

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE LA FASE METAESTABLE $MnGe_2$ SOBRE
SUSTRATOS DE $MgO(001)$**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

FRANCISCO GUILLERMO ROCHA MÁRQUEZ

Asesor:

DR. SION FEDERICO OLIVE MÉNDEZ

Chihuahua, Chihuahua

22/Abril/2021

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	5
AGRADECIMIENTOS	7
Reconocimientos.....	9
Resumen	10
Capítulo 1	11
1.1. Antecedentes	11
1.2. Spintrónica	Error! Bookmark not defined.
1.3. Semiconductores magnéticos diluidos (SMD).....	12
1.4. Nanocolumnas	15
1.5. MnGe ₂	18
Capítulo 2.....	21
2.1. Hipótesis	21
2.2. Objetivo general	21
2.3. Objetivos específicos	22
Capítulo 3.....	23
3.1. Limpieza substratos	23
3.2. Crecimiento de películas delgadas.....	24
3.3. Síntesis de películas delgadas de MnGe ₂	24
3.4. Técnica de Pulverización catódica (Sputtering).....	27
3.5. Técnicas de caracterización.....	30
3.5.1 RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction).....	30

3.5.2. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (superconducting quantum interference device, SQUID).....	31
3.5.3. Difracción de Rayos X	32
3.5.4. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).....	34
3.5.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	35
Capítulo 4.....	37
4.1. Patrones de difracción RHEED	37
4.2. Difracción de rayos X	38
4.3. Espectroscopia fotelectrónica de rayos X (XPS).....	41
4.4. Microscopio de fuerza atómica (AFM)	42
Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	43
4.5. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	44
4.6. Análisis EDS mediante TEM	47
4.7. MEDICIONES MAGNETICAS (SQUID)	48
Conclusiones.....	51
REFERENCIAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografías en microscopio electrónico de transmisión de nanocolumnas crecidas a 130 °C.	16
Figura 2. Dependencia de concentración de Mn de la distribución del tamaño.	17
Figura 3. Micrografía vista en TEM en sección transversal de películas crecidas a una temperatura de 170 °C.	18
Figura 4. Estructura cristalina de MnGe ₂	19
Figura 5. Diagrama de fases del sistema Mn-Ge y el porcentaje de Ge en Mn que se observa con una línea roja.	20
Figura 6. Sustrato de MgO(001) sometido a un lavado con solventes.	24
Figura 7. Estructura cristalina del sustrato de MgO.	27
Figura 8. Diagrama del mecanismo de pulverización catódica.	28
Figura 9. Sistema de pulverización catódica (sputtering).	29
Figura 10. Esquema de los componentes del sistema RHEED.	30
Figura 11. Equipo SQUID.	32
Figura 12. Diagrama de la deducción de la ley de Bragg.	33
Figura 13. Instrumento de rayos X Panalytical –modelo X’Pert PRO MPD con detector X’Celerator.	34
Figura 14. Equipo XPS Escalab 250Xi (Thermofisher).	35
Figura 15. Microscopio de fuerza atómica MFP3D-SA marca ASYLUM RESEARCH	36
Figura 16. Patrón de RHEED de sustrato de MgO.	37

Figura 17. Patrones de difracción de películas delgadas crecidas a diferentes temperaturas.	38
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de MnGe ₂	39
Figura 19. Difracción de XRD generado por Carine	40
Figura 20. Espectro XPS de MnGe ₂	41
Figura 21. Imágenes de AFM de la muestra M15 modo a) tapping b) fase	43
Figura 22. Imágenes de alta resolución de la muestra M15 en HRTEM.	44
Figura 23. Transformada de Fourier de imágenes de alta resolución de la muestra M15	45
Figura 24. Comparación de las distancias entre átomos	46
Figure 25. Análisis elemental mediante EDS de la muestra M15	47
Figura 26. Curvas de magnetización de la muestra M15. A) Curva de magnetización de MnGe ₂ B) curva de magnetización de sustrato MgO con temperatura de síntesis de 130 °C.	48
Figura 27. Curva de magnetización del compuesto MnGe ₂	49
Figure 28. Lazo de histéresis medidas en paralelo y perpendicular de MnGe ₂	50

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

Gracias a ellos soy quien soy el día de hoy, por todo el apoyo que siempre me han brindado a pesar de todos los problemas que les he causado pero aun así siguen con todo el apoyo incondicional aunque no se los recuerde o se lo diga, les agradezco de todo corazón y los amare todo la vida.

“Cada vez que he sentido deseos de darme por vencido he recibido consuelo por parte de mi mamá, valor por parte de mi papá y el mejor ejemplo que lo recibo de mis hermanos. Somos una gran familia y siempre estaré agradecido con ustedes.”

A Trini

Gracias a Trini por todo el apoyo y confianza que siempre me brindo, por transmitirme todo el conocimiento, por estar siempre pendiente de mí, así como motivarme día a día para salir adelante. Gracias por ser un buen maestro y persona.

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.”

Mahatma

A Jenifer

Gracias a Jenifer por ayudarme en todo momento, por ayudarme a estudiar preguntándome todos los días sobre mí tema, por ayudarme a que tenga confianza a mí mismo y motivarme cada día.

“El apoyo de la persona que amas es una gran bendición... Gracias por ser parte de esa fuerza que me impulsa a seguir adelante”.

A Lucy

Gracias a Lucy por toda la confianza, motivación, por darme muchos consejos, por estar ahí en los momentos más difíciles y momentos más felices, por ser como una segunda madre. Gracias por toda su amistad y cariño.

“La madre es un tesoro, una hermana un hombro en quién apoyarse. Una amiga es las dos cosas.”

A mis amigos

“Nuestras experiencias juntos, conviviendo, aprendiendo de cada aventura y risa, me han permitido estar cerca de ustedes, mil gracias por todo lo que me dieron.”

“Gracias por haberme mostrado su apoyo en estos momentos, algunas veces fueron duros para todos, pero como equipo laboral que somos, supimos lograrlo.”

Reconocimientos

A mi director de tesis

Quiero agradecer a mi director de tesis el Doctor Sion olive por hacer posible este proyecto de tesis, ayudarme con mi trabajo y siempre estar al pendiente de mí.

Gracias por ser una gran persona, por siempre estar disponibles para todos en el laboratorio, por tenerme confianza y ser parte de un gran equipo de trabajo.

Gracias por siempre ver por cada uno de nosotros y brindar todo su conocimiento, experiencia y todos los consejos. Muchas gracias por la paciencia que me tuvo.

“Siempre intento tener el control sobre mi vida. Creo que mi mayor miedo es ser débil”.

Marilyn Manson.

Al concejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT)

Por la beca económica que me que me otorgo en mi estancia de mis estudio de maestría y poder concluir con mis estudios.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV)

Por brindarme la oportunidad de estar en esta institución y formar parte de la familia CIMAV, así también agradecer por brindarme los equipos e instalaciones para poder llevar a cabo este proceso de estancia de maestría y realizar mi proyecto.

Resumen

La integración de materiales magnéticos en la tecnología de procesadores basada en Si permitirá aumentar el desempeño de los dispositivos actuales mediante el desarrollo de dispositivos cuyo funcionamiento esté regido por los principios de la electrónica de espín. Los semiconductores magnéticos diluidos (SMD) ofrecen ventajas por la facilidad de ser integrados en semiconductores del grupo IV, sin embargo los SMD tienen muy baja temperatura de Curie (T_C). La fase $MnGe_2$ fue descubierta en forma de nanocolumnas en una matriz de Ge dopada de Mn durante la síntesis de SMDs basados en Ge:Mn, las cuales poseen una $T_C > 400$ K. En este trabajo se sintetizaron películas monocristalinas de $MnGe_2$ y se determinó experimentalmente su T_C . Las películas delgadas de $MnGe_2$ se sintetizaron mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering) aprovechando los parámetros de red del sustrato de $MgO(001)$ el cual es igual al del $MnGe_2$ el cual fue determinado de forma experimental, (el desacuerdo del parámetro de red con el sustrato es de $a = -0.01\%$). El crecimiento cristalino de las películas se efectuó mediante co-sputtering de Mn y Ge a temperaturas entre 80 y 130 °C para dar lugar a la nucleación del compuesto. Se utilizaron técnicas de difracción de rayos X para identificar la fase del compuesto, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para determinar la composición del compuesto y magnetometría de SQUID para determinar las propiedades magnéticas.

Capítulo 1

En este primer capítulo se llevó a cabo la recolección de datos, antecedentes y las diversas investigaciones de los materiales para el estudio de la spintrónica. También se definen conceptos fundamentales acerca de las nanocolumnas en el sistema Ge:Mn y los semiconductores magnéticos diluidos.

1.1. Antecedentes

El crecimiento masivo de la spintrónica ocurrió en 1988 en Francia. En el pequeño pueblo de Orsay, el grupo de investigación del profesor Albert Fert describió por primera vez la magnetorresistencia gigante en multicapas metálicas, que ocurría debido al desequilibrio entre el número de electrones espín arriba y espín abajo que puede ser como un estado de energía magnética. La spintrónica es una nueva tecnología muy prometedora para el desarrollo de dispositivos microelectrónicos, con esta nueva tecnología se podrá lograr aumentar considerablemente la cantidad de información almacenada magnéticamente en un área pequeña, así como el desarrollo de dispositivos más rápidos, también esto podría ayudar en el desarrollo de las unidades de procesamiento de las computadoras cuánticas [1]. La spintrónica es hoy en día un campo mucho más amplio de lo que era en sus inicios, pero se trataba de usar el grado de libertad que ofrece el espín en corrientes polarizadas de manera que se obtengan efectos distintos a los de la electrónica convencional.

Debido a la asimetría de los materiales ferromagnéticos, cuando hablamos de corrientes polarizadas en espín nos referimos a corrientes eléctricas que tienen una gran parte de sus electrones con un estado de espín definido, para generar una corriente polarizada solo es necesario hacer pasar una corriente eléctrica por un conductor ferromagnético con una imanación definida.

Debido a la imanación del material los electrones con spin anti paralelo son dispersados, mientras que los que tienen un spin paralelo pueden pasar sin problema, esto se refleja en un aumento de la resistencia para los electrones con spines en estado anti paralelo [2].

Con esto, en un dispositivo de spintrónico la función que debe cumplir es permitir la transmisión de un par de señales por un canal utilizando solamente los electrones con spines polarizados para producir una señal diferente y dar dos valores posibles (0 y 1) para la lectura y escritura de información.

1.2. Semiconductores magnéticos diluidos (SMD)

Los dispositivos spintrónicos se basan en la combinación de las propiedades de dos tipos de materiales: semiconductores y magnéticos. Un material semiconductor se caracteriza por estar en un estado fundamental que tiene la banda de valencia completa y la banda de conducción vacía, esto lo hace un material conductor o un aislante. Al proporcionar electrones a la banda de conducción, esto mediante luz u otro tipo de excitación como la aplicación de un potencial eléctrico, aparecen portadores de carga en la parte del emisor y colector, esto da lugar a la conducción de la electricidad. Con estos SMD se pueden fabricar transistores tipo MOSFET [3]. El desafío de la fabricación de un SMD es inducir ferromagnetismo a temperatura ambiente en un semiconductor, utilizando elementos como metales de transición 3d (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni) o tierras raras (Eu, Gd, Er).

Estos elementos son usados debido a que sus niveles externos d y f contienen electrones desapareados y les confieren propiedades magnéticas con eje de fácil magnetización, donde la orientación de dicha magnetización puede ser utilizada para almacenar información en código binario, que sirve para el almacenamiento de información por periodos extensos hasta de 10 años debido a la estabilidad magnética respecto la perturbación térmica [4].

Estos dispositivos pueden realizar millones de operaciones por segundo y son la base de los microprocesadores actuales. Una gran problemática de los dispositivos es que el almacenamiento de la información es volátil, esto significa, que, se necesita aplicar un voltaje para entregar una señal de salida en respuesta a una señal de entrada para mantener la información almacenada.

En cambio en un material magnético la información es no volátil debido a que la información no se pierde y por ende el consumo de energía es mínimo, sin embargo, adicionalmente la velocidad de lectura y escritura es mucho más rápida y el número de operaciones por segundo que se puede realizar es mayor que la de los transistores convencionales [5].

La fabricación de dispositivos basados en electrónica de espín es una de las más prometedoras tendencias actuales para mejorar el desempeño de los dispositivos de operar a velocidades más altas, reducir el tamaño y el consumo de energía. Los denominados semiconductores magnéticos diluidos (SMD) que consisten en semiconductor dopado con un bajo porcentaje de átomos de metales de transición (Cr, V, Mn, Co, Fe y Ni) le conferirán carácter magnético al semiconductor debido a la interacción de los espines de los electrones a través de la banda de valencia del semiconductor. Estos materiales ferromagnéticos permiten polarizar el espín de corrientes de electrones y lograr una inyección eficaz en un semiconductor no magnético a través de su banda de conducción [6]. La inyección eficaz de portadores de carga polarizados en espín en semiconductores no magnéticos es una de las mayores dificultades para la elaboración de dispositivos basados en electrónica de espín. Los SMD son una alternativa para la solución de este problema. El sistema Mn-Ge ha atraído la atención debido a la posibilidad de su integración a la prolífica industria del silicio (Si), además de que el germanio (Ge) posee una movilidad de electrones dos veces superior y una movilidad de huecos cuatro veces superior que las mismas comparadas con el silicio (Si).

Numerosos estudios han sido destinados a la síntesis de Ge:Mn donde el objetivo es el de sintetizar un DMS con alta temperatura de Curie (T_C), sin embargo, en este sistema el máximo valor alcanzado para un DMS perfecto, es decir en la ausencia de fases secundarias es de 172 K y se han realizado esfuerzos intensos para alcanzar T_C mayores que la temperatura ambiente [7]. El incremento en la T_C de los DMS muy frecuentemente ha sido relacionado con la formación de fases secundarias en forma de precipitados, como Mn_5Ge_3 , Mn_5Ge_2 . Recientemente, algunas nuevas nanoestructuras en forma de nanocolumnas ricas en Mn se han evidenciado en películas de $Ge_{1-x}Mn_x$. Estas nanoestructuras exhiben una $T_C > 400$ K [8]. Durante la síntesis de dichos DMS en donde se han observado las nanocolumnas ricas en Mn, se han evidenciado al menos cuatro fases magnéticas diferentes en las películas $Ge_{1-x}Mn_x$ dependientes de la concentración de Mn y de la temperatura de síntesis: (i) Átomos de Mn paramagnéticos diluidos en matriz de germanio, (ii) nanocolumnas superparamagnéticas y ferromagnéticas con baja T_C ($120 \leq T_C \leq 170$ K), (iii) Alta T_C en nanocolumnas ($T_C \geq 400$ K), (iv) Precipitados de Mn_5Ge_3 [9]. Las cuales se describen detalladamente a continuación.

I. Átomos de Mn paramagnéticos diluidos en la matriz de germanio

Mientras que los átomos de Mn diluidos que quedan en la matriz de Ge dan una señal paramagnética que se vuelve insignificante por encima de los 50 K.

II. Nanocolumnas superparamagnéticas y ferromagnéticas con baja T_C ($120 \leq T_C \leq 170$ K).

Para las temperaturas de síntesis de 120 °C, se tiene formación de nanocolumnas verticales unidimensionales, así como la dependencia de crecimiento se pueden obtener nanocolumnas ricas en Mn o grupos de Mn_5Ge_3 , sin embargo, existe la posibilidad de nanocolumnas ricas en Mn con una temperatura de Curie de 400 K, que pueden conducir a una temperatura ambiente que es similar a la del silicio.

III. Alta T_C en nanocolumnas ($T_C \geq 400$ K)

En un rango de temperatura muy estrecho entre los 130 °C, las nanocolumnas exhiben un comportamiento ferromagnético con una T_C de 400 K; a 130 °C, las nanocolumnas exhiben relajación uniaxial, que puedes ser la causa de la alta temperatura de Curie, y a una temperatura de crecimiento más alta, las nanocolumnas son en su mayoría amorfas.

IV. Precipitados de Mn_5Ge_3

Para temperaturas superiores a los 170 °C se hace la formación de precipitados de Mn_5Ge_3 . Para temperaturas de crecimiento intermedias, coexisten nanocolumnas y nanoclusters. Los grupos Mn_5Ge_3 exhiben una temperatura de curie de 296 K.

1.3. Nanocolumnas

Una nanocolumna es una forma vertical alargada cilíndrica epitaxiada de unos cuantos nanómetros de diámetro, que tiene un crecimiento ordenado para formar una capa monocristalina que mantiene un relación con el sustrato a partir de la cara de un cristal aprovechando los parámetros de red del sustrato y compuesto. Para el desarrollo de este proyecto las nanocolumnas de (Ge,Mn) se crecieron epitaxialmente con un cierto porcentaje de Mn, que ofrecen propiedades magnéticas muy atractivas. Recientemente, se han alcanzado temperaturas de curie (T_C) de hasta 173 K en Ge:Mn y se están estudiando diferentes metodologías para alcanzar una temperatura ambiente más alta. La evidencia de un orden ferromagnético en una capa epitaxial de Ge dopado con Mn fue reportada en 2002.

Se aumentó la T_C con un contenido de Mn del 6% atómico alcanzando 116 K. Se han reportado pequeños precipitados ricos en Mn y describen como líneas largas ricas en Mn así como pequeños precipitados amorfos alargados con rico contenido de Mn como se muestra en la figura 1.

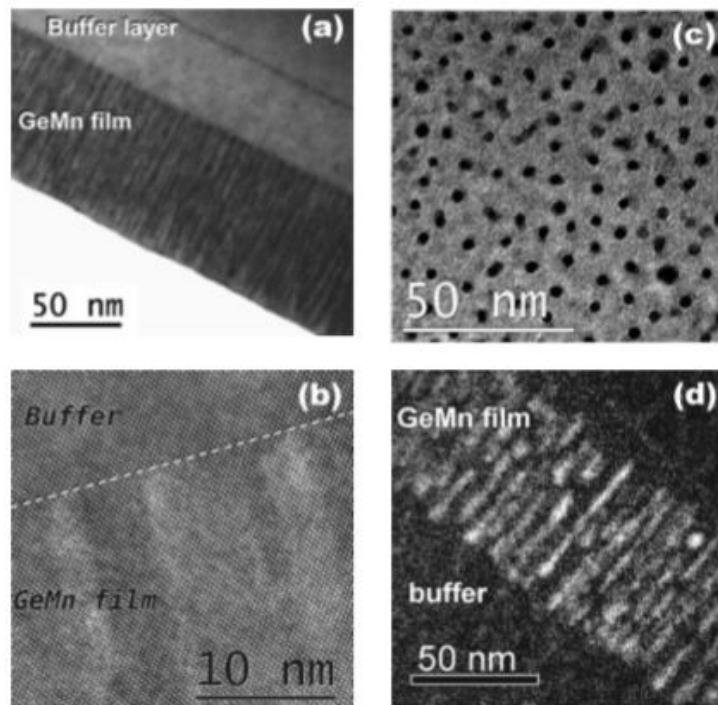


Figura 1. Micrografías en microscopio electrónico de transmisión de nanocolumnas crecidas a 130 °C.

En las imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observa un porcentaje de un 6% de Mn [10] a una temperatura de 130 °C, donde se muestra de acuerdo con los resultados, unas líneas alargadas, esta morfología corresponde a las nanocolumnas con diámetro aproximado de 3 nanómetros. En la figura 1 también se puede observar que previo al crecimiento de la película que contiene las nanocolumnas se crece una capa buffer con la finalidad de ofrecer un soporte atómicamente limpio y no tener alguna imperfección que obstruya el crecimiento epitaxial entre sustrato y película. Las nanocolumnas son ricas en Mn y la matriz circundante es pobre en Mn.

Para muestras crecidas entre los 80 y 150 °C, se dice que hay una presencia de nanocolumnas ricas en Mn que están rodeadas por una matriz de Ge pobre en Mn [11]. Para temperaturas de crecimiento muy bajas por debajo de 120 °C, la difusión de átomos de Mn conduce a la formación de nanocolumnas verticales ricas en Mn. En la figura 2 se presenta un diagrama de barras del crecimiento de películas delgadas constituidas de nanocolumnas a dos temperaturas (100 y 150 °C). Se muestra que para las dos temperaturas y una misma concentración de Mn se tiene incremento en el diámetro de estas dependientes de la concentración de Mn. Las nanocolumnas muy pequeñas con un diámetro aproximado de 2.5 nm para películas crecidas a una temperatura de 100 °C y otras con unas nanocolumnas muy grandes con un diámetro de 9 nm para películas crecidas a 150 °C respectivamente, su diámetro aumenta significativamente y las distribuciones de tamaño se vuelven muy amplias.

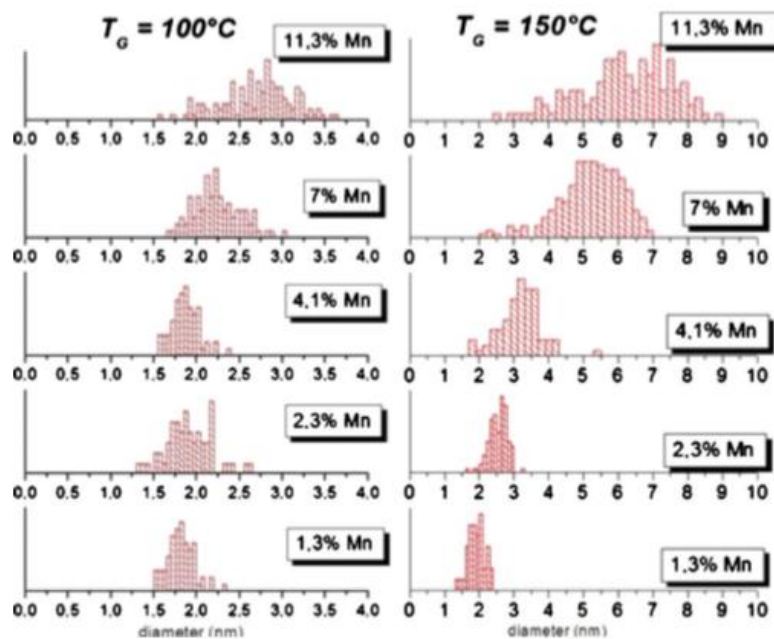


Figura 2. Dependencia de concentración de Mn de la distribución del tamaño.

Las películas crecidas a 150 °C con un porcentaje de 11.3% de Mn consisten en que nanocolumnas totalmente relajadas con un desajuste del parámetro de red del 4% entre la matriz y las columnas. La relajación de éstas pueden atribuirse a dislocaciones presentes en la muestra [12].

En el caso las películas sintetizadas a una temperatura de 170 °C se observa una coexistencia de dos fases diferentes [13]. Según Devillers et al. Se propone que la fase secundaria existente es el Mn_3Ge_5 en forma de precipitado, como se muestra en la figura 3. Se dice entonces que a temperaturas bajas (entre 120 y 150 °C) de crecimiento se forman únicamente nanocolumnas ricas en Mn.

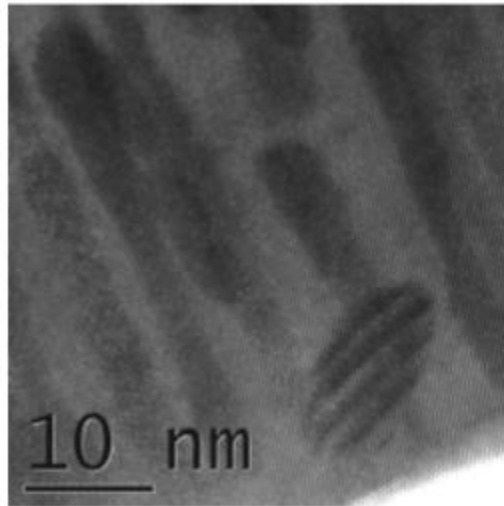


Figura 3. Micrografía vista en TEM en sección transversal de películas crecidas a una temperatura de 170 °C.

1.4. $MnGe_2$

El compuesto $MnGe_2$ presenta una composición atómica de Mn del 33% y 66% de Ge, una estructura tipo C16 (simetría tetragonal), la celda unitaria no primitiva contiene 12 átomos: cuatro de Mn en 4(a) y ocho Ge en 8(h) posiciones (figura 4) esto según las predicciones mediante cálculos computacionales de Arras et al.

El grupo espacial propuesto de la estructura cristalina tetragonal del MnGe_2 es $I4/mcm$ con constantes de red $a = 5.96 \text{ \AA}$ y $c = 5.03 \text{ \AA}$ y un momento magnético local de $1.5 \mu_B/\text{Mn}$.

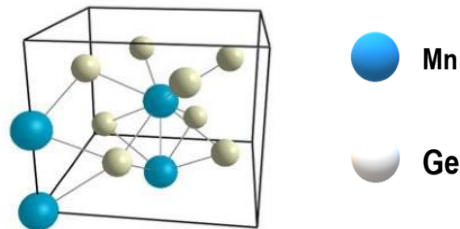


Figura 4. Estructura cristalina de MnGe_2 .

Dependiendo de las condiciones de crecimiento, varían las propiedades estructurales y magnéticas. Se dice que el compuesto MnGe_2 presenta un carácter ferromagnético que le confieren propiedades interesantes y posibles aplicaciones para dispositivos spintrónicos. En un diagrama de fases del sistema Mn-Ge (figura 5) se observa que el compuesto MnGe_2 no existe en este, debido a que no se ha identificado aun dentro del sistema Mn-Ge. Es importante resaltar que la T_C de películas donde se forman las nanocolumnas es superior a los 400 K, mientras que los resultados teóricos de Arras et al. Indican que la temperatura de Curie del material se encontrará en un intervalo de 200 a 300 K. Por otra parte el incremento de la temperatura del sustrato, durante el crecimiento, no debe exceder los 250°C ya que es a esta temperatura que se activa la nucleación del compuesto Mn_5Ge_3 [14], además de la posibilidad de coexistir diferentes fases no deseadas, como por ejemplo el $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, Mn_5Ge_2 en forma de precipitados.

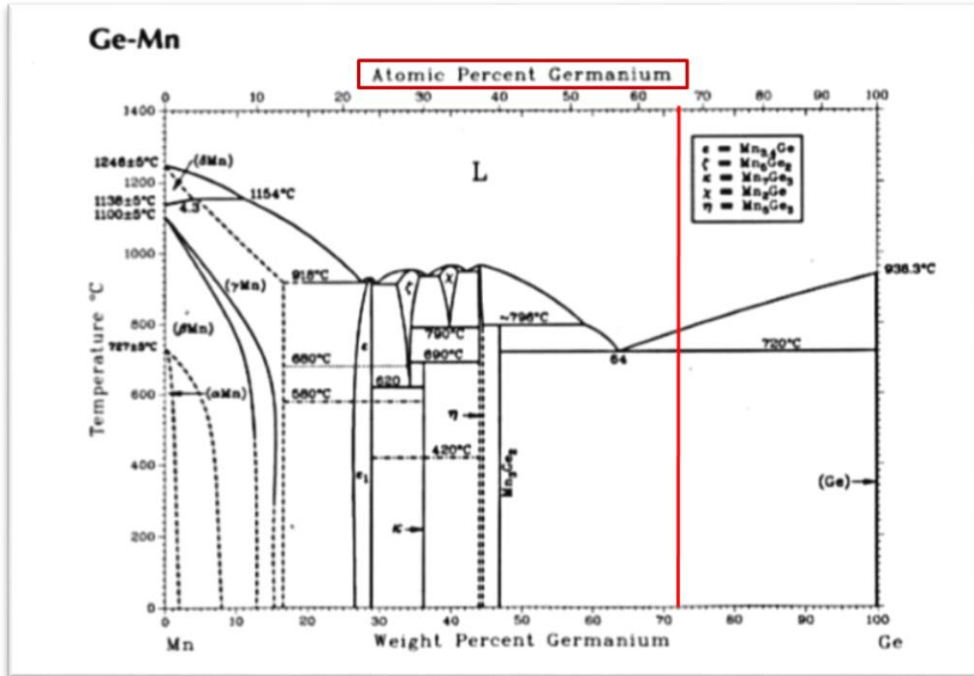


Figura 5. Diagrama de fases del sistema Mn-Ge y el porcentaje de Ge en Mn que se observa con una línea roja.

Capítulo 2

En el siguiente capítulo se tratarán los resultados obtenidos. También se mencionan las condiciones de síntesis utilizadas y las especificaciones que se llevaron a cabo para la elaboración del proyecto.

2.1. Hipótesis

Será posible obtener películas delgadas epitaxiadas de MnGe_2 sobre sustratos de $\text{MgO}(001)$ aprovechando la igualdad de los parámetros de red del sustrato y de la estructura cristalina teórica del Mn-Ge. El desacuerdo del parámetro de red es de 0.01%. Además será posible obtener la fase de MnGe_2 utilizando la técnica de pulverización catódica mediante el ajuste de los parámetros de crecimiento como temperatura del sustrato y flujos de Mn y Ge.

2.2. Objetivo general

Elaborar películas de MnGe_2 sobre sustratos de $\text{MgO}(001)$ mediante co-depósito de Mn y Ge, determinando las condiciones ideales de crecimiento como temperatura de sustrato y flujos atómicos, eliminando cualquier proceso de difusión.

2.3. Objetivos específicos

1. Calibrar los flujos de Mn y Ge para obtener la composición MnGe_2 sobre sustratos de Si(001) y evaluarla mediante espectroscopia de energía dispersa de rayos X, (EDS).
2. Determinar la temperatura del sustrato que permita la formación de la fase e identificarla mediante difracción de rayos X (DRX).
3. Crear películas epitaxiadas de MnGe_2 sobre sustratos de MgO(001) con las condiciones determinadas anteriormente.
4. Determinar la composición química de las películas utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Corroborar la composición química de las películas utilizando espectroscopia fotoelectrónica de rayos x.
5. Medir e Interpretar las propiedades magnéticas de las películas, como magnetización, coercitividad y temperatura de Curie, correlacionándolas con su estructura cristalina.

Capítulo 3

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo para el crecimiento de las películas delgadas de MnGe_2 , así como los materiales y equipos utilizados, y las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras.

3.1. Limpieza substratos

Como primera parte de síntesis de películas delgadas se limpiaron los substratos de $\text{MgO}(001)$, para lo cual se utilizan diferentes solventes químicos en el equipo de ultrasonido, cada substrato es limpiado durante 10 minutos con acetona y etanol, después los substratos fueron enjuagados con agua y posteriormente secados con aire, esto con el fin de remover cualquier tipo de contaminantes o impurezas presentes en el substrato y así ser introducidos en la cámara de crecimiento. Otro proceso de limpieza se realiza en la cámara de vacío para eliminar cualquier tipo de contaminante que con los solventes no pudieron remover. Una vez que los substratos están limpios, se procede a su introducción dentro de la cámara de vacío para ser calentados durante doce horas a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ con el propósito de tener una superficie limpia para el crecimiento epitaxial. Posteriormente se bajó la temperatura del substrato a la temperatura de crecimiento de las películas delgadas, que según la optimización de las propiedades magnéticas esta se mantuvo en un rango de 120 , 130 y $140\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso se utilizaron estas temperaturas debido a que es el rango promedio óptimo de crecimiento de nanocolumnas reportadas en los artículos de semiconductores magnéticos diluidos (SMD). En la figura 6 se muestran los diferentes monitoreos del substrato de MgO en dos direcciones cristalográficas durante la limpieza de este.

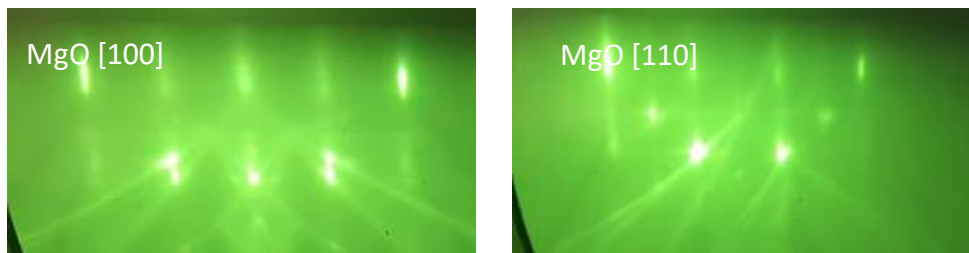


Figura 6. Sustrato de MgO(001) sometido a una limpieza con solventes.

3.2. Crecimiento de películas delgadas

Para el proceso de crecimiento de películas delgadas de MnGe_2 se utilizó la técnica de pulverización catódica o sputtering donde se lleva a cabo una erosión de target o blanco, que utiliza un gas inerte en este caso se usó argón (Ar). Para la erosión del blanco se pueden utilizar dos tipos de fuentes de poder como son la de corriente directa (CD) y la radio frecuencia (RF). En el desarrollo de esta etapa experimental se utilizó la de RF que permite velocidades de depósito menores que las de DC para un mismo valor de potencia lo que permite que los átomos que arriban a la superficie del sustrato tengan suficiente tiempo para buscar sitios de nucleación convenientes para minimizar las energías de superficie e interfaz.

3.3. Síntesis de películas delgadas de MnGe_2

En este proceso de síntesis se erosionan los targets de Mn y Ge en una atmosfera de argón con potencias de 50 W para ambos targets durante una hora, esto se realiza para remover cualquier óxido presente en los targets y que éste no produzca contaminaciones en las películas.

En la síntesis de películas delgadas se utilizaron alimentaciones de potencia en RF con valores de 40 W para el Mn y para el Ge en un rango entre los 60 y 90 W en sustratos de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ para la obtención de la fase MnGe_2 .

En este proceso se llevó a cabo en una cámara de vacío con una presión de base del orden de 5×10^{-8} Torr, esto para tener la menor cantidad de contaminantes y prevenir que la muestra se contamine con algún otro tipo de material. Como parte de la experimentación de películas delgadas se realizaron varias pruebas con sustratos de silicio (Si) para obtener los parámetros adecuados para obtener la composición deseada en la película.

Una vez conocidos los parámetros se utilizaron sustratos de MgO(001) el cual posee una constante de red muy cercana a la constante de red del compuesto. Se mantiene una rotación aproximada de 20 rpm, con la finalidad de tener una película continua en composición y espesor. Las temperaturas seleccionadas para el crecimiento de las películas delgadas fueron: 120, 130 y 140°C para obtener un material ferromagnético en las mismas condiciones en las cuales se logró la máxima temperatura de Curie en el sistema de nanocolumnas.

Las películas delgadas se caracterizaron con las siguientes técnicas que serán descritas cada una de la siguiente manera:

1. Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED), en dos direcciones del sustrato [110] y [100].
2. Difracción de Rayos X (XRD) en configuración Bragg-Brentano.
3. Magnetometría SQUID (superconducting quantum interference devices), para realizar mediciones M-T en el plano que consiste en la medición de la temperatura de Curie y M-H en el plano y perpendicular al plano a una temperatura menor que la T_C , para asegurar comportamiento FM en la muestra.
4. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS), posteriormente a una limpieza de la superficie con plasma para determinar la composición de las muestras.
5. Focused Ion Beam (FIB), preparación de la muestra para su posterior observación y ser analizada mediante TEM con la técnica HRTEM
6. TEM modalidad HRTEM, para observar imágenes de alta resolución.

En una primera etapa de síntesis se utilizaron sustratos de silicio para poder calibrar de manera precisa los flujos de Mn y Ge para obtener la composición correcta del MnGe₂. Por otra parte, para asegurarse de la obtención de la fase se realizó el crecimiento mediante co-depósito en un rango de temperaturas de 80 a 130 °C. La obtención de la fase se verificará mediante DRX. Una vez que se tienen las potencias y temperaturas adecuadas para obtener el compuesto MnGe₂, se procede a depositar sobre el sustrato de MgO(001) con parámetros de red $a = b = c = 4.21$ Å ($4.21\sqrt{2}=5.95$ Å, (figura 7) y con un parámetro de red del compuesto MnGe₂ de $a = 5.96$ Å y $c = 5.03$ Å.

Con base a los parámetros de red tanto sustrato y compuesto se calcula los desacuerdos entre estos dos utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{sustrato}} - a_{\text{película}}}{a_{\text{sustrato}}} \times 100 = -0.01\% \quad (1)$$

La ecuación indica que hay un desacuerdo entre sustrato y compuesto de -0.01% esto significa que la película delgada es compatible con el sustrato y el compuesto MnGe₂ se tiene que contraer un valor mínimo.

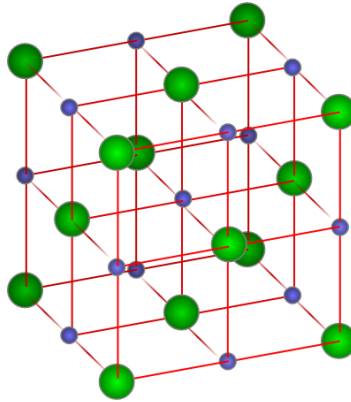


Figura 7. Estructura cristalina del sustrato de MgO.

3.4. Técnica de Pulverización catódica (Sputtering)

La pulverización catódica es una técnica utilizada para síntesis películas delgadas de un elemento o un compuesto sobre un sustrato para la elaboración de materiales semiconductores, metálicos o cerámicos. La pulverización catódica es un proceso físico donde se produce un plasma de Ar que sirve para erosionar un blanco o target, del material a depositar. En el caso del equipo utilizado en el desarrollo de la presente tesis se utiliza gas argón (figura 8). Debido a que los iones son partículas cargadas, los campos magnéticos en el magnetrón pueden utilizarse para controlar la velocidad y la región donde se efectúa ésta. En el proceso de generación de plasma el cual es el encargado de generar la pulverización catódica se crea un plasma que consiste en iones de Ar y electrones en el blanco. El brillo que genera el plasma es debido a la recombinación de los iones de Ar^+ y electrones libres produciendo fotones cuya energía se encuentra en el rango de la luz visible del espectro electromagnético.

El plasma consiste en un gas ionizado, que es el cuarto estado de agregación de la materia, es similar al estado gaseoso pero con determinada porción de partículas cargadas eléctricamente, es decir, se encuentran ionizadas y no poseen un equilibrio electromagnético.

Un plasma en realidad es una condición dinámica donde los átomos de un gas neutro, iones, electrones y fotones existen simultáneamente en un estado de equilibrio. Para esto se requiere una fuente de energía (RF o DC) que se ocupe de arrancar los átomos del blanco. El proceso de depósito de películas delgadas tiene lugar cuando un sustrato (Si, MgO, InAs, etc.) se coloca en una cámara de vacío (con una presión de base de por ejemplo 1×10^{-7} Torr). Se aplica un potencial negativo al blanco que ioniza los átomos de Ar, y se logra así el bombardeo del blanco. Debido a las leyes de conservación de la energía, cuando estos electrones vuelven a un estado fundamental, el gas del átomo neutro resultante gana energía y debe liberar esa misma energía en forma de fotón. La liberación de estos fotones es la razón por la que el plasma parece estar iluminado.

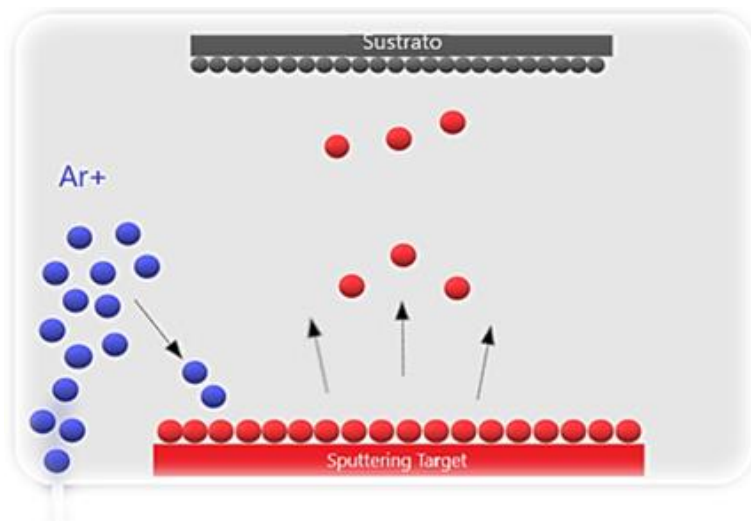


Figura 8. Diagrama del mecanismo de pulverización catódica.

Los átomos del gas argón se convierten en iones (carga positiva) que se atraen por el blanco (cargado negativamente) con una alta energía, que hace que se expulsen las partículas en todas las direcciones y así éstas sean depositadas en el sustrato y formen las películas delgadas.

Para llevar a cabo la síntesis se utiliza co-sputtering que sirve para combinar varios elementos o compuestos (Mn-Ge) sobre el sustrato, con esto se puede crear una película delgada de dos o más elementos a la vez durante un solo proceso. El sistema de pulverización catódica (figura 9) empleado en este proyecto cuenta con cuatro magnetrones de dos pulgadas, de los cuales dos targets o blancos son de Ge y Mn de alta pureza de 99.99%. El equipo consta de un calefactor con lámparas las cuales calientan por radiación de hasta una temperatura de 850 °C.

La presión de base del sistema es menor que 5×10^{-8} Torr. Durante el crecimiento de películas delgadas se trabaja con presiones de arranque de 3×10^{-2} Torr.



Figure 9. Sistema de pulverización catódica (sputtering).

3.5. Técnicas de caracterización

3.5.1 RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction)

El equipo de pulverización catódica cuenta de un sistema de difracción de electrones en incidencia rasante llamado RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) el cual cuenta a su vez con un sistema de bombeo diferencial, para mantener el filamento de emisión a una presión menor que 1×10^{-5} Torr. Este sistema se utiliza para caracterizar superficialmente las películas delgadas en tiempo real (figura 10). El RHEED utiliza electrones colimados con una energía de 30 keV. Esta técnica sirve para monitorear el crecimiento de películas delgadas.

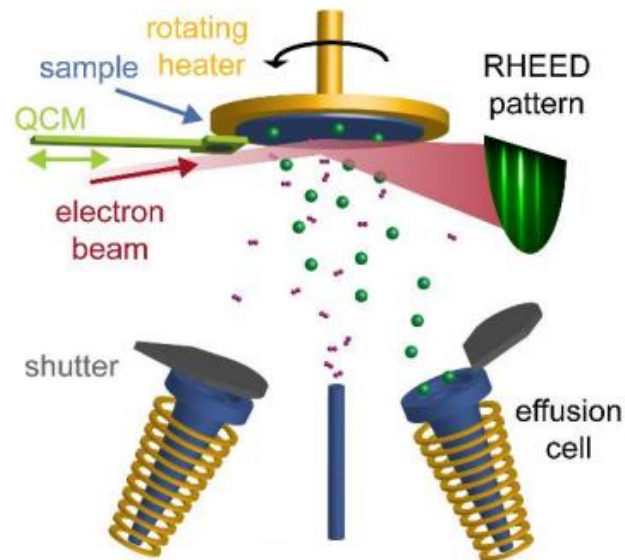


Figura 10. Esquema de los componentes del sistema RHEED.

La teoría cinemática de dispersión es usada para describir las técnicas de difracción débilmente interactuantes tales como los rayos X o la difracción de neutrones.

Sin embargo, el RHEED involucra una fuerte interacción de los electrones con el potencial periódico del cristal y no puede ser descrito cuantitativamente.

3.5.2. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (superconducting quantum interference device, SQUID)

El SQUID es un magnetómetro utilizado para medir momentos magnéticos extremadamente pequeños. El dispositivo detector es una unión Josephson la cual consiste en dos superconductores separados por capas finas de un material aislante. El funcionamiento básico está relacionado con la cuantificación del flujo magnético debido al momento magnético de la muestra. Este flujo magnético es generado por la muestra a través de una espira y convertido en una señal eléctrica, es decir, se obtiene información de la magnetización (M) y la susceptibilidad (χ) en un rango de temperatura de 1.7 a 400 K. El detector del SQUID consiste en un anillo superconductor cerrado con una o dos uniones Josephson y por el cual circula una corriente eléctrica (figura 11). La magnetización se mide habitualmente realizando un movimiento repetitivo de la muestra a lo largo de una cierta distancia y posteriormente se lee el voltaje de salida, cuando el voltaje presenta un número suficiente de datos puntuales se representa por graficas en función de la posición de la muestra. La unión Josephson experimenta un efecto túnel de los pares de Cooper de electrones a través de la unión (barrera aislante). En la unión Josephson oscila una corriente con una frecuencia característica que es proporcional al voltaje a través de una unión, el cual es traducido como señal magnética de la muestra.

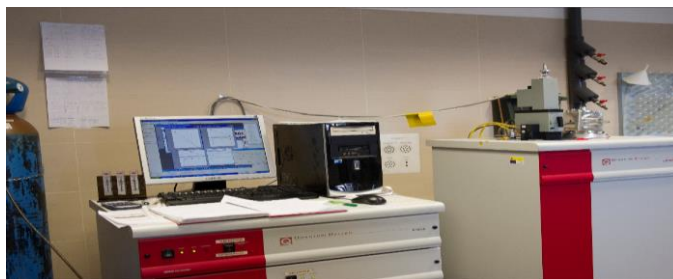


Figura 11. Equipo SQUID.

3.5.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más eficaces para identificar la estructura cristalina de materiales además de permitir realizar un análisis cuantitativo de la existencia de fases cristalinas mediante análisis de las intensidades y anchos de los picos de difracción que forman los patrones de difracción.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con la misma naturaleza de la luz pero con diferente longitud de onda, más cortas y por lo tanto más energéticas.

Los rayos X están en el rango entre los rayos gama y los rayos ultravioleta (UV) que están dentro del espectro-electromagnético. La difracción de rayos X se produce al interaccionar el haz con la muestra cristalina.

Con esta técnica, además de determinar la estructura cristalina de un material se puede determinar la posición de los átomos, el tamaño de cristal, las dimensiones de éstos. La textura en caso de existir, por mencionar algunas de las características del material. El fenómeno de difracción se describe mediante la ley de Bragg:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (2)$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red cristalina, n es un número entero, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (figura 12).

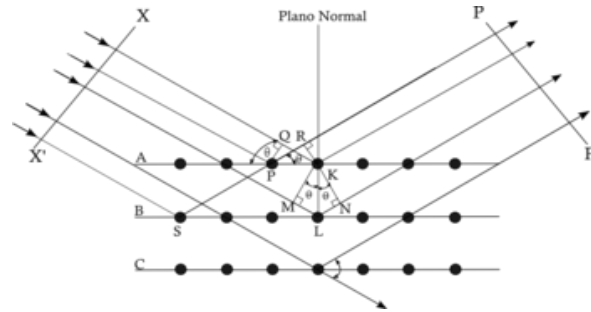


Figura 12. Diagrama de la deducción de la ley de Bragg.

La ley de Bragg permite determinar los ángulos en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas de los planos en función de su distancia interplanar. La ley de Bragg requiere que θ_1 y θ_2 se complementen, ya que si se tienen rayos X con una longitud de onda incidiendo sobre un cristal tridimensional con un ángulo de incidencia arbitrario, estos en general no serán reflejados a menos que la ley de Bragg se cumpla. Así, para satisfacer la ley de Bragg en los planos del cristal, es necesario variar la longitud de onda de los rayos X ó el ángulo de incidencia de los mismos (figura 13).



Figura 13. Instrumento de rayos X Panalytical –modelo X'Pert PRO MPD con detector X'Celerator.

3.5.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de XPS es considerada una técnica analítica de espectroscopia debido a que se mide la cantidad de electrones desprendidos de la capa de valencia de la muestra dependiendo de su configuración electrónica y química. Esta técnica es altamente eficaz porque se obtiene amplia información además de que es una técnica no destructiva. Una de las grandes ventajas de utilizar esta técnica es la versatilidad de caracterizar diferentes tipos de muestras (figura 14). En un análisis XPS también se puede obtener información cuantitativa y cualitativa de todos los elementos presentes, a excepción del hidrogeno (H) y helio (He).

La técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, que es el resultado de irradiar una muestra con rayos X sobre la superficie del compuesto para emitir fotoelectrones con una cierta energía característica que son captados por un detector de electrones para dar información de picos que correspondan a las energías de los enlaces de los fotoelectrones detectados en posiciones determinadas.

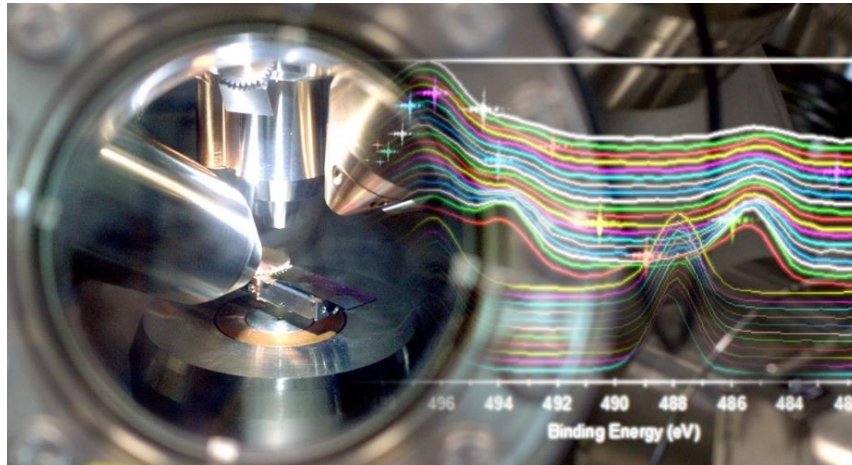


Figura 14. Equipo XPS Escalab 250Xi (Thermofisher).

3.5.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Es un instrumento mecano-óptico utilizado en caracterización de materiales capaz de detectar fuerzas del orden de las micras, nanómetros, y picómetros. Este equipo consta de diferentes técnicas de operación como son: topografía modo contacto, topografía modo AC (Tapping), microscopio de fuerza magnética (MFM), microscopio de fuerza eléctrica (EFM). El equipo AFM utiliza un cantiléver con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nanómetros (Figura 15). El funcionamiento del AFM consta del barrido de una punta sobre la superficie de la muestra en forma de contacto o teniendo una distancia pequeña entre la punta y la muestra sobre la superficie. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la morfología de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

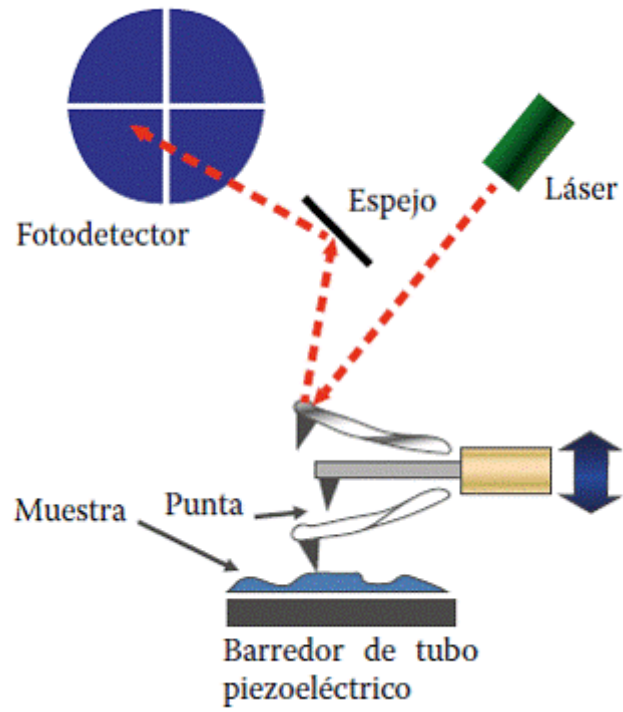


Figura 15. Diagrama del microscopio de fuerza atómica (MFP3D-SA marca ASYLUM RESEARCH)

Capítulo 4

Este capítulo se discuten los resultados obtenidos en la síntesis de películas delgadas de MnGe_2 las cuales fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas en el capítulo 3.

4.1. Patrones de difracción RHEED

Para el proceso de obtención de síntesis de películas delgadas se utilizó el equipo RHEED, mediante el cual se obtuvo un patrón de difracción el cual se observa en una pantalla fosforescente la difracción de electrones de alta energía, esto se hace con la finalidad de monitorear la superficie del sustrato y la película durante su crecimiento en tiempo real para conocer la evolución de la estructura cristalina de la superficie de una película delgada. En la síntesis de MnGe_2 se realizó una limpieza de sustrato de $\text{MgO}(001)$ el cual fue calentado a una temperatura de 400°C durante 12 horas y se obtuvo un patrón de RHEED el cual se muestra en la figura 16.



Figura 16. Patrón de RHEED de sustrato de MgO .

En este patrón de RHEED se observa que el tipo de sustrato es un mono-cristal debido a su acomodo atómico periódico y la representación de puntos ordenados

en el patrón de difracción. Con este tipo de arreglo, el sustrato permitirá obtener un crecimiento epitaxial.

En las siguientes imágenes (figuras 17 (a), (b) y (c)) se puede observar el patrón de difracción de las películas de MnGe_2 depositadas a tres diferentes temperaturas de síntesis.



Figura 17. Patrones de difracción de películas delgadas crecidas a diferentes temperaturas.

En estos patrones de RHEED se observa que existe una fase mono-cristalina y bidimensional debido a la formación de barras de difracción. Esto da un indicio a que la formación del compuesto es posible. Se observa que tanto sustrato y compuesto muestra un patrón de RHEED semejante.

4.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro marca Panalytical –modelo X’Pert PRO MPD con detector X’Celerator. Los patrones se obtuvieron con un paso de 0.0167° y un tiempo de espera de 100 segundos por paso, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Para indexar los patrones obtenidos se utilizó el software cristalográfico Carine el cual permite la construcción de patrones teóricos de compuestos del diagrama de fases de Ge-Mn.

En la figura 18 se muestra el patrón de difracción de los rayos X de la muestra 15 (la cual se realizó a una temperatura de sustrato de 130 °C, potencias de Mn= 40 W y Ge= 90 W, durante 20 min). En el patrón de difracción XRD de dicha muestra se observan picos en los ángulos de 32.32°, 49.39° y 67.68° correspondientes a la película depositada; el pico observado a 42.91° corresponde al sustrato de MgO. Mediante la ecuación de la ley de Bragg se obtuvieron los valores de las constantes de red utilizando los ángulos antes mencionados y que corresponden a 2.77 Å, 1.84 Å y 1.38 Å, respectivamente. La indexación de los picos se deja sin determinar debido a que no corresponden al patrón de difracción generado por el programa Carine para el MnGe₂ con estructura cristalina tetragonal I4/mcm y constantes de red $a = 5.96 \text{ \AA}$ y $c = 5.03 \text{ \AA}$. Por otra parte en el patrón de difracción obtenido se encuentran dos familias de constantes de red indexadas como hkl y h'k'l'. Dado que el patrón fue obtenido en configuración Bragg/Brentano, solo se observan las constantes de red del parámetro c , lo que sugiere la existencia de dos fases cristalinas, probablemente una asociada a las nanocolumnas y otra a cristales de MnGe₂ como se verificará posteriormente en el análisis mediante HRTEM.

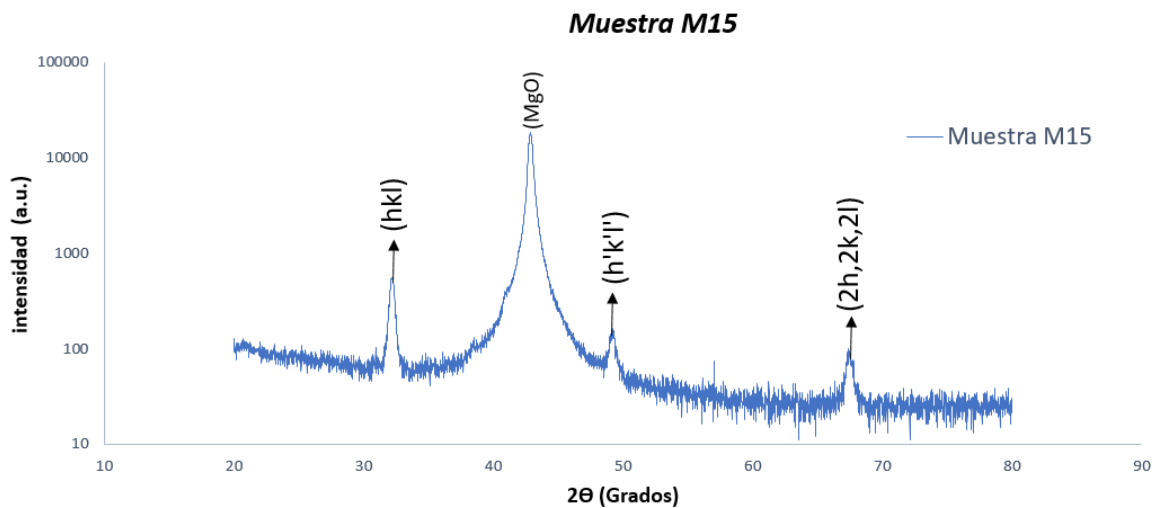


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de MnGe₂.

Estos resultados sugieren que el compuesto MnGe_2 no posee la estructura $I4/mcm$ del MnFe_2 propuesta por E. Arras et al. [15] Pudiendo ser alguna otra estructura cristalina formada por átomos cercanos tanto al Mn como el Ge o bien la estructura posee otras constantes de red. Este punto se discutirá en el anexo 1. En la figura 19 se muestra un patrón de difracción generado mediante el software “Carine crystallography 3.1”. Con este software se obtiene una difracción simulada que permite conocer los ángulos en los cuales difracta los planos cristalinos y representar estructuras cristalinas entre otras modalidades del programa. Mediante este programa se comparan los difractogramas obtenidos del Carine con los resultados experimentales e indexar los picos del patrón de difracción, el cual nos muestra que existe un pico a 67.4° que coincide con un índice de Miller en el plano (411) correspondiente al compuesto MnGe_2 que se muestra en la figura 19.

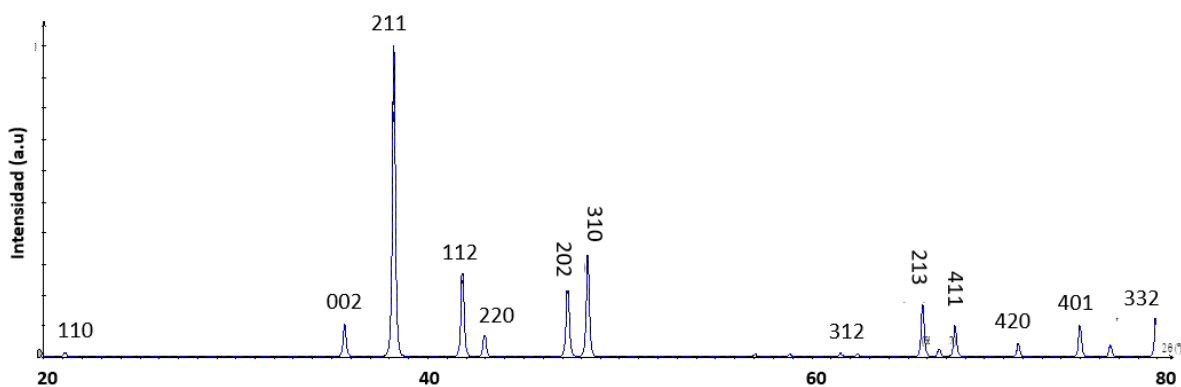


Figura 19. Difracción de XRD generado por Carine

4.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para una información alternativa a la composición química del compuesto MnGe_2 se utilizó la técnica XPS espectroscopia para determinar la composición elemental del material. En este espectro mostrado en la figura 20 se muestran las energías de los electrones arrancados de las diferentes capas o niveles de energía del compuesto, los valores se obtienen mediante los niveles de energía de Mn y Ge con las regiones 2p, 3s y 3p; para esto se realizó en el equipo XPS una limpieza con una atmosfera de argón para remover cualquier tipo de contaminación u óxidos en la superficie de la muestra.

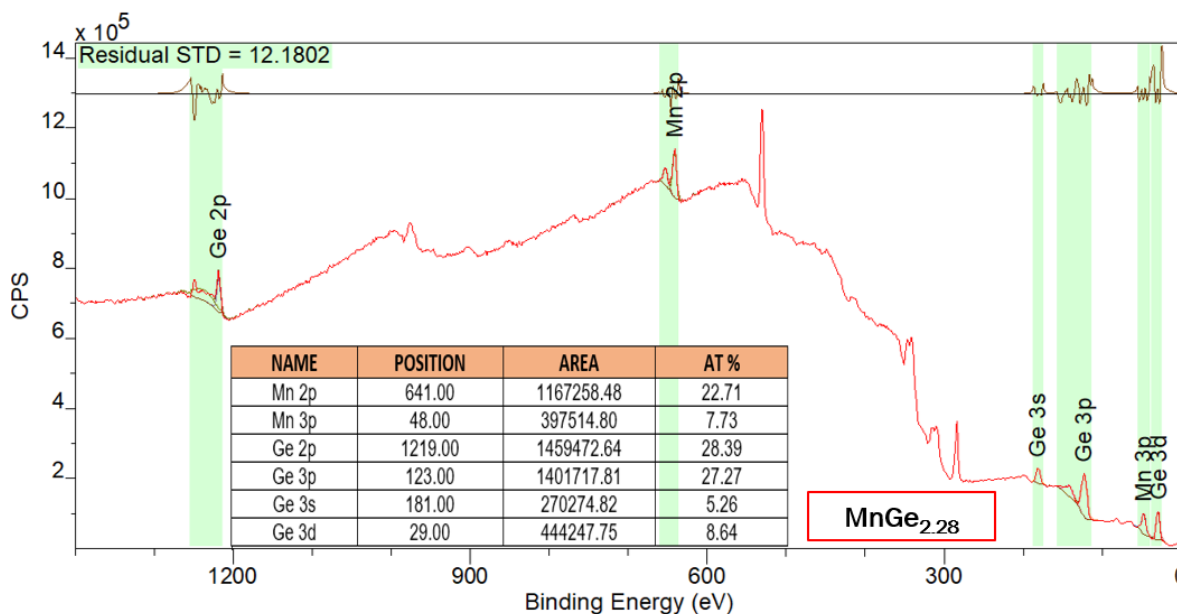


Figura 20. Espectro XPS de MnGe_2

Mediante el software casaXPS se obtuvieron las regiones de los picos de los elementos presentes en la película delgada y su porcentaje atómico. Con este

software se calculó de manera más precisa la estequiometría definiendo el rango de energías sobre las cuales la señal se puede atribuir a la transición adecuada para el uso de la cuantificación de interés.

Para esto se seleccionan las regiones de cada uno de los elementos a estudiar (Mn y Ge) dando un ajuste a los picos y así obtener la mejor forma y cálculo de los picos. Hecho esto se observaron que los picos principales del espectro son: Mn 2p (639 eV) y Mn 3p (48 eV); así como picos correspondientes al Ge 2p (1248 eV), Ge 3p (126 eV) y Ge 3s (181 eV) el cual arrojó un resultado de $\text{MnGe}_{2.28}$ muy cercano a la composición nominal del MnGe_2 .

4.4. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Se realizó un escaneo en la película correspondiente a la muestra M15 mediante AFM modo tapping barriendo regiones de $0.7 \times 0.7 \mu\text{m}^2$. Con esto se obtuvo información sobre la rugosidad de la superficie y la morfología. Es importante mencionar que el tamaño de la región escaneada fue seleccionado para poder resolver los cristales de la película MnGe_2 . En la figura 21 (a) se muestran los resultados obtenidos por AFM, de las cuales se obtiene rugosidad baja con un promedio de 0.4832 nanómetros. Se observan algunas de las partes de la muestra que no son homogéneas, donde presenta partículas con un diámetro aproximado de 8.4 nanómetros.

En la figura 21 (b) se muestra contrastes de fase de la muestra M15, en esta imagen se observa la diferencia de fases entre el Mn y Ge que resalta los bordes entre estos dos.

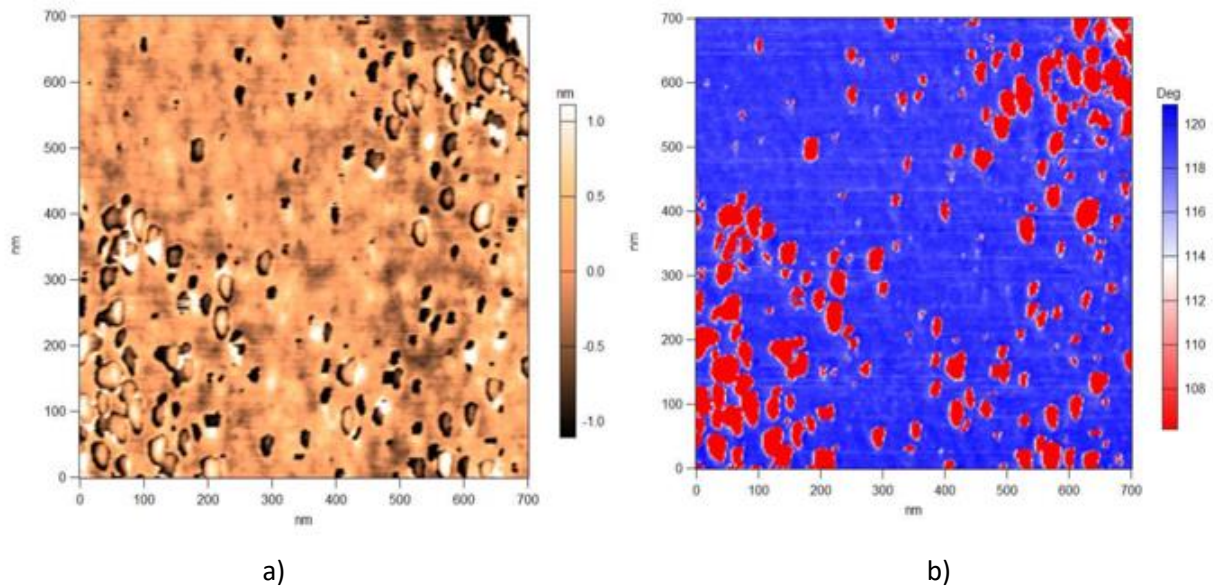


Figura 21. Imágenes de AFM de la muestra M15 modo a) tapping b) fase

4.5. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Mediante microscopia electrónica de transmisión se estudió la estructura de la película delgada haciendo un análisis de imágenes de alta resolución en modo HRTEM como se muestra en la figura 22. En la imagen se muestran zonas cristalinas (en forma de conos) que se le puede atribuir al compuesto MnGe_2 ; así como regiones a las que se les atribuye un crecimiento columnar, también se muestra en la imagen de alta resolución a 5 nanómetros la diferencia entre sustrato y película delgada donde existe una pequeña difusión entre estos dos.

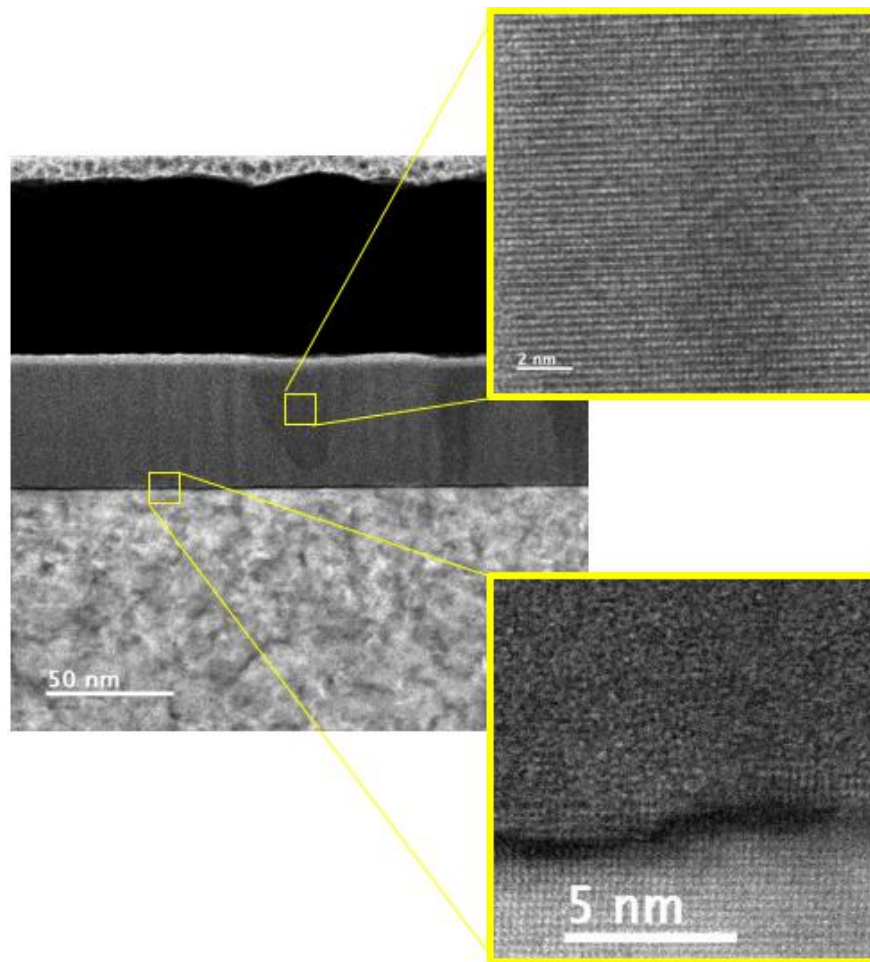


Figura 22. Imágenes de alta resolución de la muestra M15 en HRTEM.

Las imágenes fueron tomadas mediante campo claro, en el cual se observan las diferencias de contraste donde los elementos pesados se ven oscuros y los elementos ligeros se ven claros, esto quiere decir, que los elementos que estamos buscando están presentes en la película delgada, los cuales serán comprobados en el apartado de análisis EDS.

Utilizando el programa de la transformada rápida de Fourier (FFT) es una transformada matemática que sirve para transformar señales de las imágenes de alta resolución (figura 23) y eliminar el ruido a través de la eliminación de armónicos de orden superior. A partir de la transformación rápida de Fourier se generó una difracción de los planos cristalinos, donde se obtiene una señal de tiempo real y la convierte en señal digital, con esto se observa una imagen sin ruido para conocer la periodicidad atómica del compuesto con mayor detalle y calidad.

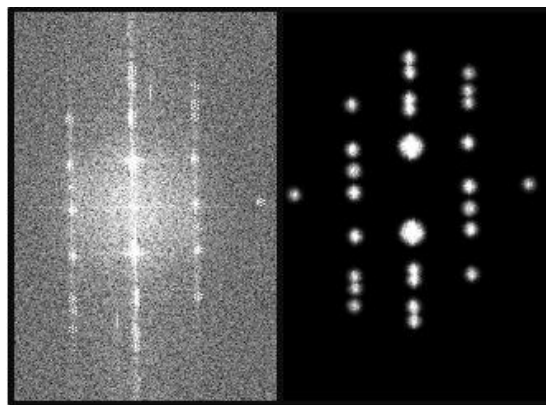


Figura 23. Transformada de Fourier de imágenes de alta resolución de la muestra M15

En el espacio recíproco, que viene siendo la transformada de Fourier (FFT) donde se tienen puntos. En este caso se observa que el espacio recíproco de la película delgada se ve que los puntos son chicos, esto se puede saber viendo la figura 23 que existe una pequeña separación entre cada punto.

En la figura 24 se muestra un arreglo atómico de la película delgada tomada en HRTEM donde se hizo una medición de las distancias interatómicas para compararla con la estructura cristalina generada en el software Carine. Se observó que las distancias entre átomos del software Carine con el experimental no son iguales, por lo que puede que la película delgada sea monocristalina y en la parte de los picos o conos tengan su propia estructura y no concuerden con la estructura propuesta. Con estos resultados se puede hacer una amplia investigación para buscar posibles estructuras cristalinas que correspondan a las imágenes tomadas en TEM de alta resolución. Podemos observar que la película delgada tiene un arreglo A-B-A-B en la celda unitaria, donde el crecimiento es vertical.

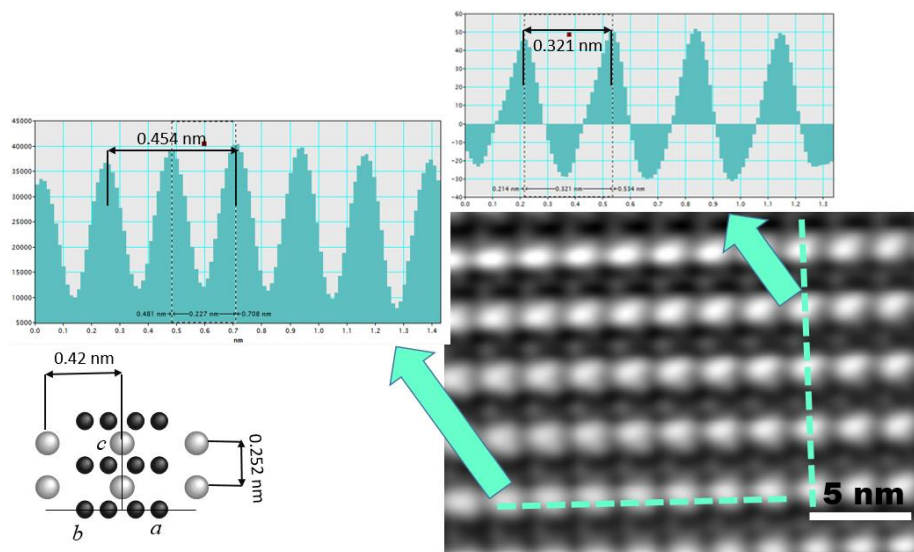
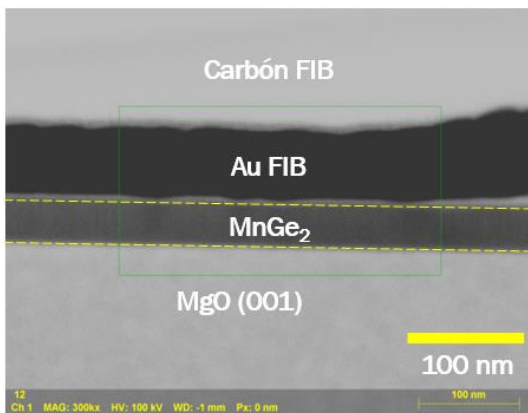


Figura 24. Comparación de las distancias entre átomos

4.6. Análisis EDS mediante TEM

Se hizo un análisis mediante TEM de la muestra M15 la cual tiene un espesor aproximado de 60 nm, los resultados se obtuvieron con el análisis elemental EDS para obtener un porcentaje atómico de la película delgada, y obtener la composición elemental de la muestra para después ser comparada con los resultados obtenidos en la caracterización XPS. En la figura 25 se observa una imagen de alta resolución donde se observa la zona donde fue realizado el análisis EDS que son las líneas punteadas de color amarillo que representan la película delgada depositada.



Elemento	At. No.	Mass [%]	Atom [%]
Mn	25	6.65	9.01
Ge	32	17.07	17.48
Au	79	60.01	22.65

Figure 25. Análisis elemental mediante EDS de la muestra M15

En este análisis EDS se encontró una composición elemental de la película delgada de un porcentaje atómico para los elementos deseados en la síntesis. Los porcentajes obtenidos fueron del 9.01 % para el manganeso y 17.48 para el germanio, el cual da una composición de MnGe_{1.9} que es muy cercana a la composición que se desea obtener. Comparando los resultados con la caracterización XPS los resultados son casi cercanos al compuesto MnGe₂.

4.7. MEDICIONES MAGNETICAS (SQUID)

Las muestras se midieron en el equipo SQUID con la finalidad de obtener curvas de magnetización contra temperatura en el rango de 1.8 a 400 K, con un campo magnético máximo de 5 teslas para determinar la temperatura de Curie. Para esto se realizaron mediciones tanto de la muestra M15 (figura 26 a) como del sustrato de MgO (figura 26 b); estas mediciones se realizan por separado, esto quiere decir, se mide el puro sustrato y después se mide la película delgada para realizar una resta entre estos dos (sustrato/película) y generar una sola curva del compuesto.

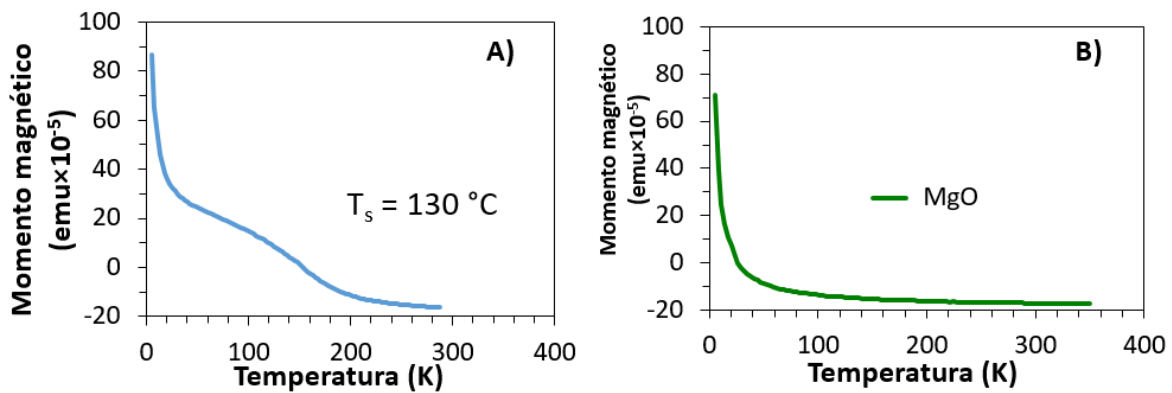


Figura 26. Curvas de magnetización de la muestra M15. A) Curva de magnetización de MnGe₂ B) curva de magnetización de sustrato MgO con temperatura de síntesis de 130 °C.

En la siguiente grafica de la figura 27 se presentan dos curvas (azul y roja) de la película delgada M15; en la curva roja se observa la resta entre sustrato y película ya mencionado en parte de arriba, el cual se obtuvo una sola gráfica del compuesto MnGe_2 correspondiente. Para obtener el resultado de la T_c se hizo una derivada de la curva M-T siendo el punto más bajo donde la pendiente tiene una caída más abrupta.

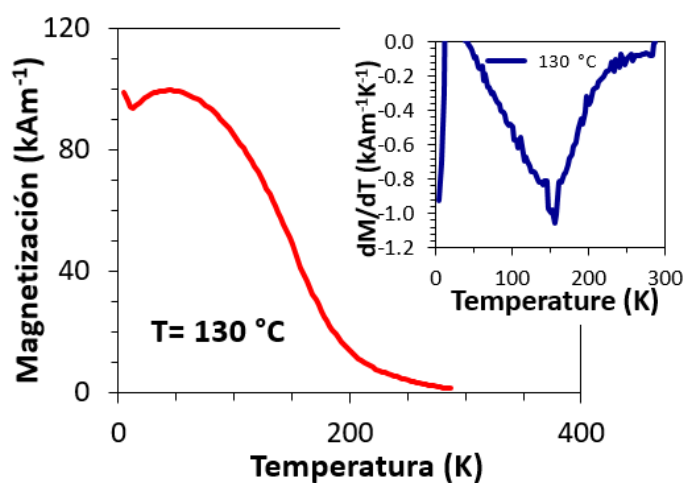


Figura 27. Curva de magnetización del compuesto MnGe_2

Como se observa en la figura 27 se obtuvo una gráfica del compuesto MnGe_2 , calculando la derivada de la pendiente se dice que la película delgada tiene una temperatura de Curie de 152 K que está por debajo de la temperatura ambiente. Según E. Arras et al. Predice un T_c para el compuesto MnGe_2 del rango entre los 200 y 300 K según los modelos teóricos. También la medición de magnetización nos indica que el compuesto tiene un comportamiento relacionado a un ordenamiento ferromagnético.

Se realizó mediciones magnéticas M-H de la muestra M15 donde se aplicó un campo magnético de 1 teslas a una temperatura de 5 K.

La muestra fue medida en paralelo (\parallel) y perpendicular (\perp) al plano como se muestra en la figura 28, lo cual nos dice que tiene un eje fácil de magnetización, no tiene un lazo de histéresis, los cristales de la muestra son muy pequeños y tiene un comportamiento superparamagnetico.

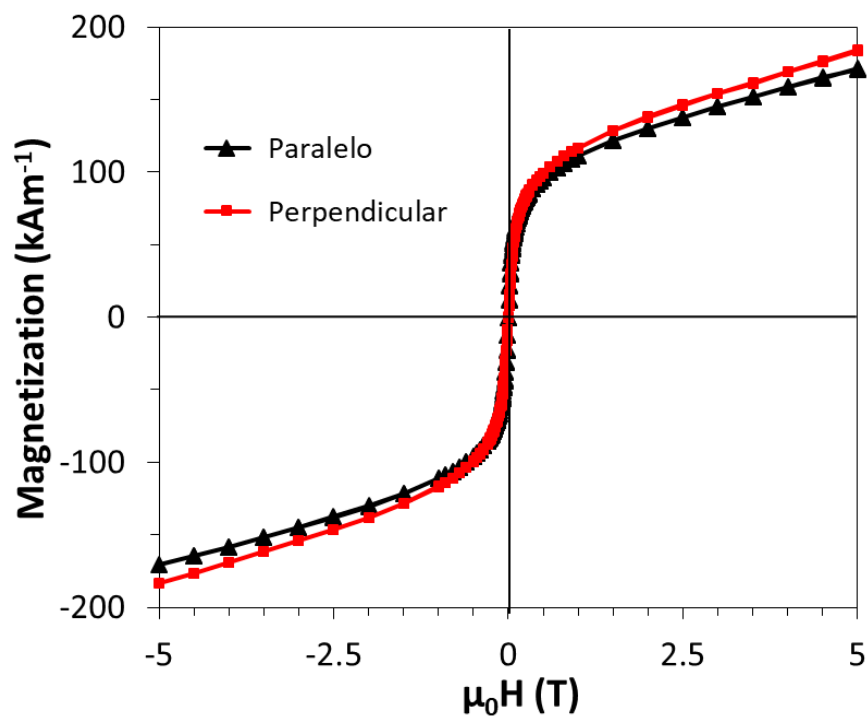


Figure 28. Lazo de histéresis medidas en paralelo y perpendicular de MnGe₂

Conclusiones

- Se elaboraron películas con la composición $\text{MnGe}_{2.6}$ por co-depósito utilizando la técnica de pulverización catódica.
- Los patrones de difracción de rayos x representan picos correspondientes al compuesto según la estructura I4/mcm.
- Los patrones de difracción RHEED demuestran la existencia de zonas cristalinas embebidas en grandes regiones amorfas observadas por TEM.
- Se encontró una temperatura de Curie de 152 K para una película sintetizada a 130 °C y una magnetización de 110 kAm^{-1} .

REFERENCIAS

- 1 SPINTRONICS, SPIN ELECTRONICS Elmer Monteblanco, Christian Ortiz Pauyac, Williams Savero, J. Carlos Rojas Sanchez, A. Schuhl.
- 2 E. Y. Tsymbal y I. Zutic, 2012, "Handbook of Spin Transport and Magnetism" ,CRC Press.
- 3 Sugahara, S., Lee, K. L., Yada, S. & Tanaka, M. Precipitation of amorphous ferromagnetic semiconductor phase in epitaxially grown Mn-doped Ge thin films. *Jpn J. Appl. Phys.* 44, L1426–L1429 (2005).
- 4 M. B. SALOMON, M. JAIME, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 583.
- 5 A. Quesada, M. A. Garcia, J. L. Costa-Kramer, J. F. Fernández, M. Martín- González, A. Hernando. *Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica*.
- 6 Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, *Science* 295, 651 (2002).
- 7 H. Boukari, P. Kossacki, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, J. A. Gaj, and T. Dietl, *Phys. Rev. Lett.* 88, 207204 (2002).
- 8 Sürgers, K. Potzger, T. Strache, W. Möller, G. Fischer, N. Joshi, and H. v. Löhneysen, *Appl. Phys. Lett.* 93, 062503 (2008).
- 9 Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, *Nature (London)* 408, 944 (2000).
- 10 Structure and magnetism of self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns on Ge(001) T. Devillers,* M. Jamet,† A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, and E. Bellet-Amalric CEA-Grenoble/DSM/DRFMC/SP2M, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France
- 11 Devillers, Thibaut, et al. "Structure and magnetism of self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns on Ge (001)." *Physical Review B* 76.20 (2007): 205306.
- 12 Devillers, Thibaut, et al. "Structure and magnetism of self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns on Ge (001)." *Physical Review B* 76.20 (2007): 205306.
- 13 Devillers, Thibaut, et al. "Structure and magnetism of self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns on Ge (001)." *Physical Review B* 76.20 (2007): 205306.
- 14 Alvidrez-Lechuga, Adriana, et al. "Role of the substrate temperature on the growth of Mn_5Ge_3 thin films by co-deposition of Mn and Ge on Ge (001) substrates by magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 616 (2016): 111-115.
- 15 E. Arras et al. "First principles prediction of the metastability of the Ge_2Mn phase and its synthesis pathways." *Appl. Phys. Lett.* 96, 231904 (2010).