



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

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

TITULO

“Comparación de la magnetización de las películas de SnO₂:Co sobre a-zafiro, r-zafiro y SnO₂ puro medidas con el campo magnético aplicado en paralelo y perpendicular al plano”.

Tesis que para obtener el grado de maestría en nanotecnología

PRESENTAN:

ING. EDGAR FERNANDO PACHECO ESCALANTE

ING. JAVIER GARNICA SORIA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SION FEDERICO OLIVE MÉNDEZ

GUADALAJARA, JALISCO, MÉXICO

AGOSTO DE 2014



TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE ILUSTRACIONES	iii
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE ECUACIONES	viii
AGRADECIMIENTOS	ix
RECONOCIMIENTOS	xi
RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. JUSTIFICACIÓN	4
1.2. HIPÓTESIS	5
1.3. OBJETIVO GENERAL	5
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
2.1. ESPINTRÓNICA	6
2.2. ÓXIDOS MAGNÉTICOS DILUIDOS. (OMD)	8
2.3. DISPOSITIVOS Y PRODUCTOS	15
2.4. TRANSISTOR MOSFET.....	16
2.5. NANOTRANSISTORES	18
2.6. TRANSISTOR SPIN-FET	19
2.7. DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO_2).....	22
2.8. TEMPERATURA DE CURIE	25
2.9. FERROMAGNETISMO EN LOS OMD.	26
2.10. ANISOTROPÍA MAGNETO CRISTALINA EN LOS OMD.....	30
2.1. PELÍCULAS DELGADAS, SÍNTESIS, DEPOSICIÓN, DISLOCACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.	37
2.11.1. PELÍCULAS DELGADAS.....	37
2.11.2. SÍNTESIS	38

2.11.3.	DEPOSICIÓN	38
2.11.4.	DISLOCACIÓN.....	40
2.11.5.	CARACTERIZACIÓN	42
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
3.1.	PREPARACIÓN DE TARGET DE $\text{CO}_{.05}\text{SN}_{.95}\text{O}_2$	50
3.2.	PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS.....	52
3.3.	ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).....	53
3.4.	DEPOSICIÓN POR EROSIÓN CATÓDICA (Sputtering).....	54
3.5.	MICROSCOPIA PARA ESPESORES (SEM).....	62
3.6.	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	64
3.7.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	65
3.8.	MEDICIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN	68
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD DE TARGET DE $\text{CO}_{.05}\text{Sn}_{.95}\text{O}_2$ Y PELÍCULAS DELGADAS	70
4.2.	MICROSCOPIA PARA ESPESORES (SEM).....	72
4.3.	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	73
4.4.	ANÁLISIS ELEMENTAL POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).....	75
4.5.	MEDICIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN	76
4.6.	CALCULO DE LA MAGNETIZACIÓN POR ÁTOMO DE COBALTO.....	80
5.	CONCLUSIONES.....	82
	BIBLIOGRAFÍA.....	83

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 - Origen de los dipolos magnéticos: (a) El giro del electrón produce un campo magnético con dirección que depende del número cuántico m_s , (b) Los electrones crean un campo magnético alrededor del átomo, al girar en su órbita alrededor del núcleo. [3] [Figura 19-1]-----	7
Ilustración 2 - Tabla periódica de los elementos. Se resaltan los elementos que son metales de transición 3d [4]-----	8
Ilustración 3 - Árbol de familia magnética [5]-----	11
Ilustración 4 - Interacción de superintercambio entre dos iones-----	12
Ilustración 5 - Distribución aleatoria de los iones magnéticos 3d.-----	13
Ilustración 6 - Formación de los BMP, y la forma en que estos adoptan una misma orientación magnética luego de un traslape. Los iones de Co aislados se comportan como elementos magnéticos de un material paramagnético. Nature Materials 4, 173 - 179 (2005).-----	13
Ilustración 7 - Variación de la temperatura de orden magnético en un óxido magnético diluido con interacciones de superintercambio. La línea punteada es la predicción de la teoría del campo medio de largo alcance interacciones, x_p es el umbral de percolación. (Cap. 19, "Magnetism of Diluted Óxides", J.M.D. Coey. School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland)-----	14
Ilustración 8 - Algunos dispositivos de la espintrónica: a) diodo emisor de luz (spin-LED), b) Transistor Spin-FET. [9]-----	15
Ilustración 9 –Memoria RAM Magnética chip ST-MRAM modelo EMD3D064M a 64Mbit. Everspin Technologies-----	15
Ilustración 10 - Disco duro. Seagate Technology-----	15
Ilustración 11 - Dibujo esquemático de un MOSFET-----	16
Ilustración 12 - Funcionamiento de un transistor MOSFET: (a) Sin voltaje, (b) Con voltaje negativo, (c) Con voltaje positivo, (d) Con voltaje muy positivo-----	16
Ilustración 13 - MOSFET de tipo decremental de canal n.-----	17
Ilustración 14 - a) Una micrografía electrónica de barrido de un probador de MOSFET (los contactos de metal de "source", "gate", y "drain"). La sección transversal de la MOSFET (azul línea discontinua) se muestra en la fig. (b). (b) Una micrografía electrónica de transmisión de un canal de un MOSFET muestra la longitud de "gate" que es nominalmente	

de 30 nm con un espesor de 1,3 nm de “gate”, que esta dopado con polisilicio de espesor de 95nm con una tira de CoSi_2 . Las paredes laterales son de 40nm y consisten en una pared gruesa de óxido de 10 nm por debajo de otra de nitruro de silicio de 30 nm. Una vista ampliada de la zona de contorno rojo se muestra en la figura. (c). El óxido que está en “gate” aparenta ser de unos 1,3 nm de espesor.----- 18

Ilustración 15 - Transistor de Efecto de Campo con spin polarizado a) El electrón sale desde la fuente hacia el colector y su spin puede ser controlado porque existe voltaje en la compuerta $V_g \gg 0$, b) cuando no se aplica un voltaje en la compuerta $V_g = 0$ el spin del electrón no se puede controlar. ----- 19

Ilustración 16 - Movimientos de un electrón a) movimiento de rotación b) movimiento de translación ----- 20

Ilustración 17 - Estructura de tetragonal tipo rutilo para el SnO_2 (Imagen obtenida por medio de CaRIne Crystallography 3.1) ----- 22

Ilustración 18 - Fotografía del SnO_2 (casiterita) [13] ----- 22

Ilustración 19 - Efecto de la temperatura sobre (a) el ciclo de histéresis y (b) la remanencia. El comportamiento ferromagnético desaparece por encima de la Temperatura de Curie. Imagen tomada de [21] p. 861 ----- 25

Ilustración 20 - Efecto del material del núcleo sobre la densidad de flujo en los materiales diamagnéticos el momento magnético se opone a campo. Para una misma intensidad de campo se presentan momentos progresivamente más elevados en los materiales paramagnéticos, ferrimagnéticos y ferromagnéticos. ----- 26

Ilustración 21 - Los electrones que se encuentran fuera del polarón tienen sus spines orientados al azar, mientras que los que están dentro de la zona magnética tienen sus spines completamente orientados [22]. ----- 27

Ilustración 22 - Posiciones atómicas enteras y fraccionarias ----- 30

Ilustración 23 - Curvas de histéresis de películas SnO_2 dopadas con Fe (panel superior) y Co (panel inferior). En ambos paneles se muestran mediciones con el campo magnético aplicado paralelo (círculos vacíos \circ) y perpendicular (círculos sólidos \bullet) a la superficie. La magnetización es mayor cuando el campo se aplica perpendicular al plano ----- 31

Ilustración 24 - Direcciones cristalográficas con origen en 0 y distinto de 0. ----- 32

Ilustración 25 - Plano [100] ----- 33

Ilustración 26 - Plano [632] ----- 34

Ilustración 27 - Cuando el plano pasa y no pasa por el origen. ----- 34

Ilustración 28 – Curvas de magnetización para cristales simples de Fe (a) y Ni (b) (Graham & Cullity, 2009)-----	34
Ilustración 29 - Imágenes HRTEM de media y alta magnificación, obtenidas con película delgada de Cu ₃ BiS ₃ . b. Difractograma (Univ. Sci. 2014, Vol. 19 (2): 99-105doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ehef) -----	37
Ilustración 30 - Clasificación de técnicas de deposición -----	38
Ilustración 31 - (M.S. Raven. «Review: Radio Frequency Sputtering and the Deposition of high Temperature Superconductors». J. Mat. Sci.:Mat. In Elec, 5,129-146(1994).) -----	39
Ilustración 32 - (a) Cuando se aplica un esfuerzo a la dislocación en (a), los átomos se desplazan y hacen que la dislocación se mueva un vector de Burgers en la dirección de deslizamiento (b). El movimiento continuo de la dislocación crea al final un escalón (c) y el cristal queda deformado. (d) El movimiento de una oruga es parecido al de una dislocación. (D. R. Askeland y P. P. Phulé, «Materiales magnéticos,» de Ciencia e ingeniería de los materiales, 2004, pp. 142 fig 4-8). -----	40
Ilustración 33 - (a) Imagen TEM de corte seccional de película crecida de SnO ₂ /r – zafiro mostrándose una fuerte dislocación (TDs) formándose en la interface y se propaga a través de la capa. La expansión de la región se muestra fuera de la línea roja. (b) demostrando la altísima densidad de dislocaciones en la región de menos de 110 nm desde la interfaz. (c) Perfil correspondiente a la densidad de dislocaciones frente a la profundidad (distancia de la interfaz). Como la concentración de dislocaciones es más alta cerca de la interfaz, hay un mayor grado de error en las densidades de dislocaciones medidas. La curva sólida representa el ajuste exponencial de los puntos de los datos [26]. -----	41
Ilustración 34 - Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo-----	42
Ilustración 35 - Partes del Microscopio electrónico de barrido -----	43
Ilustración 36 - Equipo de Análisis Elemental por Energía Dispersa. El Nova NanoSEM200 está acoplado con un Sistema de Microanálisis Marca Oxford Modelo INCA X-Sight [28]. -----	44
Ilustración 37 - - Imagen obtenida en el equipo EDS-----	44
Ilustración 38 - Microscopio de Fuerza Atómica Veeco SPM Multimode - CIMAV -----	45
Ilustración 39 - a) cabello, b) bacilo "anclado" sobre una base de vidrio, c) plano de clivaje de la mica. Note las diferentes escalas y que en (c) se resuelven detalles bastante menores de 1 nm. -----	46
Ilustración 40 - Equipos de difracción de rayos X. Izquierda: Panalytical Empyrean Derecha: Philips X'Pert MPD-----	47

Ilustración 41 - Imagen obtenida en equipo de XRD [30].-----	48
Ilustración 42 - Sistema de Medición de Propiedades Físicas PPMS®-----	49
Ilustración 43 - Proceso de preparación del target. De izquierda a derecha: Mezcla, molienda, prensado y sinterizado. -----	51
Ilustración 44 - Obleas de óxido de aluminio Al ₂ O ₃ Ilustración 45 - Trozo de la oblea de óxido de aluminio Al ₂ O ₃	52
Ilustración 46 - Equipo de limpieza por ultrasonido Branson 3510. Ilustración 47 - Limpieza de los sustratos de Al ₂ O ₃	52
Ilustración 48 - El Nova NanoSEM200 está acoplado con un Sistema de Microanálisis Marca Oxford Modelo INCA X-Sight. -----	53
Ilustración 49 - Equipo de Sputtering marca AJA International Inc. Mod. Orion 5 UHV. ---	54
Ilustración 50 - Cámara del sputtering y magnetrones de equipo de Sputtering marca AJA International Inc. Mod. Orion 5 UHV-----	56
Ilustración 51 - Vista inferior de la ubicación de los magnetrones-----	56
Ilustración 52 - Panel de calibración del generador de radiofrecuencia y potencia de Equipo de Sputtering marca AJA International Inc. Mod. Orion 5 UHV -----	57
Ilustración 53 - Colocación de la muestra del sustrato en el plano porta muestras del equipo. -----	58
Ilustración 54 - De izquierda a derecha: Colocación dl plato porta muestras en la pre-cámara. Colocación de tapa de la pre-cámara para cierre hermético. Ajuste de la presión de la pre-cámara a 1.962x10 ⁻⁶ torr-----	58
Ilustración 55 – Izquierda: Válvula de control de presión de cámara principal de equipo de erosión catódica. Derecha: Panel LCD de control de presión de la cámara principal de equipo de erosión catódica -----	59
Ilustración 56 - Introducción de la muestra a la cámara principal -----	59
Ilustración 57 - Panel de control para el suministro de gas Argón -----	60
Ilustración 58 - Red de distribución y control de gas argón y aire. -----	60
Ilustración 59 - Generación del plasma para la erosión catódica. -----	61
Ilustración 60 - Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova Nano SEM 200 Marca FEI -----	62
Ilustración 61 - Difractograma de rayos X del SnO ₂ generado por Carine -----	67
Ilustración 62 - Magnetización perpendicular al plano [010] y paralela al plano [-101]. ----	68
Ilustración 63 - Gráfica de análisis XRD del target de SnO ₂ :Co-----	70
Ilustración 64 - Resultados del análisis XRD de las películas delgadas -----	71

Ilustración 65 - Imágenes obtenidas en equipo SEM de películas delgadas. De izquierda a derecha: $SnO_2:Co/a$ – zafiro $SnO_2:Co/r$ – zafiro $SnO_2:Co$ sobre SnO_2/r – zafiro. -----	72
Ilustración 66 - Imagen de AFM de a-zafiro (0.093 nm) Ilustración 67 - Imagen de AFM de $SnO_2:Co/a$ -zafiro (3.05 nm)	73
Ilustración 68 - Imagen de AFM de sustrato r-zafiro (0.128 nm) Ilustración 69 - Imagen de AFM de SnO_2/r -zafiro (4.46 nm)	74
Ilustración 70 - Imagen de AFM de $SnO_2/SnO_2/r$ -zafiro (8.32 nm) Ilustración 71 - Imagen de AFM de $SnO_2:Co/r$ -zafiro (2.28 nm)	74
Ilustración 72 - Gráfico obtenido en el EDS donde se muestra la composición del target de $SnO_2:Co$ -----	75
Ilustración 73 - Gráfica de magnetización de la película de $SnO_2:Co/a$ -zafiro perpendicular y paralela (b).-----	77
Ilustración 74 - Gráfica de magnetización de la película $SnO_2:Co/SnO_2/r$ -zafiro perpendicular y paralela (b).-----	78
Ilustración 75 - Gráfica de magnetización de la película $SnO_2:Co/r$ -zafiro perpendicular y paralela (b).-----	79
Ilustración 76 - Encabezado del artículo publicado por el Dr. Ogale y colaboradores sobre la magnetización de la película $SnO_2:Co/r$ -zafiro en el año 2004.-----	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 - Giros de los electrones del nivel 3d en los metales de transición, incluyendo flechas que indican la dirección de giro. _____	10
Tabla 2 - Temperatura de Curie para materiales seleccionados _____	25
Tabla 3 - Índices de Miller [100] _____	33
Tabla 4 - Índices de Miller [632] _____	33
Tabla 5 - Índices de Miller [1 1 -0] _____	34
Tabla 6 - Energía de anisotropía cristalina para varias direcciones en un cristal cúbico. (Cullity, B., & Graham, C. (2009). Introduction to Magnetism Materials. Canada: Wiley. pp 201 Table 7.1) _____	35
Tabla 7 - Directions of Easy, Medium, and Hard Magnetization in a Cubic Crystal. . (Cullity, B., & Graham, C. (2009). Introduction to Magnetism Materials. Canada: Wiley. pp.. 202 Table 7.2) _____	36
Tabla 8 - Diferentes parámetros de calibración para equipo de erosión catódica _____	55
Tabla 9 - Películas de SnO ₂ :Co sobre los diferentes sustratos. _____	61
Tabla 10 - Resultados de las diferentes muestras en el equipo de AFM _____	73
Tabla 11 - Resultados obtenidos en el equipo de EDS para la muestra de SnO ₂ :Co _____	75
Tabla 12 - Magnetización en la muestra de SnO ₂ :Co/a-zafiro. _____	77
Tabla 13 - Magnetización en la muestra de SnO ₂ :Co/SnO ₂ /r-zafiro. _____	78
Tabla 14 - Magnetización en la muestra de SnO ₂ :Co/r-zafiro. _____	79

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1 - Magnetón de Bohr _____	7
Ecuación 2 - Ecuación de Curie-Weiss _____	27
Ecuación 3 - Energía de anisotropía cristalina. (Cullity, B., & Graham, C. (2009). Introduction to Magnetism Materials. Canada: Wiley.p 201 Ec.7.1) _____	35
Ecuación 4 - Ecuación de la Ley de Bragg _____	66

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a quienes se han distinguido por haberme permitido el realizar tanto los estudios de la maestría en nanotecnología como el presente proyecto de tesis.

En primer lugar a las autoridades de la Universidad Tecnológica de Jalisco, por tener la iniciativa e interés de que el personal docente esté más y mejor preparado, en vista de que las necesidades culturales y educativas que demanda la comunidad estudiantil de esta honorable casa de estudios, son cada vez mayores, lo cual es una gran motivación para dar lo mejor de sí y contribuir en la formación de profesionistas altamente competitivos para su inserción en el campo laboral.

Especialmente quiero agradecer al M. en C. Román Amezcua Castrejón, Director de la carrera de Mecatrónica Área Automatización, por la confianza incondicional depositada hacia mi persona y por permanecer siempre atento en todo el proceso académico desde su inicio hasta su culminación.

A las autoridades de CIMAV Chihuahua, por facilitar el uso de los equipos e instalaciones y llevar a cabo la parte experimental del presente proyecto. Muy en especial agradezco al Dr. Sion Federico Olive Méndez por asesorarme y guiarme con dedicación y paciencia durante todo el proceso de investigación sin importar horario, días laborales, fines de semana o vacaciones, ya que en todo momento mostró la máxima disponibilidad para llegar hasta estas instancias.

A mi familia, por apoyarme a lo largo de este proyecto, por dar su mejor esfuerzo siempre, en donde hubo múltiples momentos en los que no fue posible estar al lado de ellos, privándome del gusto de compartir tantos momentos felices con mi esposa y mis hijos.

Ing. Javier Garnica Soria

Este trabajo está dedicado a todas aquellas personas que fueron una fuente de inspiración y a aquellos que participaron de forma directa o indirecta para llegar a la conclusión de ésta etapa de mi formación académica.

Agradezco a la Universidad Tecnológica de Jalisco (UTJ) por la confianza y apoyo brindado durante éstos dos años de arduo trabajo y dedicación para la obtención del grado de maestro.

Agradezco al Mtro. Román Amezcua, director de la carrera de Mecatrónica de la Universidad Tecnológica de Jalisco, por el total apoyo y confianza prestada para desempeñar nuestras actividades propias de la maestría.

Agradezco al Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) por las facilidades otorgadas para la realización de la parte experimental y desarrollo del tema de investigación.

Agradezco al Dr. Sion Federico Olive Méndez por su dedicación y paciencia para guiarnos de manera efectiva y por sus consejos que nos brindó durante nuestra estancia en las instalaciones de CIMAV Chihuahua.

Agradezco a mi familia por sobrellevar los infortunios ocasionados por la falta de tiempo y dedicación que no tuve en éstos dos años de preparación académica.

Agradezco a mi madre por darme toda la confianza y apoyo en ésta parte de mi vida, y por ser un ejemplo a seguir, siendo ella mi principal referencia para ser una mejor persona cada día y encontrar la superación profesional y personal.

Agradezco a mis amistades y familiares por los consejos y buenos deseos en todo éste proceso, en especial a la Ing. Sheyla Judith Mayorquín Hernández por sus acertados consejos y sugerencias que fueron bastante oportunos y convenientes.

Ing. Edgar Fernando Pacheco Escalante

RECONOCIMIENTOS

A mi director de tesis, Dr. Sión Federico Olive Méndez por hacer posible lo inimaginable, brindándome la oportunidad de desarrollar el presente trabajo y obtener los frutos que se cosecharon a lo largo de dos años, gracias por no desistir cuando todo parecía perdido, gracias por el conocimiento, la experiencia pero sobre todo su amistad.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV) por brindarme la oportunidad de pertenecer a esta gran institución y formar parte de la gran familia CIMAV, agradezco el tiempo que se me permitió estar en sus laboratorios, el apoyo de todo su personal especialmente a mis asesores que estuvieron en todo momento.

A la Universidad Tecnológica de Jalisco (UTJ) que permitió este proyecto de preparación brindando todas las facilidades para el llevar a cabo el estudio de la maestría en nanotecnología mediante su gestión tanto en las ciudades de León, Guanajuato como en Chihuahua, Chihuahua.

RESUMEN

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos de la metodología experimental de la medición de la magnetización con campos magnéticos aplicados paralela y perpendicularmente al plano en películas delgadas constituidas por un óxido magnético diluido (OMD), específicamente en el dióxido de estaño dopado al 5% con cobalto ($SnO_2:Co$) sobre tres sustratos; 1. Óxido de aluminio (Al_2O_3) en su corte cristalográfico *a* (*a-zafiro*), 2. Óxido de aluminio (Al_2O_3) en su corte cristalográfico *r* (*r-zafiro*) y 3. Dióxido de estaño puro (SnO_2).

La metodología experimental consistió en las siguientes técnicas:

- Erosión catódica (Sputtering) – *Deposición de $SnO_2:Co$ sobre los sustratos.*
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) - *Espesor de la película.*
- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) - *Rugosidad de la película.*
- Análisis Elemental por Energía Dispersa (EDS) - *Composición del sustrato y de la película.*
- Difracción de rayos X (XRD) - *Fases cristalográficas.*
- Sistema de medición de Propiedades Físicas (PPMS) - *Propiedades Magnéticas.*

Finalmente se obtuvo que la película de $SnO_2:Co$ / *r-zafiro* es la que presenta mayor magnetización de saturación con un valor de 14.5 emu/g , con una magnetización por átomo de Cobalto resultó de $7.67 \mu_B$.

ABSTRACT

This paper shows the results of experimental methodology of measuring the magnetization with applied magnetic fields parallel and perpendicular to the plane of thin films consisting of a diluted magnetic oxide (DMO), specifically in the doped tin dioxide 5% with Cobalt $SnO_2:Co$ on three substrates; 1) Aluminum Oxide (Al_2O_3) as crystallographic *a* (*a-sapphire*) cut, 2) Aluminum Oxide (Al_2O_3) as crystallographic cut *r* (*r-sapphire*) and, 3) pure tin dioxide SnO_2 .

The experimental methodology consisted of the following techniques:

- Sputtering - Deposition of $SnO_2:Co$ on the substrates.
- Scanning Electron Microscopy (SEM) - Film thickness.
- Atomic Force Microscopy (AFM) – Film roughness.
- Elemental Analysis by Energy Dispersive (EDS) – Substrate and film composition
- X-ray diffraction (XRD) - Crystallographic phases.
- Measurement System Physical Properties (PPMS) - Magnetic Properties.

Finally it was found that the film $SnO_2:Co$ / *r-zafiro* is the one with higher saturation magnetization with a value of 14.5 emu/g , with a magnetization per atom of cobalt was $7.67 \mu_B$

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la aplicación de la tecnología en el mundo globalizado en el que vivimos ha propiciado que las telecomunicaciones sean cada vez más eficientes haciendo posible compartir información en grandes cantidades y en tiempos mínimos. Ésta es la necesidad principal que puede satisfacer la investigación y desarrollo de nuevos materiales caracterizados a nivel molecular. Productos cuya característica principal sea la de facilitar la comunicación entre las personas mediante el incremento de su calidad.

Lo anterior ha dado lugar a un par de conceptos que hace algunos años eran propios de la ciencia ficción, que sin embargo hoy en la actualidad son una realidad tangible, hablamos de la Nanotecnología y Nanociencia. La Nanotecnología es el conjunto emergente de tecnologías basadas en dispositivos, fenómenos y materiales en nanoescala [1], mientras que la Nanociencia, se enfoca en el estudio de los objetos cuyo tamaño es desde cientos a décimas de nanómetros.

Las áreas de incursión de la Nanotecnología son diversas, entre ellas la Biotecnología, Informática, Energías Renovables y Alternativas, Mecánica, Cosméticos, Óptica entre otros con el propósito de satisfacer múltiples necesidades del ser humano.

Para el propósito ya mencionado, existen materiales con los que se pueden crear diversos productos, dichos materiales son los Óxidos Magnéticos Diluidos (OMD), que son compuestos óxidos combinados con algún otro elemento que sea metal de transición 3d. A la acción de combinar un óxido con algún metal de transición 3d se le conoce como “dopar”, que es el proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro para aumentar sus propiedades magnéticas y eléctricas. Algunos de los óxidos que son con los que más se ha trabajado son ZnO , el TiO_2 , y el SnO_2 , dopados con elementos como el Cromo (Cr), Manganeseo (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co) y Níquel (Ni), etc.

Una de las aplicaciones importantes del SnO_2 tiene lugar en la industria aeronáutica, dadas sus características. En los vidrios de los aviones se aplica un recubrimiento de dicho material ya que evita que se empañen y dificulte la visión a los pilotos en climas de bajas temperaturas a causa de la lluvia y nieve. El SnO_2 es el compuesto con mayor conductividad y por sus características físicas y químicas es el más apropiado para la fabricación de componentes opto-electrónicos, sensores de gases y electrónica flexible y transparente. Este dióxido tiene la propiedad de ser diamagnético, es decir, que puede repeler los campos magnéticos de campos externos.

En el campo de la electrónica se ha logrado que los microprocesadores sean cada vez más pequeños y más potentes, esto es consecuencia de la miniaturización de los transistores referenciada en la Ley de Moore, *en 1965, Gordon Moore (co-fundador en 1968 de la compañía Intel) afirmó que el número de transistores por centímetro cuadrado en un circuito integrado se duplicaba cada año y que la tendencia continuaría durante las siguientes dos décadas [2].*

Se encuentra aún en fase de desarrollo un transistor diferente a los convencionales, el cual se llama *Spin-FET*, que debe su funcionamiento no al flujo de electrones, si no al giro del electrón, el cual es el responsable de generar un momento magnético para definir los estados de encendido (*on*) y apagado (*off*) del dispositivo. Cabe mencionar que en la actualidad no se produce en serie el dispositivo llamado *Spin-FET*, es decir que se cuenta con los materiales propuestos más no han sido aplicados para la fabricación en serie.

El presente trabajo consiste en aplicar un campo magnético externo a películas de $SnO_2:Co$ depositadas sobre sustratos de *a – zafiro*, *r – zafiro* y SnO_2 puro, y medir su momento magnético para comparar y apreciar cuál de ellas es la que se distingue por ofrecer mayores ventajas magnéticas para su posterior aplicación en la fabricación del transistor *Spin-FET*.

1.1. JUSTIFICACIÓN

La justificación se basa en el estudio de las propiedades magnéticas del depósito de películas de $SnO_2:Co$ sobre sustratos de *a – zafiro*, *r – zafiro* y SnO_2 puro, lo cual permitirá una comparación tomando en cuenta los esfuerzos inducidos respecto a su anisotropía magneto cristalina para conocer cual ofrece mejores características que puedan ser aplicadas en dispositivos electrónicos, como por ejemplo, el Spin-FET.

En el año 2003 el doctor Ogale y su equipo de colaboradores presentó un trabajo de investigación llamado “*High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $SnO_{2-\delta}$* ” con $SnO_2:Co$ depositado en sustrato *r – zafiro* obteniendo como resultado una magnetización por cada átomo de Cobalto de $7.5 \pm 0.5 \mu_B$ (Magnetón Bohr).

Lo que se busca es encontrar las condiciones apropiadas para lograr la magnetización de las películas delgadas de $SnO_2:Co$ sobre Al_2O_3 (*r – zafiro*) lograda por el Dr. Ogale, comparándola con las películas de $SnO_2:Co / a – zafiro$ y $SnO_2:Co / SnO_2$ así mismo determinar los factores para la reproducibilidad de las películas de $SnO_2:Co / r – zafiro$ a gran escala y ser aplicadas en la fabricación del *Spin-FET*.

1.2. HIPÓTESIS

Mediante esfuerzos inducidos por sustratos *r – zafiro*, *a – zafiro* y SnO_2 en películas de $SnO_2:Co$, será posible modificar la dirección de spin de los iones de Co para estudiar la evolución de la magnetización.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Comparar la magnetización de las películas de $SnO_2:Co$ sobre *r – zafiro*, *a – zafiro* y $SnO_2:Co$ medidas con el campo magnético aplicado paralelo y perpendicular al plano.

1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones óptimas de crecimiento de películas de $SnO_2:Co$ (velocidad de crecimiento a diferentes temperaturas, y menor rugosidad de la película en función de la temperatura)
- Elaborar películas de $SnO_2:Co$ sobre un sustrato de *r – zafiro*, *a – zafiro* y SnO_2 puro.
- Caracterizar estructuralmente mediante Difracción de rayos X (XRD) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) las películas obtenidas.
- Realizar mediciones magnéticas con el campo magnético del magnetómetro en dos direcciones, paralelas al sustrato pero perpendiculares entre sí.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. ESPINTRÓNICA

Los aparatos electrónicos convencionales utilizan solamente la carga del electrón para desempeñar la función por la cual fueron diseñados. Actualmente es posible utilizar una tecnología experimental en la cual se utiliza el spin del electrón para crear dispositivos con una alta eficiencia, incrementar su capacidad de almacenamiento y por supuesto, siendo mucho más rápida su velocidad de procesamiento.

Es una de las ramas de la electrónica, la *spintrónica* o *espintrónica*, que surge de la integración de la electrónica convencional y el magnetismo, para estudiar la relación entre la carga y el spin del electrón y la energía magnética que puede generar, y así dar pie al diseño de nuevos productos.

En la *spintrónica* se aprovecha la energía magnética que se genera con el giro del electrón y las propiedades específicas de los spines de los materiales semiconductores.

Cuando un electrón gira sobre su propio eje genera un momento angular del electrón, o *spin*, y es capaz de manifestar una energía magnética que puede tomar dos valores, positivo y negativo.

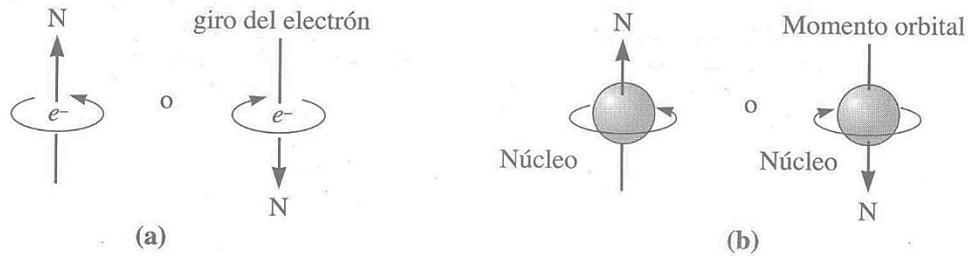


Ilustración 1 - Origen de los dipolos magnéticos: (a) El giro del electrón produce un campo magnético con dirección que depende del número cuántico m_s , (b) Los electrones crean un campo magnético alrededor del átomo, al girar en su órbita alrededor del núcleo. [3] [Figura 19-1]

El momento magnético de un electrón basado en el giro es conocido también como el Magnetón de Bohr (μ_B), definido como:

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

Ecuación 1 - Magnetón de Bohr

donde q es la carga del electrón, h la constante de Planck y m_e es la masa del electrón. Es a lo largo del eje de giro del electrón donde está alineado el momento magnético.

Se denomina spin de un electrón a un estado de energía magnética débil, los valores que puede tener corresponden a la mitad del valor de la constante de Planck dividida por dos veces el valor de π , con signo positivo o negativo. Cuando un campo magnético pasa sobre un electrón, se ve obligado a cambiar su eje.

Aunque el espín del electrón está limitado a $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, ciertas reglas se aplican al asignar los electrones de diferentes giros para llenar un subnivel (orientaciones de un orbital).

2.2. ÓXIDOS MAGNÉTICOS DILUIDOS. (OMD)

Algunos óxidos poseen un valor alto en la banda prohibida, misma que se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción. Cuando estos óxidos son dopados con metales de transición 3d se crean materiales llamados óxidos magnéticos diluidos (OMD).

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
Periodo																						
1	1 H 1.008																	2 He 4.003				
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012															5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305															13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798				
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.293				
6	55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	103 Lr (262)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (269)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (292)	117 Uus (292)	118 Uuo (292)				
Lantánidos	57 La 138.905	58 Ce 140.116	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.500	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04								
Actínidos	89 Ac (227)	90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)								

Ilustración 2 - Tabla periódica de los elementos. Se resaltan los elementos que son metales de transición 3d [4]

Una de las ventajas de un óxido magnético diluido es que pueden conservar sus propiedades magnéticas debido a que su temperatura de Curie (T_C) sobrepasa la temperatura ambiente. Debido a esto, son materiales apropiados para la fabricación de películas delgadas que serán utilizadas para la fabricación de dispositivos espintrónicos, como es el caso del Spin-FET.

Para dichos óxidos le corresponde la fórmula $(M_{1-x}T_x)O_n$ y donde:

- M es un catión no magnético.
- T es un catión de metal de transición 3d.
- x oscila entre 0% y 10%
- n vale 1, 2 o una fracción racional.

Los óxidos que pueden ser utilizados como material base son SnO_2, TiO_2, ZnO , entre otros.

Por ejemplo, el dióxido de estaño dopado al 5% con cobalto se representa $Sn_{0.95}Co_{0.05}O_{2-\delta}$, y en su fórmula molecular se indica como $SnO_2:Co$. Las principales características de los OMD son:

- Dopados con un metal de transición 3d.
- Alto valor en la banda prohibida.
- Temperatura de Curie T_c superior a la temperatura ambiente.
- Es un semiconductor tipo n .

Los OMD son materiales ferromagnéticos con spines polarizados (*tabla 1*). A través de su aplicación se da origen a la magnetoresistencia gigante. Los OMD tienen una característica muy particular, que es la de aprovechar la carga del electrón y su respectivo spin.

El ferromagnetismo con altas temperaturas en películas delgadas de $(Sn_{1-x}M_x)O_2$ con $M = Cr, Mn, Fe, Co$ o Ni es un efecto intrínseco. Los momentos en bajas concentraciones se aproximan o superan los valores únicamente del espín, y no pueden ser explicados en términos de fases de impurezas secundarias [4].

Metal	3d					4s
Sc	↑					↑↓
Ti	↑	↑				↑↓
V	↑	↑	↑			↑↓
Cr	↑	↑	↑	↑		↑
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
C	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Tabla 1 - Giros de los electrones del nivel 3d en los metales de transición, incluyendo flechas que indican la dirección de giro.

Todos los metales de transición incluyendo los 3d pueden perder dos electrones de valencia del subnivel S más externo, además de electrones retenidos débilmente en el nivel de energía más bajo siguiente. Es así que un metal de transición específico pierde un número variable de electrones para formar iones positivos con cargas diferentes.

El tipo de magnetismo (ferromagnético) que se presenta en el $SrO_2:Co$ consiste en la alineación de los momentos magnéticos del material en una misma dirección de modo que después de retirar un campo magnético externo impuesto, prevalece una pequeña magnetización neta, llamada *remanencia magnética*.

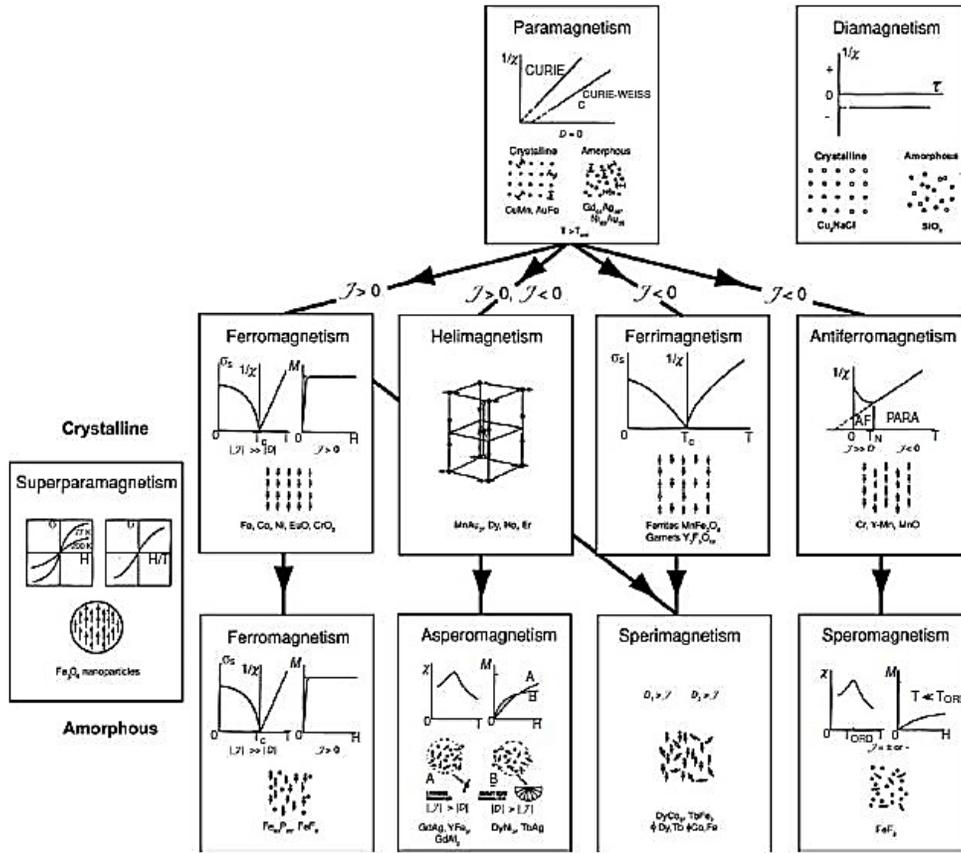


Ilustración 3 - Árbol de familia magnética [5]

La causa del comportamiento ferromagnético son los niveles de energía no totalmente ocupados en el nivel 3d del hierro, níquel y cobalto. En los materiales ferromagnéticos, los dipolos permanentes no apareados se alinean con facilidad con el campo magnético impuesto debido a la interacción de intercambio (*ilustración 4*) o al refuerzo mutuo que ejercen los dipolos; se obtienen grandes magnetizaciones incluso con pequeños campos magnéticos que resultan en importantes susceptibilidades cercanas a 10^6 [6]

El ferromagnetismo en los óxidos convencionales está mediado por dos interacciones. La primera es la interacción de superintercambio (*ilustración 4*) la cual consiste en el acoplamiento magnético de los cationes magnéticos a través de un átomo de oxígeno dando lugar a un acoplamiento generalmente antiferromagnético [7].

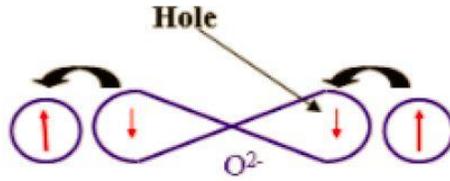


Ilustración 4 - Interacción de superintercambio entre dos iones

El otro mecanismo es la interacción de doble intercambio en donde existe el intercambio de un electrón entre dos cationes con diferente valencia a través de un átomo de oxígeno (*ilustración 4*), el intercambio del electrón entre los cationes ocurre al mismo tiempo que los cationes cambian su número de oxidación en una unidad.

El modelo para lograr el orden ferromagnético en los OMD basados en un óxido con valor alto de brecha prohibida dopado con iones magnéticos 3d, es el polarón magnético de enlace o *Bound Magnetic Polaron (BMP por sus siglas en inglés)* [8].

Para que el ion magnético del metal de transición 3d interactúe con el centro se necesita que estén muy cerca de la red cristalina, dichas regiones pueden ser de hasta un nanómetro. El traslape de estas zonas es lo que produce un orden ferromagnético a largo alcance (*ilustración 6*).

Los iones magnéticos interactúan con las vacancias de oxígeno, pero se puede dar el caso que algunos iones no estén ligados a ninguna vacancia. Los iones de Co que no interactúan con vacancias de oxígeno quedan como iones magnéticos aislados y cuyo comportamiento es semejante al de un material paramagnético (*ilustración 5*).

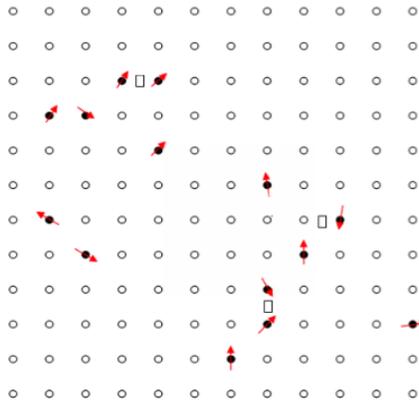


Ilustración 5 - Distribución aleatoria de los iones magnéticos 3d.

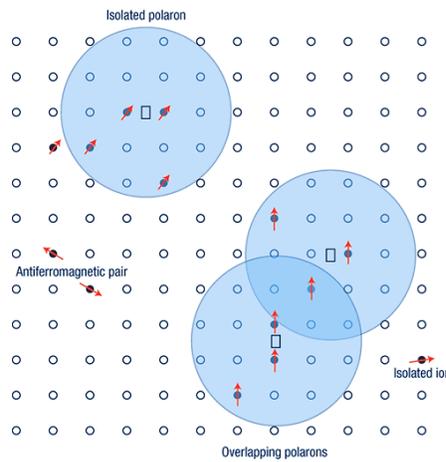


Ilustración 6 - Formación de los BMP, y la forma en que estos adoptan una misma orientación magnética luego de un traslape. Los iones de Co aislados se comportan como elementos magnéticos de un material paramagnético. *Nature Materials* 4, 173 - 179 (2005).

En los OMD es importante mencionar qué sucede con la temperatura de Curie (T_C) para demostrar que no se espera un orden ferromagnético por debajo del límite de percolación (x_p) a temperatura ambiente. Este límite de percolación corresponde a la cantidad de iones magnéticos mínima necesaria para que haya orden ferromagnético al menos en ciertas zonas del material ya sea por la interacción de doble intercambio o por la interacción de superintercambio, que son de corto alcance.

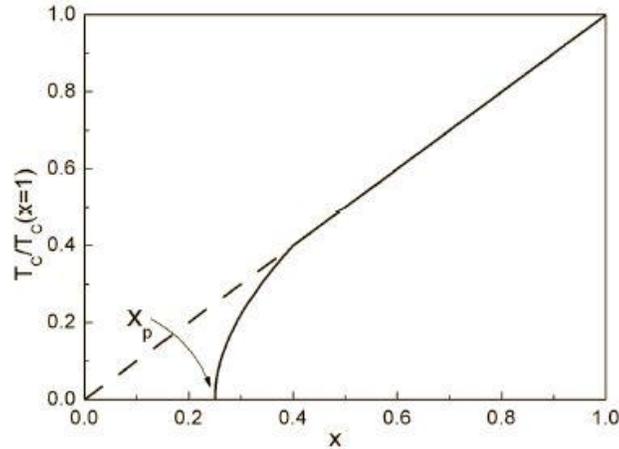


Ilustración 7 - Variación de la temperatura de orden magnético en un óxido magnético diluido con interacciones de superintercambio. La línea punteada es la predicción de la teoría del campo medio de largo alcance interacciones, x_p es el umbral de percolación. (Cap. 19, "Magnetism of Diluted Oxides", J.M.D. Coey. School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland)

Si la cantidad de iones es inferior al límite de percolación x_p solamente hay cationes aislantes y pequeños grupos de dos o tres cationes, sin embargo, al estar encima x_p se forman grandes grupos que abarcan la mayor parte de cationes magnéticos. La interacción de intercambio solo afecta a cationes vecinos, no se puede dar un ordenamiento magnético de largo alcance por debajo de x_p , el cual es aproximadamente igual a $2/Z_0$, donde Z_0 es el número de coordinación del catión. Dependiendo de la estructura, Z_0 puede valer entre 6 y 12 por lo que x_p varía entre el 16 y 33 %. Los OMD tienen concentraciones de iones magnéticos muy por debajo del umbral de percolación y por ende no deberían de tener un orden magnético. Para el caso del SrO_2 cuyo número de coordinación para el Sr es 6, el límite de percolación es $(2/6) \cdot 100 = 33.33\%$.

2.3. DISPOSITIVOS Y PRODUCTOS

Algunos de los dispositivos a los que se da origen con la Spintrónica son Diodos a-Spin, Transistores a-Spin, Válvulas de Spin, Uniones Túnel Magnéticas, etc.

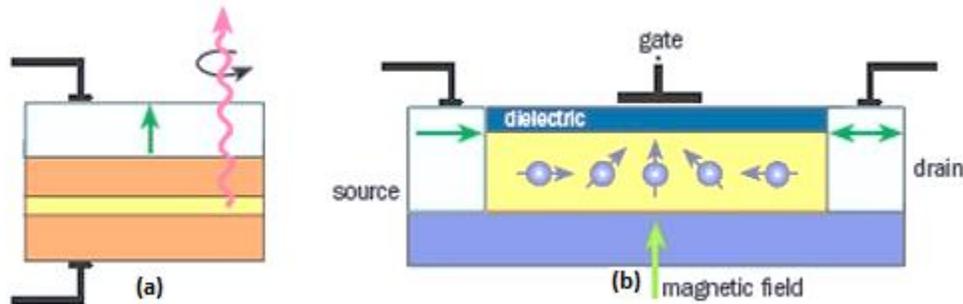


Ilustración 8 - Algunos dispositivos de la espintrónica: a) diodo emisor de luz (spin-LED), b) Transistor Spin-FET. [9]

Una de las aplicaciones más importantes se realiza en las cabezas de discos duros de las computadoras por medio de las Memorias Magnéticas RAM (No Volátiles). Las cuales ofrecen la ventaja de conservar en todo momento la información, aun cuando se suspenda el suministro de corriente eléctrica o que el equipo esté fuera de funcionamiento; por lo que este es uno de los campos en donde más tiene relevancia la Spintrónica.



Ilustración 10 - Disco duro. Seagate Technology



Ilustración 9 –Memoria RAM Magnética chip ST-MRAM modelo EMD3D064M a 64Mbit. Everspin Technologies

2.4. TRANSISTOR MOSFET

El transistor *MOSFET* (Metal-Oxides-Semiconductor Field Effect Transistor, por sus siglas en inglés) es un dispositivo electrónico semiconductor utilizado para producir una señal de salida en respuesta a una señal de entrada. Cumple funciones de amplificador, oscilador, conmutador o rectificador. Es el dispositivo más utilizado en circuitos analógicos o digitales.

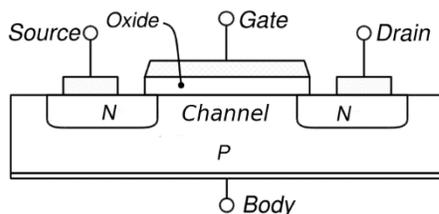


Ilustración 11 - Dibujo esquemático de un MOSFET

Ya desde 1930 se conocía el denominado transistor de efecto campo o transistor unipolar, FET (Field Effect Transistor) pero no se encontró una utilidad para él ni se disponía de la tecnología para fabricarlo masivamente. No fue hasta 1947, en los laboratorios Bell donde se inventó el transistor bipolar, prácticamente sustituyendo a la válvula termoiónica de

tres electrodos o tríodo, por John Bardeen, Walter Houser Brattain y William Bradford Shockley, quienes fueron galardonados posteriormente con el Premio Nobel de Física en 1956.

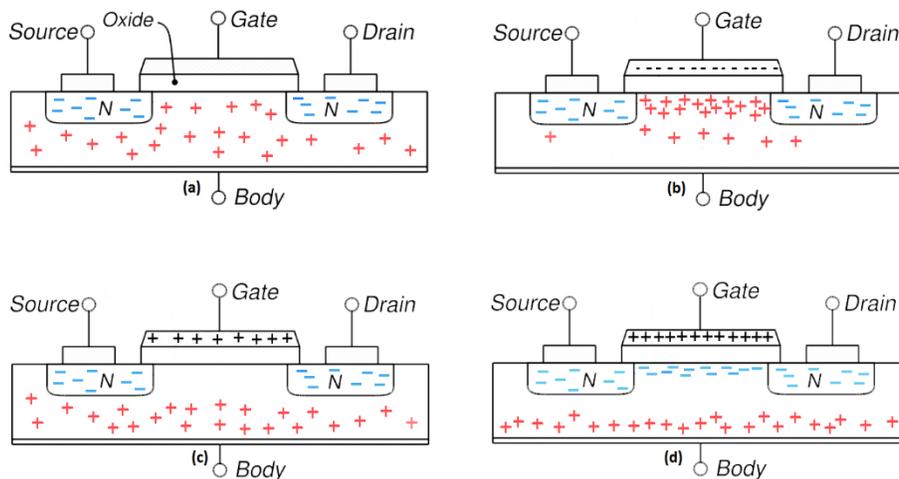


Ilustración 12 - Funcionamiento de un transistor MOSFET: (a) Sin voltaje, (b) Con voltaje negativo, (c) Con voltaje positivo, (d) Con voltaje muy positivo

La construcción básica del *MOSFET* consta de un bloque de material tipo *p* y está formado a partir de una base de silicio a la que se le conoce como sustrato, y es la base donde se construye el dispositivo. En algunos casos el sustrato se encuentra conectado internamente con la conexión de la fuente. Sin embargo, muchos dispositivos discretos ofrecen una terminal adicional etiquetada como *SS*, lo que da como resultado un dispositivo de cuatro terminales como es el que aparece en la ilustración 13. Las terminales de fuente y compuerta están conectadas por medio de contactos metálicos a las regiones dopadas – *n* unidas por un canal – *n* como se muestra en la figura. La compuerta se encuentra también conectada a una superficie de contacto metálico, pero permanece aislada del canal *n* por medio de una capa muy delgada de dióxido de silicio (SiO_2). El SiO_2 es un tipo particular de aislante conocido como *dieléctrico* que genera campos eléctricos opuestos (como se indica por el prefijo *di*) dentro del dieléctrico cuando este se expone a un campo aplicado externamente. El hecho de que la capa SiO_2 sea una capa aislante revela el siguiente hecho: “No existe conexión eléctrica directa entre la terminal de la compuerta y el canal de un *MOSFET*” [10]

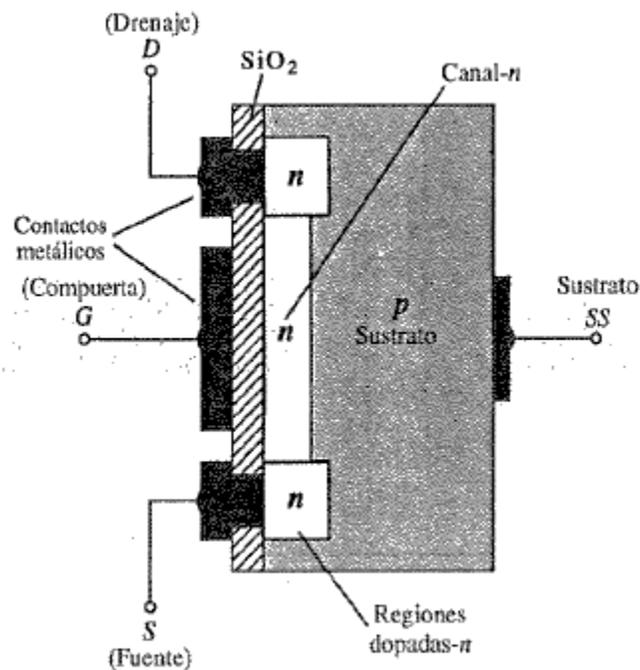


Ilustración 13 - *MOSFET* de tipo de canal *n*.

2.5. NANOTRANSISTORES

La tecnología basada en transistores de silicio está a punto de lograr su mínimo tamaño posible. Es debido a esto que la miniaturización de los componentes electrónicos resulta ser un gran reto en la industria de los semiconductores, y en los últimos 50 años, la industria microelectrónica ha impulsado a un transistor que tiene dimensiones entre las 10 μm a los 30 nm [11].

Básicamente, es un nuevo transistor que tiene las mismas funciones que los MOSFET, con la gran diferencia en su tamaño y su eficiente desempeño.

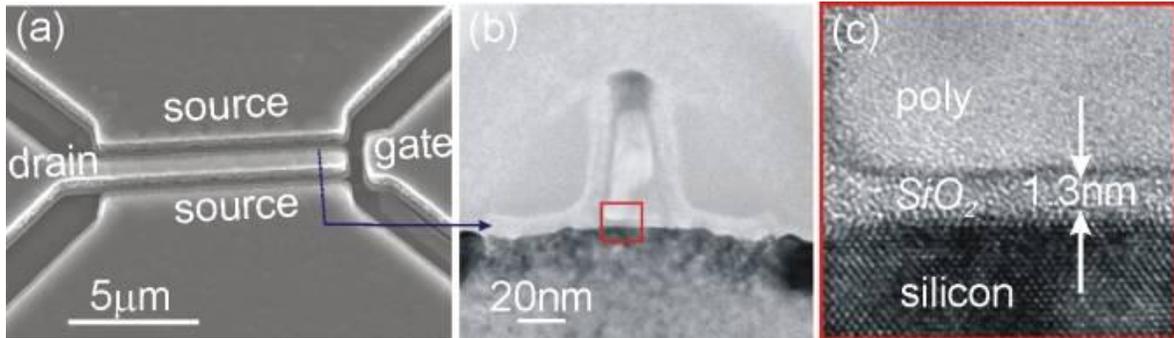


Ilustración 14 - a) Una micrografía electrónica de barrido de un probador de MOSFET (los contactos de metal de "source", "gate", y "drain"). La sección transversal de la MOSFET (azul línea discontinua) se muestra en la fig. (b). (b) Una micrografía electrónica de transmisión de un canal de un MOSFET muestra la longitud de "gate" que es nominalmente de 30 nm con un espesor de 1,3 nm de "gate", que esta dopado con polisilicio de espesor de 95nm con una tira de CoSi₂. Las paredes laterales son de 40nm y consisten en una pared gruesa de óxido de 10 nm por debajo de otra de nitruro de silicio de 30 nm. Una vista ampliada de la zona de contorno rojo se muestra en la figura. (c). El óxido que está en "gate" aparenta ser de unos 1,3 nm de espesor.

Como es evidente el aumento exponencial de transistores requiere un aumento en el tamaño del circuito o una disminución en el tamaño del propio dispositivo (de los cables y demás) por lo que ahí es donde entra en juego la nanotecnología con la tendencia a obtener incremento en la velocidad de procesamiento al orden de los Terahertz (10¹² operaciones por segundo).

2.6. TRANSISTOR SPIN-FET

Es básicamente un nuevo tipo de transistor que tiene las mismas funciones de un transistor convencional con la diferencia de que su funcionamiento está basado en la magnetoresistencia, tiene mayor capacidad de funcionamiento, menores dimensiones significativamente y requiere considerablemente menor cantidad de energía.

Comparado con el transistor convencional, en este nuevo dispositivo los dos estados básicos del spin son *up* y *down*. En la informática, ofrece mayor almacenamiento de datos en menor espacio. Los costos de los materiales requeridos para su producción son significativamente menores a los convencionales. Permiten la detección de hardware, como las cabezas de discos duros y no requieren de amplificadores ruidosos para el almacenamiento de datos. Una de las ventajas más importantes que tiene es que se aprovecha la rotación de los electrones la cual es semipermanente. Dadas estas y otras características el transistor spin-FET ha estado teniendo una importante aplicación en el desarrollo de M-RAM's (Memorias de Acceso Aleatorio Magnéticas). Además, en la industria automotriz se han estado investigando y desarrollando nuevos tipos de sensores que contribuyan a la fabricación de vehículos más ecológicos, reduciendo sus impactos atmosféricos.

Los materiales de los cuales deben estar hechos la fuente (source) y el colector (collector) deben tener propiedades ferromagnéticas.

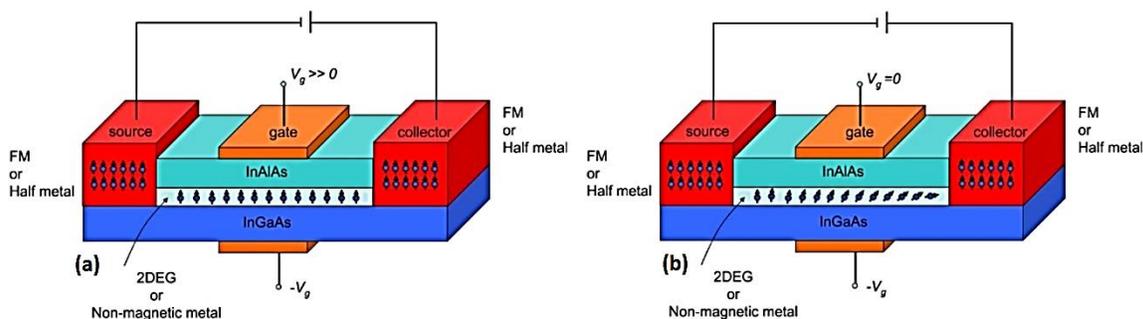


Ilustración 15 - Transistor de Efecto de Campo con spin polarizado a) El electrón sale desde la fuente hacia el colector y su spin puede ser controlado porque existe voltaje en la compuerta $V_g \gg 0$, b) cuando no se aplica un voltaje en la compuerta $V_g = 0$ el spin del electrón no se puede controlar.

Funcionamiento:

1. El transistor spin-FET contiene una capa de material no magnético que permite la transmisión y control de spines desde la fuente hasta el colector. El material del que está formada dicha capa es de tipo semiconductor. Los elementos más comunes son el Silicio (Si), Germanio (Ge), Galio (Ga) y Arsénico (As) para los semiconductores. Se aplica un material semiconductor en el transistor spin-FET porque al estar en movimiento un electrón con spin definido dentro de un metal, el electrón choca con los átomos metálicos cambiando su dirección y además ello implica un cierto tiempo y distancia, que con respecto a ellos, el spin del electrón cambia. A la distancia promedio entre cada cambio de spin se le llama *longitud de difusión de spin*. Los semiconductores favorecen a este fenómeno.
2. Los spines se transmiten por medio del *efecto de acoplamiento spin orbita*. Lo cual básicamente es la forma como se acoplan los momentos magnéticos (spin) del electrón al girar sobre su propio eje (*Movimiento de rotación*) con el momento magnético del electrón respecto al núcleo del átomo (*Movimiento de translación*).

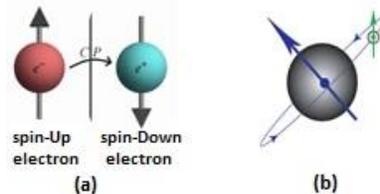


Ilustración 16 - Movimientos de un electrón a) movimiento de rotación b) movimiento de translación

3. Para hacer posible el flujo de spines, se suministra un voltaje $V_g \gg 0$, que va desde la fuente al colector. Dicho voltaje tiene un valor $0.5\text{volt} < V_g < 1\text{volt}$, sin embargo este dato puede ser variable dependiendo del tipo de semiconductor aplicado. Cuando el voltaje es cero $V_g = 0$, no se tiene control sobre los spines. Cuando es mayor a cero, entonces es posible controlar los spines teniendo estos la misma polarización. Esto es porque el voltaje aplicado V_g al semiconductor produce que los electrones que están en la banda de valencia salten a la banda de conducción, que es la única banda donde los electrones de un semiconductor pueden saltar de un átomo a otro.

4. Un campo eléctrico se aplica perpendicularmente al plano de la película mediante el depósito de un electrodo en la compuerta (gate) para reducir el efecto de acoplamiento spin-órbita. Mediante el control de la tensión en la compuerta y la polaridad, la corriente del colector puede ser modulada. La reducción del efecto de acoplamiento es de suma importancia ya que permite fácilmente que los spines de los electrones cambien de orientación cuando se aplica el voltaje (V_g). Si la interacción spin-orbita tiene un valor muy elevado, entonces el voltaje (V_g) no podrá cambiar la dirección de los spines y el transistor spin permanecerá en estado encendido *on* y no será posible redireccionar los spines para producir el estado apagado *off* (ilustración 15).

2.7. DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO₂)

El nombre dado al dióxido de estaño SnO_2 , proviene del griego kassiteros que significa casiterita. Es un mineral típico de las pegmatitas, esto significa que se asocia a la fase tardía de la cristalización granítica. En los granitos neumatolíticos y pegmatitas, la casiterita normalmente se encuentra acompañada de wolframita, scheelita y arsenopirita [12].

El SnO_2 tiene una composición de 21.4% de oxígeno y 77.6% de estaño y el resto puede ser de otros materiales. Es un material semiconductor de tipo n y es transparente. Tiene una gran firmeza mecánica, estabilidad térmica y química. El SnO_2 tiene una fase estable, conocida como casiterita, que presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo con parámetros de red $a = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$. La densidad de este óxido tiene un valor de 6.95 g/cm^3 y su punto de fusión es de 1630°C . A temperatura ambiente posee una energía de formación de $1.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}$ y una capacidad calorífica $c_p = 52.59 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

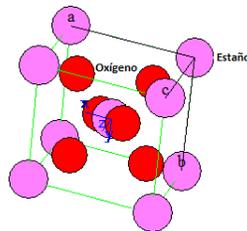


Ilustración 17 - Estructura de tetragonal tipo rutilo para el SnO_2 (Imagen obtenida por medio de CaRIne Crystallography 3.1)



Ilustración 18 - Fotografía del SnO_2 (casiterita) [13]

Combinado con óxidos de vanadio es usado como catalizador para la oxidación de compuestos aromáticos. Es opacificador y colorante blanco en esmaltes cerámicos. Se aplica frecuentemente en esmaltes de azulejos de cerámica sanitarios y de pared. Los hilos de SnO_2 se utilizan habitualmente como el principal elemento en los detectores de monóxido de carbono. Recubrimientos de este material pueden ser aplicados usando deposición química de vapor, la cual es la técnica aplicada para botellas de vidrio con una capa de SnO_2 que ayuda a adherir un revestimiento posterior como polietileno para el vidrio.

El SnO_2 es un semiconductor con un ancho de brecha de energía, E_{gap} entre 3.6 eV y 3.8 eV, lo cual lo hace muy estable y presenta una combinación adecuada de propiedades mecánicas, químicas, electrónicas y ópticas, que permiten usarlo en un gran número de aplicaciones como: sensores de gases nocivos (como CO, hidrocarburos y ácido sulfúrico), electrodos transparentes para celdas solares (foto sensor), en la preparación de cristales líquidos, ánodos para baterías de litio, transistores, recubrimientos anticorrosivos, catálisis para conversión de etanol a CO/O_2 , varistores para proteger de sobretensiones a equipos eléctricos y electrónicos [14], [15], [16], [17], [18], [19].

Para modificar ciertas propiedades del SnO_2 es conveniente hacer un dopaje del mismo, ya sea con cualquier ion de algún metal de transición. El dopaje es el proceso deliberada de adicionar contaminaciones en un semiconductor considerablemente puro. El SnO_2 es un material diamagnético, es decir, que al actuar sobre cualquier átomo, un campo magnético induce un dipolo magnético sobre todo el átomo influyendo sobre el momento magnético causado por los electrones en sus órbitas. Estos dipolos se oponen al campo magnético, haciendo que la magnetización sea menor que cero. Este comportamiento llamado magnetismo, aporta una permeabilidad relativa de aproximadamente 0.99995 (o una susceptibilidad negativa de aproximadamente -10^{-6} , obsérvese el signo negativo). Materiales como el Cobre, la Plata, el Silicio, el Oro y la Alúmina (Al_2O_3) son diamagnéticos a la temperatura ambiente. Los superconductores son diamagnéticos perfectos ($x_m = -1$); a temperaturas más elevadas o en presencia de un campo magnético, pierden su superconductividad. En un material diamagnético la dirección de la magnetización (M) es opuesta a la dirección del campo aplicado (H) [6].

En el caso del SnO_2 cuando es dopado con iones de algún metal de transición o materiales no magnéticos resulta de gran interés las aplicaciones que puede tener en la spintrónica. Hay trabajos de investigación referentes al momento magnético gigante en películas delgadas de SnO_2 dopado con cobalto ($SnO_2:Co$) que han dado pie a la investigación del SnO_2 dopado con iones de metales de transición, tal es el caso de Manganese (Mn) y Hierro (Fe). El dopaje de los óxidos $Sn_{1-x}M_xO_2$, $x = 0.05$ ($M = Mn, Fe, Co$) se realiza a partir de cantidades estequiométricas de alta pureza en SnO_2 y polvos de Manganese (Mn), Hierro (Fe) y Cobalto (Co). Se puede determinar el límite de solubilidad del SnO_2 dopado con Cobalto considerando $Sn_{1-x}Co_xO_2$ con $x = 0.005 - 0.05$. Los polvos del óxido se muelen en isopropanol durante una hora, después de prensa en pellets durante 24 horas a $1150^\circ C$. Posteriormente por medio de diferentes técnicas escaneo o de difracción se puede realizar un análisis de fase y análisis de composición [20].

2.8. TEMPERATURA DE CURIE

Cuando incrementa la temperatura de un material ferromagnético o ferrimagnético, la energía térmica adicional incrementa la movilidad de los dominios, facilitándoles su alineación, pero también impidiendo que se conserven alineados cuando se elimina el campo. En consecuencia tanto la magnetización de saturación como la remanencia y el campo coercitivo disminuyen todos a temperaturas elevadas (*ilustración 19*).

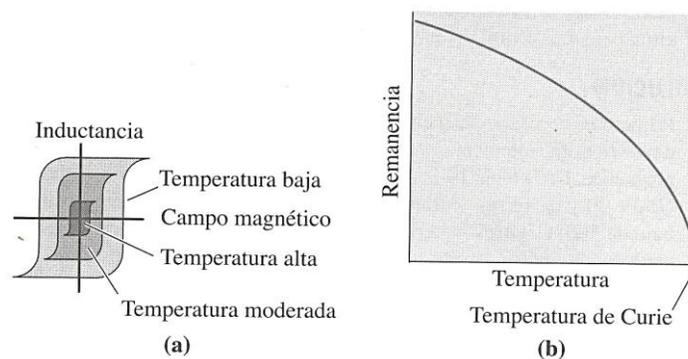


Ilustración 19 - Efecto de la temperatura sobre (a) el ciclo de histéresis y (b) la remanencia. El comportamiento ferromagnético desaparece por encima de la Temperatura de Curie. Imagen tomada de [21] p. 861

Si la temperatura excede la temperatura de Curie (T_c), ya no se presenta comportamiento ferromagnético o ferrimagnético. En cambio, el material se comporta como paramagnético. La Temperatura de Curie (*tabla 2*), que dependen del material, puede modificarse utilizando elementos de aleación.

MATERIAL	TEMPERATURA DE CURIE (°C)	TEMPERATURA DE CURIE (K)
<i>Gadolinio</i>	16	289,15
<i>Nd₂Fe₁₂B</i>	312	585,15
<i>Níquel</i>	358	631,15
<i>BaO - 6Fe₂O₃</i>	469	742,15
<i>Co₂Sm</i>	747	1020,15
<i>Hierro</i>	771	1044,15
<i>Alnico 1</i>	780	1053,15
<i>Cunico</i>	855	1128,15
<i>Alnico 5</i>	900	1173,15
<i>Cobalto</i>	1117	1390,15

Los dipolos pueden de todas maneras alinearse en un campo magnético por encima de la Temperatura de Curie, pero se alinean de manera aleatoria al eliminar el campo magnético [21].

Tabla 2 - Temperatura de Curie para materiales seleccionados

2.9. FERROMAGNETISMO EN LOS OMD.

No existe un material que sea “no magnético”. Todos los materiales responden a los campos magnéticos. Cuando un material se le aplica un campo magnético, se observan varios tipos de comportamiento (*ilustración 20*).

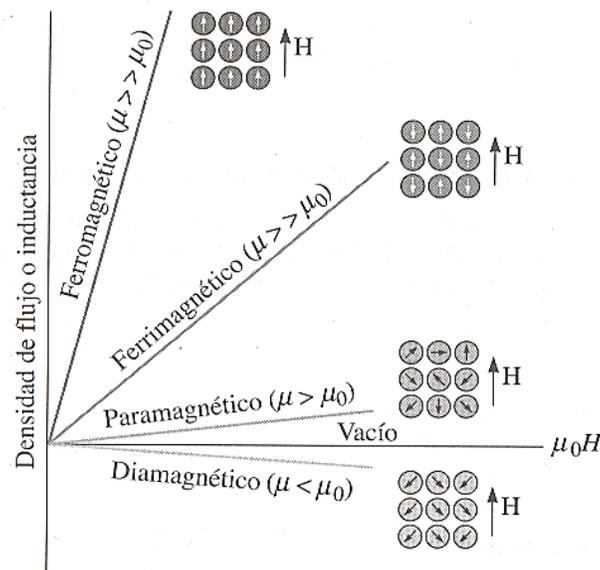


Ilustración 20 - Efecto del material del núcleo sobre la densidad de flujo en los materiales diamagnéticos el momento magnético se opone a campo. Para una misma intensidad de campo se presentan momentos progresivamente más elevados en los materiales paramagnéticos, ferrimagnéticos y ferromagnéticos.

La causa del comportamiento ferromagnético son los niveles de energía no totalmente ocupados en el nivel $3d$ del Hierro, Níquel y Cobalto. En algunos otros materiales, incluyendo el Gadolinio (Gd), se presenta un comportamiento similar. En los materiales ferromagnéticos, los dipolos permanentes no apareados se alinean con facilidad con el campo magnético impuesto debido a la interacción de intercambio o al refuerzo mutuo que ejercen los dipolos. Se obtienen grandes magnetizaciones incluso con pequeños campos magnéticos, que resultan en importantes susceptibilidades cercanas a 10^6 . De manera parecida a los materiales ferroeléctricos, la susceptibilidad de los materiales ferromagnéticos depende de la intensidad del campo magnético aplicado. Esto es similar al comportamiento mecánico de los elastómeros cuyo modelo de elasticidad depende del nivel

de la deformación. Por encima de la Temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos y su susceptibilidad está dada por la siguiente ecuación conocida como la ley de Curie-Weiss.

$$x_m = \frac{C}{(T - T_C)}$$

Ecuación 2 - Ecuación de Curie-Weiss

En esta ecuación, C es una constante que depende del material, T_C es la Temperatura de Curie y T es la temperatura por encima de T_C . Una ecuación esencialmente similar describe el cambio en permisibilidad dieléctrica por encima de la Temperatura de Curie de los materiales ferroeléctricos. Igual que en el caso de los materiales ferroeléctricos los materiales ferromagnéticos presentan una formación de dominios de ciclo de histéresis y de dominios magnéticos [6].

En este punto es importante señalar que dependiendo del dopaje, no toda la matriz del óxido es ferromagnético, solamente son magnéticas las zonas ocupadas por los polarones magnéticos de enlace (*BMP*), la banda de impurezas donde se da el ordenamiento magnético solo existe físicamente en estas zonas.

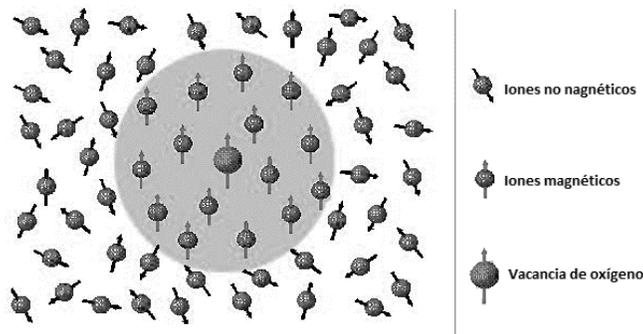


Ilustración 21 - Los electrones que se encuentran fuera del polarón tienen sus spines orientados al azar, mientras que los que están dentro de la zona magnética tienen sus spines completamente orientados [22].

En la *ilustración 21* se muestra cómo interactúan los iones magnéticos con las vacancias de oxígeno y lo que ocurre cuando los iones no están ligados a ninguna vacancia. Los iones de Co que no interactúan con vacancias de oxígeno quedan como iones magnéticos aislados y cuyo comportamiento es semejante al de un material paramagnético.

Muchos han sido los sistemas estudiados para intentar entender el origen del ferromagnetismo en los óxidos magnéticos diluidos *OMD*, ya que dependiendo del tipo de dopante, la cantidad de vacancias de oxígeno, defectos estructurales como uniones de grano, defectos de interface (películas), carácter aislante o conductor, existen diferentes modelos basados en la formación de bandas de impurezas o bien en el desdoblamiento de spin en la banda de conducción.

Entre los óxidos más estudiados destacan el ZnO , TiO_2 y SnO_2 . En particular fue una sorpresa en el 2001 la observación experimental de ferromagnetismo (*FM*) a temperatura ambiente con el $TiO_2:Co$ que fue el primer reporte experimental donde se presenta orden ferromagnético. Después de la predicción teórica hecha por Dietl [7] y Ohno [23] en donde $ZnO^+:Mn$ debería presentar orden ferromagnético. Una importante cantidad de publicaciones ha demostrado la existencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente, pero también hay resultados donde no se observa ninguna señal magnética u otros donde el magnetismo no depende del dopante 3d.

Los resultados de estos experimentos son relevantes debido a tres razones:

- El orden magnético se manifiesta a pesar de que se usa una cantidad de dopantes menor al límite de percolación.
- El orden magnético que se presenta es ferromagnético, a pesar de que en los óxidos la interacción que se presenta es la interacción de superintercambio o la de doble intercambio produciendo antiferromagnetismo o ferrimagnetismo.
- Las sustancias son ferromagnéticas a temperatura ambiente y superiores.

En muchos casos en los óxidos magnéticos diluidos se han encontrado momentos magnéticos por ion dopante mucho más grandes que el momento teórico asociado a iones magnéticos por la pura contribución del spin, resultados remarcables se han reportado para el $\text{SnO}_2:\text{Co}$ en forma de películas epitaxiadas sobre *r-zafiro* y sintetizadas por pulverización laser [24]. Este resultado consiste en un momento magnético gigante de $7.5 \pm 0.5\mu_B/\text{átomo de Co}$ además de una T_C superior a los 650 K , propiedades que hacen de este material un candidato importante para aplicaciones en espintrónica combinada con optoelectrónica debido al valor del *gap* del SnO_2 .

2.10. ANISOTROPÍA MAGNETO CRISTALINA EN LOS OMD

Aun asumiendo que el polarón magnético de enlace o *Bound Magnetic Polaron* (*BMP por sus siglas en inglés*) [8] sea el patrón adecuado para representar el orden ferromagnético en los OMD de este tipo, incluso quedan numerosas interrogaciones a responder en cuanto al comportamiento magnético. Una de estas propiedades es la anisotropía magneto cristalina, que aparentemente predomina respecto a la anisotropía de forma, que en las películas delgadas es muy importante, ya que el espesor tiene una magnitud nanométrica comparado con las dimensiones laterales.

La anisotropía magneto cristalina es una propiedad que poseen los materiales capaz de forzar a que el eje de fácil magnetización de las estructura cristalina se pueda alinear respecto al sustrato en donde crecerá la película ya sea de modo paralelo o perpendicular, dependiendo que orientación le sea más fácil en el proceso de magnetización.

La posición se determina en función de los parámetros de red que hay que moverse en cada una de las coordenadas X, Y, Z ; para pasar del origen hasta el punto en cuestión. (Sistema de coordenadas incrementales ó método gráfico del polígono).

Las coordenadas de posición se expresan como 3 distancias, separando cada valor con comas y entre paréntesis. Ejemplo: $(1, 0, 1)$. Las coordenadas X, Y, Z pueden tener valores fraccionarios.

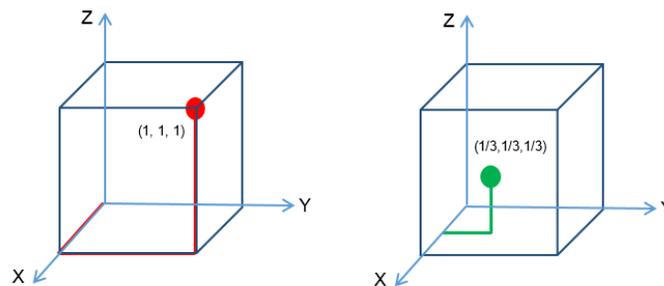


Ilustración 22 - Posiciones atómicas enteras y fraccionarias

En la ilustración 22 se muestra un resultado típico para películas de SnO_2 dopadas con Fe (a) y con Co (b), en ambas se aprecia que la magnetización de estas medida en dirección perpendicular a la superficie es mucho mayor que la magnetización medida en una dirección paralela a la superficie. Sin embargo la forma de las curvas obtenidas es la misma y se ajusta con la ecuación $M = M_0 \tanh H/H_d$, donde M_0 es la magnetización de saturación y H_d es el campo de coercitividad aparente. En una película de material magnético las mediciones a lo largo de ambas direcciones (paralela y perpendicular ala superficie) deben converger para valores altos de campos magnéticos. Esto mismo ocurre para cristales de Fe, Co o Ni, de donde se identifica el eje de fácil magnetización. Para los OMD, parece no existir un eje de fácil magnetización bien definido, y definitivamente la anisotropía magneto cristalina en estos materiales no se rige de la misma forma que en los óxidos concentrados o en aleaciones magnéticas.

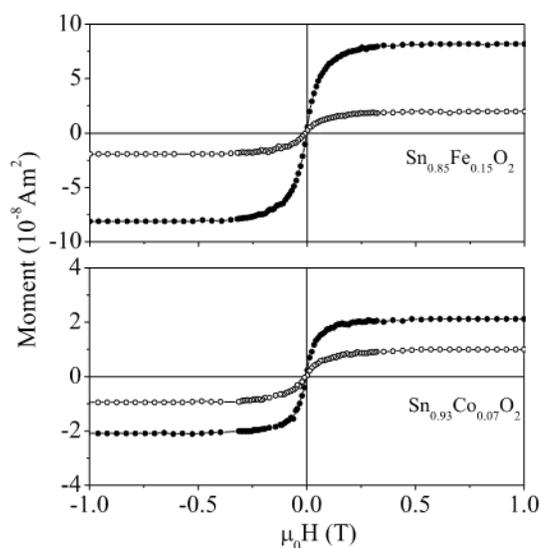


Ilustración 23 - Curvas de histéresis de películas SnO_2 dopadas con Fe (panel superior) y Co (panel inferior). En ambas paneles se muestran mediciones con el campo magnético aplicado paralelo (círculos vacíos °) y perpendicular (círculos sólidos •) a la superficie. La magnetización es mayor cuando el campo se aplica perpendicular al plano

Direcciones cristalográficas.

Los índices de las direcciones cristalográficas son los componentes del vector dirección descompuestos sobre cada eje de coordenadas y reducidos a mínimos enteros. Se representan sin comas y entre corchetes.

Las coordenadas en X, Y, Z pueden tener valores fraccionarios pero tendrán finalmente que convertirse a enteros multiplicándose por un número que así lo permita.

Un vector puede tener su inicio en una determinada dirección cristalográfica y su final en el origen del sistema. Pero para este caso se multiplica por -1 los datos de la dirección de donde parte el vector, siendo el resultado la dirección cristalográfica final.

Procedimiento:

1. En el origen de las coordenadas se trata un vector de longitud conveniente.
2. Se determina la longitud del vector proyección en cada uno de los 3 ejes en función de las dimensiones de la celda unitaria.
3. Estos 3 números se dividen ó multiplican por un factor común para reducirlos al valor entero mínimo.
4. Los 3 índices se encierran entre corchetes sin comas, los cuales corresponden a los ejes X, Y, Z . (Sistema de coordenadas absolutas).

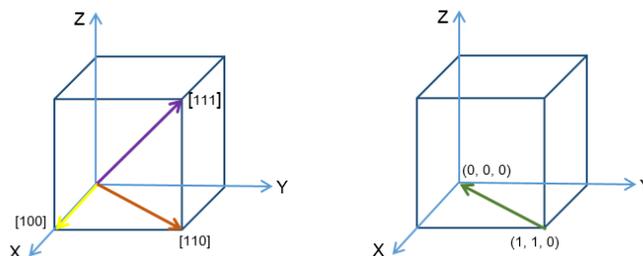


Ilustración 24 - Direcciones cristalográficas con origen en 0 y distinto de 0.

$$-1 \text{ por } (1, 1, 0) = [-1 \ 1 \ 0] = [\bar{1} \ 1 \ 0].$$

Planos Cristalográficos.

Para identificar los planos cristalográficos se utilizan los índices de Miller, que se definen como los recíprocos de las intersecciones del plano con los ejes coordenados.

Procedimiento:

1. Seleccionar un plano que no pase por el origen del sistema (0, 0, 0).
2. Determinar las intersecciones del plano en base a los ejes X, Y, Z cristalográficas, las cuales pueden ser fraccionarias.
3. Definir los recíprocos de estas intersecciones.
4. Despejar fracciones y determinar el conjunto de mínimos enteros.
5. Los 3 índices se encierran entre corchetes sin comas.

En caso de que un plano cristalográfico pase por el origen (0, 0, 0), se procede de la siguiente forma:

1. Se desplaza el sistema de coordenadas de modo que el plano cristalográfico, no pase por el origen (0, 0, 0), hacia cualquier lado.
2. Se aplica el procedimiento antes descrito para los índices de Miller.

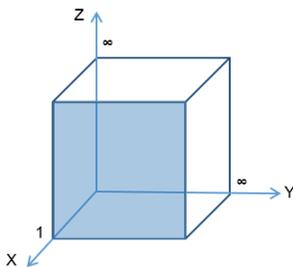
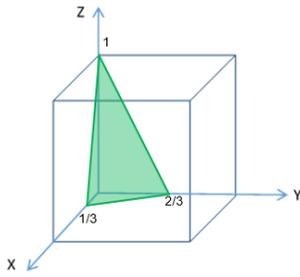


Ilustración 25 - Plano [100]

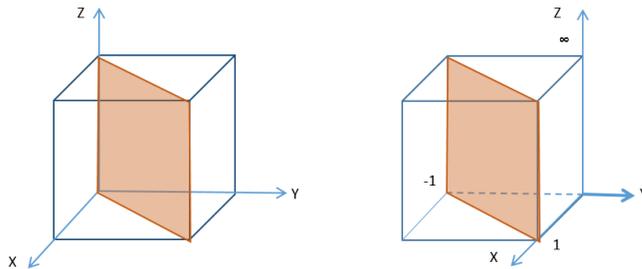
	X	Y	Z
Intersección	1	∞	∞
Recíprocos	1/1	1/ ∞	1/ ∞
Índices de Miller	[1	0	0]

Tabla 3 - Índices de Miller [100]



	X	Y	Z
Intersección	1/3	2/3	1
Recíprocos	$1 \div \frac{1}{3}$	$1 \div \frac{2}{3}$	$1 \div 1$
Multiplicar por 2	3	3/2	1
Índices de Miller	[6	3	2]

Ilustración 26 - Plano [632]



	X	Y	Z
Intersección	1	-1	∞
Recíprocos	1/1	1/-1	1/ ∞
Índices de Miller	[1	$\bar{1}$	0]

Ilustración 27 - Cuando el plano pasa y no pasa por el origen.

Tabla 5 - Índices de Miller [1 1 -0]

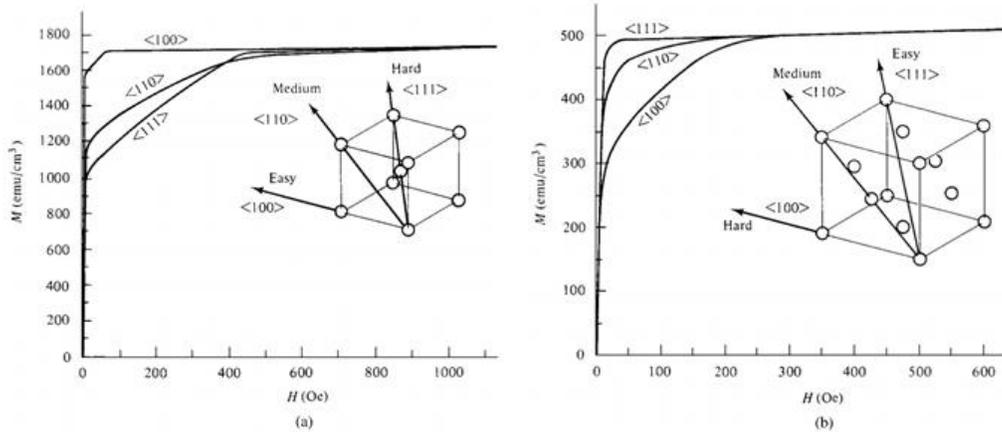


Ilustración 28 - Curvas de magnetización para cristales simples de Fe (a) y Ni (b) (Graham & Cullity, 2009)

Debido a que el campo aplicado debe hacer el trabajo contra la fuerza de anisotropía para girar el vector de magnetización de distancia desde una dirección fácil, debe haber energía almacenada en cualquier cristal en donde M_s puntos en una dirección no fácil. Esto se conoce como la energía de anisotropía cristalina E [25].

El físico ruso Akulov mostró en 1929 que E se puede expresar en términos de una expansión de la serie de los cosenos directores de la Sra. respecto a los ejes de cristal. En un cúbico cristal, la Magnetización de saturación permite que los Angulo a, b, c sean alineados con los ejes del cristal, y permite que a_1, a_2, a_3 sean los cosenos de estos ángulos, que se denominan cosenos de dirección. Entonces:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots$$

Ecuación 3 - Energía de anisotropía cristalina. (Cullity, B., & Graham, C. (2009). Introduction to Magnetics Materials. Canada: Wiley.p 201 Ec.7.1)

Donde $K_0, K_1, K_2 \dots$ son constantes para un material particular a una temperatura determinada y se expresan en $\frac{erg}{cm^3}$ (CGS) o $\frac{J}{cm^3}$ (SI).

Las potencias más altas en general, no son necesarias, y algunas ocasiones K_2 es tan pequeño que el término implica que puede ser descuidado. El primer término, K_0 , es independiente del ángulo y por lo general se ignora, ya que normalmente sólo estamos interesados en el cambio en la energía E cuando el vector de la M_s gira de una dirección a otra. En la tabla 6 se muestra el valor de E cuando el vector M_s se encuentra en una dirección particular $[u \ v \ w]$ [25].

$[u \ v \ w]$	a	b	c	α_1	α_2	α_3	E
[100]	0	90°	90°	1	0	0	K_0
[110]	45°	45°	90°	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$K_0 + K_1/4$
[111]	54.7°	54.7°	54.7°	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$K_0 + K_1/3 + K_2/27$

Tabla 6 - Energía de anisotropía cristalina para varias direcciones en un cristal cúbico. (Cullity, B., & Graham, C. (2009). Introduction to Magnetics Materials. Canada: Wiley. pp 201 Table 7.1)

K_1	+	+	+	-	-	-
K_2	$+\infty$ to $-9K_1/4$	$-9K_1/4$ to $-9K_1$	$-9K_1$ to $-\infty$	$-\infty$ to $9 K_1 /4$	$9 K_1 /4$ to $9 K_1 $	$9 K_1 $ to $+\infty$
Easy	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Medium	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Hard	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

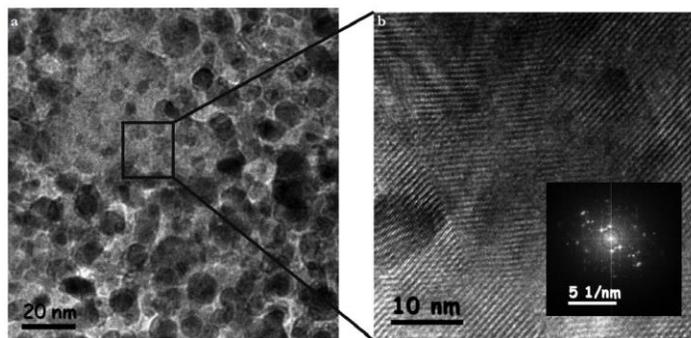
Tabla 7 - Directions of Easy, Medium, and Hard Magnetization in a Cubic Crystal. . (Cullity, B., & Graham, C. (2009). *Introduction to Magnetics Materials*. Canada: Wiley. pp.. 202 Table 7.2)

Cuando K_2 es cero, la dirección de fácil magnetización es determinada por el signo de K_1 . Si K_1 es positivo, entonces $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ y $\langle 100 \rangle$ es la dirección fácil, porque E es mínimo cuando M_s está en esa dirección. Así, el Hierro y las ferritas cúbicas contienen Cobalto que tienen valores positivos de K_1 . Si K_1 es negativo, $E_{111} < E_{110} < E_{100}$, y $\langle 111 \rangle$ es la dirección fácil. Si K_1 es negativo para el Níquel y todas las ferritas cúbicas entonces significan que contiene poco o nada de Cobalto. Cuando K_2 no es cero, la dirección fácil depende de los valores de ambos K_1 y K_2 . LA forma en que los valores de éstas dos constantes determinan las direcciones fácil, media y difícil magnetización son mostradas en la tabla 7 [25].

2.1. PELÍCULAS DELGADAS, SÍNTESIS, DEPOSICIÓN, DISLOCACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

2.11.1. PELÍCULAS DELGADAS

Dentro del conjunto de estructuras nano métricas que se elaboran, aquellas que son denominadas Películas Delgadas, son de particular interés para la investigación y desarrollo del presente trabajo. Este tipo de estructura posee una forma de lámina con espesores no mayores a 100 nm las cuales tienen aplicación principalmente en la electrónica. Sus propiedades ópticas, mecánicas, electrónicas y magnéticas, entre otras, dependen en gran medida de su composición química, sustrato donde son situadas y condiciones de procesamiento para su obtención.



*Ilustración 29 - Imágenes HRTEM de media y alta magnificación, obtenidas con película delgada de Cu₃BiS₃.
b. Difractograma (Univ. Sci. 2014, Vol. 19 (2): 99-105doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ehef)*

En lo referente al crecimiento epitaxial de las películas delgadas, los factores principales ó que más influyen son: tipo de materiales, presencia del dopante, temperatura del sustrato, técnica aplicada y condiciones de operación. Las características principales que debe reunir una película delgada para que sea apta en su respectiva aplicación son: uniformidad, continuidad, baja rugosidad, adherencia al sustrato y un espesor no mayor a 100 nm.

2.11.2. SÍNTESIS

Para el proceso de síntesis de los óxidos (en nuestro caso el $\text{SnO}_2:\text{Co}$) se debe garantizar la uniformidad de la distribución dimensional de partículas y la finura de los polvos con los que se hará nuestro target, para lo cual utilizamos el método físico de la molienda, donde nuestro compuesto de partículas del orden de los milímetros obtiene partículas de menor tamaño del orden de los nanómetros o micrómetros.

2.11.3. DEPOSICIÓN

Existen diversos tipos de deposición y se dividen en métodos físicos, métodos físico-químicos, métodos químicos en fase gaseosa y métodos físicos en fase líquida.



Ilustración 30 - Clasificación de técnicas de deposición

Para el estudio que desarrollamos se utilizó el proceso de deposición físico-químico Sputtering o erosión catódica para depositar las películas delgadas de dióxido de estaño dopado con cobalto sobre los sustratos de Al_2O_3 (r-cut y a-cut), o lo que es lo mismo, *r-zafiro* y *a-zafiro*.

El proceso de erosión catódica o Sputtering es un proceso de deposición en el que se produce la vaporización de los átomos del target sólido mediante un bombardeo de éste con partículas atómicas altamente energéticas, usualmente iones que son generados por el impacto de los electrones energéticos con los átomos del gas de la atmósfera dentro de la cámara del Sputtering, así es como adquieren la energía suficiente para desprenderse de la superficie del target para ser depositados del sustrato.

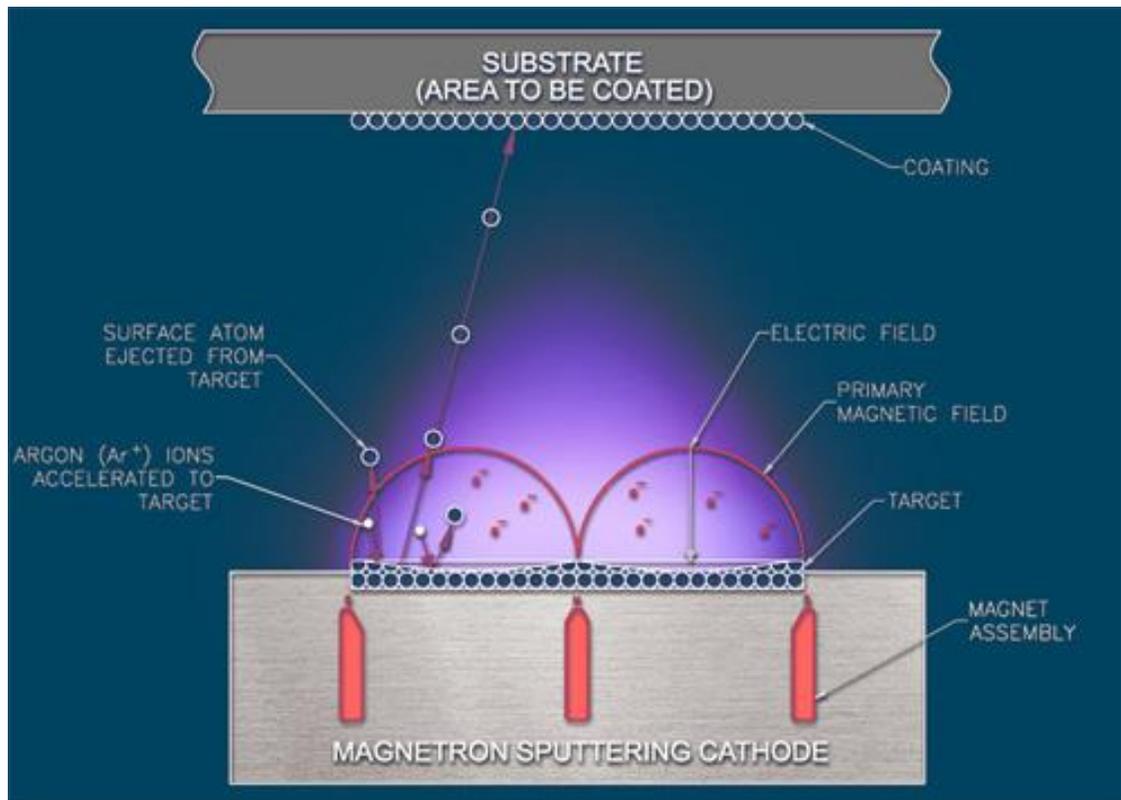


Ilustración 31 - .(M.S. Raven. «Review: Radio Frequency Sputtering and the Deposition of high Temperature Superconductors». *J. Mat. Sci.:Mat. In Elec*, 5,129-146(1994).)

2.11.4. DISLOCACIÓN

Las dislocaciones son imperfecciones lineales producidas en las películas, lo cual significa que hay una falta de átomos o iones en alguna de las filas de dicha estructura en un material cristalino. Conforme la película aumenta en su espesor, se reducen las dislocaciones y el material se relaja lo que contribuye a hacer la deposición, para el presente caso del dióxido de estaño dopado con cobalto ($\text{SnO}_2:\text{Co}$) sin esfuerzos inducidos en el sustrato. La velocidad de la dislocación es del orden de decenas de nm/s y su propagación se da en forma de onda, en algunas literaturas se describe como “*Movimiento de Oruga*”. Respecto al tipo de sustrato, si hay dislocación, sin embargo es tan pequeña que no es significativa para el crecimiento de las películas.

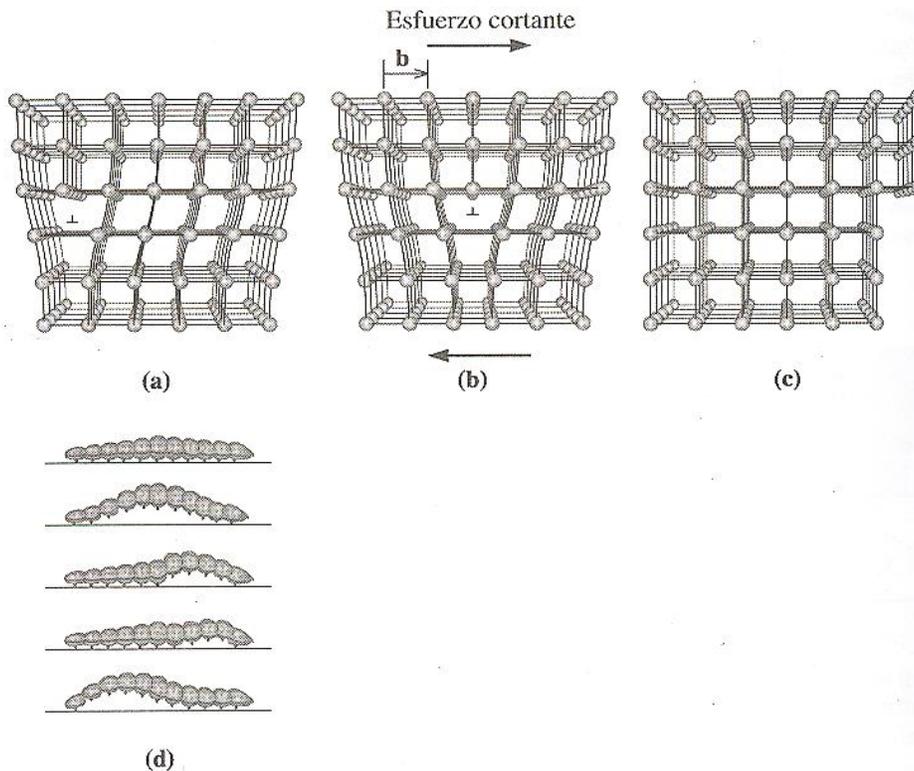


Ilustración 32 - (a) Cuando se aplica un esfuerzo a la dislocación en (a), los átomos se desplazan y hacen que la dislocación se mueva un vector de Burgers en la dirección de deslizamiento (b). El movimiento continuo de la dislocación crea al final un escalón (c) y el cristal queda deformado. (d) El movimiento de una oruga es parecido al de una dislocación. (D. R. Askeland y P. P. Phulé, «Materiales magnéticos,» de Ciencia e ingeniería de los materiales, 2004, pp. 142 fig 4-8).

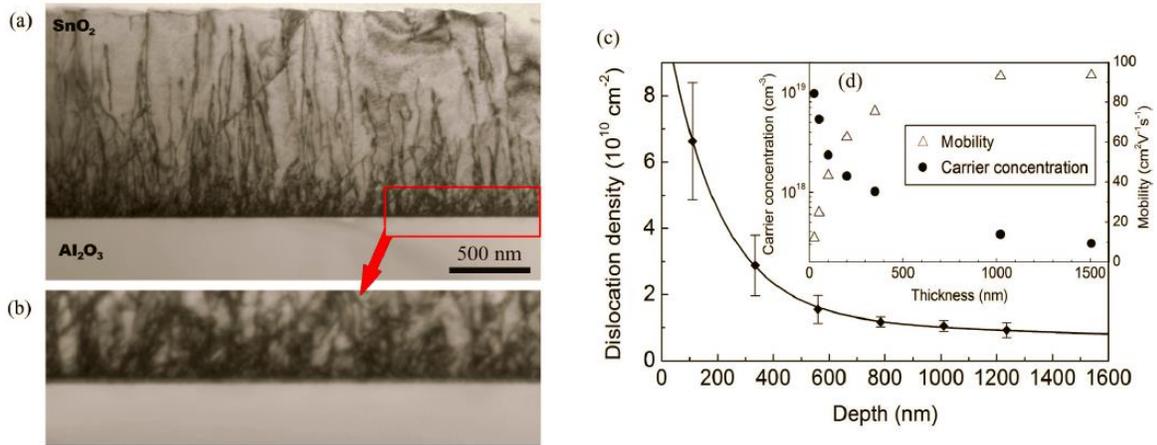


Ilustración 33 - (a) Imagen TEM de corte seccional de película crecida de SnO_2 /r – zafiro mostrándose una fuerte dislocación (TDs) formándose en la interface y se propaga a través de la capa. La expansión de la región se muestra fuera de la línea roja. (b) demostrando la altísima densidad de dislocaciones en la región de menos de 110 nm desde la interfaz. (c) Perfil correspondiente a la densidad de dislocaciones frente a la profundidad (distancia de la interfaz). Como la concentración de dislocaciones es más alta cerca de la interfaz, hay un mayor grado de error en las densidades de dislocaciones medidas. La curva sólida representa el ajuste exponencial de los puntos de los datos [26].

2.11.5. CARACTERIZACIÓN

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

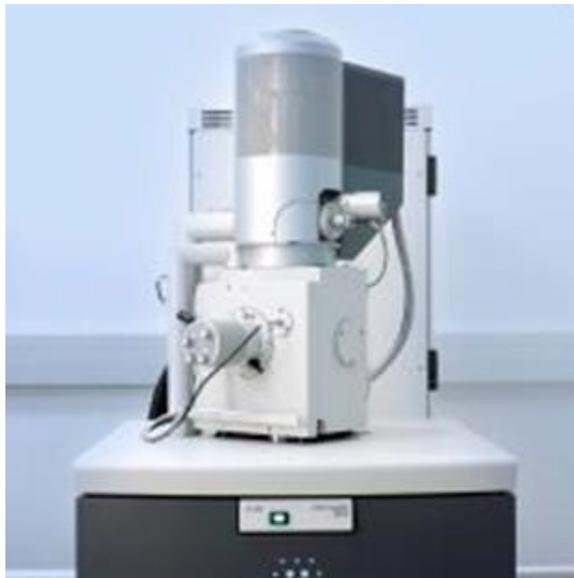


Ilustración 34 - Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Back scattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [27].



Ilustración 35 - Partes del Microscopio electrónico de barrido

Sistema de Microanálisis De Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDX)

El equipo de Análisis Elemental por Energía Dispersa proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo de tiempo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos X.



Ilustración 36 - Equipo de Análisis Elemental por Energía Dispersa. El Nova NanoSEM200 está acoplado con un Sistema de Microanálisis Marca Oxford Modelo INCA X-Sight [28].

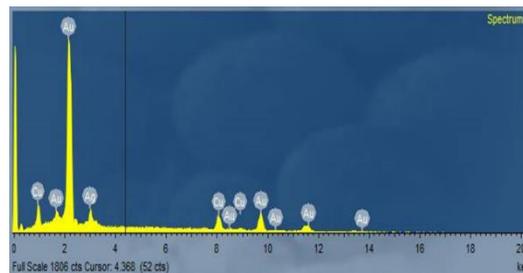


Ilustración 37 - - Imagen obtenida en el equipo EDS

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud.



Ilustración 38 - Microscopio de Fuerza Atómica Veeco SPM Multimode - CIMAV

La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Es posible entonces registrar la pequeña flexión del listón mediante un haz laser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora.

Modos de trabajo:

- Topografía en modo contacto, en aire y en líquido (medidas de rugosidad superficial, altura de capas, escalones, terrazas o la forma o distribución de objetos en la superficie).
- Topografía en modo tapping, en aire y en líquido, con la correspondiente imagen de fase (medidas del contraste composicional de diferentes materiales).
- Medidas mecánicas, tanto en contacto como en tapping y en aire o en líquidos (obtención de curvas deflexión-desplazamiento).
- Medidas de potencial de superficie que permite detectar la presencia de cargas en la superficie de la muestra.
- Medidas de fuerzas magnéticas (MFM) que permiten observar dominios magnéticos que no son visibles en el modo topográfico.
- Medidas de fuerzas eléctricas (EFM) sobre la superficie de la muestra.
- Medidas de nano indentación y nano scratching para obtener información sobre la dureza de una muestra o la adhesión y durabilidad de una película. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces.

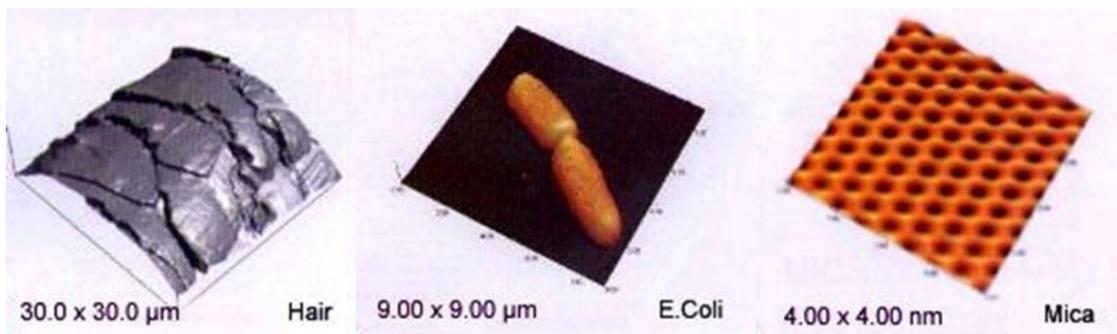


Ilustración 39 - a) cabello, b) bacilo "anclado" sobre una base de vidrio, c) plano de clivaje de la mica. Note las diferentes escalas y que en (c) se resuelven detalles bastante menores de 1 nm.

Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos x es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, inter metálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.



Ilustración 40 - Equipos de difracción de rayos X. Izquierda: Panalytical Empyrean Derecha: Philips X'Pert MPD

La técnica de rayos X puede ser utilizada para identificar las fases presentes en la muestra, desde materia prima de partida hasta un producto final. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra.

Dado que muchos materiales sólo pueden ser preparados en una forma policristalina, la técnica de difracción de rayos X se convierte en la única opción realista para una determinación de la estructura cristalina de estos materiales [29].

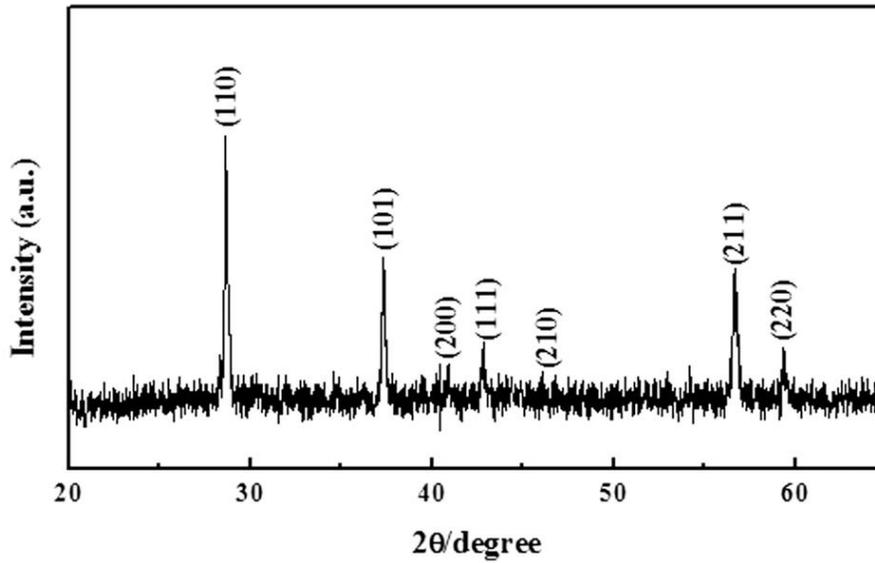


Ilustración 41 - Imagen obtenida en equipo de XRD [30].

Sistema de Medición de Propiedades Físicas, (PPMS®, PhysicalProperty Measurement System)

El PPMS® (Physical Property Measurement System), Sistema de Medidas de Propiedades Físicas, corresponde a un sistema de última tecnología fabricado por Quantum Design™(QD) para la caracterización de materiales. El objetivo del sistema es realizar medidas sobre una variedad de muestras (en forma de pastilla, polvo, monocristal, película delgada, etc) sobre un amplio rango de temperaturas y en presencia de campo magnético aplicado. La característica de arquitectura abierta del sistema permite un control autónomo de todos los parámetros de medida.



Ilustración 42 - Sistema de Medición de Propiedades Físicas PPMS®

Es un instrumento versátil de laboratorio, el cual se adapta fácilmente a la mayoría de los experimentos que se pueden llevar a cabo a baja temperatura [31]. El Sistema de Medición de Propiedades Físicas, PPMS® es un sistema de última tecnología fabricado por la Quantum Design™, para la caracterización de materiales. Es completamente automatizado con alta precisión en la variación de campos magnéticos y temperaturas, cuenta con múltiples funciones como:

- Magnetización DC/AC
- Electro-transporte (DC/AC) (Resistividad, Efecto Hall, Curvas IvsV, Corriente crítica)
- Capacidad Calorífica

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento para realizar la síntesis y así obtener los polvos de dióxido de estaño dopado con cobalto al 5% con un proceso de molienda, compactación y sinterizado, la deposición de las películas delgadas, la caracterización y finalmente la medición de la magnetización.

3.1. PREPARACIÓN DE TARGET DE $\text{Co}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_2$.

Antes de describir el procedimiento seguido para realizar la síntesis del material dopado es importante aclarar que se denomina “target” de cobalto y estaño al material obtenido a partir de la molienda hasta el sinterizado. Para preparar el target de $\text{Co}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_2$ se utiliza polvo de dióxido de estaño y polvo de Cobalto.

Para determinar las cantidades de cada uno de los elementos del target, aplicamos un cálculo estequiométrico de la siguiente manera:

Masas atómicas:

Sn: 118,710 u, O: 15,9994 u, Co: 58,933200 u

$\text{SnO}_2 = 118.71*(0.95)+31.98*(0.95) = 143.18 \text{ gr/mol}$

$\text{Co} = 58.93*(0.05) = 2.95 \text{ gr/mol}$

$\text{SnO}_2 : \text{Co} = 146.12 \text{ gr/mol}$

- En primer lugar se realiza la mezcla de los polvos, mismos que se colocan dentro de un recipiente de Nylamid® con las cantidades adecuadas calculadas a través de estequiometria, las cuales son de SnO_2 al 95% (143.18 gr) y Co al 5% (2.95 gr)
- Se introdujeron en el recipiente de igual forma 10 esferas de zirconia (ZrO_2) de 10 mm de diámetro, éstas para que efectúen la molienda de los polvos.
- Se colocó el recipiente debidamente cerrado herméticamente en el equipo de molienda, durante un periodo de tiempo de 3 horas para lograr una uniformidad en la mezcla y conseguir que el polvo tenga 20 nm.
- Se realiza el prensado, metiendo el polvo de SnO_2 y Co en un molde, el cual le dará la forma de pastilla una vez que salga de la prensa.
- Posteriormente metimos la pastilla de SnO_2 y Co al horno durante 1 hora a $1,200^{\circ}C$ para sinterizar.
- Una vez que sacamos la pastilla del horno, le realizamos un estudio de XRD (Difracción de rayos X), esto con la finalidad de conocer su estructura cristalina.
- Después de verificar su estructura cristalina, la pastilla esta lista para utilizarse como target en el Sputtering.



Ilustración 43 - Proceso de preparación del target. De izquierda a derecha: Mezcla, molienda, prensado y sinterizado.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS.

Después de que el target de $SnO_2:Co$ está listo, a continuación seguimos con la preparación de los sustratos de Al_2O_3 (r cut y a cut) suministrados por MTI corporation, a los cuales se les aplicó previamente una limpieza, haciéndolos pasar por el equipo de ultrasonido Branson 3510 durante 10 minutos a una frecuencia de 47 kHz, esto para eliminar diversos contaminantes, como por ejemplo las impurezas por tocar las muestras con las manos, entre otros.



Ilustración 44 - Obleas de óxido de aluminio Al_2O_3



Ilustración 45 - Trozo de la oblea de óxido de aluminio Al_2O_3



Ilustración 46 - Equipo de limpieza por ultrasonido Branson 3510.



Ilustración 47 - Limpieza de los sustratos de Al_2O_3

3.3. ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).

Es importante que el target de $SnO_2:Co$ tenga la composición estimada de Co y SnO_2 para tener la certeza de las cantidades de cada uno de los elementos, y con ésta técnica es posible determinar el contenido porcentual de Cobalto que debe estar a no más del 5% con respecto al SnO_2 . Se midió la composición porcentual del sustrato (SnO_2 y Co), metiendo las muestras al equipo de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) modelo Inca Energy 250 EDS System LK-IE250 de Oxford, con un detector de silicio para elementos ligeros y resolución de 138 eV.



Ilustración 48 - El Nova NanoSEM200 está acoplado con un Sistema de Microanálisis Marca Oxford Modelo INCA X-Sight.

El equipo de EDS proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. El espectro de EDS se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo de tiempo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos [28].

3.4. DEPOSICIÓN POR EROSIÓN CATÓDICA (Sputtering).

El proceso de deposición se realizó en el equipo de Sputtering marca AJA International Inc, Modelo ATC Orion 5 UHV.



Ilustración 49 - Equipo de Sputtering marca AJA International Inc. Mod. Orion 5 UHV.

Calibración del equipo

Después de haber limpiado y purgado el equipo, procedemos a ejecutar un proceso de calibración, esto con la finalidad de determinar las condiciones apropiadas para hacer el crecimiento de las películas de manera uniforme tengan el espesor requerido para nuestras muestras, que es de 50 nm.

El procedimiento realizado se ejecutó en primera instancia haciendo varias deposiciones con diferentes valores para los parámetros de operación.

N°	Muestra	Temperatura (°C)	Potencia (W)	Tiempo (min)	Velocidad de crecimiento (nm/min)
1	SnO ₂ /SiO ₂ /Si ₍₀₀₁₎	500	40	180	3.1
2	SnO ₂ :Co/SiO ₂ /Si ₍₀₀₁₎	500	40	180	0.76
3	SnO ₂ :Co/SiO ₂ /Si ₍₀₀₁₎	700	40	180	0.55
4	SnO ₂ /Al ₂ O ₃	600	60	60	2.45

Tabla 8 - Diferentes parámetros de calibración para equipo de erosión catódica

Es importante recalcar que los materiales solo fueron para ese fin, la calibración. Con los resultados anteriores determinamos que las mejores condiciones son las que se aplicaron en la calibración 3 debido a que la baja velocidad de crecimiento de la película, al ser de 0.55 nm/min, favorece el crecimiento epitaxial, uniformidad y continuidad de la película por acción y efecto del calor.

Ahora, para lograr que las películas tengan un espesor de 50 nm, se configuró el equipo con los parámetros de la calibración 3 y se dejó durante un periodo de tiempo de 90.9 minutos.

Ahora pues, el siguiente paso es la deposición del $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}$ sobre los sustratos, para lo cual previamente limpiamos y purgamos la cámara del Sputtering, luego colocamos el target en el magnetrón.

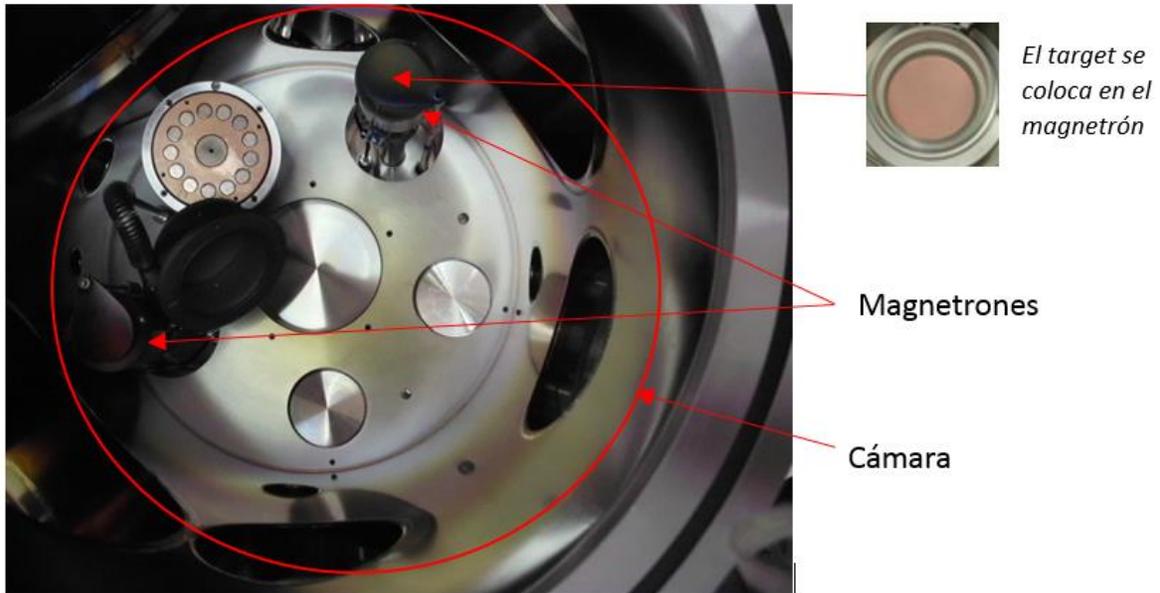


Ilustración 50 - Cámara del sputtering y magnetrones de equipo de Sputtering marca AJA International Inc. Mod. Orion 5 UHV

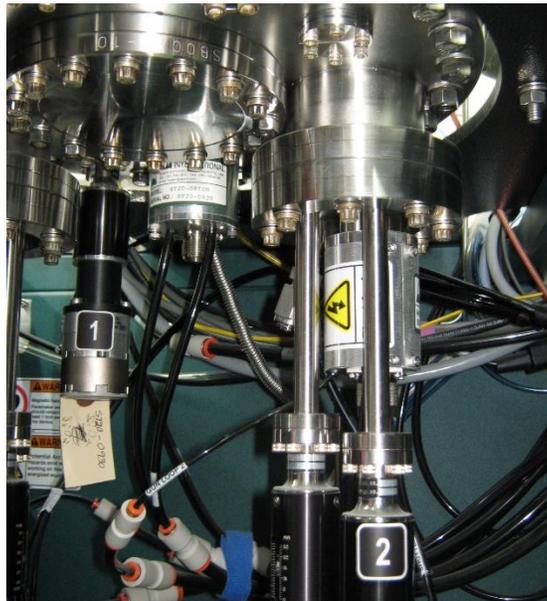


Ilustración 51 - Vista inferior de la ubicación de los magnetrones

Elaboración de las películas para las muestras.

Para la elaboración de las películas es necesario que se realice la limpieza y purga de la cámara principal, después se coloca el target, se cierra la tapa de la cámara principal, y se genera el vacío de 3×10^{-3} torr para que la atmosfera de la cámara esté libre de contaminación.

Después, ya que se encuentra colocado en el respectivo magnetrón, es necesario calibrar la potencia a **40W** buscando la estabilización del sistema ajustando al mínimo la frecuencia reflejada del generador de radiofrecuencias. Al concluir esta parte se colocan el sustrato previamente limpio (ya sea r-zafiro o a-zafiro según sea el caso) en el porta muestras.



Ilustración 52 - Panel de calibración del generador de radiofrecuencia y potencia de Equipo de Sputtering marca AJA International Inc. Mod. Orion 5 UHV

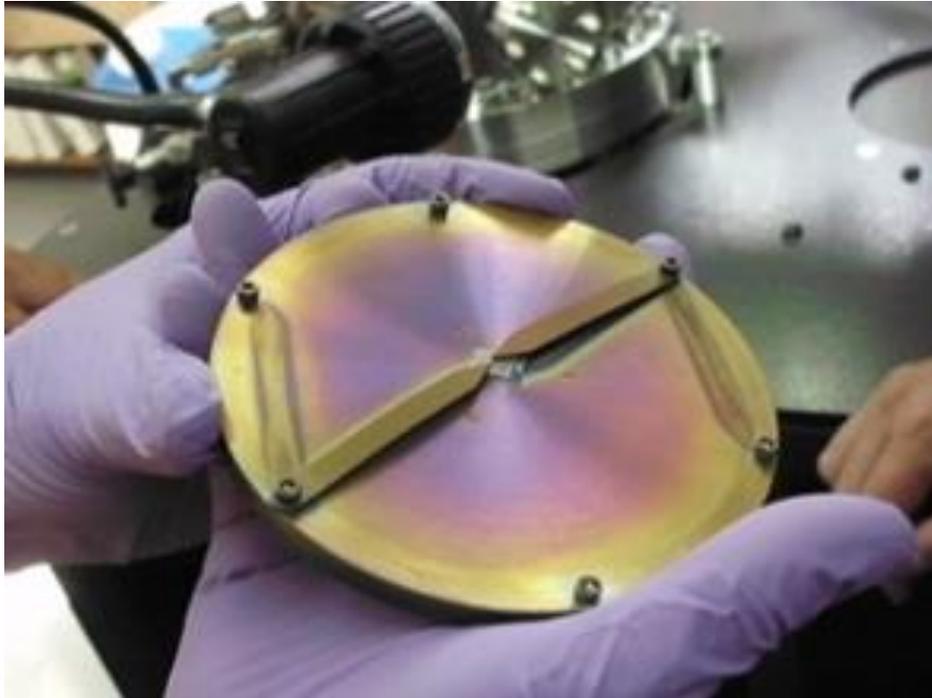


Ilustración 53 - Colocación de la muestra del sustrato en el plano porta muestras del equipo.

Después se coloca el plato en la pre cámara procurando que éste selle por completo y se ajusta la presión a 1.96×10^{-6} torr.



Ilustración 54 - De izquierda a derecha: Colocación dl plato porta muestras en la pre-cámara. Colocación de tapa de la pre-cámara para cierre hermético. Ajuste de la presión de la pre-cámara a 1.962×10^{-6} torr

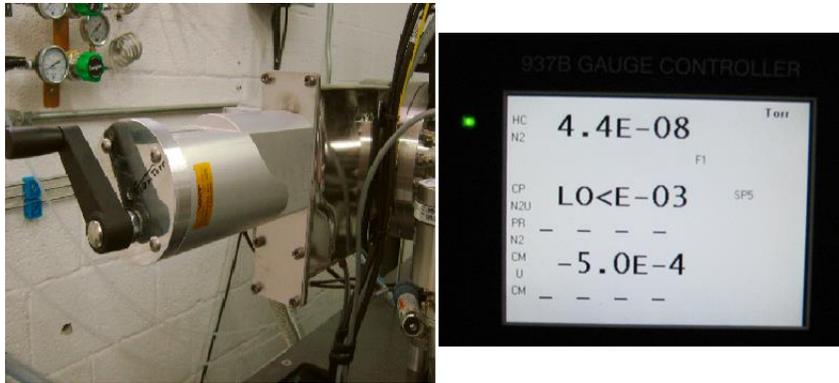


Ilustración 55 – Izquierda: Válvula de control de presión de cámara principal de equipo de erosión catódica. Derecha: Panel LCD de control de presión de la cámara principal de equipo de erosión catódica

Se introduce el plato con el sustrato hacia la cámara principal, procurando que ambas presiones estén lo más iguales posibles, para lo cual existe una compuerta (1) entre ambas cámaras y controlar así la introducción del sustrato. Para introducir el sustrato es necesario hacerlo mediante un vástago (2) ubicado en la parte derecha de la pre-cámara, hasta que el plato porta muestras esté alineado con el sujetador con las lámparas de calentamiento (3) de la cámara principal.

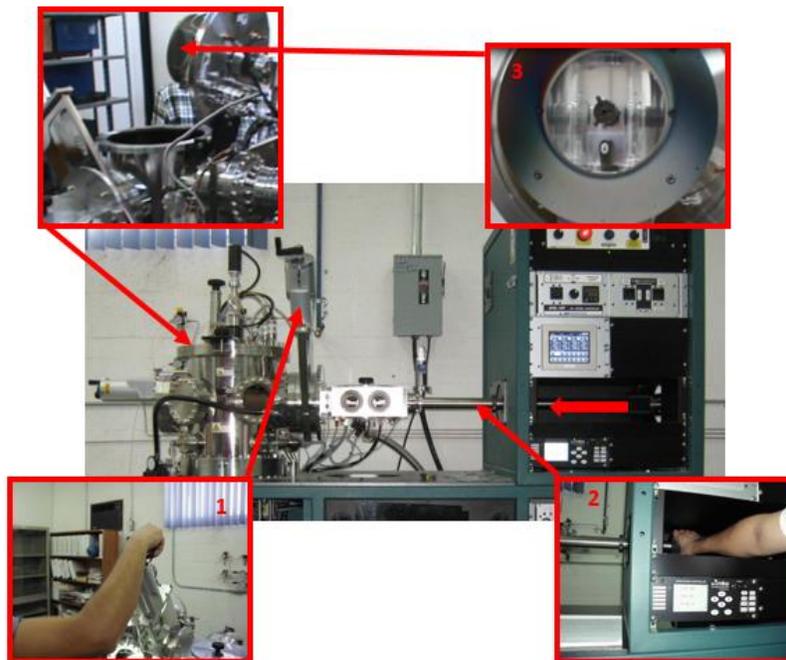


Ilustración 56 - Introducción de la muestra a la cámara principal

Posteriormente se enciende el magnetrón y se inyecta el argón para generar el plasma y así comenzar la erosión catódica para depositar el material del target en el sustrato.



Ilustración 57 - Panel de control para el suministro de gas Argón

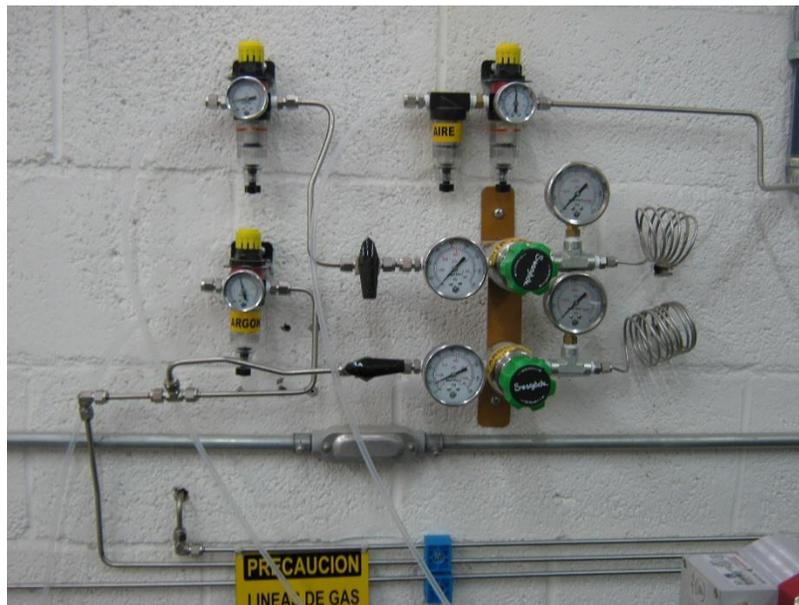


Ilustración 58 - Red de distribución y control de gas argón y aire.

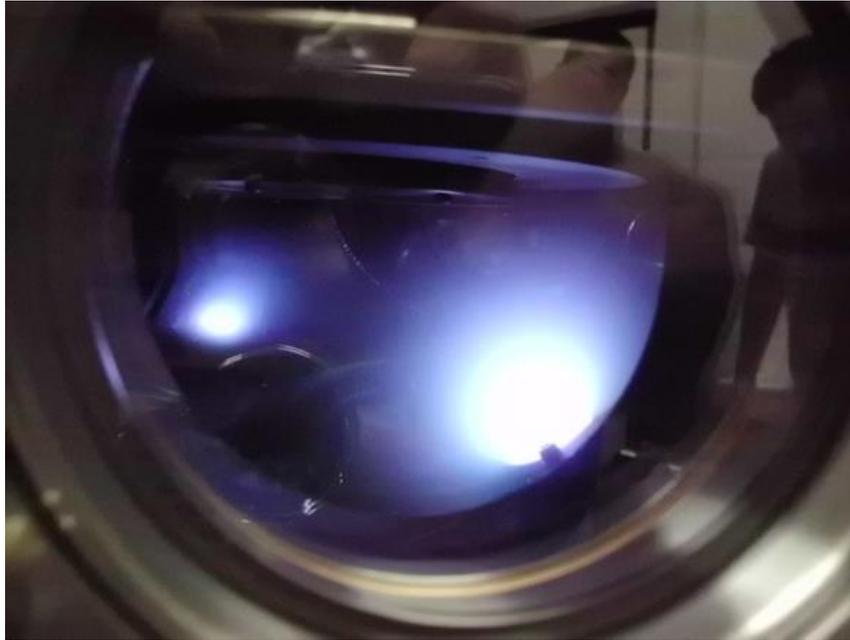


Ilustración 59 - Generación del plasma para la erosión catódica.

Una vez que termine el proceso en el Sputtering, haciendo el proceso anterior de forma inversa se extrae el plato con el sustrato, pero ya con la película depositada, a lo que llamaremos muestra. Éste proceso se repite para las muestras a analizar, de tal manera que al final pretendemos obtener tres muestras tal y como se detalla en la siguiente tabla:

Nombre de la muestra	SnO ₂ :Co / r-zafiro	SnO ₂ :Co / a-zafiro	SnO ₂ :Co / SnO ₂ / r-zafiro
Sustrato	Al ₂ O ₃ (r-cut)	Al ₂ O ₃ (a-cut)	Al ₂ O ₃ (r-cut)
Target	SnO ₂ :Co	SnO ₂ :Co	SnO ₂ :Co y SnO ₂
Ilustración de las muestras			

Tabla 9 - Películas de SnO₂:Co sobre los diferentes sustratos.

3.5. MICROSCOPIA PARA ESPESORES (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los equipos más versátiles en el estudio y análisis de materiales. Se usa para caracterizar morfológicamente una amplia gama de compuestos, entre ellos, las películas delgadas. Es además, un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. Algunas de las ventajas que se encuentran al utilizar éste dispositivo como herramienta y no un microscopio óptico, se deben a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, lo que permite obtener mayor información sobre: la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material observado.



Ilustración 60 - Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova Nano SEM 200 Marca FEI

Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un SEM son: la profundidad de foco (depende completamente del instrumento y de las condiciones de operación), el ruido de la imagen (influye un poco la muestra) y la resolución (el equipo y la muestra tienen gran influencia). Con éste aparato se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por ello es útil para estudiar sus características morfológicas y topográficas (relieve), la ya mencionada composición química, el espesor (viendo la muestra transversalmente), entre otros. Su principio de funcionamiento está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella.

La información que se buscó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) es la morfología y la composición química a través de análisis de energía dispersa de rayos X (EDS). Para el estudio de la morfología las muestras se observaron en vista lateral o "*cross section*". Para la modalidad, fue necesario cortar las muestras por la parte central para ver la disposición de las películas delgadas respecto el sustrato, las muestras obtenidas son almacenadas y llevadas al microscopio para su análisis a diferentes resoluciones hasta llegar a 20,000 aumentos, con una distancia de trabajo de 8mm y un voltaje de 5kV, para los EDS se utilizó un voltaje de 10kV, los análisis fueron realizados en diferentes zonas y a diferentes magnificaciones [32].

3.6. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Una vez tomadas la medida del espesor de la película, el siguiente paso consistió en medir la rugosidad y su morfología mediante la técnica de AFM con el Microscopio de Fuerza Atómica Veeco SPM Multimode

El AFM es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nano métrico o incluso atómico. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir y sin la necesidad de emplear vacío.

Los modos de trabajo son:

- Topografía en modo contacto, en aire y en líquido (medidas de rugosidad superficial, altura de capas, escalones, terrazas o la forma o distribución de objetos en la superficie).
- Topografía en modo *tapping*, en aire y en líquido, con la correspondiente imagen de fase (medidas del contraste composicional de diferentes materiales).
- Medidas mecánicas, tanto en contacto como en *tapping* y en aire o en líquidos (obtención de curvas deflexión-desplazamiento).
- Medidas de potencial de superficie que permite detectar la presencia de cargas en la superficie de la muestra.
- Medidas de fuerzas magnéticas (MFM) que permiten observar dominios magnéticos que no son visibles en el modo topográfico.
- Medidas de fuerzas eléctricas (EFM) sobre la superficie de la muestra.
- Medidas de nano indentación y *nano scratching* para obtener información sobre la dureza de una muestra o la adhesión y durabilidad de una película.

3.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En ésta parte de la metodología se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) por ser no destructiva, así logramos obtener la identificación y determinación cuantitativa de las fases cristalinas presentes en las películas y el target de $SnO_2:Co$. Los átomos en conjunto forman el cristal, y de forma repetitiva forman una red tridimensional periódica según tres traslaciones independientes.

Las propiedades de los materiales cristalinos depende de su composición química (*qué tipo de átomos forman el conjunto de átomos que se repite y cuántos son*) y de su estructura (*cómo están colocados esos átomos y cómo se repiten para formar el cristal*). Los materiales cristalinos se diferencian unos de otros ya sea por su composición, o bien, por su estructura.

Una fase cristalina en un compuesto tiene una composición y estructura definidas y la podemos distinguir comparando patrones de XRD obtenidos a partir de una muestra desconocida con relación a una base de datos internacional que contiene patrones de referencia de un gran número de materiales.

El fenómeno de la difracción de rayos X es el resultado de la interacción de un tipo específico de radiación (rayos X) con los átomos ordenados de los cristales. Se utilizan rayos X porque son del orden de las distancias interatómicas en los cristales 1\AA lo que posibilita la aparición de fenómenos de interferencia y de direcciones de difracción.

La interacción de los rayos X con los cristales se explica mediante la Ley de Bragg, que se resume a continuación. Si hacemos incidir un haz de rayos x sobre un cristal, observaremos la aparición de haces de rayos x difractados según direcciones discretas y características de dicho cristal de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

Ecuación 4 - Ecuación de la Ley de Bragg

En una interpretación sencilla de la Ley de Bragg, las familias de planos cristalográficos paralelos de un cristal se comportarían como “espejos” que “reflejan” los rayos X para algunos ángulos de incidencia determinados.

Los ángulos (θ) para los que aparecen rayos X difractados dependen de la distancia que separa los planos cristalográficos (d) y de la longitud de onda de los rayos X utilizados (λ).

Las muestras obtenidas de las películas fueron caracterizadas utilizando un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000 Panalithycal (θ - θ) con cámara de baja y alta temperatura; (-168°C a 1600°C), detector de posición (12 grados simultáneos)

Los difractogramas de rayos X permiten identificar la fase cristalina del compuesto obtenido, y nos pueden dar una idea del porcentaje presente para varias fases. También sirva para darnos información acerca de la textura de las muestras, es decir el número o conteo de los planos presentes, así como de las distancias interplanares mediante un análisis Rietveld y como son modificadas por la presencia de un elemento dopante.

Un espectro se puede obtener con diferentes aperturas, diversos ángulos, distintos pasos y diferentes tiempos según la cantidad de material y la geometría de la muestra [32].

Las muestras analizadas en el difractómetro de Rayos X, corriéndose desde 20° a 100° en 2 θ con haz rasante es la que se empleara en la difracción de rayos X, (esto debido a que esta es la técnica más utilizada en la difracción de películas delgadas).

Los patrones de difracción obtenidos se compararon con las fichas del programa Match para su correcta identificación e indexación.

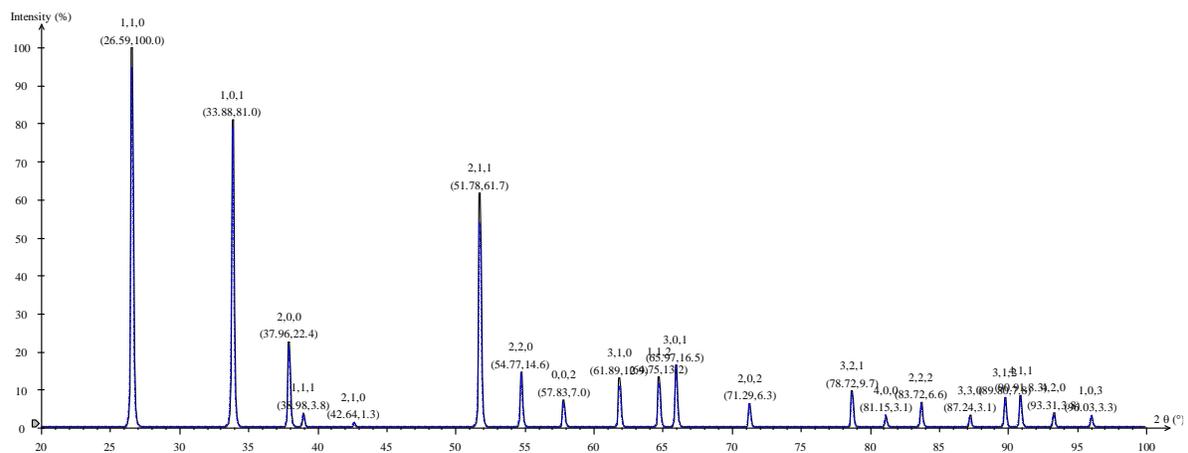


Ilustración 61 - Difractograma de rayos X del SnO₂ generado por Carine

3.8. MEDICIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN

La medición de la magnetización se realizó sobre tres películas en las cuales, el campo magnético externo (H) fue aplicado en dos formas, perpendicular al plano [010] y la otra paralela al plano [-101]. El campo magnético externo aplicado fue de 20,000 oersteds (oe). Además se determinó el índice de la anisotropía magneto cristalina, resultado del cociente de los dos tipos de magnetización.

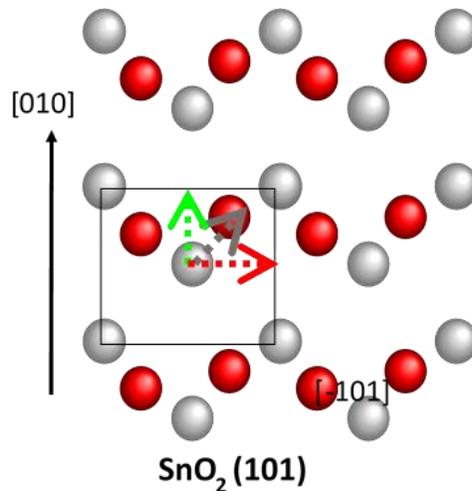


Ilustración 62 - Magnetización perpendicular al plano [010] y paralela al plano [-101].

$$K_{OMD} = \frac{K_{Mpp}}{K_{Mpl}}$$

Dónde:

K_{OMD} = Índice de Anisotropía Magneto Cristalina del Oxido Magnético Diluido.

K_{Mpp} = Magnetización en forma perpendicular al plano [010].

K_{Mpl} = Magnetización en forma paralela al plano [-101].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos en el proceso de síntesis, deposición de películas delgadas y caracterización de dióxido de estaño dopado con cobalto al 5%. Dentro de los análisis que se realizan están: difracción de rayos X, que permite determinar el crecimiento preferencial o específico de los polvos y películas del $\text{Co}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_2$, y finalmente, medidas de propiedades físicas como el momento magnético vs. el campo magnético, para identificar las propiedades ferro magnéticas del material sintetizado.

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD DE TARGET DE $\text{CO}_{.05}\text{Sn}_{.95}\text{O}_2$ Y PELÍCULAS DELGADAS

Target de $\text{SnO}_2:\text{Co}$

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada para determinar las estructuras cristalinas presentes en un compuesto, para el caso particular del target de $\text{SnO}_2:\text{Co}$

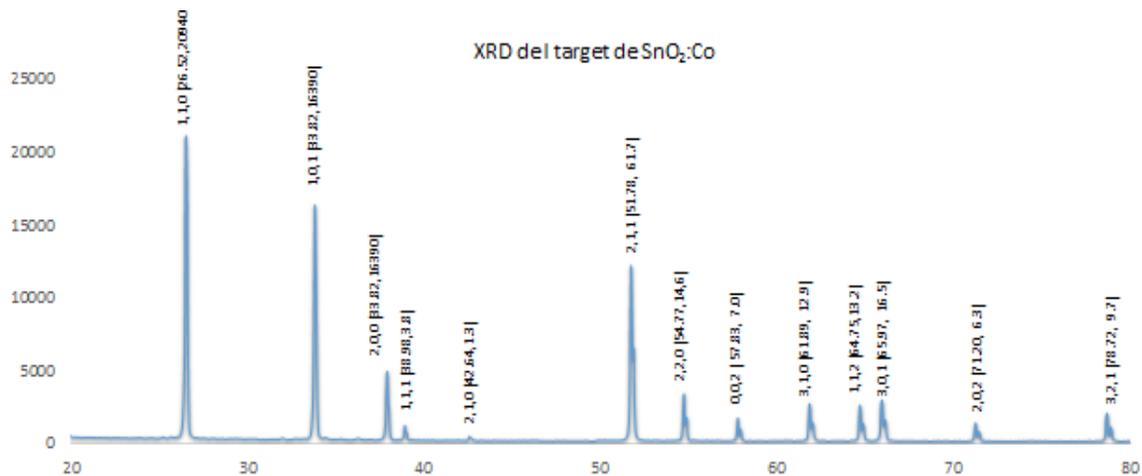


Ilustración 63 - Gráfica de análisis XRD del target de $\text{SnO}_2:\text{Co}$

Todos los patrones de difracción de los compuestos anteriores se han ajustado introduciendo la fase casiterita ($\text{SnO}_2:\text{Co}$). En estos patrones no se observan ni se identifican picos pertenecientes a otras fases. En la gráfica de XRD se aprecia que el $\text{SnO}_2:\text{Co}$ no cambia de fase, permanece en todo momento con el mismo tipo de estructura que es tetragonal, por lo que es un material muy uniforme y con una gran continuidad. Como puede observarse, el pico generado en el ángulo $\theta = 26.52^\circ$, es muy intenso, lo que significa que hay múltiples planos 110 en la estructura del material. A partir de los 50° que correspondientes al ángulo de difracción, se da la presencia de dobles picos, lo cual se debe principalmente a la sinterización y muy probablemente al proceso de molienda mecánica, sin embargo para conocer el origen debidamente definido de estos dobles picos, se sugiere hacer un análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Películas delgadas

En el gráfico, se comparan los resultados de XRD de las tres muestras $\text{SnO}_2:\text{Co}/r - \text{zafiro}$, $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{SnO}_2/r - \text{zafiro}$ y $\text{SnO}_2:\text{Co}/a - \text{zafiro}$. Se observa la presencia de tres picos significativos en relación con la dirección de crecimiento. Para el caso de la película de $\text{SnO}_2:\text{Co}/r - \text{zafiro}$, la cual presenta resultados superiores comparados con las otras muestras, el pico representado en el ángulo $\theta = 54.5^\circ$, es muy intenso, lo que significa que hay una gran cantidad de planos 220 en la estructura cristalográfica.

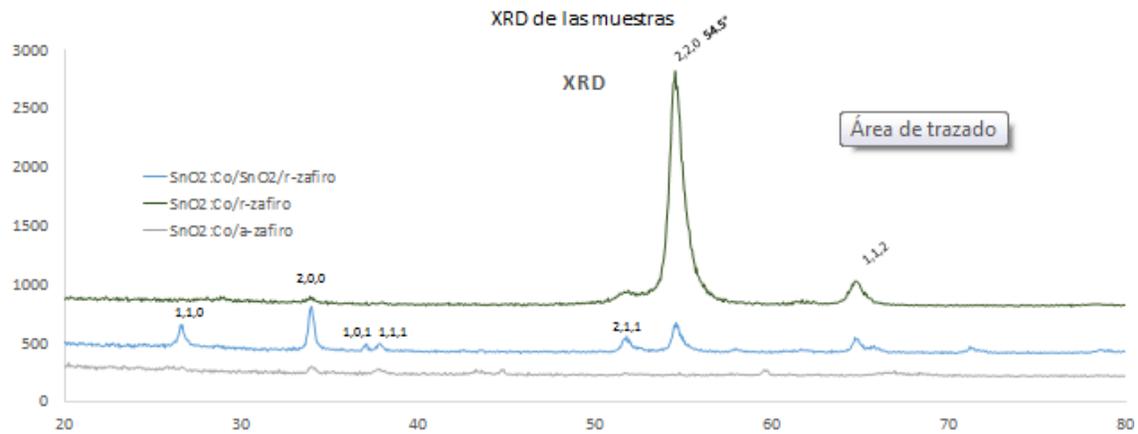


Ilustración 64 - Resultados del análisis XRD de las películas delgadas

4.2. MICROSCOPIA PARA ESPESORES (SEM).

Cuando las películas terminan su proceso en el Sputtering, se observa la morfología de las muestras con el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova Nano SEM 200 Marca FEI para encontrar los espesores.

Los resultados que se obtuvieron indican que el espesor de las películas es de 50 nm, sin considerar el espesor del sustrato.

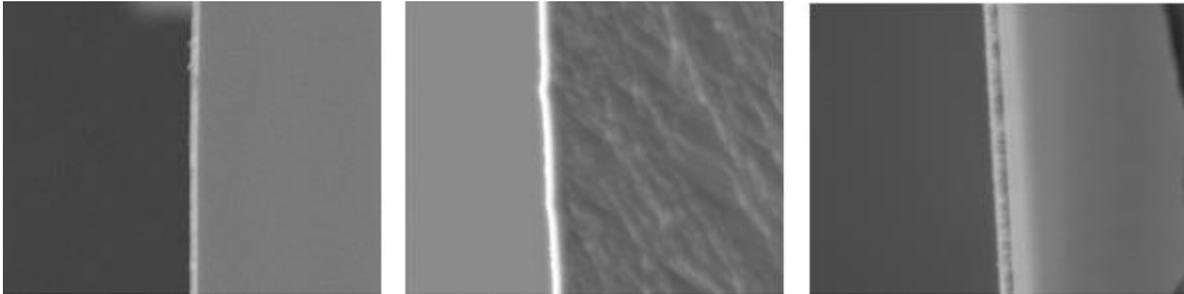


Ilustración 65 - Imágenes obtenidas en equipo SEM de películas delgadas. De izquierda a derecha: $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{a}$ - zafiro $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{r}$ - zafiro $\text{SnO}_2:\text{Co}$ sobre SnO_2/r - zafiro.

4.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Una vez tomadas la medida del espesor de la película, el siguiente paso consiste en medir la rugosidad y su morfología mediante la técnica de AFM con el Microscopio de Fuerza Atómica Veeco SPM Multimode. Las muestras y los resultados mostrados corresponden a:

N°	Muestra	Área de medición	Valor de rugosidad
1	Sustrato (r – zafiro)	1 μm x 1 μm	0.128 nm
2	SnO ₂ /r – zafiro	1 μm x 1 μm	4.64 nm
3	SnO ₂ :Co /SnO ₂ /r – zafiro	1 μm x 1 μm	8.32 nm
4	SnO ₂ :Co /r – zafiro	1 μm x 1 μm	2.28 nm
5	Sustrato (a – zafiro)	1 μm x 1 μm	0.093 nm
6	SnO ₂ :Co /a – zafiro	1 μm x 1 μm	3.05 nm

Tabla 10 - Resultados de las diferentes muestras en el equipo de AFM

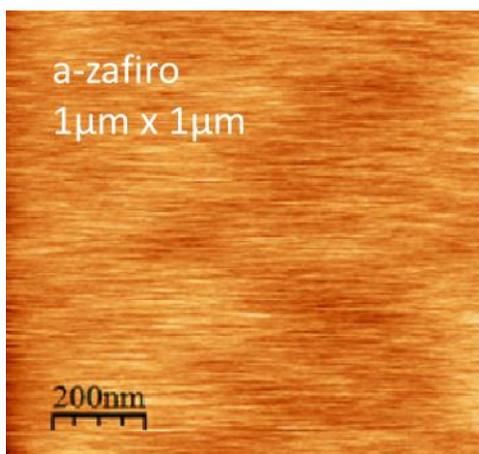


Ilustración 66 - Imagen de AFM de a-zafiro (0.093 nm)

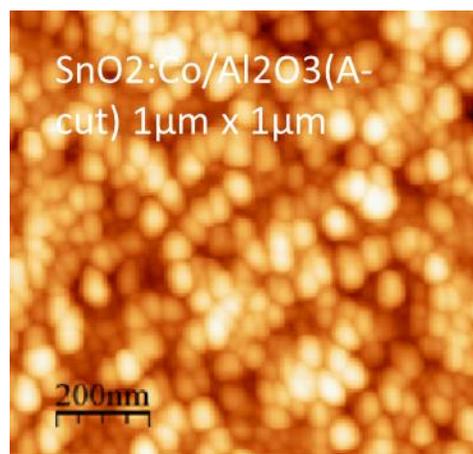


Ilustración 67 - Imagen de AFM de SnO₂:Co/a-zafiro (3.05 nm)

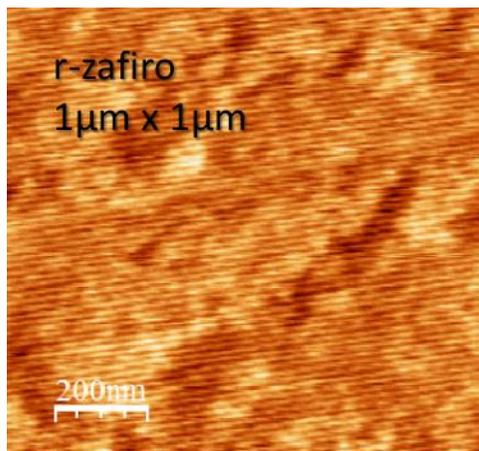


Ilustración 68 - Imagen de AFM de sustrato r-zafiro (0.128 nm)

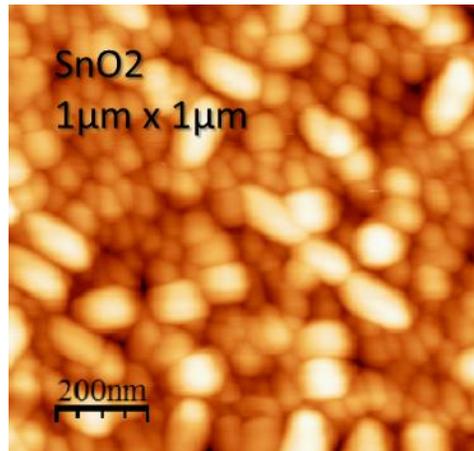


Ilustración 69 - Imagen de AFM de SnO₂/r-zafiro (4.46 nm)



Ilustración 70 - Imagen de AFM de SnO₂/SnO₂/r-zafiro (8.32 nm)

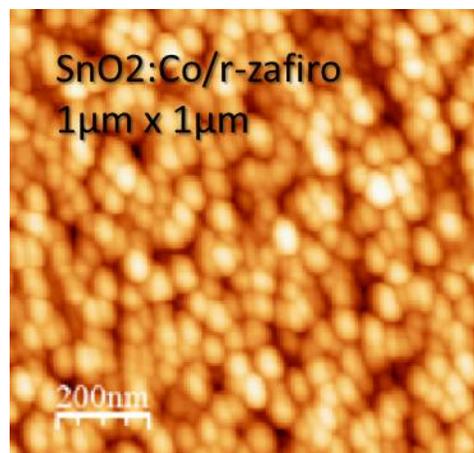


Ilustración 71 - Imagen de AFM de SnO₂:Co/r-zafiro (2.28 nm)

En las películas epitaxiadas sobre el sustrato de a-zafiro, se obtuvo como resultado una rugosidad de 3.05 nm en la película de SnO₂:Co/a-zafiro.

Con respecto a las películas crecidas sobre el sustrato de r-zafiro, los resultados convenientes son los que muestran una rugosidad baja con respecto a las demás, la cual es la de SnO₂:Co/r-zafiro con una rugosidad de 2.28 nm.

4.4. ANÁLISIS ELEMENTAL POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

El proceso de EDS consiste en medir la composición porcentual de la película, para el presente caso, se trata de determinar el porcentaje de SnO_2 y Co .

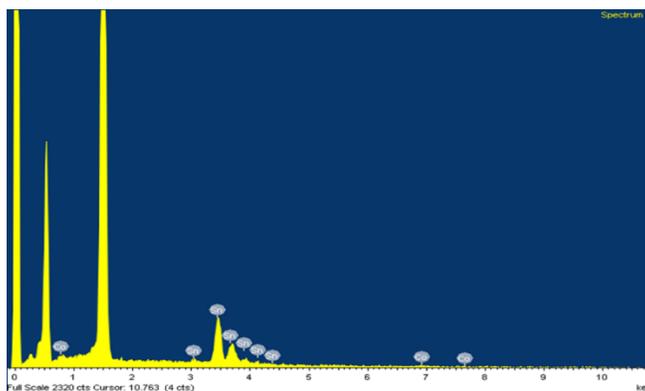


Ilustración 72 - Gráfico obtenido en el EDS donde se muestra la composición del target de $SnO_2:Co$

Los resultados arrojados por el equipo de análisis por energía dispersiva indicaron que la composición del target o pastilla de $SnO_2:Co$ es de:

<i>Objetivo</i>	<i>Cantidad porcentual</i>
SnO_2	96.69 %
Co	3.31 %

Tabla 11 - Resultados obtenidos en el equipo de EDS para la muestra de $SnO_2:Co$

Con éstos resultados demostramos que la cantidad porcentual del metal de transición 3d (Cobalto) está por debajo del 5% requerido para que en combinación con el SnO_2 se forme un Óxido Magnético Diluido, ya que de lo contrario, al superar el cinco por ciento pasaría a considerarse un Óxido Magnético Concentrado.

4.5. MEDICIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN

En este capítulo se mostrarán los resultados que fueron obtenidos en el equipo PPMS cuando se realiza la aplicación de un campo magnético (H) para la medición del momento magnético (M). Los resultados que se obtuvieron al término de las mediciones son aproximados a los valores encontrados por Ogale [24] y colaboradores, donde se encuentra que la magnetización por átomo de cobalto para la película de $SnO_2:Co/r - zafiro$ es de $7.67 \mu_B$ por átomo de cobalto y con un campo magnético aplicado H de 20,000 Oe, se obtiene un momento magnético M de 14.5 emu/gr . Se apreció que a partir de los 5,000 Oe aplicados en H se mantiene estable o uniforme el momento magnético M .

Lo mencionado anteriormente es con base en las comparaciones de la medición de la magnetización en las otras películas delgadas, es decir, con respecto a las muestras de $SnO_2:Co/a - zafiro$ y $SnO_2:Co/SnO_2/r - zafiro$, dicho resultados se muestran en las siguiente gráficas.

Los resultados de la magnetización obtenidos para la primera muestra son los siguientes:

Para la película de $\text{SnO}_2:\text{Co}/a$ – zafiro los resultados son los siguientes:

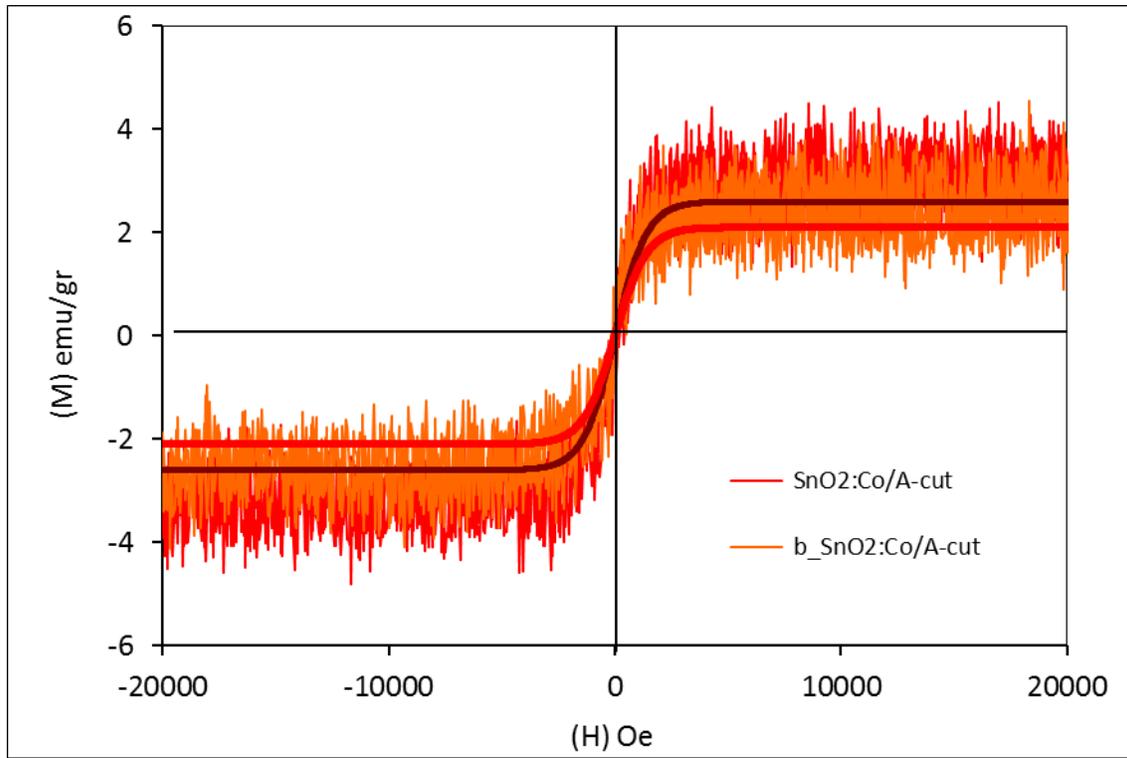


Ilustración 73 - Gráfica de magnetización de la película de $\text{SnO}_2:\text{Co}/a$ -zafiro perpendicular y paralela (b).

Muestra. $\text{SnO}_2:\text{Co}/a$ -zafiro

Plano	Forma	Magnetización	Campo magnético externo
$[010]$	Perpendicular (K_{Mpp})	2.6 emu/g	20,000 Oe
$[-101]$	Paralela (K_{Mpl})	2.1 emu/g	20,000 Oe

Tabla 12 - Magnetización en la muestra de $\text{SnO}_2:\text{Co}/a$ -zafiro.

El índice K_{OMD} de anisotropía magneto cristalina es:

$$K_{OMD} = \frac{K_{Mpp}}{K_{Mpl}} = 1.23$$

Para la película de $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{r}$ – zafiro los resultados son los siguientes:

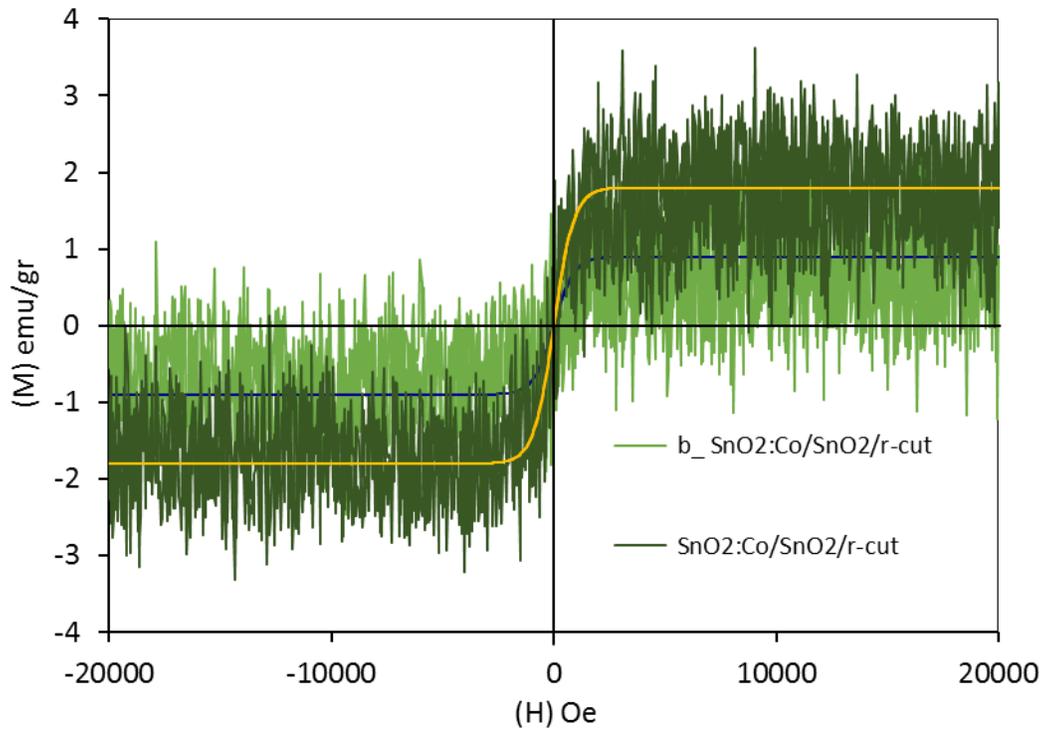


Ilustración 74 - Gráfica de magnetización de la película $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{r}$ -zafiro perpendicular y paralela (b).

Muestra. $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{r}$ -zafiro

Plano	Forma	Magnetización	Campo magnético externo
$[010]$	Perpendicular (K_{Mpp})	1.8 emu/g	20,000 Oe
$[-101]$	Paralela (K_{Mpl})	0.9 emu/g	20,000 Oe

Tabla 13 - Magnetización en la muestra de $\text{SnO}_2:\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{r}$ -zafiro.

El índice K_{OMD} de anisotropía magneto cristalina es:

$$K_{OMD} = \frac{K_{Mpp}}{K_{Mpl}} = 2$$

Para la película de $\text{SnO}_2:\text{Co}/r$ – zafiro los resultados son los siguientes:

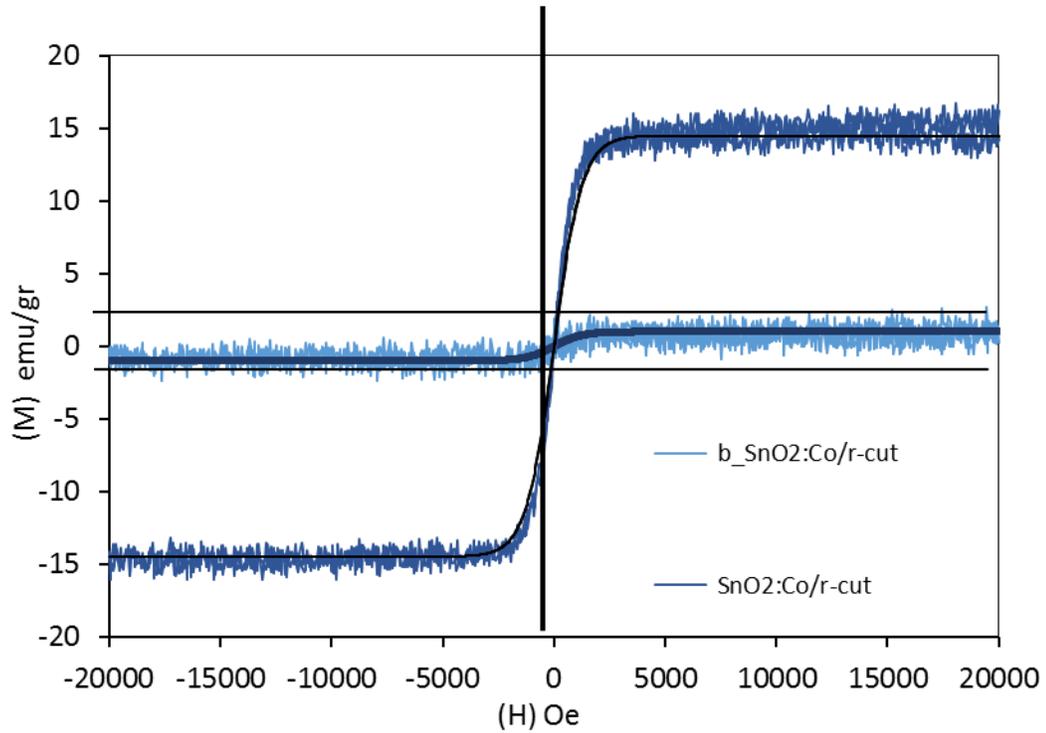


Ilustración 75 - Gráfica de magnetización de la película $\text{SnO}_2:\text{Co}/r$ -zafiro perpendicular y paralela (b).

Muestra. $\text{SnO}_2:\text{Co}/r$-zafiro			
Plano	Forma	Magnetización	Campo magnético externo
[010]	Perpendicular (K_{Mpp})	14.5 emu/g	20,000 Oe
[-101]	Paralela (K_{Mpl})	1.0 emu/g	20,000 Oe

Tabla 14 - Magnetización en la muestra de $\text{SnO}_2:\text{Co}/r$ -zafiro.

El índice K_{OMD} de anisotropía magneto cristalina es:

$$K_{OMD} = \frac{K_{Mpp}}{K_{Mpl}} = 14.5$$

4.6. CALCULO DE LA MAGNETIZACIÓN POR ÁTOMO DE COBALTO

Para lograr una comparación apropiada y correcta con el trabajo de investigación del Dr. Ogale y colaboradores, publicado en el artículo en donde se especifica el valor de la magnetización por átomo de Cobalto, el cual es de $7.5 \pm 0.5 \mu_B / \text{Co}$, es necesario especificar como se calcula el dato antes mencionado. Para ello se describe a continuación el proceso para obtener tal resultado.

High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $\text{SnO}_{2-\delta}$

S. B. Ogale,^{1,*} R. J. Choudhary,¹ J. P. Buban,² S. E. Lofland,³ S. R. Shinde,¹ S. N. Kale,¹ V. N. Kulkarni,^{1,†} J. Higgins,¹ C. Lanci,³ J. R. Simpson,⁴ N. D. Browning,² S. Das Sarma,⁴ H. D. Drew,⁴ R. L. Greene,¹ and T. Venkatesan¹

¹Center for Superconductivity Research, Department of Physics, University of Maryland, College Park, Maryland 20742-4111, USA

²Department of Physics, University of Illinois at Chicago, 845 West Taylor Street, Chicago, Illinois 60607-7059, USA

³Department of Chemistry and Physics, Rowan University, Glassboro, New Jersey 08028-1701, USA

⁴Department of Physics, University of Maryland, College Park, Maryland 20742-4111, USA

(Received 16 January 2003; published 15 August 2003)

The occurrence of room temperature ferromagnetism is demonstrated in pulsed laser deposited thin films of $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x < 0.3$). Interestingly, films of $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ grown on *R*-plane sapphire not only exhibit ferromagnetism with a Curie temperature close to 650 K, but also a giant magnetic moment of $7.5 \pm 0.5 \mu_B/\text{Co}$, not yet reported in any diluted magnetic semiconductor system. The films are semiconducting and optically highly transparent.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.077205

PACS numbers: 75.50.Pp, 75.70.-i

Ilustración 76 - Encabezado del artículo publicado por el Dr. Ogale y colaboradores sobre la magnetización de la película $\text{SnO}_2:\text{Co}/r$ -zafiro en el año 2004.

Constantes:

Magnetón de Bohr (μ_B): $9.27 \times 10^{-21} \text{ emu}$

Magnetización de saturación del Cobalto a 20°C (M_s): $1,422 \text{ emu}/\text{cm}^3 \rightarrow \frac{(1422 \text{ emu}/\text{cm}^3)}{8.9 \text{ gr}/\text{cm}^3} = 159.77 \text{ emu}/\text{gr}$

Densidad del Cobalto: $8.9 \text{ gr}/\text{cm}^3$

Masas atómicas (gr/mol).

Estaño (Sn): 118.71 gr/mol

Oxígeno (O): 15.99 gr/mol

Dióxido (O₂): 31.998 gr/mol

Cobalto (Co): 58.93 gr/mol

Dióxido de estaño (SnO₂): 150.709 gr/mol

Relaciones porcentuales.

Dióxido de estaño (SnO₂): $(95.0\%) \cdot (150.709 \text{ gr/mol}) = 143.1755 \text{ gr/mol}$

Cobalto (Co): $(5.0\%) \cdot (58.93 \text{ gr/mol}) = 2.9465 \text{ gr/mol}$

Suma total: 146.12005 gr/mol

$SnO_2: Co = 146.12005 \text{ gr/mol}$

Magnetones de Bohr por átomo de Cobalto.

Cobalto: $0.05 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol} = 3.011 \times 10^{22} \text{ átomos}$

$2.31059 \times 10^{23} \mu_B = 3.011 \times 10^{22} \text{ átomos}$

$\text{¿ ?} = 1 \text{ átomo}$

$\frac{(2.31059 \times 10^{23} \mu_B) \cdot (1 \text{ átomo})}{(3.011 \times 10^{22} \text{ átomos})} = 7.67 \mu_B$

5. CONCLUSIONES

1. Mediante la aplicación de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD), se determinó que la fase tanto del target como de las películas delgadas, es tetragonal en todo el proceso de crecimiento epitaxial, es decir, que no presenta ninguna modificación en la estructura cristalina.
2. En el análisis de AFM se observa que de 500°C a 700°C baja la rugosidad porque el crecimiento epitaxial es cada vez más ordenado, es decir, la temperatura del sustrato ayuda a los átomos de Sn y O a que se adhieran al sustrato capa por capa para ir formando el SnO_2 epitaxiado sobre el zafiro, lo que significa que la película depositada es monocristalina y con una orientación cristalina bien definida respecto al sustrato
3. Se determinó que en la película de $SnO_2:Co / r - zafiro$, se obtuvo una mayor magnetización con orientación perpendicular al plano [101] que es de forma perpendicular, comparándose con las otras películas delgadas.
4. La magnetización por átomo de Cobalto en la película de $SnO_2:Co / r - zafiro$ es de $7.64 \mu B / Co$, por lo que se logró reproducir el resultado publicado en el artículo del Dr. Ogale en el año 2003, pues según la literatura se habían registrado resultados que van de los 0.3 a los $2.0 \mu B / Co$.
5. La película formada por $SnO_2:Co / r - zafiro$, es la que ofrece una mayor magnetización con relación al campo magnético externo, por lo que consideramos con estos argumentos que este es un material apropiado para la aplicación en transistores spin – fet.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. R. Askeland, «Capítulo 2 - Estructura atómica,» de *Ciencia e ingeniería de los materiales*, México, Thomson, 2004, p. 62.
- [2] D. J. C. C. Wong, «Ley de Moore, Nanotecnología y Nanociencias: Síntesis y modificación de nanopartículas mediante la implantación de iones.,» *Revista Digital Universitaria*, p. 3, 10 Julio 2005.
- [3] D. R. Askeland y P. P. Phulé, «Materiales magnéticos,» de *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, México, D.F., Thomson, 2004, p. 851.
- [4] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov y J. M. D. Coey, «Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂,» *PHYSICAL REVIEW B74*, 115307, p. 9, 2006.
- [5] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2009, p. 13.
- [6] D. R. Askeland y P. P. Phulé, «Materiales magnéticos,» de *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 2004, pp. 856-857.
- [7] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert y D. Ferrand, «Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors,» *Science*, vol. 287, nº 5455, pp. 1019-1022, 2000.
- [8] «Nature Materials,» nº 4, pp. 173-179, 2005.
- [9] «The spintronics challenge,» *Physics World*, Enero 2008.
- [10] R. L. Boylestad y L. Nashelsky, «Transistores de efecto de campo,» de *Electrónica: Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos.*, Octava ed., Pearson - Prentice Hall, p. 263.
- [11] S. E. Thompson y S. Parthasarathy, «Moore's law: the future of Si microelectronics,» *Materials Today*, vol. 9, nº 6, p. 1, 2006.

- [12] P. Smith, Chemistry of tin. Blackie academic & professional, Second ed., New York, 1997.
- [13] «Mineral-S,» [En línea]. Available: <http://www.mineral-s.com/casiterita.html>.
- [14] C. T. Wang y M. T. Chen, «Synthesis of vanadium-doped tin oxide nanocrystallites for CO gas sensing.,» *Materials Letters.*, vol. 63, p. 389, 2009.
- [15] N. Ballarini, F. Cavani, P. Marion, N. Tonielli y F. Trifiro, «The role of V in rutile-type Sn/V/Nb/Sb mixed oxides, catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile. Catalysis Today.,» vol. 142, p. 170, 2009.
- [16] J. Chen, J. Wang, F. Zhang, D. Yan, G. Zhang y P. Yan, «Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO₂ nanocrystalline powders fabricated by sol-gel calcination process.,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 105306, 2008.
- [17] J. Zhang y L. Gao, «Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method.,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, p. 1425, 2004.
- [18] M. V. Vaishampayan, R. G. Deshmukh, P. Walke y I. S. Mulla, «Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 109, p. 230, 2008.
- [19] M. Bhagwat, P. Shah y V. Ramaswamy, «Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route,» *Materials Letters*, vol. 57, p. 1604, 2003.
- [20] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, A. P. Douvalis, S. Huber y J. M. D. Coey, «SnO₂ doped with Mn, Fe or Co: Room temperature dilute magnetic,» *Journal of applied physics*, vol. 95, nº 11, 01 June 2004.
- [21] D. R. Askeland y P. P. Phulé, «Temperatura de Curie,» de *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Cuarta ed., México D.F., Thomson, 2004, pp. 861-862.
- [22] M. Nawrocki, R. Planel, G. Fishman y R. R. Gazka, «Exchange-Induced Spin-Flip Raman Scattering in a Semimagnetic Semiconductor,» *Physical Review Letters*, vol. 46, nº 735, 16 March 1981.

- [23] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno y D. D. Awschalom, «Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure,» *Nature*, vol. 402, nº 790, pp. 790-792, 16 December 1999.
- [24] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene y T. Venkatesan, «High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-Doped SnO₂,» *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 91, nº 7, p. 4, 15 Agosto 2003.
- [25] B. D. Cullity y C. D. Graham, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Wiley, 2009.
- [26] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, A. M. Sánchez, O. Bierwagen, M. E. White, S. Gorfman, P. A. Thomas, J. S. Speck y C. F. McConville, «Influence of charged-dislocation density variations on carrier mobility in heteroepitaxial semiconductors: The case of SnO₂ on sapphire,» *Physical Review*, vol. 86, nº 245315, 2012.
- [27] «Ecured,» [En línea]. Available: http://www.ecured.cu/index.php/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido.
- [28] «Nitcharacter,» [En línea]. Available: <http://www.nitcharacter.com/es/servicios/composicion-quimica-estructural/edx.html>.
- [29] «Cimav Monterrey,» [En línea]. Available: <http://mty.cimav.edu.mx/xray/>.
- [30] «Nature,» [En línea]. Available: http://www.nature.com/srep/2013/130712/srep02193/fig_tab/srep02193_F1.html.
- [31] «Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM),» [En línea]. Available: http://www.cenm.org/pdfs/servicios/ppms_sp.pdf.
- [32] M. J. Yacamán y J. Reyes, «Microscopía Electrónica, una visión del microcosmos.,» *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de Cultura Económica.*, pp. 2-7, 1995.
- [33] E. Matesanz , «DRXP.COM,» 2010. [En línea]. Available: [http://drxp.info/brevisima-introduccion-a-la-drxp/..](http://drxp.info/brevisima-introduccion-a-la-drxp/)

- [34] R. A. F. Hugh D. Young, «Apéndice D,» de *Física Universitaria*, vol. 1, México, Pearson educación, 2009, pp. A-5.
- [35] L. Smart y E. Moore, *Química del estado sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.
- [36] N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Second ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [37] D. R. Askeland y P. P. Phulé, «Materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferrimagnéticos, ferromagnéticos y superparamagnéticos.,» de *Ciencia e ingeniería de los materiales*, México D.F., Thomson, 2004, pp. 856-857.
- [38] «Nitcharacter,» [En línea]. Available: <http://www.nitcharacter.com/es/servicios/composicion-quimica-estructural/edx.html>.