 \text{ T}$ . ... 64

Figura 31. (a) Estructura cristalina de la fase tetragonal de  $Mn_3Ga$ . Diagramas de la relación epitaxial del crecimiento del  $Mn_3Ga$  sobre las capas buffer de (b) Cr y (c) Mo. Los cuadrados continuos representan la capa atómica superior de las capas buffer y los punteados la primer capa del  $Mn_3Ga$ . El cuadrado punteado gris en (c) es una guía para ilustrar la relación epitaxial. .... 67

Figura 32. La primera fila muestra los patrones de RHEED de la superficie de las capas buffer (a) Cr y (b) Mo a lo largo de las direcciones [100] y [110]. La segunda y tercera fila corresponde a los patrones de RHEED de las películas de Mn<sub>3</sub>Ga a dos diferentes espesores: 1 nm y 50 nm..... 68

Figura 33. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de la superficie de películas de Mn<sub>3</sub>Ga de 50 nm de espesor crecidas sobre (a) Cr y (b) Mo. .... 70

Figura 34. Mediciones  $M^{\perp}(H)$  y  $M^{\parallel}(H)$  obtenidas mediante SQUID de películas de Mn<sub>3</sub>Ga crecidas sobre (a) Cr y (b) Mo a 340 °C. La descomposición de las componentes FM y FiM para ambas muestras se muestra en los recuadros. . 73

## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Memorias utilizadas en la actualidad vs. MRAM. ....  | 8  |
| Tabla 2. Resumen de los datos obtenidos con las mediciones magnéticas de las películas policristalinas de $Mn_3Ga$ , comparados con los obtenidos por otros autores para películas epitaxiadas y el material en bulto. .... | 56 |

## **AGRADECIMIENTOS**

### ***A mi esposo***

Sion Olive, porque siempre has confiado en mi capacidad, aún y cuando yo misma no lo he hecho, dándome fuerzas para seguir siempre adelante. Gracias por tu amor, ayuda incondicional y por estar conmigo siempre que te necesito. Te amo.

### ***A mi hija***

Alondra Sugely, porque desde el día que supe que crecías dentro de mí, has sido mi fuente de motivación e inspiración, porque quiero ser el mejor ejemplo para ti y que te sientas orgullosa de mi. Eres el más grande amor de mi vida y siempre serás la fuerza motora de mi corazón.

### ***A mi bebé***

Aunque aún eres tan pequeño que no conozco tu carita, te aseguro que junto a tu hermana ya eres mi mayor motivación, y por ustedes lucharé cada día para darles lo mejor de mí. Te amo mi pequeño frijolito.

### ***A mis padres***

Porque gracias a sus numerosos esfuerzos, a la educación que me brindaron y al apoyo y amor incondicional que siempre me han dado, pude llegar hasta este día sintiéndome realizada y siendo una mujer de bien. Este y todos mis logros serán también siempre suyos. Los amo Doña Mague y Don Lorenzo.

### ***A mis amigos y compañeros***

Trinidad Holguín, Claudia García, Carlos Santillán y demás compañeros del laboratorio de nanoestructuras magnéticas y magnéticos, por brindarme su amistad y por su gran apoyo y ayuda para la elaboración de esta tesis.

## RECONOCIMIENTOS

### ***A mi director de Tesis***

Dr. Sion Federico Olive Méndez, por el tiempo que dedicó para guiarme y compartir sus conocimientos conmigo, por su paciencia y ayuda, pero sobre todo por la confianza que depositó en mi al darme la oportunidad de trabajar con él.

### ***Al comité tutorial***

Dr. José A. Matutes Aquino, Dr. Luis E. Fuentes Cobas y Dr. Francisco Paraguay Delgado, por todos sus comentarios y críticas constructivas que me dieron durante todo el proceso, haciendo siempre de mi tesis un mejor trabajo.

### ***CONACyT***

Por la beca otorgada para hacer posible la realización de mis estudios de doctorado.

### ***Técnicos***

M.C. José T. Holguín, M.C. Carlos R. Santillán, M.C. Oscar Solís, por todas las mediciones realizadas para la elaboración de esta tesis.

### ***Prof. Ricardo López Antón***

Por su excelente disposición a colaborar y ayudar, así como por las facilidades otorgadas para la realización de mediciones magnéticas en el SQUID.

### ***Proyectos***

Fondo Mixto Chihuahua FOMIX No. CHIH-2011-C03-168831

Army Research Laboratory (ARL) y Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) No. W911NF-13-1-|177.

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se sintetizaron películas delgadas policristalinas y epitaxiadas de  $\tau$ - $\text{Mn}_3\text{Ga}$  por rf- *magnetron sputtering*. Las películas policristalinas se crecieron con y sin dopaje de carbono sobre sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ ; las películas epitaxiadas se crecieron sin dopaje sobre capas *buffer* de Cr y Mo, utilizando como sustrato MgO (001) monocristalino. Todas las películas se caracterizaron utilizando técnicas como: difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED), difracción de rayos X (DRX), microscopía de fuerza atómica (AFM), Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) y dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID).

Las películas policristalinas sin dopaje mostraron una magnetización de saturación ( $M_s$ ) gigante perpendicular al plano de la película, alcanzando un valor máximo de  $1690 \text{ emu/cm}^3$ , para un espesor de 2 nm, lo cual se atribuye a una frustración de la compensación de spin, del ordenamiento ferrimagnético del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , en la superficie de las cristalitas que componen la película. Por lo tanto, conforme se incrementa el espesor de la película, dicha  $M_s$  disminuye debido al crecimiento de las cristalitas (granos) y la subsecuente disminución en el área superficial de los límites de grano. Por otro lado, las películas policristalinas dopadas con carbono ( $\text{Mn}_3\text{GaC}_x$ ), mantuvieron la estructura tetragonal hasta concentraciones de carbono  $x = 0.5$ , siendo la que posee una concentración de carbono de  $x = 0.25$  la que presentó mayor valor de  $M_s = 200 \text{ emu/cm}^3$ , sin embargo, se observó una reducción en la temperatura de Curie de 770 K a 420 K. Además, mediante optimización de geometría de la estructura dopada, utilizando teoría de funcionales de la densidad (DFT), se encontró que la posición más estable que puede ocupar el carbono en la celda del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  es un sitio octaédrico intersticial.

Por último, las películas monocristalinas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  crecidas sobre Cr, con un desacuerdo de parámetro de red igual a  $\Delta a/a = 4.16 \%$ , presentaron una alta magnetización de  $220 \text{ emu/cm}^3$  y alta anisotropía magnética perpendicular, lo cual se atribuye al efecto del esfuerzo de compresión generado por la capa *buffer*

de Cr, lo cual modificó las distancias interatómicas entre los átomos de Mn. El acoplamiento antiferromagnético entre átomos cercanos de Mn tuvo una transformación a acoplamiento ferromagnético dando así lugar a un incremento de la magnetización. Por otro lado, las películas elaboradas sobre la capa buffer de Mo, presentaron simultáneamente anisotropía perpendicular y anisotropía en el plano. La anisotropía en el plano se debe al acoplamiento de los orbitales  $3d^4$  del Mn con los orbitales  $5d$  del Mo, a través de una hibridación  $3d-5d$ .

# 1. INTRODUCCIÓN

Un gran esfuerzo ha sido destinado por numerosos grupos de investigación de centros de investigación e industria dedicada a la microelectrónica para desarrollar una memoria universal que sea rápida para la escritura y la lectura, con una alta densidad de integración, un bajo consumo de energía y la característica más importante, ser no-volátil. Las memorias utilizadas actualmente como la *Flash*, la DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) o la SRAM (*Static RAM*) tienen alguna u otra de estas características, pero solo la MRAM (*Magnetic RAM*) promete satisfacerlas todas juntas [1,2]. El actual desafío, reside en disminuir el tamaño de la unidad que almacena un bit de información que en el caso de la MRAM es una unión túnel magnética (UTM) cuyo funcionamiento se basa en el cambio de resistencia asociado al acoplamiento paralelo o anti paralelo magnético de sus componentes (películas de materiales ferromagnéticos separadas por una película nanométrica de un óxido aislante) [3]. Las películas de  $Mn_3Ga$  tienen propiedades magnéticas excepcionales, lo que hacen de este material un candidato muy importante para ser utilizado como medio de almacenamiento de información en memorias magnéticas MRAM, a través del mecanismo de polarización por torsión por transferencia de spin (STT). Este compuesto ferrimagnético exhibe una combinación única de baja magnetización, alta anisotropía magnetocristalina y alta temperatura de Curie [4,5], con lo que es posible elaborar unidades de memoria basadas en UTM de hasta 10 nm [6].

En este estudio, uno de los objetivos principales fue dopar películas delgadas de  $Mn_3Ga$  con carbono para obtener propiedades magnéticas superiores a las del

material puro, tal y como se ha hecho con el  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  y el  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . En el caso del  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  se logró incrementar la temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 296 K a 450 K mediante dopaje de la película delgada con carbono a una concentración de  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$  [7,8], mientras que el  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  sufrió una transición de material anti ferromagnético (AFM) a ferromagnético (FM) con una  $T_c$  de 350 K [9,10]. Mediante el dopaje con carbono de las películas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  con una concentración de 0.25 molar, se logró incrementar la magnetización de 90 a 200  $\text{emu/cm}^3$ , lo cual se atribuye a un cambio de acoplamiento AFM a FM en átomos de  $\text{Mn}_X$  y  $\text{Mn}_Y$  dentro de una interacción de súper intercambio a través del C intersticial.

### **1.1. Hipótesis**

Mediante dopaje con C de la red del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  en forma de película delgada se producirá un cambio en el parámetro de red, lo cual modificará las distancias entre átomos cercanos de Mn y cambiará su interacción anti ferro- a ferromagnética, produciendo un aumento en la magnetización de la película.

### **1.2. Objetivo general**

Sintetizar películas delgadas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  dopadas con C, mediante la técnica de erosión catódica (*sputtering*) para generar una expansión en la celda del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  y transformar el acoplamiento antiferromagnético de átomos cercanos de Mn en ferromagnético al inducir un incremento en la distancia interatómica.

### 1.3. Objetivos específicos

- Determinar la temperatura idónea de crecimiento de películas de Si(001)/SiO<sub>2</sub>/Mn<sub>3</sub>Ga sintetizadas mediante erosión catódica.
- Caracterización magneto-estructural de las películas mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), magnetometría por Versalab.
- Sintetizar películas con diferentes espesores a la temperatura seleccionada y determinar propiedades magnéticas (magnetización y anisotropía).
- Establecer la metodología para dopar con C a diferentes concentraciones molares y evaluar sus propiedades magnéticas utilizando el sistema de medición de propiedades físicas (PPMS).
- Elaborar películas epitaxiadas de Mn<sub>3</sub>Ga sobre capas buffer de Cr y Mo sobre sustratos MgO(001), evaluar su calidad cristalina mediante *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED) y medir sus propiedades magnéticas utilizando un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1. Unión túnel magnética (UTM)**

En décadas recientes ha surgido una tecnología llamada spintrónica, la cual además de utilizar la carga del electrón, como lo hace la electrónica tradicional, también utiliza su momento angular de spin el cual puede ser manipulado para realizar tareas de lectura y escritura de información. La spintrónica, también llamada magnetoelectrónica, surgió en 1988 cuando dos grupos de investigación, dirigidos por el profesor Albert Fert [11] y Peter Grünberg [12], describieron por primera vez y de manera simultánea, la magnetorresistencia gigante (MRG) en multicapas de películas ultradelgadas ferromagnéticas (FM) separadas por películas de metales no ferromagnéticos. A este tipo de heteroestructuras se les llama válvulas de spin y son el pilar para el desarrollo de nuevas arquitecturas. El efecto de MRG se observó como un gran cambio en la resistencia eléctrica de las multicapas alternadas, al aplicar un campo magnético externo y con una corriente eléctrica aplicada paralela al plano de las películas. Cuando las películas FM tienen una configuración antiparalela, la resistencia del dispositivo es grande, mientras que si la orientación es paralela, la resistencia del dispositivo es pequeña. A dicha diferencia relativa se le conoce como magnetoresistencia. En el caso de las válvulas de spin reportadas en 1988, este valor llegó a ser de 80% lo que propulsó el estudio de materiales para ser aplicados en la fabricación de diversos dispositivos spintrónicos. Dicho descubrimiento fue el inicio de la investigación encaminada hacia la concepción de nuevos dispositivos con novedosas arquitecturas que permitieran una mayor velocidad de procesamiento de información y una alta capacidad de almacenar información en dispositivos cada vez más pequeños. Una de las arquitecturas

más importantes es la MRAM, cuyo núcleo de almacenamiento de datos es una unión túnel magnética (UTM), que consiste en un dispositivo nanométrico compuesto por dos películas FM, ultradelgadas, separadas por una capa ultradelgada de óxido aislante (Figura 1). Una de estas películas FM se conoce como película fija, puesto que su orientación magnética no se modifica al aplicar un campo magnético externo, gracias a su interacción de intercambio con una película antiferromagnética (AFM) contigua. La otra película FM corresponde a la película libre, ya que al aplicar un campo magnético externo o una corriente polarizada en spin es posible modificar su orientación magnética [13, 3]. Según la dirección de magnetización de las películas FM, respecto al plano de la película, existen dos tipos de UTMs: *en el plano*, donde la dirección de magnetización de las películas FM es paralela al plano de la película, es decir poseen anisotropía en el plano; y perpendicular al plano, en la cual la dirección de magnetización de las películas FM está orientada perpendicular al plano de la película (anisotropía perpendicular).

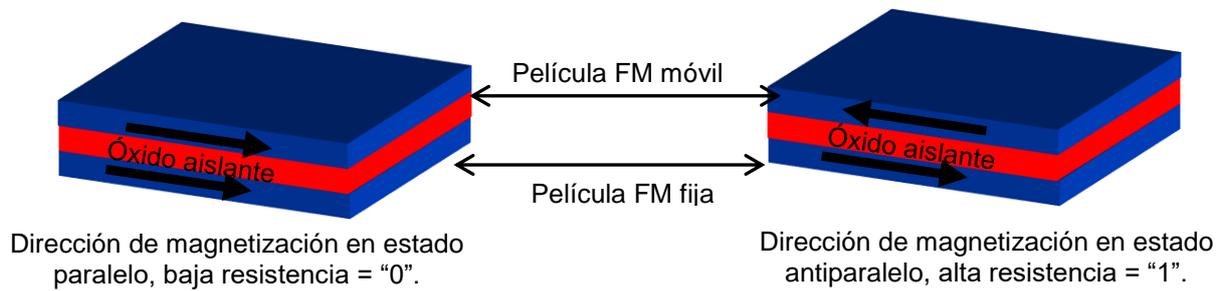
El funcionamiento de la UTM se basa en el flujo de electrones de una película FM a la otra a través del óxido aislante por efecto túnel. La cantidad de corriente que pasa de un electrodo al otro, en la configuración paralela, depende de la constante dieléctrica del óxido túnel, de su espesor y de la calidad de las interfaces óxido-metal. Dicho flujo depende de la orientación de los electrones según la dirección de magnetización relativa de ambas películas ferromagnéticas, la cual se modifica al aplicar un campo magnético externo o al inyectar una corriente polarizada en spin. Cuando ambas películas ferromagnéticas presentan la misma dirección de magnetización, es decir, se encuentran orientadas de manera paralela, los electrones pueden pasar de una

película a otra a través de los orbitales disponibles para los electrones con determinado spin. Normalmente en la configuración paralela hay orbitales con *spin-up*, por ejemplo, que contienen mayor cantidad de portadores de carga, mientras que orbitales disponibles para electrones con *spin-down* representan una minoría. Es la disponibilidad de estos orbitales los que definen la cantidad de electrones que pueden pasar en los estados paralelo y antiparalelo. Por ejemplo, un metal o un óxido con una polarización del 100% no dejaría pasar ningún electrón de un electrodo al otro por efecto túnel. De esta forma cuando la configuración es paralela el flujo de electrones es máximo lo que resulta en una baja resistencia eléctrica, en cambio cuando la orientación de ambas películas ferromagnéticas es antiparalela, el flujo de electrones es menor y por lo tanto existe una mayor resistencia [ 14 , 15 ]. Este efecto se conoce como magnetorresistencia túnel (TMR) [16, 17] y está dada por:

$$\text{TMR} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \quad (1)$$

Donde  $R_{ap}$  y  $R_p$  son las resistencias en la configuración de magnetización antiparalela (ap) y paralela (p) entre las dos películas FM de la UTM [13, 3].

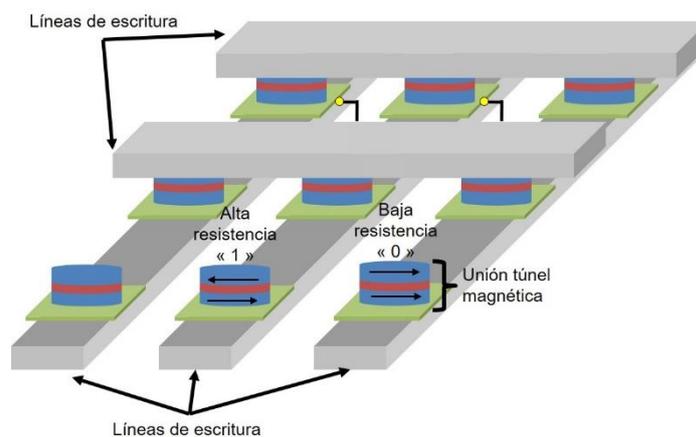
Este cambio de TMR entre un valor alto y bajo se puede interpretar como un 1 o un 0, lo cual permite almacenar información en una nueva generación de memorias RAM no volátiles, como la *magnetic random access memory* (MRAM) [14].



**Figura 1.** Esquema de unión túnel magnética.

## 2.2. MRAM

La memoria MRAM (*Magnetoresistive random-access memory*), es una memoria de acceso aleatorio magnética, cuyo desarrollo inició en la década de los 90's, después del descubrimiento de la magnetorresistencia gigante. La base de este tipo de memorias son las UTM's (Figura 2), puesto que constituyen la unidad de almacenamiento y gracias a esto prometen ser universales al combinar alta velocidad, alta densidad de integración y ser no volátiles [18].



**Figura 2.** Esquema de MRAM convencional.

A continuación, se muestra una comparación de las propiedades de interés entre la MRAM y las memorias más utilizadas actualmente como: la SRAM (Static Random Access Memory) memoria estática de acceso aleatorio, DRAM (Dynamic Random Access Memory) memoria dinámica de acceso aleatorio y Flash (P. ej. memorias USB, SD, micro SD) (Tabla 1).

**Tabla 1.** Memorias utilizadas en la actualidad vs. MRAM.

|                                | <b>SRAM</b> | <b>DRAM</b> | <b>FLASH</b> | <b>MRAM</b> |
|--------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| <b>Velocidad de lectura</b>    | Rápida      | Media       | Rápida       | Rápida      |
| <b>Velocidad de escritura</b>  | Rápida      | Media       | Lenta        | Rápida      |
| <b>Densidad de integración</b> | Baja        | Alta        | Alta         | Alta        |
| <b>Consumo de energía</b>      | Alto        | Medio       | Bajo         | Bajo        |
| <b>No volátil</b>              | No          | No          | Si           | Si          |

La SRAM es de rápida lectura y escritura de datos, por lo cual ha sido utilizada como memoria caché, ya que suministra a mayor velocidad las instrucciones esenciales y datos requeridos al procesador, pero esto implica un mayor gasto de energía. Por otra parte, la memoria Flash permite almacenar datos y mantenerlos sin necesidad de alimentación eléctrica hasta por 10 años, lo que la convierte en una memoria no volátil, sin embargo, su velocidad de escritura es lenta y tiene un alto consumo de energía. En cambio, la MRAM además de ser

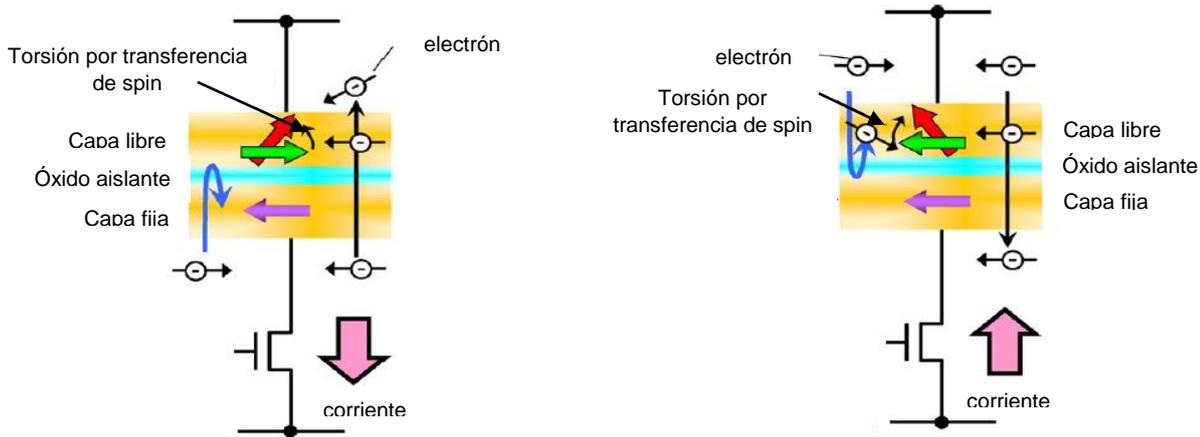
no volátil, promete reducir el consumo de energía, ya que a diferencia de la DRAM convencional, en la MRAM los datos no se almacenan como una carga eléctrica, sino empleando campos magnéticos para almacenar 0 o 1 al modificar la orientación de los momentos de los átomos magnéticos que componen los electrodos FM en la UTM, tal y como se mencionó anteriormente, permitiendo que los datos almacenados permanezcan incluso si la memoria deja de recibir energía, lo cual evita la pérdida de datos y en consecuencia permite que los equipos comiencen a trabajar de inmediato.

Esta primer generación de MRAM donde la escritura de datos se lleva a cabo utilizando un campo magnético externo se comercializa desde el 2006, principalmente en los sectores de defensa, nuclear y aeroespacial; sin embargo, este método de escritura limita el interés que existe sobre las MRAM debido a que requiere de dos corrientes altas ( $>10$  mA) para la generación del campo magnético que produce la escritura, el cual se incrementa de manera inversamente proporcional al área de la UTM, lo que limita también la reducción del tamaño de la celda. Para resolver este problema, surgieron las MRAM de segunda generación, donde el proceso de escritura se realiza mediante la torsión por transferencia de spin (STT), utilizando sólo una pequeña corriente unidireccional ( $<150$   $\mu$ A) que pasa a través de la unión túnel magnética para modificar la dirección de magnetización [19].

### **2.2.1. STT-MRAM**

Las STT-MRAM, son memorias MRAM en las cuales el proceso de escritura de datos es mediante torsión por transferencia de spin (STT, por sus siglas en inglés *spin transfer torque*). Este fenómeno provoca la conmutación magnética de la película libre de la UTM mediante una corriente de spin polarizada que pasa de

manera perpendicular a través de ésta. La torsión por transferencia de spin ocurre siempre en la película FM libre, y al modificar la dirección de magnetización de ésta, se modifica también la resistencia eléctrica de la UTM. Puesto que la película libre es la que cambia su dirección de magnetización, ésta suele ser mucho más delgada (aprox. 3-6 nm) que la película fija, ya que la corriente de spin polarizada necesaria para modificar su dirección de magnetización es directamente proporcional al espesor de la película [20]. Un esquema de como ocurre este proceso de conmutación magnética mediante STT se muestra en la siguiente figura (Figura 3).



Conmutación magnética de anti-paralelo a paralelo.

Conmutación magnética de paralelo a anti-paralelo.

**Figura 3.** Conmutación magnética por torsión por transferencia de spin.

Como se puede observar en la figura 3a, para cambiar la configuración magnética de la UTM de un estado antiparalelo (AP) a uno paralelo (P), una corriente eléctrica fluye en dirección de la película fija a la película libre. Al pasar la corriente por la película fija, sólo los electrones con spin igual a la dirección de magnetización de ésta logran pasar y se genera una corriente polarizada en spin. Esta corriente logra atravesar la barrera de óxido aislante y llega a la película

libre, donde al exceder un valor umbral de corriente, ejerce torsión por transferencia de spin y cambia la dirección de magnetización de la película libre. En cambio, cuando la configuración magnética pasa de un estado P a AP (figura 3b), los electrones deben fluir en dirección contraria, es decir, desde la película libre hasta la película fija. Cuando la corriente pasa a través de la película libre, los electrones con el mismo spin que la dirección de magnetización de la película logran atravesarla, mientras que los electrones con spin contrario son reflejados en la interfase del óxido aislante y la película fija, por lo tanto, nuevamente son inyectados en la película libre. Cuando la cantidad de corriente polarizada en spin excede el valor umbral, la magnetización de la película libre cambia [3, 21].

El principal reto que existe en la implementación de este tipo de escritura STT, sigue siendo la reducción de la densidad de corriente intrínseca  $J_{c0}$  que se requiere para modificar la magnetización de la película libre y además mantener una alta estabilidad térmica que garantice la retención de datos a largo plazo. Esta densidad de corriente intrínseca se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$J_{c0} = \frac{2e\alpha M_S t_F (H + H_k + 2\pi M_S)}{\hbar\eta} \quad (2)$$

Donde  $H$  es el campo aplicado en el eje de fácil magnetización,  $M_S$  y  $t_F$  son la magnetización y el espesor de la película libre respectivamente,  $\alpha$  es la constante de amortiguación,  $e$  la carga del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck,  $\eta$  la eficiencia de transferencia de spin y  $H_k$  es el campo de anisotropía efectiva que incluye la anisotropía magnetocristalina y anisotropía de forma.

Una forma de reducir  $J_{c0}$ , es utilizando UTMs perpendiculares, donde la película libre tenga anisotropía perpendicular  $H_{k\perp} > 4\pi M_S$ , y con esto la magnetización es perpendicular al plano de la película y por lo tanto, se elimina el término  $2\pi M_S$

en la Ec. (1) y  $H_k$  se convierte en la anisotropía perpendicular efectiva  $H_k^\perp = H_{k\perp} - 4\pi M_s$  [22]. Por esta razón, actualmente las UTMs perpendiculares están siendo ampliamente desarrolladas, algunos ejemplos de este tipo son: FePt/MgO/Fe [ 23 ], CoFeB/CoFe/MgO/CoFe/CoFeB/TbFeCo [ 24 ], CoFeB/MgO/CoFeB [25], TbCoFe/CoFeB/MgO/CoFeB/TbCoFe [26].

### **2.3. Películas delgadas.**

Las películas delgadas son capas de materiales con espesor que va de unos cuantos nanómetros hasta varios micrómetros. Gracias al diminuto espesor que tienen comparado con el ancho y largo de la capa, una película delgada se considera un objeto bidimensional con gran área superficial disponible, lo cual tiene alto impacto en sus propiedades físicas y químicas, ocasionando que sean muy diferentes a las del material en bulto. Además del efecto que tienen las dimensiones de la película en las propiedades del material, éstas también se ven influenciadas por la composición química, su microestructura, el sustrato en el que se depositó la película y el método de síntesis utilizado. Gracias a esto, propiedades tales como: ópticas, mecánicas, eléctricas y magnéticas se pueden ajustar para aplicarlas en diferentes tipos de tecnologías.

En años recientes, las películas delgadas han cobrado un gran auge, por ejemplo se han aplicado como materiales conductores o de aislamiento en circuitos electrónicos, en recubrimientos ópticos en diferentes áreas, en dispositivos fotovoltaicos, y sobre todo , debido a los avances de la nanotecnología en lo que se refiere a los nuevos métodos de fabricación se han aplicado para mejorar los dispositivos electrónicos como circuitos integrados de alta densidad de

almacenamiento, memorias de varios tipos y el núcleo de las MRAM que son las UTM [27].

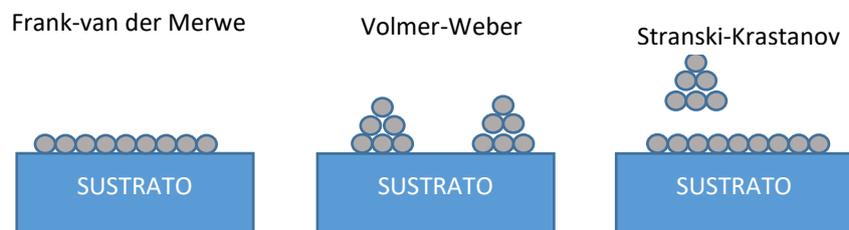
### **2.3.1. Tipos de crecimiento.**

Independientemente de la técnica de síntesis utilizada, el crecimiento de una película delgada se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

1. El material a depositar llega a la superficie del sustrato, ahí se da una interacción física y el material se une débilmente a la superficie.
2. Los *adatoms* (átomos que se encuentran en la superficie del sustrato) se difunden sobre el sustrato hacia sitios de alta energía. Dependiendo de la afinidad de los *adatoms* y el sustrato, se puede formar un enlace químico entre ellos.
3. Se lleva a cabo la nucleación, que consiste en la unión de varios *adatoms* para formar aglomerados en distintos puntos de la superficie del sustrato con el fin de minimizar la energía del sistema.
4. Los aglomerados crecen y se da la aproximación de unos con otros hasta llegar a fusionarse y formar un material continuo.
5. Los aglomerados compiten entre sí por los *adatoms* nuevos que llegan hasta que todo el sustrato esté cubierto.
6. Termina el depósito de la película y se produce el crecimiento y la difusión del grano, en función de las condiciones ambientales [28].

Existen tres modos básicos de nucleación o de crecimiento de películas, que dependen de la afinidad del material con el sustrato, o mejor dicho de los valores relativos de las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y de enlace ( $E_{enl}$ ) entre los átomos que forman la capa. Estos tres modos de crecimiento son (figura 4):

- a. Frank-van der Merwe (FM).** Cuando  $E_{ads} > E_{enl}$  los átomos que llegan a la superficie del sustrato quedan fuertemente adsorbidos en su posición inicial sin la posibilidad de difundirse, y si la distribución de éstos átomos es homogénea sobre la superficie, los núcleos se extienden hasta formar una monocapa y el crecimiento se da entonces monocapa por monocapa.
- b. Volmer-Weber (VW).** En este modo de crecimiento la  $E_{ads} < E_{enl}$ , por lo tanto, los átomos que llegan a la superficie del sustrato se difunden para unirse y formar pequeños núcleos en forma de islas que crecen en tres dimensiones.
- c. Stranski-Krastanov (SK).** Es un modo de crecimiento intermedio entre FM y VW, ya que al inicio se forma una monocapa seguida por la formación de islas [29, 30].



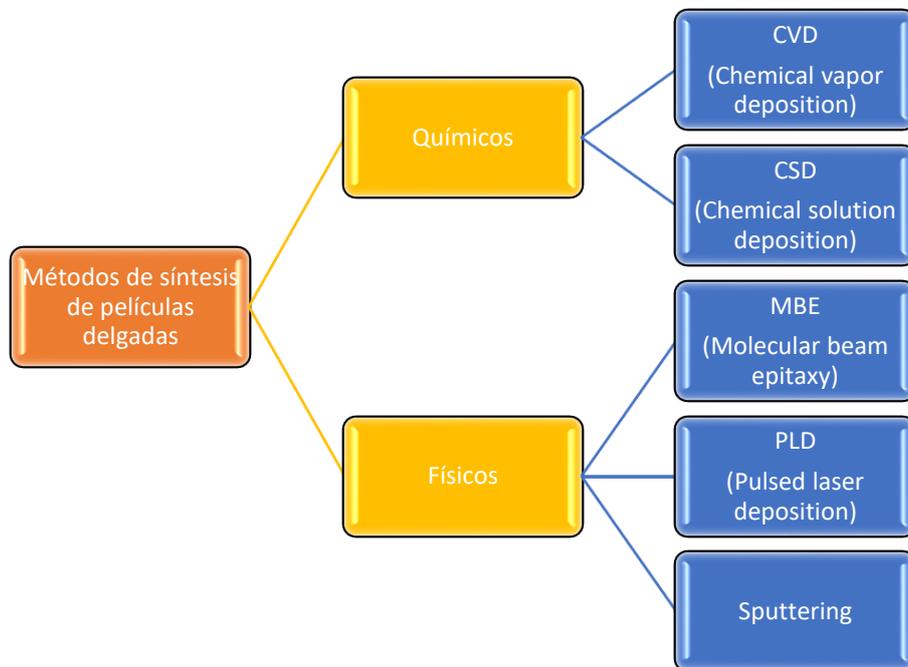
**Figura 4.** Esquema de los tres modos básicos de crecimiento de películas delgadas.

## 2.4. Métodos de síntesis.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de las películas delgadas dependen fuertemente de varios factores y uno de éstos es el método de síntesis que se utilice. Por esto, es de suma importancia conocer y escoger el método

correcto de síntesis tomando en cuenta el tipo de material a depositar, el sustrato, el área de depósito, costos, entre otros.

Los métodos para el depósito de películas delgadas se dividen básicamente en físicos y químicos como se muestra en la figura 5. A continuación se dará una breve explicación de cada método, haciendo especial énfasis en el método de erosión catódica (*sputtering*), ya que todas las muestras estudiadas en la presente tesis se elaboraron utilizando éste método.



**Figura 5.** Métodos de síntesis de películas delgadas.

### **2.4.1. Métodos químicos.**

#### **I. Depósito químico de vapor (CVD).**

El método CVD (*chemical vapor deposition*) utiliza el flujo controlado de uno o varios gases precursores dentro de una cámara que contiene el o los sustratos.

El sustrato se calienta y enseguida los gases precursores reaccionan en su superficie dando lugar al depósito de una película delgada sobre ésta. Con este método se obtiene un crecimiento capa por capa atómica [31].

## **II. Depósito químico a partir de una solución (CSD).**

CSD (*chemical solution deposition*) es un método de síntesis que utiliza una solución compuesta por los precursores que formaran la película. Esta solución química se prepara usando sales metálicas inorgánicas o metal-orgánicas las cuales se disuelven en solventes orgánicos o agua de manera estequiométrica. Para depositar esta solución sobre la superficie del sustrato existen diferentes técnicas, como: *spin-coating*, *dip-coating*, *spray-coating*. Una vez que se deposita la solución sobre el sustrato, este se seca y se puede realizar un tratamiento térmico posterior para lograr la cristalización de la película. Para obtener un espesor determinado se debe controlar la concentración de la solución o bien hacer más de un recubrimiento. Este tipo de métodos permite controlar la composición de la película mediante la composición de la solución, sin embargo, es complicado obtener películas epitaxiadas [32].

### **2.4.2. Métodos físicos.**

#### **I. Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE).**

La técnica *molecular beam epitaxy* (MBE) utiliza haces de átomos o moléculas en un entorno de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés). Estos haces inciden sobre un sustrato donde los átomos que llegan se adhieren a la superficie. Gracias al UHV, los átomos y moléculas del haz viajan en trayectos casi libres de colisiones hasta llegar al sustrato o bien a las paredes refrigeradas

de la cámara donde se condensan y, por lo tanto, se eliminan eficazmente del sistema. Este método permite un crecimiento lento y controlado capa por capa y sin contaminación debido al ultra alto vacío. Sin embargo, las técnicas de UHV son costosas [33].

## **II. Depósito por láser pulsado (PLD).**

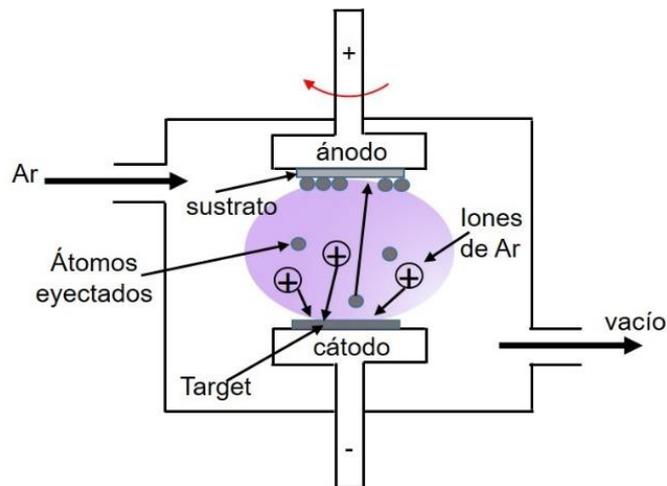
La síntesis de películas delgadas mediante PLD (*pulsed laser deposition*) se realiza a través de un láser, de suficiente energía, que arranca material de un blanco y posteriormente se deposita en la superficie del sustrato. Este método se utiliza especialmente para el depósito de películas delgadas de óxidos complejos con estructura tipo perovskita, puesto que este tipo de materiales resulta muy complejo obtenerlos con otros métodos de síntesis. Sin embargo, como todos los métodos de síntesis éste también tiene ciertas desventajas, una de ellas es la posibilidad de que se depositen pequeñas gotas de material en los extremos de la película, además de que sólo se pueden utilizar sustratos pequeños [30].

## **III. Pulverización catódica (*sputtering*)**

La pulverización catódica o *sputtering* es un sistema asistido por plasma de un gas inerte, generalmente argón (Ar). Para generar el plasma el gas es parcialmente ionizado mediante una descarga eléctrica, por lo tanto, es conformado por iones positivos, electrones, átomos neutros y fotones. Los iones energéticos del gas inerte bombardean la superficie de un blanco (*target*), que se encuentra conectado a una fuente de alimentación negativa (cátodo), provocando la expulsión de los átomos gracias al intercambio de momento

debido a las colisiones. Los átomos expulsados después llegan a la superficie de un sustrato (ánodo) donde se lleva a cabo el proceso de crecimiento de la película (Figura 6). El rendimiento de la pulverización catódica “S”, es el número de átomos expulsados de la superficie del blanco por ion incidente, y depende de varios factores como: la energía de los iones incidentes, la composición del blanco, la energía de enlace del blanco, la geometría experimental y el voltaje y la corriente con la que se produce la pulverización.

En el depósito con *sputtering* se bombardea toda la superficie del blanco y con esto se logra una mayor área de cobertura en sustratos. Además, gracias a la alta energía cinética que llevan los átomos arrancados del blanco, se logra una mejor redistribución y adhesión al sustrato, lo que conlleva a una mayor uniformidad, mejor densidad y menor rugosidad de la película. Otra ventaja del *sputtering* es que se pueden realizar depósitos a altas temperaturas gracias a la incorporación de un sistema de enfriamiento. También permite incorporar técnicas de caracterización, para monitorear la calidad de la película durante y después del depósito, tales como: medidor de espesores, RHEED, LEED, elipsometría y espectroscopía Auger. Por lo anterior se puede decir que el *sputtering* se ha convertido en uno de los métodos más versátiles para preparar películas de alta calidad de cualquier material [34, 35].



**Figura 6.** Esquema de un sistema de pulverización catódica o sputtering.

### a. DC/RF sputtering

Existen dos tipos de pulverización catódica o *sputtering*, DC o RF, dependiendo del tipo de fuente de alimentación utilizada. La pulverización mediante diodo de corriente directa (DC) se utiliza principalmente para depositar metales y es el tipo más económico y simple que existe, gracias a que es más fácil de controlar y permite una mayor corriente a menor presión de gas logrando una velocidad de depósito más alta.

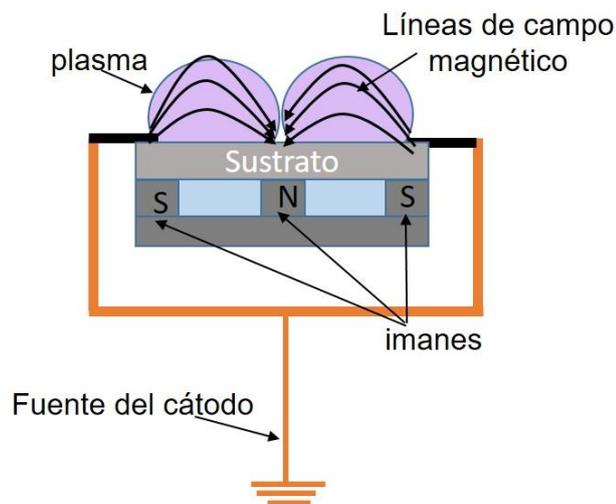
La configuración básica de un sistema DC *sputtering* consiste en colocar el *target* del material a depositar paralelo al sustrato que se va a recubrir, dentro de una cámara de vacío. Posteriormente la cámara se llena con el gas inerte (Ar) hasta una presión de 10 mTorr si el target a utilizar es de 2 in, o 20 mTorr si el target es de 1 in. Enseguida se aplica una corriente directa al target que es el cátodo y se aplica una carga positiva al sustrato que funge como ánodo. Los átomos de Ar eléctricamente neutros se ionizan por su colisión sobre la superficie del *target*

cargado negativamente y se da la expulsión de los átomos del material a depositar los cuales son atraídos por el ánodo o sustrato para formar la película. Cuando el material a depositar es aislante, después de que los iones golpean la superficie del *target*, su carga permanece localizada y con el tiempo se da la acumulación de carga positiva, lo cual puede generar un arco en el plasma que expulse gotas del material deteriorando la calidad en las películas e incluso puede conducir al cese completo de la pulverización. Para evitar esto, el material aislante debe ser bombardeado tanto por iones positivos como por electrones, y esto se consigue aplicando un potencial alterno en radiofrecuencia (RF). RF *sputtering* es la técnica ideal para este tipo de materiales aislantes, debido a que alternar el potencial eléctrico de la corriente, en el vacío, evita la acumulación de carga en cada ciclo. En el ciclo positivo los electrones son atraídos al *target* dándole un voltaje negativo. En la parte negativa del ciclo, la cual ocurre a una radiofrecuencia de 13.56 MHz, el bombardeo de iones del *target* continúa. Gracias a esto el RF *sputtering* es una de las técnicas más utilizadas en la industria de semiconductores para producir las películas de óxidos aislantes de las UTM incluyendo óxido de aluminio, óxido de silicio y óxido de magnesio [36].

### **b. Magnetron *sputtering***

La técnica de *sputtering* asistido por campo magnético se utiliza con la finalidad de incrementar la velocidad de depósito. Esto se logra mediante la utilización de un campo magnético que se consigue al colocar imanes detrás del cátodo o *target*. El campo magnético atrapa a los electrones que se encuentran cerca de la superficie del *target* y son forzados a seguir trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo magnético, consiguiendo con esto colisionar y ionizar

una mayor cantidad de átomos del gas Ar y por consiguiente una mayor velocidad de depósito (Figura 7). La principal desventaja del *sputtering* asistido con campo magnético es el desperdicio de material, debido a que la erosión del material no se da de manera uniforme, sino que es más intenso donde las líneas del campo son paralelas a la superficie del cátodo [35, 36, 37].



**Figura 7.** Esquema de un sistema de *sputtering* asistido por campo magnético.

## 2.5. Magnetización y susceptibilidad

La magnetización  $M$  se define como la densidad de momentos dipolares magnéticos de un material o bien como el momento magnético  $m$  por unidad de volumen  $v$ :

$$M = \frac{m}{v} \quad (3)$$

La mayor magnetización de un material se obtiene cuando todos los momentos dipolares del material se orientan en la misma dirección al aplicar un campo magnético externo  $H$  y corresponde a la magnetización de saturación  $M_s$ . Los

materiales ferromagnéticos son los que presentan un ordenamiento paralelo de los momentos magnéticos de los átomos que lo forman. Los dominios internos del material tienen una magnetización espontánea aun en la ausencia de un campo magnético externo. Materiales como el hierro, cobalto y níquel, son ferromagnéticos a temperatura ambiente pues poseen altos valores de la temperatura de Curie.

Puesto que las unidades del momento magnético son erg/Oe, entonces las unidades de magnetización son erg/Oe cm<sup>3</sup>, o bien emu/cm<sup>3</sup> ya que un emu es igual a un erg/Oe.

Las propiedades magnéticas de un material se caracterizan no sólo por el signo y la magnitud de  $M$ , sino también por cómo varía ésta respecto a  $H$ . La variable que relaciona la magnetización  $M$  y el campo magnético  $H$  es la susceptibilidad magnética  $\chi$ :

$$M = \chi H \quad (4)$$

De la ecuación 4 se obtiene que  $\chi$  tiene unidades de emu/Oe cm<sup>3</sup>, por lo tanto,  $\chi$  es adimensional, ya que emu/cm<sup>3</sup> equivale en magnitud a un Oe.

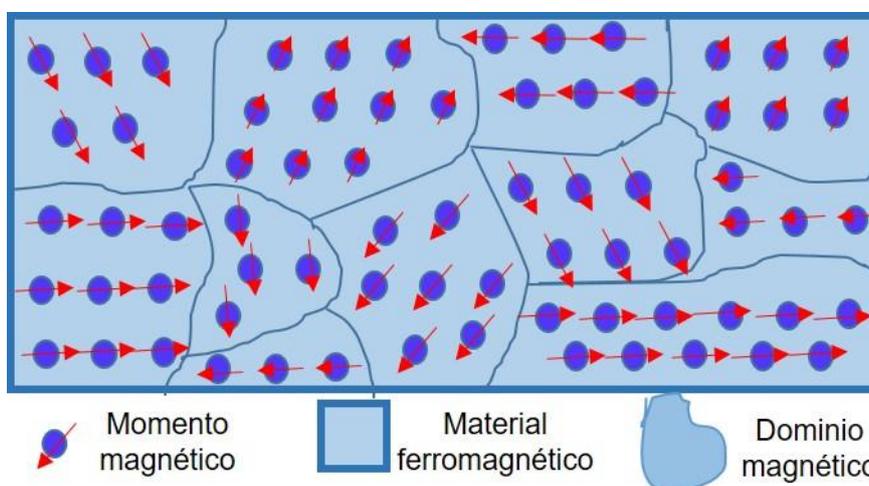
Cabe destacar que  $\chi$  corresponde a la susceptibilidad volumétrica  $\chi_v$ , ya que  $M$  es momento magnético por unidad de volumen [38].

## **2.6. Tipos de magnetismo**

Para clasificar los materiales según su tipo de magnetismo se puede tomar como referencia el comportamiento de  $\chi$ , ya que su valor está en función de la estructura magnética del material.

### 2.6.1. Ferromagnetismo (FM).

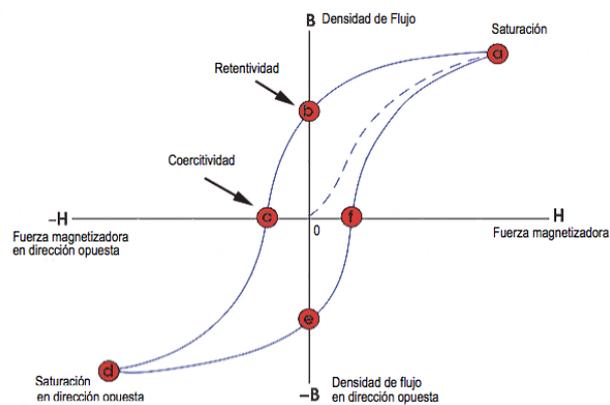
Los materiales ferromagnéticos son: metales de transición Fe, Co y Ni, tierras raras con número atómico entre 64 y 69, aleaciones de elementos ferromagnéticos y algunas aleaciones de Mn como MnBi. Estos materiales están divididos en zonas llamadas dominios magnéticos, dentro de los cuales los dipolos magnéticos se alinean paralelamente (Figura 8). Dichos dominios se encuentran orientados de forma aleatoria y por lo tanto no existe magnetización neta en el material. Al aplicarle un campo magnético externo  $H$  a estos materiales, los dominios magnéticos se orientan en dirección al campo aplicado. Al retirar dicho campo, no todos los momentos magnéticos de los dominios vuelven a su orientación original, sino que se quedan orientados en la dirección del campo aplicado dando lugar a la magnetización remanente [39].



**Figura 8.** Dominios magnéticos de un material ferromagnético, antes de aplicar un campo magnético externo.

Este proceso de magnetización se puede observar en las típicas curvas de magnetización ( $M$  vs.  $H$ ) (Figura 9). La curva de magnetización de un material

ferromagnético no es lineal debido a que estos materiales tienen una susceptibilidad positiva grande que varía con  $H$  hasta llegar a un valor máximo. Además, a valores altos de  $H$  la magnetización adquiere un valor constante y es cuando el material alcanza su magnetización de saturación  $M_s$ . Cuando el campo externo se retira y vuelve al valor de 0,  $M$  no regresa a 0 y se genera un lazo de histéresis, lo cual significa que el material tiende a conservar su magnetización aún en ausencia del estímulo que la ha generado [38].

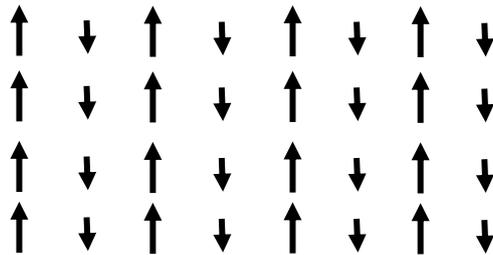


**Figura 9.** Curva de magnetización ( $M$  vs.  $H$ ).

### 2.6.2. Ferrimagnetismo (FiM).

Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares a nivel macroscópico, pero la principal diferencia entre ambos es como se originan sus momentos magnéticos. En el ferrimagnetismo se produce ordenamiento magnético de todos sus momentos magnéticos de tal manera que están en la misma dirección, pero algunos en diferente sentido, es decir, algunos de ellos se orientan en sentido opuesto y se anulan entre sí, sin embargo, estos momentos magnéticos no consiguen anular por completo la magnetización (Figura 10). Esto se debe a que algunos materiales poseen átomos o iones con momentos magnéticos diferentes y cuando estos momentos magnéticos se alinean de

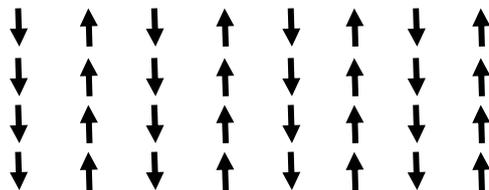
forma antiparalela se produce un momento magnético neto en una dirección. Otra diferencia entre los materiales ferro y ferrimagnéticos es que la magnetización de saturación de los materiales ferri es más pequeña que la de los ferro. Ambos materiales por encima de la temperatura de Curie pasan a ser paramagnéticos [40].



**Figura 10.** Momentos magnéticos en un material ferrimagnético.

### 2.6.3. Antiferromagnetismo (AFM).

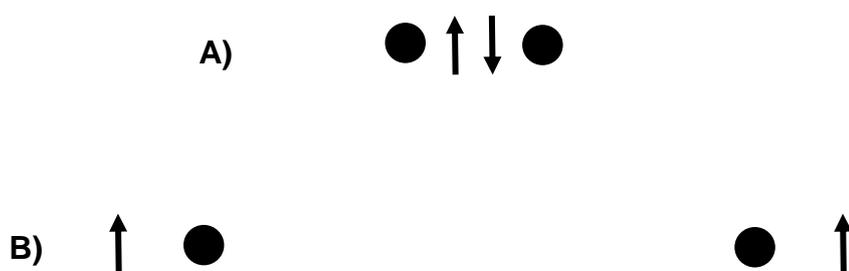
Los materiales antiferromagnéticos también están divididos en dominios magnéticos, pero los momentos magnéticos de sus átomos se alinean de forma antiparalela (figura 11), por lo cual el momento magnético neto es nulo. La susceptibilidad de estos materiales es positiva, pero muy pequeña ( $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ ) y por encima de la temperatura de Néel pierden la interacción antiferromagnética y se convierten en paramagnéticos.



**Figura 11.** Momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

#### 2.6.4. Interacción de intercambio directo.

La interacción de intercambio es un efecto mecánico cuántico que pasa cuando electrones desapareados del mismo o diferentes átomos o iones solapan sus funciones de onda de forma directa sin la necesidad de un puente diamagnético. Esta interacción es una exposición del principio de exclusión de Pauli, ya que se relaciona con la repulsión entre átomos e impide que la materia colapse. Específicamente en magnetismo, la interacción de intercambio entre los iones magnéticos vecinos forzarán a los momentos individuales a una alineación antiparalela (antiferromagnética) cuando las distancias interatómicas sean pequeñas, o paralela (ferromagnética) para distancias interatómicas mayores (Figura 12). Por lo tanto, es uno de los procesos principales por el que los momentos magnéticos se alinean entre sí y forman estados ordenados magnéticamente.



**Figura 12.** a) Alineación antiparalela para distancias interatómicas pequeñas y b) alineación paralela para distancias interatómicas grandes.

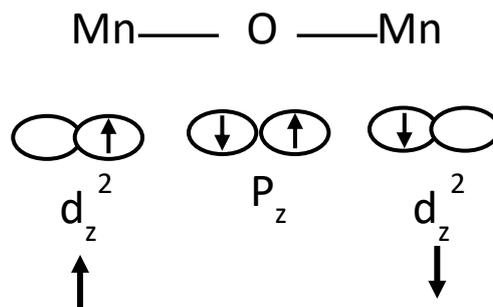
#### 2.6.5. Interacción de superintercambio.

La interacción de superintercambio se propuso en 1934 por Hendrik Kramers al notar que en cristales del óxido de manganeso (II)  $MnO$ , existía interacción entre

los iones de  $Mn^{2+}$  a pesar de estar separados por un anión de oxígeno, no magnético. Entonces, este tipo de interacción se refiere al acoplamiento magnético que se da entre dos átomos cuando sus orbitales magnéticos interactúan a través de un puente diamagnético como: un anión ( $O^{2-}$ ) o un halógeno ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ). Por lo tanto, la interacción de superintercambio es el resultado de una *polarización del espín* de los electrones del puente diamagnético (orbitales p doblemente ocupados), por parte de los orbitales magnéticos (tipo d ó f parcialmente ocupados) (Figura 13). El acoplamiento resultante puede ser ferro- o antiferromagnético según el carácter del solapamiento y los orbitales involucrados. Por ejemplo, cuando se trata de dos cationes del mismo elemento con el mismo estado de oxidación, el tipo de interacción de superintercambio puede ser predicho por el ángulo catión-puente-catión, siendo antiferro- para ángulos de 180 grados y acoplamiento ferro- con ángulos de 90 grados lo que obedece a las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson, las cuales se enuncian de la siguiente manera:

- i. Cuando dos cationes tienen orbitales 3d ocupados individualmente que apuntan el uno hacia el otro dando grandes integrales de superposición y salto, el intercambio es fuerte y antiferromagnético. Este es el caso habitual, para enlaces  $120-180^\circ$  M-O-M.
- ii. Cuando dos cationes tienen una integral de superposición entre orbitales 3d ocupados individualmente que por simetría es cero, el intercambio es ferromagnético y relativamente débil. Este es el caso de los enlaces a  $90^\circ$  M-O-M.

- iii. Cuando dos cationes tienen una superposición entre orbitales 3d ocupados individualmente y orbitales vacíos o doblemente ocupados del mismo tipo, el intercambio es ferromagnético y relativamente débil.



**Figura 13.** Acoplamiento de superintercambio en el MnO.

### 2.6.6. Anisotropía magnetocristalina.

Los materiales magnéticos tienen anisotropía magnetocristalina cuando presentan diferentes valores de susceptibilidad magnética, según las diferentes direcciones en la que se magnetiza el material. Es decir, éstos materiales necesitan más energía para alcanzar la magnetización de saturación en ciertas direcciones que en otras y dichas direcciones están relacionadas con la estructura cristalina del material.

La principal causa de este tipo de anisotropía es la interacción spin-orbita, la cual ocasiona que, al variar la dirección de un momento atómico individual, también se modifica la orientación de la nube electrónica a la cual pertenece, respecto a la estructura cristalina del material. Esto da lugar a que existan direcciones energéticamente más favorables que otras para la orientación de los momentos magnéticos. La dirección más favorable para la magnetización se conoce como

el eje de fácil magnetización, y corresponde a la dirección en la cual la susceptibilidad magnética es máxima.

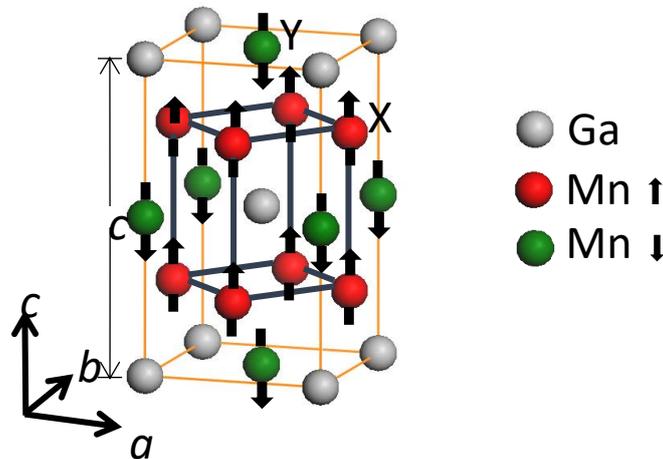
$$K_u = \frac{M_s H}{2} \quad (5)$$

Los materiales con alta anisotropía magnetocristalina tienen alta coercitividad, por lo tanto, es más difícil su desmagnetización y se les llama materiales ferromagnéticos duros. Este tipo de materiales se utilizan para la elaboración de imanes permanentes.

## 2.7. Mn<sub>3</sub>Ga

El Mn<sub>3</sub>Ga forma tres fases, de las cuales sólo dos son estables. La primera fase es la tipo Heusler D0<sub>3</sub>, la cual se trata de una fase cúbica no estable [41]. Haciendo recocido a altas temperaturas del Mn<sub>3</sub>Ga, se obtuvo en 1970 la fase D0<sub>19</sub> hexagonal antiferromagnética por Kren y Kadar [42]. La última fase que forma el Mn<sub>3</sub>Ga es la D0<sub>22</sub> tetragonal, siendo esta última la de mayor interés en el presente trabajo. El Mn<sub>3</sub>Ga tetragonal ( $\tau$ ) es un tipo de estructura Heusler L2<sub>1</sub> cúbica distorsionada, puesto que la celda se encuentra elongada ~27% a lo largo del eje *c* y su grupo espacial es el I4/mmm, número 139 [4]. Las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos que se caracterizan por presentar propiedades magnéticas, aún y cuando ninguno de sus constituyentes en estado puro sean ferromagnéticos, y cuya composición es X<sub>2</sub>YZ, donde X y Y corresponden a átomos de metales de transición y Z es un semiconductor o metal no magnético. En el  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga, X y Y corresponden a átomos de Mn los cuales ocupan las posiciones de Wyckoff 4d tetraédricas y 2b octaédricas dentro de la estructura tetragonal, mientras que Z corresponde al átomo de Ga el cual ocupa la posición 2a. Los parámetros de red de la celda unitaria del  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga son

$a = b = 3.9 \text{ \AA}$  y  $c = 7.1 \text{ \AA}$ , y cada celda unitaria contiene dos unidades de la fórmula de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , es decir, cada celda tiene en total 6 átomos de Mn y 2 de Ga (Figura 14) [42].



**Figura 14.** Estructura tetragonal del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ .

En la figura 14 se puede apreciar que los espines de los átomos de Mn que se encuentran en las posiciones 2b (spines hacia abajo) se acoplan de forma ferromagnética entre sí, y anti-ferromagnética con los espines de los Mn en las posiciones 4d (spines hacia arriba), dando como resultado una estructura ferrimagnética en general, con planos alternados de momentos hacia arriba y hacia abajo, ambos perpendiculares con el eje *c* cristalográfico [43]. El momento magnético para cada átomo de Mn es:  $\text{Mn}_{2b} = 2.8 \pm 0.3 \mu_B$  y  $\text{Mn}_{4d} = 1.6 \pm 0.2 \mu_B$  [44].

Como se mencionó anteriormente, el  $\tau\text{-Mn}_3\text{Ga}$  es un compuesto binario que en años recientes ha llamado mucho la atención por su posible aplicación en dispositivos magnetoelectrónicos, particularmente en memorias STT-MRAM. Esto gracias a sus propiedades magnéticas, como su alta temperatura de Curie (770 K) [42], baja magnetización ( $M_s = 110 \text{ emu/cm}^3$ ), alta anisotropía uniaxial

( $K_u = 0.89 \text{ MJ m}^{-3}$ ) y alta polarización de spin (58%) [4]. Con el fin de mejorar aún más dichas propiedades, en el presente trabajo se dopó con C el  $\tau\text{-Mn}_3\text{Ga}$ , puesto que existen antecedentes de dopaje con C en materiales binarios similares donde se han obtenido resultados satisfactorios, tal es el caso del  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  y el  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Al dopar el  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  con carbono se logró incrementar la temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 296 K a 450 K [7, 8], mientras que el  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  sufrió una transición de material anti ferromagnético (AFM) a ferromagnético (FM) con una  $T_c$  de 350 K [9, 10].

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallará como se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga policristalinas y epitaxidas, tanto puras como dopadas con carbono. Además, se dará una breve explicación de las técnicas que se utilizaron para la caracterización de dichas películas.

#### 3.1. Sustratos y capas *buffer*.

Para la síntesis de películas delgadas policristalinas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga se utilizó como sustrato el Si(001), con una capa superficial de 5 nm de SiO<sub>2</sub> amorfo, que es conocido como óxido nativo y que esta presente en todos los sustratos de silicio. Sustratos de MgO(001) monocristalino se emplearon en el crecimiento de las películas epitaxidas de Cr/ $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga y Mo/ $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga.

El tamaño de sustrato que se utilizó para la síntesis de cada película policristalina o epitaxiada fue de aproximadamente 1-2 cm<sup>2</sup>.

Todos los sustratos se limpiaron con baños de acetona, etanol y agua destilada en ultrasonido por 10 minutos, posteriormente se secaron con una lámpara de luz infrarroja para eliminar todos los residuos de solventes.

#### 3.2. Elaboración del blanco (target) de Mn<sub>3</sub>Ga.

Se elaboraron dos blancos o *targets* de Mn-Ga, uno de 1" y el segundo de 2" de diámetro. El target de 1" se realizó con la técnica de fundición por arco y empleando las cantidades estequiométricas de Mn y de Ga puros para obtener la composición Mn<sub>3</sub>Ga. Para la elaboración de ambos targets, se utilizó Mn marca ALDRICH, en forma de hojuelas con espesor menor a 2 mm y pureza del 99%. Dichas hojuelas se limpiaron momentos antes de la fundición con una

solución de ácido nítrico y agua destilada, para eliminar la capa de óxido de Mn inherente en las hojuelas y obtener el Mn con un color plata brillante. Cabe mencionar que apenas las hojuelas de Mn son removidas del ácido éstas comienzan a oxidarse incluso cuando están sumergidas en etanol. Por esta razón es muy importante controlar las condiciones y tiempos de síntesis para minimizar, en la medida de lo posible, la oxidación superficial del Mn. El Ga utilizado también es marca ALDRICH con 99.99% de pureza, en estado sólido.

El *target* de 2" se elaboró con el horno de inducción magnética, utilizando un crisol de grafito recubierto con nanopartículas de nitruro de boro, para evitar la difusión del carbono hacia el *target*. El crisol se coloca dentro de un tubo de cuarzo, el cual se purga con Ar y posteriormente se genera vacío del orden de  $1 \times 10^{-2}$  Torr para evitar la oxidación de los metales. El pellet obtenido, posteriormente es maquinado para darle las dimensiones requeridas por el magnetrón.

### **3.3. Síntesis de películas policristalinas de $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga con y sin dopaje de carbono.**

Para la síntesis de todas las películas que se estudiaron en el presente trabajo, se utilizó un sistema de pulverización catódica (*sputtering*) Marca AJA International Modelo Orion-5 con 4 magnetrones de 2" y 1 de 1" de diámetro, dos fuentes de alimentación rf y una fuente dc. La presión de base en la cámara de crecimiento es del orden de  $5 \times 10^{-8}$  Torr (Figura 15). Además, el equipo cuenta con un medidor de espesores y un sistema de difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED) marca STAIB, los cuales también se utilizaron durante la síntesis de la mayoría de las películas.

Las primeras películas que se elaboraron fueron las policristalinas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga sobre Si(001)/SiO<sub>2</sub>, las cuales se crecieron con *rf-sputtering* utilizando el *target* de Mn<sub>3</sub>Ga de 1" y una presión de trabajo de 3 mTorr en la cámara de crecimiento. Se utilizaron 40 W de potencia con una velocidad de depósito aproximada de 3 nm/min y la temperatura de sustrato ( $T_s$ ) se varió de 250 a 350 °C. El espesor final de esta serie de películas fue de 10 nm. Posteriormente se elaboraron películas policristalinas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga sobre Si(001)/SiO<sub>2</sub>, mediante *rf-sputtering* utilizando la misma potencia y manteniendo la  $T_s$  a 300 °C, pero variando el tiempo de depósito para obtener películas con espesores de 2, 5, 10, 20 y 50 nm.

La siguiente etapa fue dopar con carbono (C) las películas policristalinas de Si(001)/SiO<sub>2</sub>/ $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga, lo cual se realizó mediante co-depósito con *rf-sputtering* usando un *target* comercial de grafito y el *target* de Mn<sub>3</sub>Ga, ambos de 2" de diámetro. La presión de la cámara durante el depósito fue de 3 mTorr y se mantuvo la  $T_s$  a 350 °C. El Mn<sub>3</sub>Ga se erosionó a una potencia de 25 W, con lo que se obtuvo una velocidad de depósito de 0.7 nm/min, y un espesor final de 100 nm, después de 2h 30 min de depósito. El C se erosionó utilizando potencias de 0, 25, 35, 45 y 60 W, para obtener fracciones molares ( $x$ ) de C iguales a 0.0, 0.06, 0.25, 0.5 y 1.18, respectivamente en las películas de Si(001)/SiO<sub>2</sub>/ $\tau$ -Mn<sub>3</sub>GaC <sub>$x$</sub> .



**Figura 15.** Sistema de pulverización catódica (sputtering) Marca AJA Modelo Orion-5.

### **3.4. Síntesis de películas epitaxiadas de $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga.**

Por último, se elaboraron películas epitaxiadas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga sobre capas *buffer* de cromo (Cr) y molibdeno (Mo), las cuales se depositaron sobre el sustrato MgO(001) utilizando *rf-sputtering*. Para la síntesis de la película de Cr se utilizó un target comercial de 2", el cual se erosionó a 100 W de potencia, manteniendo la  $T_s = 600$  °C durante 10 min, con lo que se obtuvo un espesor de 50 nm. Para el depósito de Mo la capa *buffer* de también se utilizó un target comercial de 2", se erosionó a 10 W de potencia durante 40 min, con una  $T_s = 850$ °C y se obtuvo un espesor final de 10 nm.

El  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga epitaxiado se creció usando *rf-sputtering* y el target de Mn<sub>3</sub>Ga de 2". La presión en la cámara de depósito se mantuvo a 3 mTorr y el target se erosionó a una potencia de 25 W. La velocidad de depósito aproximada a esta potencia fue de 0.6-0.7 nm/min y la  $T_s$  se mantuvo constante a 340 °C. El espesor de esta serie de películas epitaxiadas fue de 50 nm.

### 3.5. Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las muestras.

#### 3.5.1. Difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED).

La difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED) se utiliza para caracterizar la superficie de materiales cristalinos en tiempo real. Es decir, permite tener una imagen cualitativa de la calidad cristalina (rugosidad) del material en función del tiempo y determinar sus parámetros de red en diferentes direcciones cristalinas, mediante la rotación de la muestra alrededor de su eje normal.

En la figura 16 se muestra la configuración básica de un sistema RHEED, la cual está compuesta por un cañón de electrones, la muestra y la pantalla de visualización, la cual consiste en un recubrimiento de fósforo. Debido a que el ángulo de incidencia de los electrones en el RHEED es muy pequeño ( $1-3^\circ$ ), sólo los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra dispersan los electrones incidentes y contribuyen al patrón de difracción. Los electrones incidentes son acelerados por un potencial eléctrico de 30 kV.

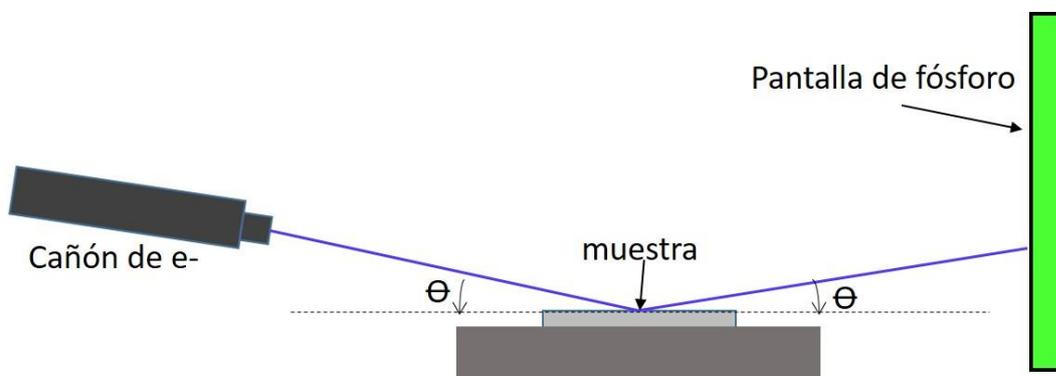
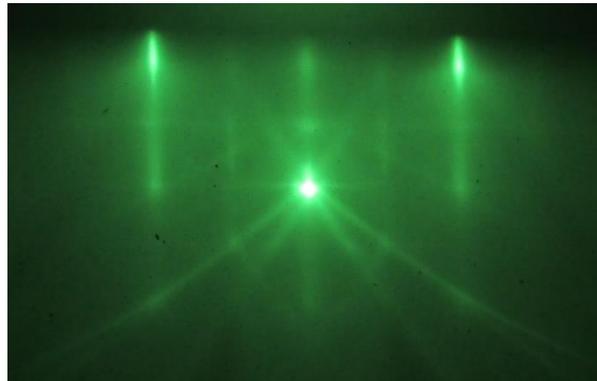


Figura 16. Configuración básica de un sistema RHEED.

Un patrón obtenido mediante RHEED se compone por dos tipos de difracción: cinemática y dinámica. Los electrones dispersados cinemática mente son aquellos que sufren sólo una dispersión elástica y forman los puntos o anillos del patrón, mientras que los electrones dispersados dinámicamente sufren varios eventos de dispersión y con esto pierden parte de su energía formando el fondo del patrón. En la Figura 17 se puede observar un patrón de RHEED de MgO (001) como ejemplo.



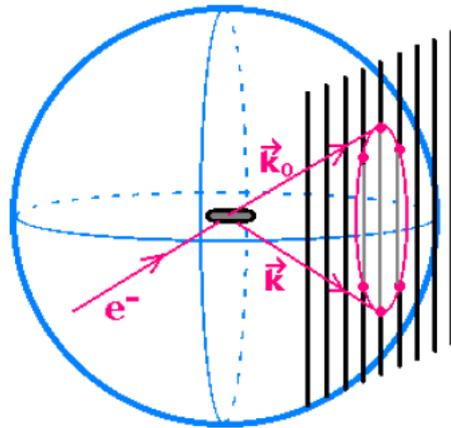
**Figura 17.** Patrón RHEED de un sustrato de MgO (001).

Para analizar la dispersión cinemática, se utiliza la esfera de Ewald con la cual se pueden encontrar las propiedades cristalográficas de la superficie de la muestra. La esfera de Ewald es una representación que indica que sólo aquellos puntos de la red recíproca que están en la superficie de la esfera pueden difractar. El radio de dicha esfera es  $K_1=2\pi/\lambda$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los electrones incidentes, por lo tanto, el radio de la esfera depende de la energía de los electrones incidentes.

Cabe señalar, que debido a que el RHEED únicamente ve la superficie de la muestra, la red recíproca de la superficie de un material monocristalino difiere de la de un material en bulto (3D), ya que la red recíproca de este último consiste en una serie de puntos, mientras que la red recíproca de la superficie del material se representa mediante una serie de barras infinitas que se extienden

perpendiculares a la superficie de la muestra debido a la falta de una tercera condición de difracción.

Cuando estas barras de la red recíproca cruzan la esfera de Ewald se cumplen las condiciones de difracción, sin embargo, sólo los bajos ordenes de difracción son incidentes sobre el detector (Figura 18).



**Figura 18.** Diagrama que muestra la intersección de la esfera de Ewald con una serie de varillas de la red recíproca, perpendiculares a la superficie de la muestra.

Si la superficie del material es extremadamente plana, la red recíproca se presenta como varillas muy finas de longitud infinita que al cortar la esfera de Ewald generan un patrón de difracción de puntos bien definidos alineados en torno a un semicírculo el cual corresponde a la zona cero de Laue. Esto es debido a la transformación de los nodos de la red directa en varillas por el efecto de la forma de la superficie que consiste en una red atómica bidimensional, la cual es considerada como un disco, la transformación de la forma de la muestra de la red directa a la red recíproca indica que cada nodo en la red recíproca es en realidad una varilla. A esta forma de los nodos en la red recíproca se les conoce como *crystal truncation rods*. Por otra parte, si la superficie de la muestra está poco rugosa, la representación de la superficie es un disco con un espesor mayor

a una monocapa atómica, lo que implica un ensanchamiento del espesor del disco, por consecuencia las varillas se ensanchan y al cortar la esfera de Ewald se ven líneas en el patrón de difracción. Si la rugosidad del material aumenta aún más, los electrones ya no sólo verán la superficie del material, sino que penetrarán en las protuberancias de la superficie de la muestra viéndola como un material en bulto en 3D y en este caso las líneas de la red recíproca ahora se convertirán en puntos dando lugar a un patrón de difracción semejante al que se observa por difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión.

Los patrones RHEED que se muestran en la presente tesis se obtuvieron con un equipo RHEED marca STAIB Instruments que opera a 30 kV. El sistema tiene integrado un equipo de bombeo diferencial para que el filamento pueda operar incluso cuando la presión de la cámara de crecimiento sea de 3 mTorr. Para que el filamento opere óptimamente, es necesario que éste se encuentre a una presión máxima de  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

### **3.5.2. Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que se utiliza para el estudio y análisis de materiales cristalinos a nivel microscópico, y con la cual se puede obtener información como: fases presentes en la muestra, textura, tensiones y microtensiones.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética, cuya longitud de onda va de los 10 a  $10^{-2}$  nm. Para la caracterización de los materiales cristalinos se utilizan rayos X de alta energía con longitud de onda de 0.1 nm aproximadamente.

Al interactuar con los átomos de la materia, los rayos X se dispersan de dos formas:

- a) Elástica. Los rayos X dispersados de esta forma no pierden energía, por lo que conservan su longitud de onda y generan el fenómeno de difracción.
- b) Inelástica. Los rayos X dispersados inelásticamente son los que después de sufrir una serie de choques al incidir con el blanco, pierden energía y dan lugar a la fluorescencia.

Por lo tanto, la difracción es básicamente un fenómeno de dispersión elástica de los rayos X, en el que intervienen un gran número de átomos que están dispuestos periódicamente en una red. Para que exista la difracción, la interferencia entre los rayos dispersados debe ser constructiva, es decir, los rayos dispersados deben estar completamente en fase, lo cual ocurre cuando la diferencia de sus trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda, tal y como lo muestra la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos,  $2\theta$  es el ángulo de difracción y está formado por el haz incidente y haz el refractado,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada.

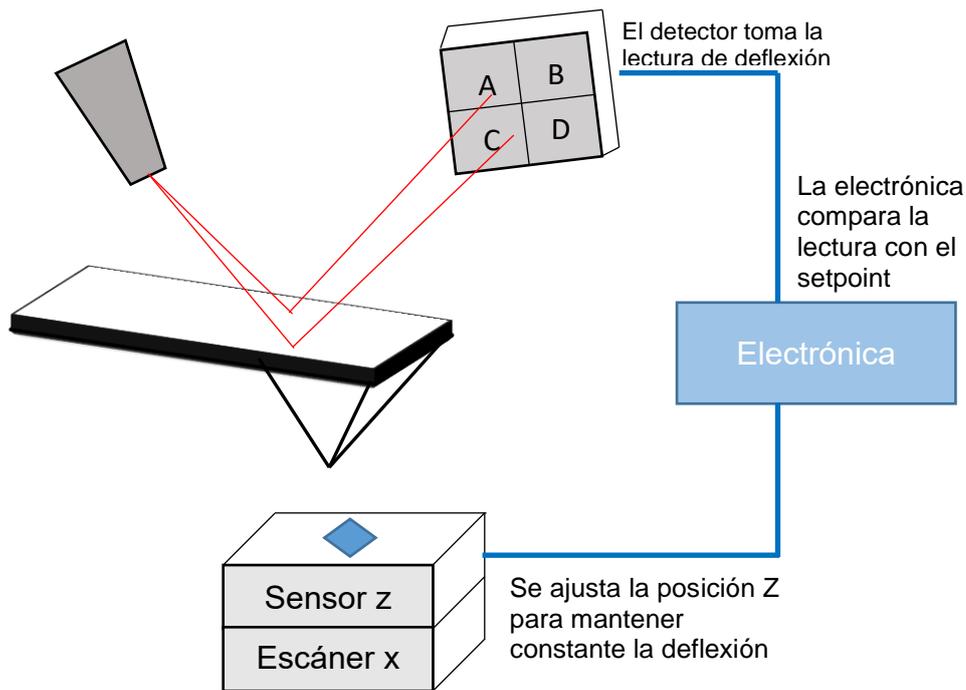
Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la presente tesis se realizaron utilizando un difractómetro marca Panalytical, modelo Xpert PRO, que cuenta con un tubo de Rayos X con blanco de cobre, cuya longitud de onda tiene un valor de  $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$  y utilizando geometría de haz rasante. Las mediciones

se realizaron a un paso de  $0.03^\circ$ , 20 segundos por paso, en un rango de  $20^\circ$  -  $80^\circ$ , con una duración total de 11 h 6 min 46 s.

### **3.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).**

El microscopio de fuerza atómica es una técnica esencial en el estudio de la topografía de los materiales micro y nanométricos. Su principio de operación se basa en el estudio de la deflexión de una sonda al interactuar con la superficie de la muestra. La sonda está compuesta por un cantiléver y una punta muy fina con curvatura de pocos nanómetros de diámetro, lo que hace posible medir las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra a través de la flexión del cantiléver. Por lo tanto, la medición precisa en la flexión del cantiléver es el punto clave de un AFM y para esto se han desarrollado sistemas de medición de deflexión con láser, que permiten medir flexiones en un rango de hasta  $0.1 \text{ \AA}$ .

En la figura 19, se muestra los componentes básicos de un AFM que son: La sonda formada por el cantiléver y la punta, encima se encuentra la fuente del rayo láser que apunta hacia la parte trasera del cantiléver, posteriormente el láser reflejado llega a un sensor de fotodiodo seccionado, el cual se encarga de detectar si el cantiléver se mueve hacia arriba o hacia abajo o si presenta torsión. Por último, el sensor está conectado a un sistema de retroalimentación con el que se formará la imagen final.



**FIGURA 19.** Configuración básica de un microscopio de fuerza atómica.

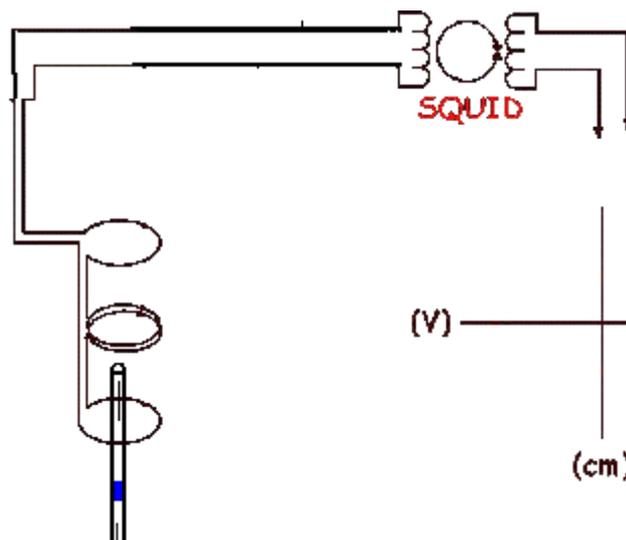
Inicialmente sólo se utilizaba el modo contacto, sin embargo, esto implica un mayor desgaste de la sonda y daños a la muestra, por lo que actualmente también se utiliza en modo dinámico. Dentro de los métodos dinámicos, se encuentra el modo de contacto intermitente o conocido en inglés como *tapping mode*. Este método, es el que se utilizó para la obtención de las micrografías mostradas en el presente trabajo, y consiste básicamente en hacer vibrar el cantiléver con amplitudes de entre 5 y 200 nm, siendo la amplitud seleccionada el parámetro que se mide y se envía al circuito de retroalimentación del microscopio. El *modo tapping*, es un método muy versátil, ya que puede trabajar tanto en condiciones ambientales como en vacío.

### 3.5.4. Magnetómetro SQUID.

El magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) es un equipo que permite detectar momentos magnéticos muy pequeños (del orden de  $10^{-8}$  emu), mediante un anillo superconductor cerrado con una o dos uniones

Josephson, por la cual circula una corriente eléctrica mediante efecto túnel y es muy sensible a cambios de estado en tiempos de pocos picosegundos, por lo cual es apto para observaciones directas de efectos electrodinámicos cuánticos. Mediante la medición del voltaje inducido debido a un cambio en el flujo magnético ocasionado por una pequeña muestra, se obtiene información de la magnetización y susceptibilidad de la muestra en un rango grande de temperatura de 1.7 a 300 K y campos magnéticos hasta de 5 ó 7 T según el modelo del equipo.

El SQUID tiene un motor de paso que mueve la muestra problema a lo largo de un eje vertical para alterar el campo magnético alterno que es producido por una bobina primaria (bobina de excitación), la cual es alimentada por una corriente alterna, posteriormente, la inducción del voltaje producido es captado por una bobina secundaria (bobina de captación) (Figura 20). Esta señal llega posteriormente a un amplificador de frecuencia VHF para reconvertir la señal en un voltaje analógico.



**Figura 20.** Diagrama de magnetómetro SQUID.

La magnetización se mide habitualmente haciendo un movimiento repetitivo de la muestra hacia arriba a lo largo de cierta distancia y posteriormente leyendo el voltaje de salida del detector SQUID. Si el voltaje del SQUID presenta un número suficiente de datos puntuales, entonces el voltaje puede ser representado gráficamente con una función de posición de la muestra [45].

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Películas policristalinas de Mn<sub>3</sub>Ga.

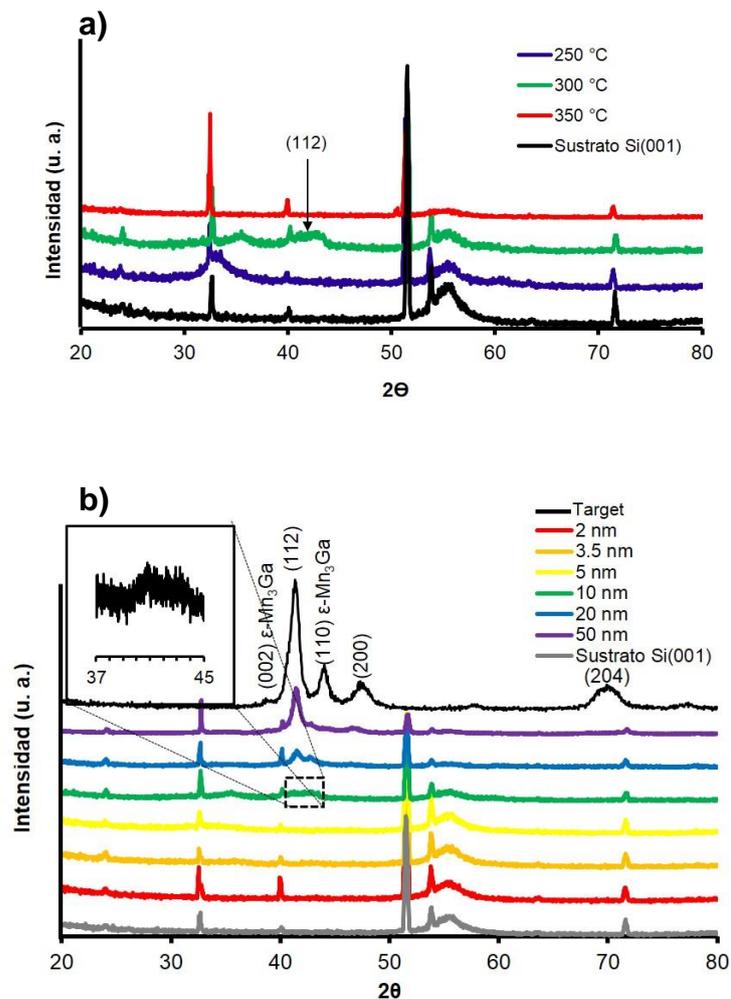
En el presente apartado se mostrará el análisis de los resultados de las películas delgadas policristalinas de Mn<sub>3</sub>Ga crecidas por *rf-sputtering*, sobre sustratos de Si(001)/SiO<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas de sustrato ( $T_s$ ) y de diferente espesor.

#### 4.1.1. Difracción de rayos X.

Se utilizaron diferentes temperaturas de sustrato, durante el crecimiento de películas policristalinas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga de 10 nm de espesor, con el fin de encontrar la temperatura óptima para obtener la mejor calidad cristalina en las películas. A continuación, en la Figura 21 (a) se presentan los patrones de difracción de rayos X (DRX) que se obtuvieron de las películas crecidas a  $T_s = 250, 300, \text{ y } 350$  °C. Además, se incluye el patrón de DRX del sustrato Si(001)/SiO<sub>2</sub> para fines de comparación. En dicha figura, se puede observar que sólo en la película que se creció a una  $T_s = 300$  °C, aparece a  $41.5^\circ$  un pico correspondiente a la familia de planos (112) de la fase tetragonal ( $\tau$ ) del Mn<sub>3</sub>Ga, mientras que, en los difractogramas de las películas crecidas a diferentes  $T_s$ , sólo aparecen picos correspondientes al sustrato.

Una vez que se eligió 300°C como la temperatura idónea de crecimiento de películas policristalinas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga, se varió el tiempo de depósito con el fin de obtener películas de diferente espesor y nuevamente evaluar su calidad cristalina mediante DRX. En la Figura 21 (b) se muestra la evolución de los patrones de DRX al variar el espesor de las películas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga, de los cuales se puede decir que el volumen de las películas ultradelgadas (<10 nm) es demasiado pequeño comparado con el del sustrato de silicio, por lo tanto, no es

posible detectarlo por rayos X y en el patrón no aparecen picos correspondientes al  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga. Sin embargo, en la película de 10 nm se presenta un pico a 41.2° correspondiente a la familia de planos (112), el cual se puede observar en el recuadro que se insertó dentro de la figura. Por otro lado, la película de 50 nm presenta un ligero desplazamiento del pico (112) hacia la izquierda, lo que indica una deformación por tensión. Por último, cabe señalar que en los difractogramas de las películas delgadas no se presentan picos correspondientes a la fase hexagonal ( $\epsilon$ ) del Mn<sub>3</sub>Ga, los cuales si se observan claramente en el patrón de DRX del *target* de Mn<sub>3</sub>Ga.

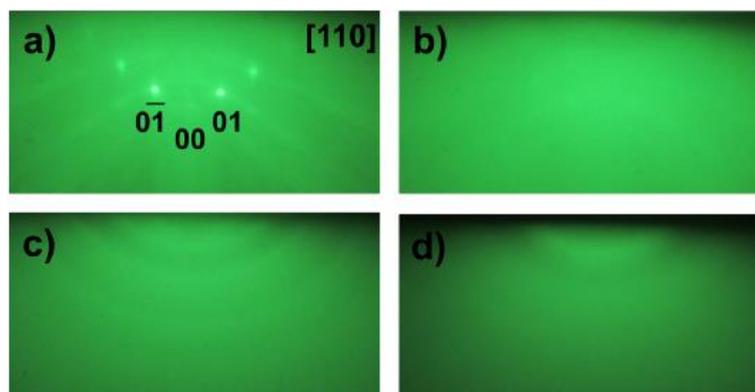


**Figura 21.** Patrones de DRX de películas policristalinas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga a) 10 nm de espesor crecidas a diferentes temperaturas, b) de diferente espesor crecidas a Ts = 300°C.

#### 4.1.2. Difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED).

Como se mencionó anteriormente, mediante el RHEED se pueden obtener patrones de difracción de la superficie de la película en tiempo real a lo largo de un ángulo azimutal seleccionado, por lo tanto, dicha técnica se utilizó para evaluar la calidad cristalina de la superficie de las películas, durante el crecimiento, dependiendo del espesor y la temperatura. En la Figura 22(a), se muestra un patrón de RHEED del sustrato (Si(001)/SiO<sub>2</sub>) que se obtuvo a lo largo de la dirección [110], y en el cual se pueden apreciar puntos de difracción que desaparecen progresivamente con el depósito del Mn<sub>3</sub>Ga (Figura 22(b)).

La Figura 22(c), se presenta un patrón de RHEED formado por anillos concéntricos correspondientes a una superficie ordenada policristalina, que aparece a un espesor de 13 nm de Mn<sub>3</sub>Ga y se mantiene a espesores mayores. Para probar la estabilidad térmica de la película ultradelgada de 2 nm, se calentó hasta 550 °C y se observó que el patrón de RHEED cambió de un fondo continuo (Figura 22(b)) a un patrón de anillos como se muestra en la Figura 22(d), lo que indica que los nanocristales se unieron y formaron zonas organizadas más grandes.



**Figura 22.** Patrones de RHEED obtenidos durante el crecimiento de películas delgadas de Mn<sub>3</sub>Ga. a) Sustrato de Si(001)/SiO<sub>2</sub> a lo largo de la dirección [110], b) fondo continuo para películas delgadas con espesor <10 nm, c) patrón policristalino formado por anillos para películas delgadas con espesor >13 nm, y d) patrón de anillos obtenido con el recocido a 550 °C de la película de 2 nm.

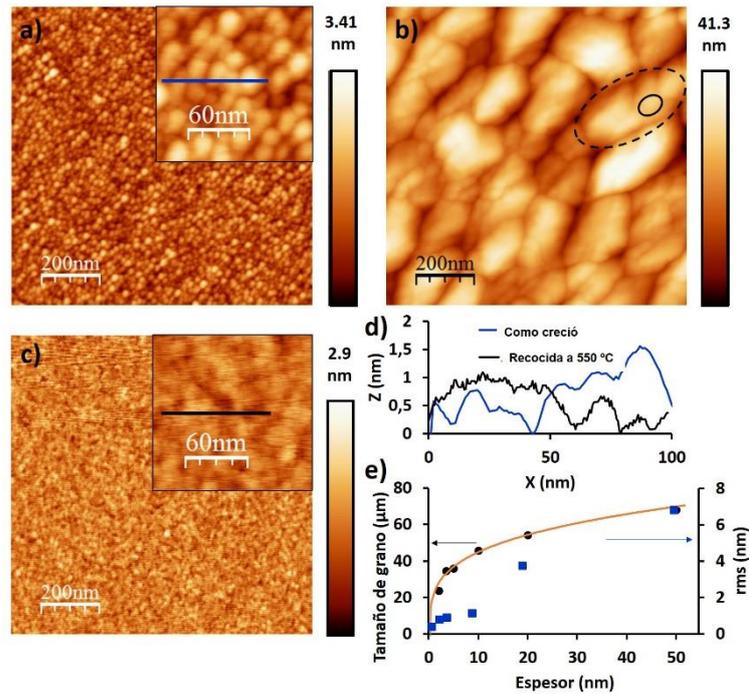
### 4.1.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para evaluar la morfología superficial de las muestras, se hizo un escaneo de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  con AFM. Las micrografías obtenidas de las películas de 2 y 50 nm de espesor de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  se muestran en las Figuras 23 (a) y 23 (b), respectivamente. La primera está constituida por cristalitas con un diámetro promedio de 27 nm, el cual aumenta a 67 nm al incrementar el espesor de la película a 50 nm. La baja energía libre de superficie de  $\text{SiO}_2$  ( $\sigma = 0.3 \text{ J/m}^2$ ) no favorece la adherencia de los átomos a su superficie, por lo tanto, esto provoca una alta tasa de nucleación, seguida por un crecimiento tridimensional en las etapas iniciales del crecimiento de la película de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ . Posteriormente, se da un crecimiento de grano en el plano junto con difusión superficial, por lo cual se forman conglomerados de  $\sim 250 \text{ nm}$  para minimizar el área superficial expuesta (Figura 23(b)).

En la Figura 23(e) se presenta un gráfico la variación del tamaño de grano y la rugosidad respecto al espesor de la película. La evolución del tamaño de grano se puede ajustar con la expresión de cinética de crecimiento dada por  $G^n = k_0 t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ , donde  $n$  es el exponente de la cinética de crecimiento del grano,  $k_0$  el factor pre exponencial,  $t$  el tiempo,  $Q$  la energía de activación aparente,  $R$  la constante de los gases y  $T$  temperatura absoluta [46]. Ajustar los valores experimentales del tamaño promedio de grano con la expresión anterior conduce a que  $n = 3.33$ , muy cercano a 3 que corresponde a un crecimiento tipo Ostwald *ripening* o envejecimiento de Ostwald, el cual consiste en que granos muy pequeños son disueltos para que los átomos constituyentes se adhieran a granos más grandes con menor energía de superficie por unidad de volumen. En este punto es importante recalcar que partículas muy pequeñas tienen una alta

energía de superficie por unidad de volumen lo que las hace más inestables que partículas más grandes. En otras palabras, para las películas de  $Mn_3Ga$  crecidas sobre  $Si(001)/SiO_2$ , la velocidad de depósito es de 2.9 nm/min, mientras que el crecimiento radial del grano es de 12.6 nm/min. Para un solo grano, la tasa de crecimiento en el plano es mayor que la tasa de depósito.

La evolución de la rugosidad contra el espesor sigue un comportamiento lineal, lo que sugiere que el equilibrio, entre el tamaño máximo de grano y la velocidad de nucleación, aun no se ha logrado para una película de 50 nm. En la Figura 23 (c), se muestra una micrografía de AFM de la película ultradelgada de 2 nm después del recocido a 550 °C, en la cual se pueden observar granos más grandes que los que se presentan antes del recocido. Lo anterior se puede observar mejor con los perfiles de línea que se hicieron en los recuadros de las Figuras 23(a) y 23(c) y que se muestran en la Figura 23(d), ya que estos demuestran la formación de zonas más grandes después del recocido. Estas áreas se forman por coalescencia conduciendo a una reducción significativa de la rugosidad rms de 3 a 0,3 nm que coincide con la rugosidad típica de un sustrato de  $Si(001)/SiO_2$ . Esto indica que el tratamiento térmico coadyuva a formar una capa de mojado. Esto sugiere que depósitos sobre esta capa de baja rugosidad tendrán también una baja rugosidad, siendo esto una posible vía para reducir la rugosidad de películas de mayores espesores.



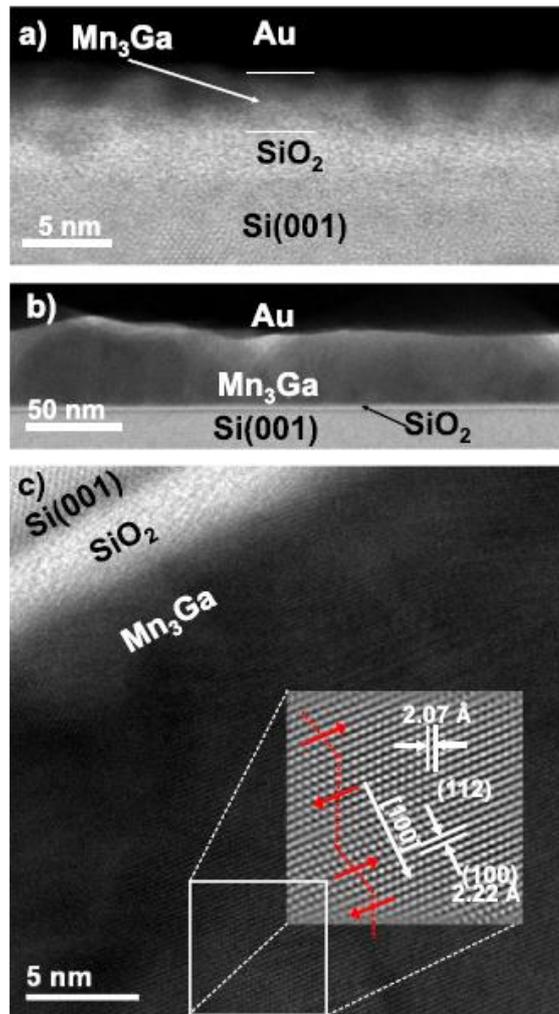
**Figura 23.** Micrografías AFM de películas de Mn<sub>3</sub>Ga con espesor de a) 2 nm, b) 50 nm, y c) 2 nm después de un recocido a 550 °C. d) Muestra los perfiles de línea de los recuadros en las micrografías a) y c). e) Evolución del tamaño de grano y rugosidad contra espesor.

#### 4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Las micrografías de alta resolución con MET de las películas de 2 y 50 nm de espesor se muestran en las figuras 24(a) y 24(c), con las cuales se confirma el espesor de ambas muestras. El crecimiento de la película de Mn<sub>3</sub>Ga es tridimensional, esto se puede observar en la interfase con la capa de Au. En la Figura 24(b) se muestra una micrografía de MET con menor magnificación, de la película de 50 nm, en esta se puede observar que de acuerdo con los experimentos de AFM, la película está constituida por granos grandes de 80 nm de diámetro en el plano. En la Figura 24(c), se pueden distinguir grandes zonas cristalinas (confirmando la maduración de Ostwald). La imagen insertada en la Figura 24(c), es una imagen que se filtró usando la transformada de Fourier del área seleccionada. En ésta se midieron dos distancias interplanares: 2.07 y 2.22

Å, correspondientes a los planos (112) y (100) del  $Mn_3Ga$ , respectivamente. Las distancias interplanares correspondientes a estas familias de planos en el material en bulto son: 2.05 y 2.18 Å, lo que implica que se induce tensión en la película a lo largo de las direcciones [100] y [111], respectivamente. Por lo tanto, se debe encontrar una deformación para compensar, a lo largo de la dirección [0-21], que es perpendicular al plano de la micrografía. Los planos (112) y (100) forman un ángulo de  $66^\circ$ , mientras que en el material en bulto el ángulo es de  $62.2^\circ$ , lo que corresponde a una deformación de  $3.8^\circ$ . Además, en la zona filtrada, también se pueden observar cristales gemelos a lo largo de la dirección [100], donde los planos (100) cambian su dirección  $180^\circ$ , aproximadamente cada 8 planos como se indica con la línea roja punteada. Este defecto bidimensional conocido como maclas probablemente aparece para compensar el ángulo de distorsión entre los planos (112) y (100).

Durante las observaciones con MET de alta resolución, también se realizó análisis EDS para determinar la composición química de la película y se encontró que la concentración de Mn se reduce ligeramente debido a la difusión de éste hacia la capa de Au y al sustrato de Si, por lo tanto, la composición final es  $Mn_{2.76}Ga$ . Cabe mencionar que también se ha observado alta difusión de Mn en películas delgadas de Mn-Ge [47].



**Figura 24.** Micrografías de TEM de película de  $Mn_3Ga$  de a) 2 nm y b) 50 nm. c) Micrografía de HR-TEM de la película de 50 nm.

#### 4.1.5. Mediciones magnéticas $M(H)$ .

En la Figura 25 se presentan las mediciones  $M(H)$  en el plano ( $\parallel$ ) y perpendicular al plano ( $\perp$ ) de las muestras con 2, 10 y 50 nm de espesor, después de la eliminación de la componente diamagnética del sustrato. Esta eliminación se realiza matemáticamente, al calcular la susceptibilidad diamagnética de un sustrato limpio de Si/SiO<sub>2</sub>, mediante un ajuste a la línea recta experimental para un volumen dado de sustrato. En los resultados posteriores referentes a las

mediciones magnéticas se utilizará la susceptibilidad diamagnética del MgO para las películas monocristalinas.

La película de 2 nm de espesor tiene una magnetización de saturación en el plano  $M_s^{\parallel}(H) = 216 \text{ emu/cm}^3$  y una magnetización gigante  $M_s^{\perp}(H) = 1690 \text{ emu/cm}^3$ , la cual es 15 veces la magnetización de saturación del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  en bulto ( $M_s = 110 \text{ emu/cm}^3$ ) [44].

Esta magnetización de saturación gigante se atribuye a una frustración de la compensación de spin en la superficie de los nanocristales que componen la película, no se espera anisotropía superficial debido a la alta anisotropía cristalina  $K_1$  de  $\tau\text{-Mn}_3\text{Ga}$ . Los momentos magnéticos son  $m^{\perp} = 3.3$  y  $m^{\parallel} = 0.43 \mu_B/\text{átomo}$  de Mn. Los altos valores de  $m^{\perp}$  sólo se pueden entender si se establece un orden ferromagnético en la muestra, en particular en la superficie de las cristalitas.

Al aumentar el espesor de la película, incrementa el tamaño de grano, lo que implica una disminución en el área superficial de la frontera de grano. Para la película delgada de 10 nm (Figura 25 (b)),  $M_s^{\parallel}(H) = 79 \text{ emu/cm}^3$  y  $M_s^{\perp}(H) = 260 \text{ emu/cm}^3$ , las cuales aún son más altas que en el material en bulto. Las películas epitaxiadas de  $\tau\text{-Mn}_3\text{Ga}$  también exhiben una componente FM en las mediciones hechas en eje de difícil magnetización (medición en el plano) atribuido a la frustración de la compensación de spin del orden FiM, con  $M_s(H) = 30 \text{ emu/cm}^3$  [48].

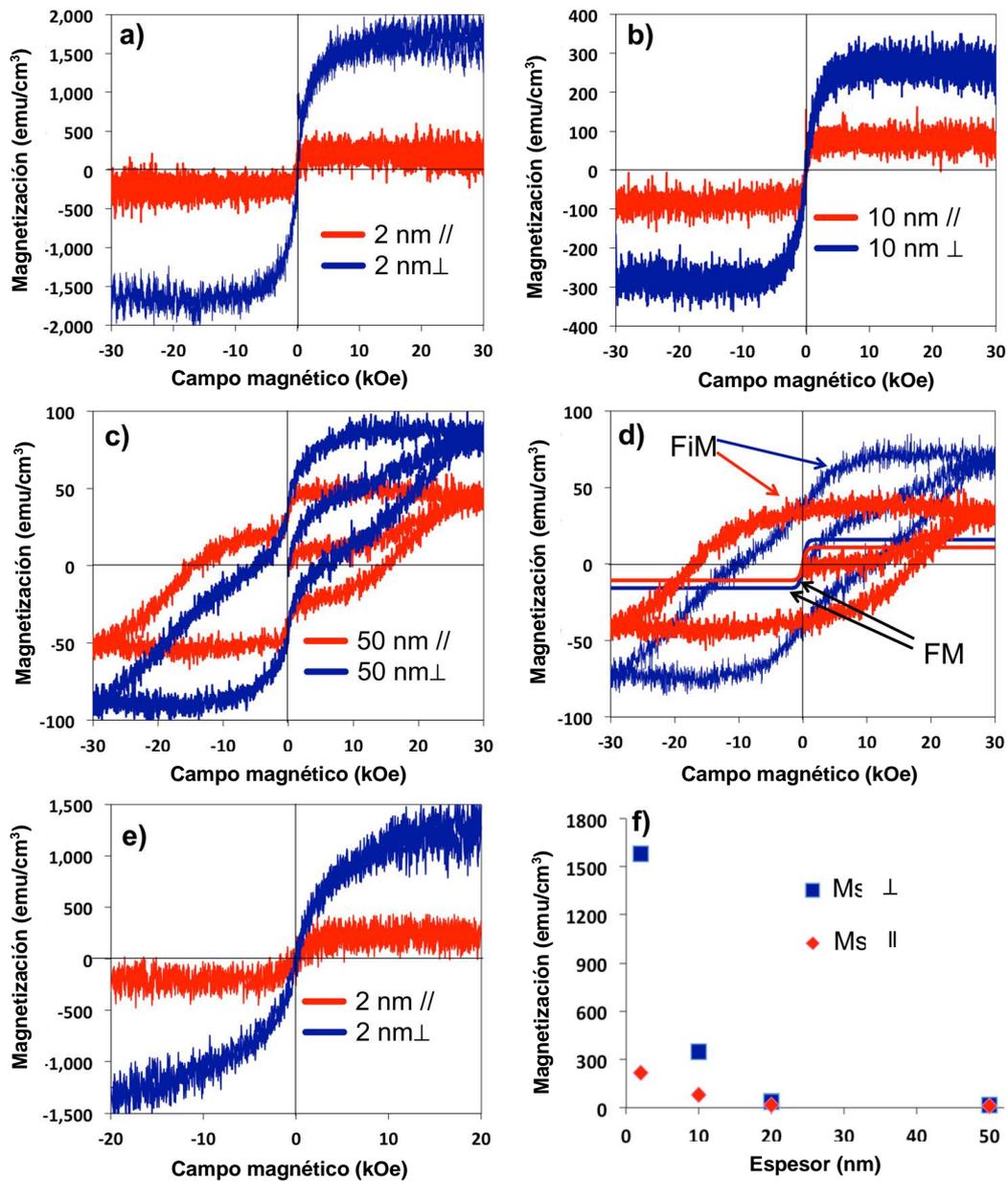
El hecho de que la  $M_s^{\perp} > M_s^{\parallel}(H)$  para todas las muestras, sugiere que el eje de fácil magnetización tiene su mayor componente perpendicular a la superficie del sustrato. La característica anhisterética en los lazos  $M(H)$  para películas  $\leq 10 \text{ nm}$

sugiere que los granos son monodominios (tamaño promedio de grano ~47 nm) o bien son más pequeños que dichos dominios magnéticos.

Para espesores >20 nm se obtienen lazos de histéresis  $M(H)$ , con un tamaño promedio de grano ~60 nm, entonces un monodominio magnético debe tener aproximadamente un tamaño  $\leq 50$  nm. Por lo tanto, las películas ultra delgadas son una combinación de coraza ferromagnética con un núcleo FiM-superparamagnético. La Figura 25 (f), muestra la evolución de esta componente anhisterética, la cual disminuye conforme se incrementa el espesor, es decir, incrementa la coercitividad del material al incrementar el espesor.

Como lo demuestran los experimentos de DRX y MET de alta resolución, en las películas de 20 y 50 nm de espesor se mejoró la calidad cristalina de las películas y se obtuvieron lazos  $M(H)$  con histéresis, a pesar de que persiste una señal FM proveniente de una fase blanda con baja o nula coercitividad, esta componente es la que da al lazo de histéresis la forma de avispa como se muestra en las figuras 25 (c) y (d). La componente FM disminuye a medida que el espesor aumenta, alcanzando el valor mínimo de 11 emu /cm<sup>3</sup>. Por otro lado, la coercitividad y la remanencia se incrementan con el espesor de la película (ver Tabla 2 y Figura 25 (f)). Para la película delgada de 50 nm la  $M_s^\perp(H)=72$  emu/cm<sup>3</sup>, cerca de 110 emu/cm<sup>3</sup> que se alcanza en películas epitaxiadas.

En base a estos resultados es claro que la fase FM blanda proviene de la coraza de las cristalitas o de los granos formados de Mn<sub>3</sub>Ga, mientras que la fase que exhibe histéresis proviene del cuerpo de los núcleos de los granos, a pesar de que sean estos nanométricos.



**Figura 25.** Mediciones  $M(H)$  en el plano ( $\parallel$ ) y perpendicular al plano ( $\perp$ ) de las muestras con a) 2, b) 10 y c) 50 nm de espesor. d) separación de las componentes FiM y FM que se observan en c). e) Muestra la reducción de  $M_s$  de  $1690 \text{ emu/cm}^3$  a  $1190 \text{ emu/cm}^3$  después de someter la película de 2 nm a tratamiento térmico a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . f) Evolución de la magnetización de las películas contra el espesor.

La película de 2 nm, después de aplicarle un tratamiento térmico de recocido a 550 °C, presenta una reducción de  $M_s^\perp(H)=1190 \text{ emu/cm}^3$  como se muestra en la Figura 25 (e). Previamente se demostró por AFM que al aplicar el tratamiento térmico se obtuvo una mejora de la rugosidad de la superficie, así como un aumento aparente en el tamaño de grano, por lo tanto, esta reducción de magnetización se atribuye entonces a una reducción del área superficial en la frontera de grano.

**Tabla 2.** Resumen de los datos obtenidos con las mediciones magnéticas de las películas policristalinas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , comparados con los obtenidos por otros autores para películas epitaxiadas y el material en bulto.

| Espesor<br>(nm)                             | $M_s^\parallel$<br>( $\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ ) | $M_s^\perp$<br>( $\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ ) | $H_c^\parallel$<br>(kOe) | $H_c^\perp$<br>(kOe) | $FiM^\parallel$<br>( $\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ ) | $FiM^\perp$<br>( $\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ ) |
|---|---|---|--------------------------|----------------------|---|---|
| 2   | 216   | 1690  | ...                      | ...                  | ...   | ...   |
| 10  | 79.2  | 345   | ...                      | ...                  | ...   | ...   |
| 20  | 14.4  | 36  | 16                       | 19                   | 25.2  | 28.8  |
| 50  | 10.8  | 15.8  | 16                       | 9                    | 36  | 72  |
| En bulto<br>( $\text{Mn}_{2.33}\text{Ga}$ ) | ...   | ...   | ...                      | 13.5                 | 360   | 360   |
| Película<br>epitaxiada.                     | 22  | 0   | 0                        | 1.8                  | 110   | 110   |

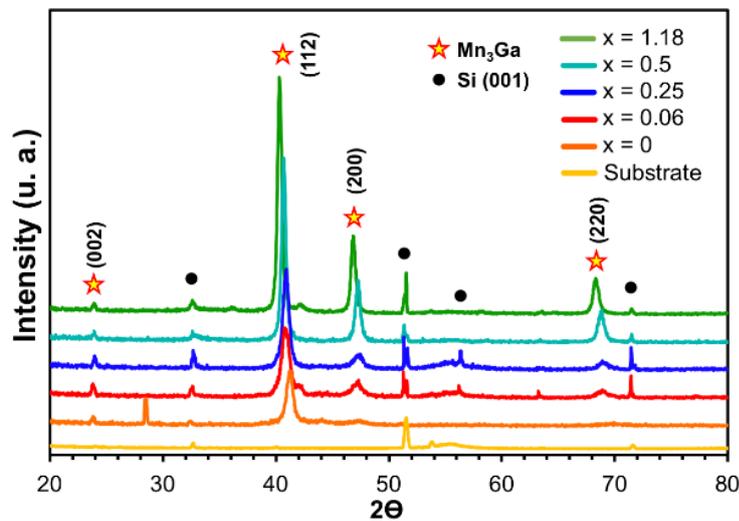
## 4.2. Películas policristalinas de Mn<sub>3</sub>Ga dopadas con carbono.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio de películas policristalinas de Mn<sub>3</sub>Ga, dopadas con diferentes concentraciones molares de carbono, mediante co-depósito con *rf-sputtering*, sobre sustratos de Si(001)/SiO<sub>2</sub>. Además, se muestran los resultados de los cálculos de optimización de geometría, que se realizaron utilizando Teoría de funcionales de la densidad (DFT), de una súper celda de Mn<sub>3</sub>Ga (2x2x2) con una concentración 0.25 molar de carbono, colocando el carbono en diferentes posiciones intersticiales y sustitucionales, con el fin de encontrar la posición más estable para el C dentro de la celda del Mn<sub>3</sub>Ga.

### 4.2.1. Difracción de rayos X

En la Figura 26 se muestran los patrones de DRX de las películas de Mn<sub>3</sub>Ga dopadas con diferentes concentraciones de carbono y se anexa el patrón de DRX del sustrato Si(001)/SiO<sub>2</sub>. Los picos correspondientes a la fase tetragonal de Mn<sub>3</sub>Ga se presentan en los ángulos 23.2°, 41.1°, 46.6° y 68.3°, los cuales corresponden a las familias de planos (002), (112), (200) y (220), respectivamente. La fase tetragonal se mantiene en concentraciones molares de carbono de 0.06 a 0.5, sin embargo, conforme se incrementa la concentración de carbono los picos (112), (200) y (220) sufren un ligero desplazamiento hacia la izquierda, semejante al caso de las películas puras, mientras que el pico (002) permanece sin cambios, lo cual indica que con el dopaje de carbono la celda del Mn<sub>3</sub>Ga sufre una expansión en el plano *ab*. Cuando la concentración de carbono se eleva hasta  $x = 1.18$ , se presenta la nucleación de la fase anti-perovskita

Mn<sub>3</sub>GaC, la cual presenta su principal pico (111) a 40.27°, a menos de 1° del pico (112) del τ-Mn<sub>3</sub>Ga [49]. Sin embargo, en esta película aún se presenta el pico (002) del Mn<sub>3</sub>Ga tetragonal, lo cual indica que una fracción de la muestra aún conserva la estructura tetragonal. Cabe señalar que la fase antiperovskita del Mn<sub>3</sub>GaC comienza a nuclear desde concentraciones más bajas de carbono ( $x = 0.8$ ) [50].

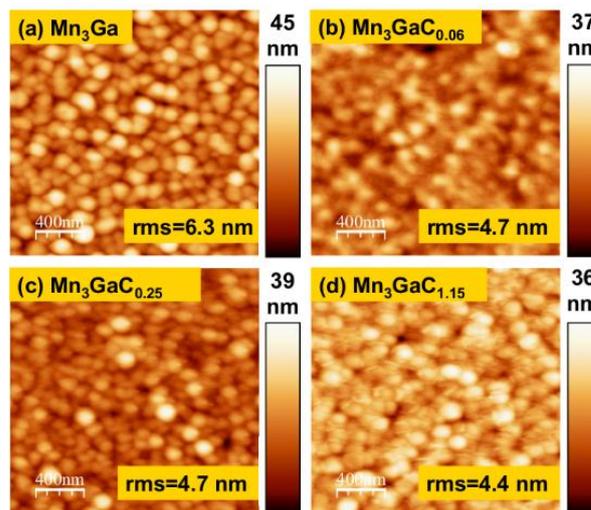


**Figura 26.** Patrones de DRX del puro sustrato de Si(001)/SiO<sub>2</sub> y películas de Mn<sub>3</sub>GaC<sub>x</sub>.

#### 4.2.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para analizar la morfología de la superficie de las películas, se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM). En la Figura 27 se presentan las micrográficas de 2 μm × 2 μm que se obtuvieron para una película de Mn<sub>3</sub>Ga pura y tres películas dopadas con diferentes concentraciones de C. La media cuadrática (rms) de la rugosidad de la película pura es de 6.3 nm, la cual se reduce a ~ 4.6 nm para todas las muestras dopadas, y lo mismo ocurre con la escala z que se reduce de 45 a ~ 37 nm. Esta mejora en la calidad cristalina de las películas indica que el proceso de nucleación y crecimiento se ve favorecido por la difusión atómica,

reduciendo los grandes ángulos en los límites de grano los cuales generan la alta rugosidad. Este hecho puede estar relacionado con un cambio en la energía libre de superficie en la estructura tetragonal debido a la introducción del C. La disminución de la rugosidad de películas dopadas con C es una característica muy importante para las aplicaciones en espintrónica, ya que las películas delgadas necesitan ser lo suficientemente planas para poder incluirse en una unión túnel magnética, lo que implica el crecimiento sucesivo de distintas capas magnéticas y no magnéticas para formar un apilamiento que funcionará como una unidad básica de almacenamiento.



**Figura 27.** Micrografías de  $2 \mu m \times 2 \mu m$  obtenidas con microscopía de fuerza atómica, de la superficie de películas de a)  $Mn_3Ga$ , b)  $Mn_3GaC_{0.06}$ , c)  $Mn_3GaC_{0.25}$  y d)  $Mn_3GaC_{1.15}$ .

### 4.2.3. Cálculos de optimización de geometría.

El cálculo de optimización de geometría tiene como objetivo encontrar el mínimo de energía en la superficie de energía potencial de la estructura y con esto encontrar la configuración más estable. A continuación, se muestran los cálculos que se realizaron para determinar la posición más estable de los átomos de C y

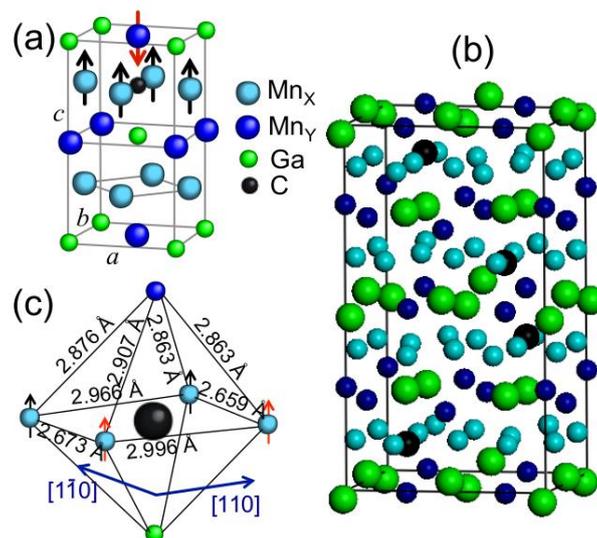
su efecto sobre la modificación de las distancias interatómicas de Mn-Mn dentro de la estructura tetragonal del  $Mn_3Ga$ .

Recordando, el  $Mn_3Ga$  tiene una estructura cristalina tetragonal tipo  $D_{022}$ , cuyo grupo espacial es  $I4/mmm$ , y las posiciones atómicas están de la siguiente manera: Ga ocupa sitios 2a (0,0,0),  $Mn_Y$  sitios 2b (0,0,  $\frac{1}{2}$ ) y  $Mn_X$  se encuentra ocupando sitios 4d (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ). Como se muestra en la Figura 28 (a), la celda unitaria del  $Mn_3Ga$  posee seis átomos de Mn y dos átomos de Ga, los cuales forman dos octaedros donde los átomos coordinados radialmente son  $Mn_X$  y la coordinación vertical está ocupada por átomos de  $Mn_Y$  y Ga. Para obtener una composición teórica de  $Mn_3GaC_{0.25}$ , se construyó una supercelda de  $2x2x2$ , en la cual se colocaron cuatro átomos de C ocupando sitios intersticiales (dentro del octaedro) o sustituyendo átomos de Mn o de Ga.

Los cálculos de optimización se realizaron utilizando el software Materials Studio a través de su módulo CASTEP y utilizando el funcional GGA / PW91. El proceso iterativo finalizó cuando la diferencia de las últimas dos iteraciones es menor que 1 meV. En los dos primeros cálculos se colocó el C en posiciones de sustitución reemplazando a átomos de Mn y de Ga. Dichos cálculos alcanzaron la convergencia a 200 y 209 iteraciones con energías de estado fundamental de -62,285.923 eV y -56,693.375 eV, respectivamente. Esta diferencia significativa indica que la sustitución de Mn por C es más favorable que la de Ga.

Posteriormente, se realizaron tres cálculos más colocando los átomos de C en sitios intersticiales dentro del octaedro, variando sus coordenadas en z ( $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$ ). En estos cálculos, las convergencias se alcanzaron después de 162, 100 y 83 iteraciones con energías de estado fundamental de -64,911.188, -64,915.619,

y -64.916.543 eV, respectivamente, las cuales están muy cerca una de la otra y ~ 2628 eV menos que la energía obtenida en el cálculo de sustitución de Mn.



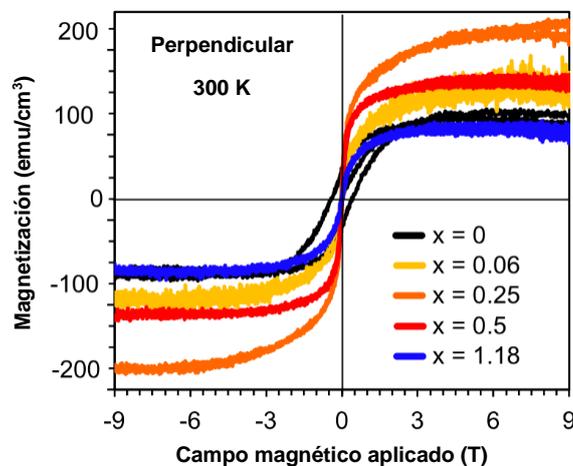
**Figura 28.** a) Estructura cristalina tipo  $D0_{22}$  de  $Mn_3Ga$  indicando un átomo de C en una posición octaédrica intersticial. b) Supercelda  $2 \times 2 \times 2$  optimizada con 4 átomos de C para obtener una composición de  $Mn_3GaC_{0.25}$ . c) Octaedro que muestra el incremento en las distancias interatómicas de los valores teóricos respecto a los de la celda no dopada:  $Mn_X-Mn_X = 2.765 \text{ \AA}$  y  $Mn_X-Mn_Y = 2.614 \text{ \AA}$ .

En la Figura 28 (b), se muestra la supercelda optimizada que dio menor energía y que terminó con el menor número de iteraciones (83). Estos cálculos confirman la hipótesis de que los átomos de C ocupan una posición intersticial en sitios octaédricos debido a su tamaño pequeño, radio atómico =  $0.7 \text{ \AA}$ , en comparación con  $1.4 \text{ \AA}$  para Mn y  $1.3 \text{ \AA}$  para Ga. Además, en películas de compuestos similares como  $Mn_5Ge_3$  [51, 52] y  $Mn_5Si_3$  [9, 10] dopadas con C, se ha observado que el C ocupa posiciones intersticiales en sitios octaédricos.

#### 4.2.4. Mediciones magnéticas $M(H)$ .

A continuación, se presentan las propiedades magnéticas medidas utilizando dos tipos de magnetómetros: PPMS (*Physical Properties Measuring System*) y SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). La Figura 29 muestra

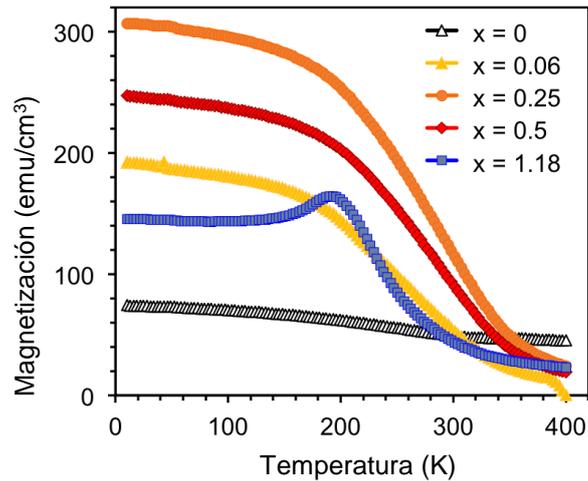
las mediciones magnéticas  $M(H)$  realizadas con el PPMS, aplicando un campo magnético de 9 T orientado perpendicularmente a la película. Se eligió la configuración perpendicular para las mediciones  $M(H)$  debido a que las películas delgadas de  $Mn_3Ga$  tienen anisotropía perpendicular, por lo cual, se puede comparar el efecto del dopaje con C en la modificación de la coercitividad y remanencia. La película de  $Mn_3Ga$  sin dopar exhibe una magnetización de saturación  $M_s$  de  $90 \text{ emu/cm}^3$ , coercitividad de 360 mT y magnetización remanente  $M_r$  del 46%. La  $M_s$  de las muestras dopadas aumenta conforme se incrementa el contenido de C, en el rango de  $x = 0.06-0.5$ , alcanzando un máximo de  $M_s$  de  $200 \text{ emu/cm}^3$  para  $x = 0.25$  a 6 T. La coercitividad de las muestras dopadas con C disminuye progresivamente hasta pocos mT conforme aumenta el contenido de C, lo que conduce a una fase FM suave, aunque el tamaño de grano permanece sin cambios. Como se puede observar, todas las muestras dopadas con C presentan un aumento de  $M_s$  respecto a la muestra pura, excepto la muestra con una concentración de C de  $x = 1.18$ . En este caso,  $M_s$  disminuye, debido a la aparición de la fase antiperovskita  $Mn_3GaC$  rica en C, de acuerdo con los experimentos de DRX.



**Figura 29.** Lazos  $M(H)$  obtenidos con el PPMS de películas de  $Mn_3Ga$  dopadas con diferentes concentraciones de C.

Las curvas de magnetización dependientes de la temperatura  $M(T)$ , medidas con el SQUID, se muestran en la Figura 30. Las películas que conservan la estructura cristalina  $D0_{22}$ , muestran un incremento de la magnetización, respecto al material en bulto, en todo el rango de temperaturas. La curva correspondiente a la película no dopada, muestra una disminución de la magnetización con baja pendiente, y la temperatura de Curie ( $T_C$ ) es mayor a 400 K.

Las muestras dopadas con C en el rango de  $x = 0.06-0.5$  exhiben un comportamiento FM típico, con una disminución en la magnetización al aumentar la temperatura y su  $T_C$  se encuentra alrededor de 300 K. Finalmente, la curva  $M(T)$  de la muestra dopada con C con un exceso de C,  $x = 1.18$ , exhibe dos contribuciones magnéticas: una fase FiM a partir de nanocristales  $Mn_3Ga$  dopados con C siguiendo aproximadamente el mismo comportamiento que las otras muestras dopadas con C y una AFM debido a la estructura antiperovskita del  $Mn_3GaC$ . Estas dos componentes coexisten a temperaturas menores a la temperatura de Néel ( $T_N$ ) del  $Mn_3GaC$ , la cual es de 178 K para el material en bulto y de 157 K para nuestras películas delgadas. Por encima de esta temperatura, se da una transformación a una fase FM con una  $T_C$  de 242 K, dando lugar al pico que se observa aproximadamente a 200 K. En resumen, dos fases magnéticas coexisten debido al  $Mn_3Ga$  puro y a la antiperovskita  $Mn_3GaC$ , que posee una transición magnética en la  $T_N$ .



**Figura 30.** Curvas  $M(T)$  de películas de  $Mn_3GaC_x$  medidas con  $H = 0.75$  T.

Se sabe que este tipo de sistemas son muy sensibles a la variación de las distancias interatómicas entre átomos de Mn, ya que una pequeña modificación de la misma puede cambiar por completo las propiedades magnéticas del material. Por lo tanto, en las películas delgadas de  $Mn_3Ga$ , el C juega un papel crucial en el tipo de acoplamiento magnético entre átomos  $Mn_x$  y  $Mn_y$ , ya que la introducción de un átomo de carbono dentro de un sitio intersticial modifica las distancias entre átomos de Mn vecinos.

Originalmente, los átomos de Mn vecinos se acoplan AFM, sin embargo, se sabe que a distancias  $\geq 2.9$  Å, dicho acoplamiento pasa a ser FM y se puede obtener un momento magnético ( $m$ ) de hasta  $4 \mu_B/Mn$  [53]. Además, por debajo de un promedio crítico en la distancia ( $d$ ) Mn-Mn de aproximadamente  $3.1$  Å, cada  $m$  por Mn se reduce en una tasa aproximada de  $2 \mu_B/\text{Å}$ , conforme disminuye la distancia interatómica [54].

En la Figura 28 (c), se muestra como el C modifica las posiciones de los átomos de Mn que forman un octaedro particular de la supercelda de  $Mn_3Ga$  dopada con C después del cálculo de optimización. En esta figura se puede ver que las

distancias interatómicas entre los átomos de  $Mn_X$  disminuyen de 2.76 Å a 2.673 Å y 2.659 Å a lo largo de la dirección [110] (acoplamiento AFM) y aumentan a 2.996 Å y 2.966 Å a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$  (acoplamiento FM). En cuanto a las posiciones  $Mn_X-Mn_Y$ ,  $d$  aumenta de 2.76 Å a un valor promedio de  $\sim 2.877$  Å, lo que sugiere una interacción ferromagnética débil entre el átomo  $Mn_Y$  y dos de los átomos  $Mn_X$ . El análisis de las distancias interatómicas puede explicar el aumento de  $m$  pero no el tipo de acoplamiento magnético del átomo  $Mn_Y$  con todos los átomos  $Mn_X$ . Para explicar esto, se propone que la interacción de intercambio directo entre los átomos de Mn cambia por una interacción de superintercambio  $Mn_X-C-Mn_Y$ . Esta propuesta tiene como fundamento las reglas de Goodenough-Kanamori- Anderson (GKA) [55], las cuales establecen que una interacción de superintercambio a  $180^\circ$  a lo largo de los orbitales d-p-d en un octaedro exhibe un fuerte acoplamiento AFM, mientras que una interacción a  $90^\circ$  es FM y bastante débil. Aplicando estas reglas a nuestro sistema, se puede predecir un acoplamiento FM a través de la interacción de superintercambio a  $90^\circ$  entre el orbital d ( $3z^2-r^2$ ) del átomo de  $Mn_Y$ , los orbitales d ( $x^2-y^2$ ) de los átomos  $Mn_X$  y los orbitales p del C. Además, la débil intensidad de esta interacción a  $90^\circ$  explica la reducción de la  $T_C$ .

Tomando en cuenta el  $m$  de los átomos  $Mn_X$  y  $Mn_Y$  y considerando el acoplamiento FM en el octaedro, el momento magnético neto de la celda  $Mn_3GaC_{0.25}$  será de  $3.6\mu_B$  (para una celda no dopada es  $0.8\mu_B$ ). Al comparar este valor con la  $M_s$  experimental que se obtuvo, que fue aproximadamente  $\sim 2$  veces más grande que la de la muestra no dopada, se puede decir que ambos resultados son congruentes.

### 4.3. Películas epitaxiadas de Mn<sub>3</sub>Ga

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del estudio de películas delgadas de  $\tau$ -Mn<sub>3</sub>Ga que se crecieron epitaxialmente sobre capas *buffer* de Cr y Mo, utilizando como sustrato MgO(001) y mediante la técnica de rf- *sputtering*.

#### 4.3.1. Relación epitaxial.

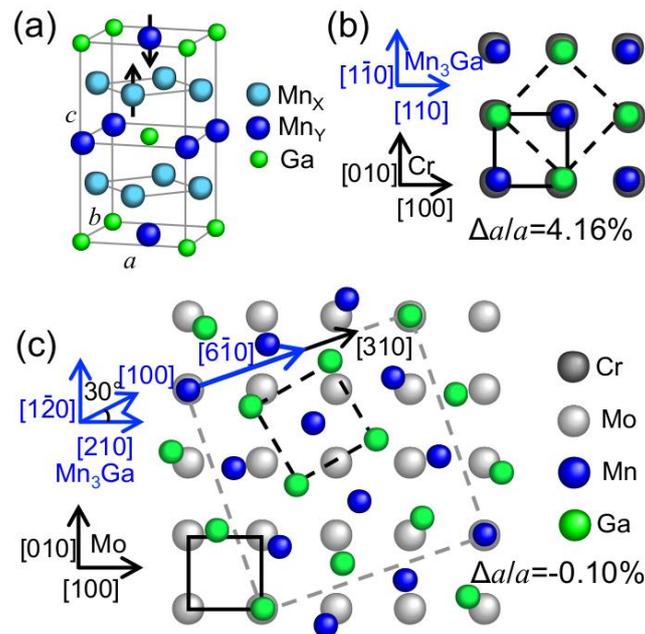
Ambos metales de transición que se eligieron como capas *buffer* (Cr y Mo), tienen una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), cuyos parámetros de red son: Cr ( $a = 2.88 \text{ \AA}$ ) y Mo ( $a = 3.15 \text{ \AA}$ ). Recordando los parámetros de red del Mn<sub>3</sub>Ga ( $a = 3.91 \text{ \AA}$  y  $c = 7.1 \text{ \AA}$ ), se puede ver que existe un desajuste en el parámetro de red entre la capa *buffer* y el Mn<sub>3</sub>Ga, lo cual causa un efecto de deformación en la capa de Mn<sub>3</sub>Ga, razón por la cual se escogieron estos dos metales.

En la Figura 31 (b), se muestra que el crecimiento del Mn<sub>3</sub>Ga sobre el Cr se logra mediante una rotación de 45° de la celda del Mn<sub>3</sub>Ga con respecto a la dirección [100] del Cr, es decir, una celda 1 × 1 de Mn<sub>3</sub>Ga coincide con una celda ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45° de Cr con un desajuste de red  $\Delta a / a = 4.16\%$ . El signo positivo en el desajuste de red, implica que la deformación por tensión se induce en la película del Mn<sub>3</sub>Ga de acuerdo con la expresión:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{sustrato}} - a_{\text{Mn}_3\text{Ga}}}{a_{\text{Mn}_3\text{Ga}}} \times 100 \quad (5)$$

donde  $a$  son parámetros de red.

El crecimiento sobre el Mo se logra después de que la celda del Mn<sub>3</sub>Ga gira 30° con respecto a la dirección [100] de la capa *buffer* de Mo. Bajo esta condición,  $\Delta a/a$  se reduce a -0.1% (Figura 31 (c)).



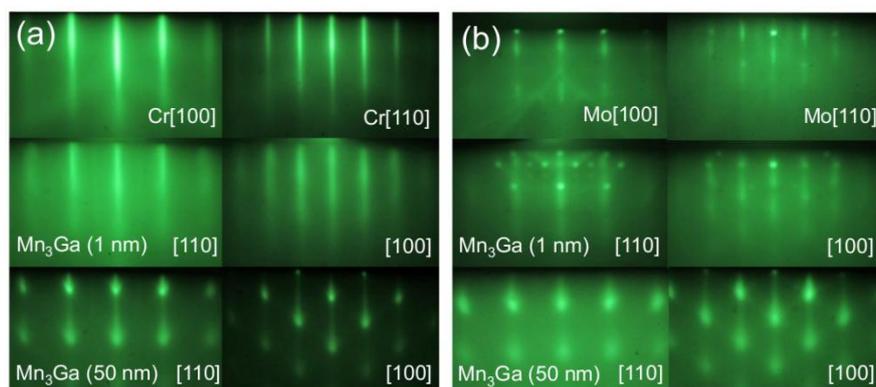
**Figura 31.** (a) Estructura cristalina de la fase tetragonal de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ . Diagramas de la relación epitaxial del crecimiento del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  sobre las capas buffer de (b) Cr y (c) Mo. Los cuadrados continuos representan la capa atómica superior de las capas buffer y los punteados la primer capa del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ . El cuadrado punteado gris en (c) es una guía para ilustrar la relación epitaxial.

#### 4.3.2. Difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED).

En la primera fila de la figura 32 (a) y (b), se presentan los patrones RHEED de las capas *buffer* de Cr y Mo tomadas a lo largo de las direcciones  $[100]$  y  $[110]$ . Ambas capas *buffer* exhiben patrones de RHEED con líneas afiladas que indican que las películas son perfectamente planas y monocristalinas a lo largo de todo el grosor de la capa. Además, en el patrón RHEED de la superficie del Mo a lo largo de la dirección  $[110]$ , se pueden observar rayas de orden  $\frac{1}{2}$  que

corresponden a una reconstrucción  $2 \times 1$  de la superficie, lo que confirma la alta calidad cristalina de la película.

La segunda fila muestra los patrones RHEED de la etapa inicial de crecimiento del  $Mn_3Ga$ , los cuales siguen de líneas que indican la formación con éxito de la capa de mojado. Al final del crecimiento (tercera fila) se presentan patrones RHEED tridimensionales (3D) que consisten en puntos alargados verticalmente los cuales indican que las películas son rugosas en la superficie, pero siguen siendo monocristalinas, ya que no se observan anillos correspondientes a capas policristalinas. El hecho de que los patrones RHEED sean puntos tridimensionales y no líneas afiladas significa que la difracción de los electrones tuvo lugar en modo de transmisión a través de protuberancias del  $Mn_3Ga$  originadas por la rugosidad en la superficie. El crecimiento capa por capa, en las etapas iniciales, seguido del crecimiento 3D corresponde a un modo epitaxial tipo Stranski-Krastanov, el cual consiste en el crecimiento bidimensional de una o varias capas atómicas seguido del crecimiento tridimensional de adatoms formando islas separadas entre sí o muy próximas.



**Figura 32.** La primera fila muestra los patrones de RHEED de la superficie de las capas buffer (a) Cr y (b) Mo a lo largo de las direcciones [100] y [110]. La segunda y tercera fila corresponde a los patrones de RHEED de las películas de  $Mn_3Ga$  a dos diferentes espesores: 1 nm y 50 nm.

La deformación inducida ( $\epsilon$ ) en las películas se evaluó mediante la expresión:

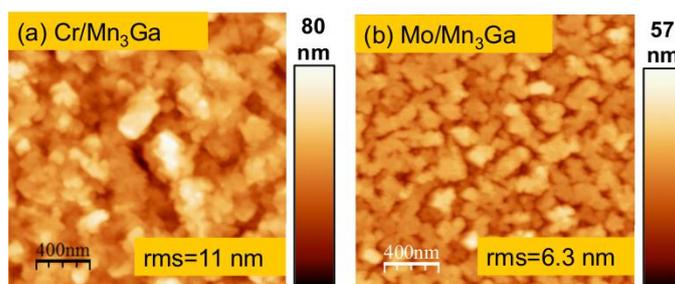
$$\epsilon = \frac{a_{película} - a_{bulto}}{a_{bulto}} \quad (6)$$

donde  $a_{bulto}$  representa el parámetro de red teórico del  $Mn_3Ga$  y  $a_{película}$  el parámetro de red medido con RHEED en la superficie de las películas a diferentes espesores. Para el crecimiento sobre la capa *buffer* de Cr, la relajación de las películas se produce progresivamente conforme se incrementa el espesor. Por lo tanto, en la interfaz, la película coincide perfectamente con el parámetro de red de la capa *buffer* con  $\epsilon = 4.16 \pm 0.3\%$ ; a medida que el espesor aumenta a 20 nm, la deformación inducida disminuye a  $\epsilon = 1.07 \pm 0.3\%$ , y para un grosor de 50 nm, la película está completamente relajada, sin mostrar deformación. Mientras tanto, en el caso del crecimiento sobre Mo, el valor de  $\Delta a / a = -0.1\%$ , permite que el crecimiento de la película de  $Mn_3Ga$  sea relajado desde el inicio del depósito (dentro de la precisión de la medición).

### 4.3.3. Microscopía de Fuerza atómica (AFM).

La Figura 33 (a) y (b) muestran micrografías de  $2 \mu m \times 2 \mu m$  obtenidas con AFM, de las películas de  $Mn_3Ga$  de 50 nm crecidas sobre Cr y Mo, respectivamente. La película que se creció sobre Cr exhibe una mayor rugosidad ( $rms = 11 \text{ nm}$ ) y escala z ( $z = 80 \text{ nm}$ ) que la película que se creció sobre Mo (6,3 y 57 nm, respectivamente). La rms de la primera película se atribuye a que existe diferentes tasas de crecimiento en diferentes regiones de la superficie. Las regiones tensionadas no son energéticamente favorables como sitios de adsorción para los átomos, así que el crecimiento se favorece en las regiones relajadas (es decir, entre dislocaciones, las cuales pueden ser el mecanismo de relajación).

La escala rms y z que se obtuvo en las películas crecidas sobre Mo, concuerda bien con el hecho de que éste tiene una mayor energía libre de superficie ( $3 \text{ J} / \text{m}^2$ ) en comparación con la del Cr ( $2.3 \text{ J} / \text{m}^2$ ) [56], lo que significa que el Mo tiene una mayor afinidad por los adatoms, dando lugar a un crecimiento bidimensional en un espesor mayor que el que se obtiene creciendo el  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  sobre Cr. El contraste de color en las imágenes corresponde a terrazas compuestas por varias capas atómicas. El crecimiento parecido a una isla concuerda con los patrones 3D vistos en el RHEED, los cuales se producen por la difracción de electrones en transmisión.



**Figura 33.** Imágenes de microscopía de fuerza atómica de la superficie de películas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  de 50 nm de espesor crecidas sobre (a) Cr y (b) Mo.

#### 4.3.4. Mediciones magnéticas $M(H)$ .

La Figura 34 muestra los lazos de histéresis medidos a temperatura ambiente, paralelo ( $\parallel$ ) y perpendicular ( $\perp$ ) al plano de la película de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , depositada sobre Cr (a) y Mo (b). En primer lugar, lo que se puede observar en todas las mediciones, excepto la paralela de Cr/ $\text{Mn}_3\text{Ga}$  (Figura 34(a)), es que presentan la forma característica de "colibrí", la cual es típica cuando hay coexistencia de dos fases magnéticas [57, 58]. Al parecer, en estas películas aparece una fase ferromagnética suave (FM) y una ferrimagnética dura (FiM).

La contribución de la fase FM se determinó usando la función de Brillouin  $\mathcal{B}(J, a')$  (ecuación 7), y posteriormente a la curva experimental se le restaron el ajuste obtenido por la función de Brillouin para evaluar la componente puramente FiM de la película.

$$\frac{M}{M_s} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{a'}{2J} \quad (7)$$

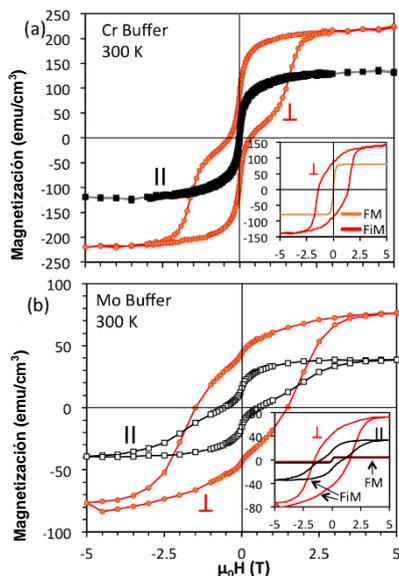
En la ecuación 7,  $a' = mH / kT$ , donde  $m$  es el momento magnético de un solo átomo de Mn, y  $J = L + S$ , siendo  $L$  el momento angular orbital,  $S$  el momento angular de spin y  $J$  es el momento angular total. La función de Brillouin en este análisis es válido debido a que se supone una componente FM muy blanda, prácticamente anhisterética, mientras que la función  $\mathcal{B}(J, a')$  describe el proceso de magnetización desde  $H = 0$  hasta el campo que produce la saturación en un material FM.

En la medición perpendicular de la muestra depositada sobre la capa *buffer* de Cr, el mejor ajuste de la componente FM se obtuvo con  $J = 2$  (valor que se utilizó para todos los ajustes), y con esto se obtuvo  $M_s^{\text{FM}} = 80 \text{ emu/cm}^3$ . En el recuadro de la Figura 34 (a) se muestran las componentes puras FM y FiM, y aquí se puede observar que la  $M_s^{\text{FiM}} = 138 \text{ emu/cm}^3$ ,  $H_c^{\text{FiM}} = 1.4 \text{ T}$  y tiene una magnetización remanente ( $M_r^{\text{FiM}}$ ) de 66%.

La magnetización de saturación total que se obtuvo de la medición perpendicular a la película es  $M_s^\perp = 215 \text{ emu/cm}^3$ , la cual es bastante alta. Kurt y colaboradores reportaron un valor similar de magnetización de saturación ( $M_s = 220 \text{ emu/cm}^3$ ) en películas epitaxiadas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  crecidas sobre sustratos de Cr a  $250^\circ\text{C}$ , mientras que las películas epitaxiadas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  que crecieron sobre una capa buffer de Cr utilizando sustrato de MgO presentaron una magnetización bastante

menor ( $140 \text{ emu/cm}^3$ ) [5]. Por lo anterior se deduce que la  $M_s$  de nuestra película, depositada sobre la capa *buffer* de Cr, tiene el mismo valor que obtuvo Kurt y colaboradores gracias a la alta calidad cristalina de la capa *buffer*, como lo demuestran los patrones de RHEED con líneas afiladas en la Figura 32 (a). Además, la mejora de  $M_s$  en nuestras muestras se atribuye a la modificación de las distancias interatómicas entre los átomos  $\text{Mn}_X$  y  $\text{Mn}_Y$ , y entre los átomos de la misma subred por medio de la tensión inducida, aumentando así la interacción de intercambio directo, y modificando, por lo tanto, el tipo de acoplamiento magnético: de AFM a FM en las regiones tensas.

Mientras tanto, el lazo medido con el campo aplicado paralelo al plano de la película es prácticamente anhisterético y con una  $M_s^{\parallel} = 120 \text{ emu/cm}^3$  (Figura 34(a)). La pendiente de la magnetización en la medición paralela a campos altos aplicados es bastante pequeña (es decir, parece haber alcanzado la saturación a 5 T), lo cual no se esperaba, dada la anisotropía magnética perpendicular (PMA por sus siglas en inglés) que tiene el material se esperaría que la magnetización aumentara con el campo, hasta alcanzar la misma  $M_s$  que se obtuvo en la medición perpendicular. En esta medición paralela no se puede asegurar que coexistan las dos fases (FM y FiM) como en la medición perpendicular, sin embargo, es probable pero no se puede diferenciar una de la otra ya que la FiM también podría ser anhisterética y por lo tanto no se presenta la forma de “colibrí” característica. Por último, a partir de la medición en el plano, se calculó  $K_u$  usando la expresión  $K_u = \mu_0 H_K M_s / 2$  (de acuerdo con el modelo de Stoner-Wohlfarth), encontrando un valor de  $K_u = 0.32 \text{ MJm}^{-3}$ , lo que evidencia su alta PMA.



**Figura 34.** Mediciones  $M^{\perp}(H)$  y  $M^{\parallel}(H)$  obtenidas mediante SQUID de películas de  $Mn_3Ga$  crecidas sobre (a) Cr y (b) Mo a  $340\text{ }^{\circ}C$ . La descomposición de las componentes FM y FiM para ambas muestras se muestra en los recuadros.

La figura 34 (b) muestra los lazos de histéresis (medidos perpendicular y paralelo a la película) de la película de  $Mn_3Ga$  crecida sobre Mo a  $T_s = 340\text{ }^{\circ}C$ . Las magnetizaciones de saturación  $M_s^{\perp} = 74.8\text{ emu/cm}^3$  y  $M_s^{\parallel} = 38.4\text{ emu/cm}^3$  son más pequeñas que las obtenidas de la muestra crecida sobre Cr, esto debido a la falta de tensión. Esta magnetización más baja puede ser de gran utilidad para ciertas aplicaciones, por ejemplo, la baja magnetización permite una inversión de magnetización más rápida y con un gasto de energía menor en las uniones túnel magnéticas. Al igual que en la muestra crecida sobre Cr, en esta también se presenta una componente FM suave tanto en la medición paralela ( $5\text{ emu/cm}^3$ ) como en la perpendicular ( $3\text{ emu/cm}^3$ ). Dichas componentes se muestran en el recuadro de la Figura 34 (b). Además, en la Figura 34 (b) se puede apreciar que ambas mediciones presentan histéresis, a diferencia de la muestra crecida sobre Cr. El hecho de que se presente anisotropía en el plano,

en las películas relajadas crecidas sobre Mo, está de acuerdo con una reducción de la  $K_u$  a  $0.15 \text{ MJm}^{-3}$ .

Al tratar de explicar la forma tipo colibrí de los lazos y la presencia de la fase FM suave, se encontró que Jamer y colaboradores [59] atribuyeron esto a la presencia de fases secundarias con diferente estequiometría en capas policristalinas de  $\text{Mn}_{2.5}\text{Ga}$  o a la existencia de tensión en sus nanopartículas. Tomando en cuenta las mediciones del RHEED, con las que se pudo identificar una alta tensión cerca de la capa *buffer* de Cr, la fase FM suave probablemente se originó en estas regiones tensas, ya que los cambios en las distancias interatómicas afectan el acoplamiento magnético. Además, se puede descartar la formación de fases secundarias debido a la difusión de Cr en las primeras capas atómicas del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , ya que el Cr se usa generalmente como una barrera de difusión [60].

En el caso de la película depositada sobre Mo, la tensión es mínima, por lo tanto, la fase FM suave es bastante más pequeña, casi despreciable. La presencia de fases secundarias (por ejemplo,  $\text{Mn}_{1.6}\text{Ga}$  o  $\text{Mn}_{2.5}\text{Ga}$ ) no se puede descartar por completo, sin embargo, es altamente improbable dada la caracterización RHEED y el hecho de que no se encontraron picos correspondientes a otras fases en los espectros de difracción de rayos X. Por último, tampoco se puede descartar la difusión de Mo hacia la película de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , lo que conduce a la formación de fases secundarias o simplemente al dopado de la celda del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ .

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se lograron discernir propiedades del  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , sintetizado en forma de película delgada, según la influencia de la microestructura-espesor, el efecto del sustrato seleccionado o la influencia del dopaje con carbono. Se encontró que películas ultradelgadas con un espesor menor a 10 nm exhiben un alto incremento de la magnetización, en particular películas de 2 nm tienen una magnetización de  $1600 \text{ emu/cm}^3$  comparado con  $110 \text{ emu/cm}^3$  que es la magnetización del material en bulto. Este incremento se debe a una descompensación de spin del material ferrimagnético, siendo la superficie de las cristalitas aquellas que produce spines ferromagnéticamente ordenados. Por otra parte, se elaboraron películas monocristalinas de  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  sobre capas buffer de Cr y Mo. El efecto del desacuerdo de parámetro de red es  $\Delta a/a = 4.16 \%$  para el cromo y  $-0.1\%$  para el Mo. El efecto del esfuerzo de compresión generado por la capa buffer de Cr hace que las distancias interatómicas de los átomos de Mn, acoplados antiferromagnéticamente, cambien a un acoplamiento ferro, lo que a su vez produce un incremento de la anisotropía uniaxial de  $0.32 \text{ MJ/m}^3$ . Las películas elaboradas sobre la capa buffer de Mo, exhiben simultáneamente anisotropía perpendicular y anisotropía en el plano. La anisotropía perpendicular tiene un valor reducido de  $0.15 \text{ MJ/cm}^3$ , mientras que la anisotropía en el plano se debe al acoplamiento de los orbitales  $3d^4$  del Mn con los orbitales  $5d$  del Mo, a través de una hibridación  $3d-5d$ . Se propone que esta hibridación da lugar a momentos magnéticos alineados en el plano de la película. Finalmente, se dopó el  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  con carbono con la finalidad de modificar las distancias interatómicas y reemplazar acoplamientos antiferro en ferromagnéticos. Cálculos teóricos indicaron que la posición más favorable para el C es intersticial en el centro de

un octaedro formado por átomos de Mn y uno de Ga. La magnetización resultante fue de  $220 \text{ emu/cm}^3$  y se estima que uno de los átomos del octaedro cambia su orientación magnética debido a una nueva interacción de superintercambio entre el átomo en la cúspide del octaedro y los átomos localizados en los ejes axiales. Esta interacción de superintercambio tiene lugar a través del átomo de C que obedece a las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson, que establecen que una interacción de este tipo a 90 grados es normalmente ferromagnética y débil. Esto explica el incremento de la magnetización y una reducción en la temperatura de Curie.

## 6. REFERENCIAS

- 
- [1] W.S. Zhao, T. Devolder, Y. Lakys, J.O. Klein, C. Chappert, P. Mazoyer. Design considerations and strategies for high-reliable STT-MRAM. *Microelectronics Reliability*, 51 (2011) 1454–1458.
- [2] M.T. Krounbi, S. Watts, D. Apalkov, X. Tang, K. Moon, V. Nikitin, A. Ong, V. Nikitin, E. Chen. Status and Challenges for Non-Volatile Spin-Transfer Torque RAM (STT-RAM). *International Symposium on Advanced Gate Stack Technology Albany, NY.* (2010).
- [3] T. Kawahara, K. Ito, R. Takemura, H. Ohno. Spin-transfer torque RAM technology: Review and prospect. *Microelectronics Reliability*, 52 (2012) 613–627.
- [4] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, J.M.D.Coey. High spin polarization in epitaxial films of ferrimagnetic  $Mn_3Ga$ . *Physical Review B*, 83 (2011) 020405(R).
- [5] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, J.M.D.Coey.  $Mn_{3-x}Ga$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): Multifunctional thin film materials for spintronics and magnetic recording. *Physica Status Solidi B*, 248 (2011) 2338-2344.
- [6] H. Kurt, K. Rode, H. Tokuc, P. Stamenov, M. Venkatesan, J.M.D. Coey. Exchange-biased magnetic tunnel junctions with antiferromagnetic  $e-Mn_3Ga$ . *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 232402.
- [7] A. Spiesser, V. LeThanh, S. Bertaina, L.A. Michez. Thermal stability of epitaxial  $Mn_5Ge_3$  and carbon-doped  $Mn_5Ge_3$  films. *Applied Physics Letters*, 99 (2011) 121904.
- [8] A. Spiesser, I. Slipukhina, M.-T. Dau, E. Arras, V. LeThanh, L. Michez, P. Pochet, H. Saito, S. Yuasa, M. Jamet, J. Derrien. Control of magnetic properties of epitaxial  $Mn_5Ge_3C_x$  films induced by carbon doping. *Physical Review B*, 84 (2011) 165203.
- [9] M. Gajdzik, C. Sürgers, M. Kelemen, H.V. Löhneysen, Ferromagnetism in carbon doped  $Mn_5Si_3$  films. *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 6013.
- [10] C. Sürgers, K. Potzger, G. Fischer. Magnetism of carbon doped  $Mn_5Si_3$  y  $Mn_5Ge_3$  films. *Journal of Chemical Science*, 121 (2) (2009) 173.

- 
- [11] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61 (1988) 2472.
- [12] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39 (1989) 4828.
- [13] A. V. Khvalkovskiy, D. Apalkov, S. Watts, R. Chepulskii, R. S. Beach, A. Ong, X. Tang, A. Driskill-Smith, W. H. Butler, P. B. Visscher, D. Lottis, E. Chen, V. Nikitin, M. Krounbi. Basic principles of STT-MRAM cell operation in memory arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 074001 (20pp).
- [14] © Heraldo de Aragón S.A.  
Recuperado de <http://www.unizar.es/ina/docs/cen139/contenido2.html>
- [15] H. J. M. Swagten, P. V. Paluskar. (2010). Magnetic Tunnel Junctions. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Ltd. Recuperado de [http://www.tce.co.in/Swagten\\_Paluskar\\_Magnetic%20Tunnel\\_Junctions.pdf](http://www.tce.co.in/Swagten_Paluskar_Magnetic%20Tunnel_Junctions.pdf)
- [16] P.M. Tedrow, R. Meservey. Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel. *Physical Review Letters*, 26 (1971) 192–5.
- [17] M. Jullière. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 (1975) 225–6.
- [18] M. Rouse. (2017). MRAM (magnetoresistive random access memory). Recuperado de <http://searchstorage.techtarget.com/definition/MRAM>.
- [19] W.S. Zhao, T. Devolder, Y. Lakys, J.O. Klein, C. Chappert, P. Mazoyer, Design considerations and strategies for high-reliable STT-MRAM. *Microelectronics Reliability*, 51 (2011) 1454–1458.
- [20] M.D. Stiles, Theory of Spin-transfer Torque, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Edited by Helmut Kronmüller y Stuart Parkin. Volumen 2: *Micromagnetism*.

- 
- [21] D.C. Ralph, M.D. Stiles. Spin transfer torques. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 1190–1216.
- [22] Y. Huai. Spin-Transfer Torque MRAM (STT-MRAM): Challenges and Prospects, *AAPPS Bulletin*, 18 (2008) No. 6.
- [23] M. Yoshikawa, E. Kitagawa, T. Nagase, T. Daibou, M. Nagamine, K. Nishiyama. Tunnel magnetoresistance over 100% in MgO-based magnetic tunnel junction films with perpendicular magnetic L10-FePt electrodes. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11) (2008) 2573–6.
- [24] K. Yakushiji, K. Noma, T. Saruya, H. Kubota, A. Fukushima, T. Nagahama. High magnetoresistance ratio and low resistance-area product in magnetic tunnel junctions with perpendicularly magnetized electrodes. *Applied Physics Express*, 3 (2010) 053003.
- [25] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H.D. Gan, M. Endo. A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction. *Nature Materials* 9 (2010) 721–4.
- [26] M. Nakayama, T. Kai, N. Shimomura, M. Amano, E. Kitagawa, T. Nagase, M. Yoshikawa, T. Kishi, S. Ikegawa, H. Yoda. *Journal of Applied Physics*. 103 (2008) 07A710.
- [27] J. Lisoni. Películas delgadas, nanotecnología y ciencia de materiales. Universidad Austral de Chile. Recuperado de <http://downloads.gphysics.net/abstract-mini-lecture-in-thin-films.pdf>
- [28] A. P. Singulani. (2014). Growth of metal films. Rio de Janeiro, Brasilien. Recuperado de <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/singulani/dissse20.html>
- [29] A.J. Vázquez-Vaamonde, J.J. de Damborenea, J.J. Damborenea González. *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Editorial CSIC - CSIC Press, (2001) 598.
- [30] J.M. Albella-Martín. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Editorial CSIC - CSIC Press, (2003) 704 páginas.

- 
- [31] J. R. Creighton, P. Ho. Chapter 1 Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), Sandia National Laboratories P.O. Box 5800, MS0601 Albuquerque, NM 87185-0601. © 2001 ASM International. All Rights Reserved. Chemical Vapor Deposition (#06682G).
- [32] Nanoscience foundries & fine analysis. Chemical solution deposition. Recuperado de <http://www.nffa.eu/offer/growth-synthesis/installation-2/chemical-solution-deposition/>
- [33] J.R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Surface Science* 500 (2002) 189–217.
- [ 34 ] A. Márquez-Herrera. Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroelectricas de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  por la técnica de RF-sputtering. Tesis para obtener el grado de maestro en tecnología avanzada. Instituto Politécnico Nacional. (2005).
- [35] J. M. Sánchez Barricarte. Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente. Universidad de Zaragoza. (2006).
- [36] M. Hughes. (2016). Semicore Equipment, Inc. Livermore, CA, USA. Recuperado de <http://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering>
- [37] S. Nair. Sputtering. Slideshare.  
Recuperado de: <https://www.slideshare.net/SandeepNair41/sputtering-609502625>
- [38] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Segunda edición, IEEE Press.
- [39] A. De Blas Del Hoyo. Tesis: Modelización de la histéresis magnética y su aplicación al cálculo numérico en máquinas eléctricas. Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Politécnica de Cataluña. (2005).
- [40] Curso multimedia de electromagnetismo. Recuperado de:  
[http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web\\_electromagnetismo/index.htm](http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/index.htm)
- [41] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser. *Journal of Physics Condensed Matter*, 18 (2006) 6171.
- [42] E. Kren, G. Kadar. Neutron diffraction study of  $Mn_3Ga$ . *Solid State Communications*, 8 (1970) 1653-1655.

- 
- [43] K. Rode, N. Baadji, D. Betto, Yong-Chang Lau, H. Kurt, M. Venkatesan, P. Stamenov, S. Sanvito, J.M.D. Coey. Site-specific order and magnetism in tetragonal Mn<sub>3</sub>Ga thin films. *Physical Review B*, 87 (2013) 184429.
- [44] H. Niida, T. Hori, H. Onodera, Y. Yamaguchi y Y. Nakagawa. Magnetization and coercivity of Mn<sub>3-δ</sub>Ga alloys with a D0<sub>22</sub>-type structure. *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 5946.
- [45] Ciencia libre. (2011) Magnetómetro SQUID.  
Recuperado de: <http://cienciacatalisislibre.blogspot.mx/2010/12/magnetometros.html>
- [46] H. H. Hng, L. Halim. Grain growth in sintered ZnO–1 mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics. *Materials Letters*, 57 (2003) 1411.
- [47] M.-T. Dau, A. Spiesser, T. LeGiang, L.A. Michez, S.F. Olive-Méndez, V. Le Thanh, M. Petit, J.-M. Raimundo, A. Glachant, J. Derrien, *Thin Solid Films* 518 (2010) S266.
- [48] H. Kurt, N. Baadji, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, S. Sanvito, J.M.D. Coey, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 132410.
- [49] K. Koyama, T. Kanomata, T. Watanabe, T. Suzuki, H. Nishihara, K. Watanabe. X-ray powder diffraction studies of Mn<sub>3</sub>Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>C in magnetic fields. *Materials Transactions*. 47 (3) (2006) 492.
- [50] E.T. Dias, K.R. Priolkar, A.K. Nigam. Effect of carbon content on magnetostructural properties of Mn<sub>3</sub>GaC. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 363 (2014) 140–144.
- [51] M. Petit, M.T. Dau, G. Monier, L. Michez, X. Barre, A. Spiesser, V. LeThanh, A. Glachant, C. Coudreau, L. Bideux, C. Robert-Goumet. Carbon diffusion and reactivity in Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> thin films. *Physica Status Solidi C*, 9 (6) (2012) 1374–1377.
- [52] I. Slipukhina, E. Arras, Ph. Mavropoulos, P. Pochet. Simulation of the enhanced Curie temperature in Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>C<sub>x</sub> compounds. *Applied Physics Letters* 94 (2009) 192505.
- [53] N. Yamada. Atomic Magnetic Moment and Exchange Interaction between Mn Atoms in Intermetallic Compounds in Mn-Ge System. *Journal of the Physical Society of Japan*. 59 (1990) 273.

- 
- [54] J.B. Forsyth, P.J. Brown. The spatial distribution of magnetization density in  $Mn_5Ge_3$ , *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (1990) 2713.
- [55] P.W. Anderson. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors. *Solid State Physics*, 14 (1963) 99.
- [56] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B*, 46 (11) (1992) 7157.
- [57] K. Simeonidis, C. Martinez-Boubeta, O. Iglesias, A. Cabot, M. Angelakeris, S. Mourdikoudis, I. Tsiaoussis, A. Delimitis, C. Dendrinou-Samara, O. Kalogirou. Morphology influence on nanoscale magnetism of Co nanoparticles: experimental and theoretical aspects of exchange bias. *Physical Review B*, 84 (2011) 1.
- [58] R. López Antón, J.A. González, J.P. Andrés, P.S. Normile, J. Canales-Vázquez, P. Muñiz, J.M. Riveiro, J.A. de Toro. Exchange bias optimization by controlled oxidation of cobalt nanoparticle films prepared by sputter gas aggregation. *Nanomaterials* 7 (2017) 61.
- [59] M.E. Jamer, B.A. Assaf, S.P. Bennett, L.H. Lewis, D. Heiman. Magnetic properties and large coercivity of  $Mn_xGa$  nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 358–359 (2014) 259.
- [60] Y. Ezer, J. Härkönen, S. Arpiainen, V. Sokolov, P. Kuivalainen, J. Saarilahti, J. Kaitila. Diffusion barrier performance of thin Cr films in the Cu/Cr/Si structure. *Physica Scripta*, T79 (1999) 228.