

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Propiedades electrónicas y magnéticas de películas de ZnO y
ZnO:Mn**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Carolina Bohórquez Martínez

Ensenada, Baja California, México
2017

Tesis defendida por
Carolina Bohórquez Martínez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

Miembros del comité

Dr. José Valenzuela Benavides

Dr. Santiago Camacho López



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Carolina Bohórquez Martínez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Propiedades electrónicas y magnéticas de películas de ZnO y ZnO:Mn

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

En este trabajo de tesis se han estudiado las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de películas de ZnO y ZnO dopado con Mn usando las técnicas de catodoluminiscencia, espectroscopía túnel y microscopía de fuerza atómica. Las muestras de ZnO caracterizadas fueron de dos naturalezas, la primera un monocristal con la cara Zn pulida y orientación (0001), la segunda consiste en películas crecidas por el método de depósito por capas atómicas. Las películas dopadas con Mn fueron obtenidas mediante la técnica de depósito por baño químico (CBD). La morfología de las muestras se estudió a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para las muestras dopadas. Para el estudio de las propiedades ópticas se utilizó la técnica de catodoluminiscencia (CL) a temperatura ambiente cuyo dispositivo se encuentra adaptado en el SEM. Las propiedades electrónicas estudiadas a través de espectros de conductancia fueron usados para medir del gap de superficie, para ellos se utilizó espectroscopía túnel de barrido a baja temperatura 77 K. Por último las muestras de ZnO:Mn fueron caracterizadas mediante microscopía de fuerza magnética (MFM) para observar los dominios magnéticos inducidos por la impurificación del Mn. De los resultados se obtuvo que hay dos emisiones que componen el espectro de CL del monocristal, una intensa centrada en 3.2 eV correspondiente al borde de banda del semiconductor y otra, no común en cristales de alta calidad cristalina, menos intensa centrada en 2.45 eV que corresponde a la emisión asociada a la presencia de vacancias de oxígeno, los cuales fueron generados por fronteras de grano identificadas por el STM. Los resultados de espectroscopía túnel (STS) revelaron una brecha de energía prohibida en la superficie del monocristal de aproximadamente 1.5 eV, atribuido a una alta densidad de portadores de carga libres posiblemente inducidos por la presencia de defectos nativos tipo vacancias de oxígeno, identificados por CL. Los estudios de AFM de la película de ZnO:Mn mostró que la película de ZnO sintetizada por ALD, usada como sustrato, promovió el crecimiento de granos de forma triangular que corresponden a la orientación (0001) del ZnO. Si bien la morfología de esta película dopada con Mn fue irregular, compuesta por numerosos aglomerados del mismo material adheridos a su superficie, su composición fue homogénea. Los resultados de CL mostraron que tanto la incorporación del Mn en el ZnO como la propia técnica de síntesis (CBD) genera vacancias de oxígeno. Los resultados de STS revelaron que esta película posee estados donadores en 1.1 y 1.7 eV sobre el nivel de Fermi, y estados aceptores a 0.5 eV por debajo del nivel de Fermi. Por último, las mediciones de MFM mostraron que la respuesta magnética de la película fue clara mostrando una fuerte interferencia magnética en la oscilación del cantiléver tanto en su superficie como en los aglomerados adheridos a esta. Este resultado fue atribuido a la homogeneidad del ion Mn incorporado en el ZnO.

Palabras clave: ZnO, Mn, Defectos puntuales, Catodoluminiscencia, Espectroscopía túnel, Microscopía de fuerza magnética, Estados profundos.

Abstract of the thesis presented by **Carolina Bohórquez Martínez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Electronic and magnetic properties of ZnO and ZnO:Mn films

Abstract approved by:

Dr. Manuel Herrera Zaldivar
Thesis Director

In this research, the optical, electronic and magnetic properties of ZnO and Mn-doped ZnO were studied using the techniques of cathodoluminescence, tunnel spectroscopy, and atomic force microscopy. The undoped samples studied were ZnO monocrystalline with a polished Zn face and orientation (0001), besides a ZnO film grown by atomic layer deposition (ALD). The Mn-doped sample was a film grown by chemical bath deposition (CBD) technique. The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy (SEM), scanning tunnel microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) for the doped samples. For the study of the optical properties the cathodoluminescence (CL) technique, adapted in an SEM system, was used at room temperature. The electronic structure of samples was studied acquiring tunnel conductance curves using an STM in UHV and operated at 77 K. Finally, the magnetic response of the ZnO:Mn films was characterized by magnetic force microscopy (MFM). CL spectrum acquired from the ZnO monocrystal revealed two emissions centered at 3.2 eV that correspond to the ZnO band-edge besides a weak and broad emission of 2.45 eV assigned to the presence of oxygen vacancies, generated at the grain boundaries of the monocrystal, which were identified by STM. Tunnel spectroscopy measurements from the ZnO monocrystalline showed a surface band gap of about 1.5 eV, attributed to a high density of free electrons possibly induced by native oxygen vacancies. AFM images of the ZnO:Mn film exhibited the growth of triangular grains corresponding with the (0001) plane of the ZnO. These results also showed an irregular surface morphology composed of ZnO:Mn agglomerates adhered at the surface of the film. Tunnel spectroscopy of the ZnO:Mn films revealed the presence of donor states at 1.1 and 1.7 eV above the Fermi level, and acceptor states at 0.5 eV under the Fermi level. Finally, the MFM measurements of this film exhibited a strong magnetic interference in the oscillation phase of the cantilever at the agglomerates and the granular surface of the sample. This result was attributed to the homogeneous concentration of the Mn ion incorporated in the ZnO.

Key words: ZnO, Mn, Point defects, Cathodoluminescence, Tunnel spectroscopy, Magnetic force microscopy, Deep states.

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización de mi maestría y al proyecto PAPIIT IN101917 DGAPA-UNAM en el que participé.

Al CICESE y CNYN por el apoyo académico y administrativo.

Al Dr. Manuel Herrera Zaldívar, que más que mi asesor ha sido mi amigo, gracias por apoyarme.

A los miembros de mi comité de tesis, el Dr. José Valenzuela y el Dr. Santiago Camacho les agradezco sus valiosas recomendaciones.

Al Dr. Rutilo Silva por su amable disposición durante la estancia que realicé en el Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”.

Al grupo de trabajo “Team Manuel” por ser mi familia científica, gracias por su alegría y cariño.

A mis amigos, de la maestría, de la academia, de vóleibol, del coro y de los que están en la distancia, su amor, apoyo y ejemplo me inspiran a mejorar cada día.

A Abraham, gracias por apoyarme, por estar conmigo, gracias amore.

Y sobre todo a mi mami, papi, hermanos Pedro y David, mis abues, a mis tías y tíos, primos, a toda mi familia, yo estoy aquí por ustedes, soy lo que soy gracias a su amor. Gracias por creer en mí siempre.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Espintrónica y dispositivos espintrónicos.....	2
1.1.2 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS) a base de ZnO:Mn.....	4
1.2 Hipótesis.....	6
1.3 Objetivos.....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	6
Capítulo 2. Síntesis y técnicas experimentales	
2.1 Depósito por baño químico.....	7
2.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	9
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	11
2.3.1 Catodoluminiscencia (CL).....	13
2.3.2 Espectroscopía de energía dispersada (EDS).....	14
2.4 Microscopía de efecto túnel (STM).....	15
2.4.1 Espectroscopía de efecto túnel (STS).....	17
2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	21
2.5.1. Microscopía de fuerza atómica en modo magnético (AFM).....	23
2.6 Medidas de calibración.....	25
Capítulo 3. Resultados	
3.1 ZnO sin dopar.....	26
3.1.1. Morfología.....	26
3.1.2. Propiedades ópticas.....	29

3.1.3. LEED del monocristal.....	31
3.1.4. Densidad de estados local.....	32
3.2 ZnO dopado con Mn.....	35
3.2.1 Morfología.....	35
3.2.2 Propiedades ópticas.....	39
3.2.3 Densidad de estados local.....	39
3.2.4 Dominios magnéticos.....	41
Capítulo 4 . Conclusiones	44
Literatura citada.....	46
Anexos.....	49

Lista de figuras

Figura	página	
1	Línea del tiempo de descubrimientos experimentales claves en los semiconductores espintrónicos desde 1994. El ritmo del progreso continúa incrementando y con la demostración de la detección eléctrica de espín todos los elementos esenciales para la tecnología de semiconductores espintrónicos han sido demostrados bajo condiciones experimentales.....	2
2	Valores de la temperatura de Curie calculado para varios semiconductores tipo-p conteniendo 5 % de Mn y 3.5×10^{20} huecos por cm^{-3}	3
3	La estructura cristalina wurtzita de ZnO con los parámetros de red a y c.....	4
4	Esquema de la síntesis de depósito por baño químico utilizado para crecer películas delgadas.....	7
5	Imagen de la posición del sustrato durante la síntesis de una película de ZnO:Mn por CBD.....	8
6	Esquema de Von Laue de la difracción de rayos X donde se ilustra la Ley de Bragg para un cristal compuesto por átomos del mismo tipo.....	9
7	Diagrama esquemático de un difractor de Rayos X.....	10
8	Simulación de Monte Carlo en donde se muestra el comportamiento de dispersión de los electrones dentro de un sólido y la sobreposición de la información estructural interna en la imagen superficial.....	11
9	Señales producidas por la interacción de un haz con la muestra.....	12
10	(a) Distribución de energía de los electrones emitidos de una muestra en todo el rango de energía incluyendo electrones retrodispersados (regiones I y II) y electrones secundarios (región III). (b) Distribución de energía medida (roja) como calculada (magenta).....	12
11	Microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 y el sistema de catodoluminiscencia Gatan MonoCL4.....	14
12	Esquema típico de un microscopio de efecto túnel.....	15

13	a) Configuración de una unión polarizada positivamente en un STM. El voltaje es aplicado a la muestra y la corriente de tunelamiento es medida en la punta. b) Diagrama de energía de una unión túnel en el STM. En este diagrama el eje vertical representa la energía y el eje horizontal la distancia entre la punta y la muestra y la densidad de estados. E_t , Ψ_t y E_s , Ψ_s son las energías y funciones de onda de los estados de los electrodos de la punta y la muestra respectivamente ϕ_t , ϕ_s , EF_t , EF_s , ρ_t , ρ_s son las funciones trabajo, energías de Fermi y la densidad de estado de los electrodos Punta y muestra respectivamente, y V es el voltaje aplicado a la muestra.....	18
14	Vista del equipo de STM Pan Scan UHV RT de compañía RHK Technology, a la izquierda la vista del microscopio completo, en medio la vista de la cámara principal y la columna suspendida donde se colocan la muestra y punta, por último a la izquierda vista de la punta y la muestra con el objetivo óptico.....	20
15	Esquema de un microscopio de fuerza atómica típico.....	21
16	Fuerzas interatómicas en función de la distancia.....	22
17	Diagrama de las distancias punta-muestra y las respectivas fuerzas de interacción en ese rango.....	23
18	Diagrama de la relación entre la función trabajo ϕ_1 y ϕ_2 de dos materiales, por ejemplo la punta y la muestra, aplicando un voltaje de polarización. La compensación se logra porque $eV = \Delta\phi$	24
19	Imágenes de SEM del monocristal de ZnO, adquiridas a distintas ampliaciones.....	26
20	Imágenes de SEM de la película de ZnO crecida por ALD adquiridas a distintas ampliaciones.....	26
21	Imágenes de SEM de la película de ZnO crecida por ALD adquiridas a distintas ampliaciones	27
22	Imágenes de STM de la superficie de la película ZnO crecida por ALD a) 500 nm×500 nm b) y su representación en 3D.....	27
23	Espectro de CL del monocristal de ZnO, en la esquina superior derecha una fotografía de la muestra	28
24	Espectro de CL de ZnO crecido por ALD, en la esquina superior derecha una fotografía de la muestra.....	29
25	Imágenes de la estructura cristalina de la superficie pulida del ZnO con orientación (0 0 1)-Zn obtenidas mediante LEED.....	30

26	Curvas de I(V) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel del monocristal de ZnO, obtenidas con el STM en condiciones de ultra alto vacío y 77 K.....	32
27	Curvas de I(V) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel de ZnO crecido vía ALD, obtenidas con el STM en condiciones de ultra alto vacío y 77 K.....	33
28	Imágenes de SEM a distintas ampliaciones de la película de ZnO dopado con Mn depositada por baño químico.....	34
29	Imágenes de topografía de ZnO:Mn adquiridas con el AFM en modo contacto. En a) la escala es 1µm y en b) la escala es 5 µm, al lado derecho de cada imagen se encuentra su representación en 3D.....	35
30	Imágenes de SEM de una zona típica de la muestra ZnO:Mn y sus correspondientes espectros de composición elemental. En cada inciso se varió el enfoque del haz para obtener el espectro y comparar su composición.....	36
31	Amplificación de una imagen SEM de la muestra ZnO:Mn donde se observan grietas en el depósito.....	37
32	Mapa de EDS de dos diferentes regiones de la película de ZnO:Mn mostrando una composición homogénea.....	37
33	Espectro de CL de la película de ZnO:Mn, en la esquina superior derecha una fotografía de la muestra.....	38
34	Curvas de I(V) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel de ZnO:Mn, obtenidas con el STM en condiciones de ultra alto vacío y 77 K.....	39
35	Curva de STS de ZnO:Mn, a) conductancia diferencial y b) conductancia diferencial normalizada.....	40
36	Imágenes en 2D y 3D de 20µm×20µm de un disco duro adquiridas con microscopía de fuerza magnética.....	41
37	Imágenes en 2D y 3D de 5µm× 5µm de ZnO:Mn adquiridas por microscopía de fuerza magnética.....	42
38	Imágenes en 2D y 3D de 5µm× 5µm de ZnO:Mn adquiridas con microscopía de fuerza magnética.....	42
39	Curvas de STS y conductancia de la película de ZnO:Mn, bajo condiciones de ultra alto vacío y baja temperatura.	49

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

Actualmente la sociedad demanda dispositivos de comunicación más rápidos, más pequeños, de mayor capacidad de almacenamiento y más eficientes. Éste requerimiento forma parte del modo en el que transferimos información, cada día lo hacemos a través de instrumentos como la radio, el televisor, computadora, celular, etc., y basan su funcionamiento en la electrónica. La electrónica es la rama de la física aplicada relativa al estudio, diseño y aplicación de dispositivos cuyo funcionamiento depende del flujo de electrones cargados eléctricamente para la generación, transmisión, recepción, almacenamiento y procesamiento de información. Los dispositivos electrónicos actuales están constituidas por estructuras sofisticadas, complejas y de alto rendimiento, los costos de producción de una nueva línea de fabricación son de aproximadamente 3.5 mil millones de dólares (solo en Estados Unidos 2007) y el 25% de estas herramientas son obsoletas o necesitan de remplazo cada 3 años, por lo tanto es razonable cuestionarse si para cubrir la demanda se debe de recurrir a métodos de procesamiento de información alternativos. Pero, ¿es realista imaginar que un método completamente distinto de realizar operaciones lógicas pueda ser competitivo?

El método actual de las operaciones lógicas en la electrónica se basa en dos tipos de instrumentos: los de procesamiento y transferencia de información formados por dispositivos semiconductores, y los dispositivos de almacenamiento los cuales se basan en múltiples capas de metales magnéticos y aislantes. El intercambio de señales dentro de los dispositivos de procesamiento de información se realiza mediante el movimiento controlado de pequeños paquetes de carga, mientras que en los dispositivos de almacenamiento y recuperación de información se realiza reorientando dominios magnéticos (solo al final se utiliza el movimiento de cargas para su lectura). Sin embargo, en esta forma de hacer electrónica se ha venido ignorando el espín del electrón, no obstante, si se toma en cuenta añadiéndolo como un grado de libertad más, se tendrá como ventajas potenciales: el aumento de velocidad en el procesamiento de datos, la no-volatilidad de información, disminución del consumo de energía y una mayor densidad de integración. La electrónica que opera transfiriendo información, o señales eléctricas, mediante el control de la polarización del espín ha emergido con el nombre de espintrónica, y sin duda será el área tecnológica que rijan la operación de los próximos dispositivos optoelectrónicos.

1.1.1 Espintrónica y dispositivos espintrónicos

La espintrónica ofrece la oportunidad de crear una nueva generación de dispositivos que combinan la microelectrónica convencional con fenómenos físicos dependientes del espín que surgen por la interacción entre el espín electrónico y las propiedades magnéticas de los materiales. Los principales desafíos teóricos y experimentales para que la espintrónica pueda ser competitiva incluyen la optimización del tiempo de vida del espín, la detección de coherencia de espín en nanoestructuras, el transporte de cargas con espín polarizado y la manipulación del electrón y espín en tiempos suficientemente cortos (del orden de nanosegundos). Actualmente, en el mercado ya se pueden encontrar dispositivos espintrónicos metálicos, tales como los cabezales lectores en discos duros y las memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM por sus siglas en inglés), los cuales forman parte de una de las tecnologías más exitosas de la década pasada. Los dispositivos espintrónicos metálicos se originaron a partir del descubrimiento del fenómeno de magnetorresistencia gigante (GMR por sus siglas en inglés) en 1988, y del subsecuente desarrollo de una válvula de espín.

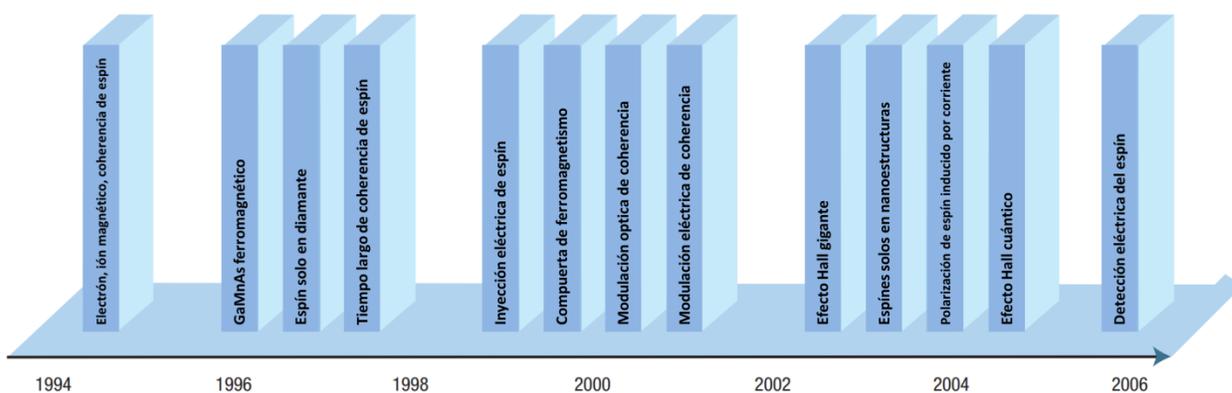


Figura 1. Línea del tiempo de descubrimientos experimentales claves en los semiconductores espintrónicos desde 1994. El ritmo del progreso continúa incrementando y con la demostración de la detección eléctrica de espín todos los elementos esenciales para la tecnología de semiconductores espintrónicos han sido demostrados bajo condiciones experimentales.

El desarrollo de dispositivos espintrónicos semiconductores ha venido avanzando a lo largo del tiempo de una manera similar a la espintrónica en metales, y ha logrado un éxito notable en la última década. En la Figura 1 se muestra una línea del tiempo con demostraciones experimentales clave desde

1994 (Awschalom & Flatté, 2007). Sin duda la medición de tiempos de coherencia de espín a altas temperaturas en semiconductores no magnéticos, que resultó ser tres órdenes de magnitud mayores a los tiempos observados en materiales metálicos no magnéticos, fue la antesala a la demostración de la alta eficiencia en el transporte coherente de espín en estos materiales. El rápido progreso en los descubrimientos de las propiedades de polarización de espín que presentan algunos semiconductores a temperatura ambiente, sugiere que la fabricación y comercialización de dispositivos basados en semiconductores espintrónicos pueden ser muy pronto una realidad.

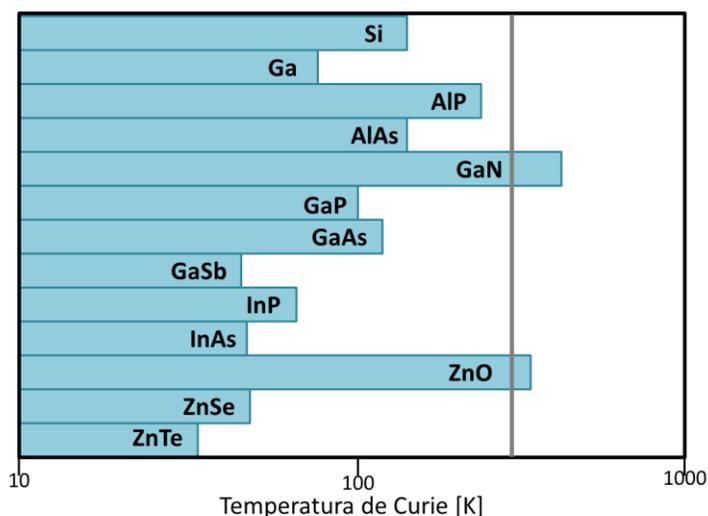


Figura 2. Valores de la temperatura de Curie calculado para varios semiconductores tipo-p conteniendo 5 % de Mn y 3.5×10^{20} huecos por cm^{-3} (Dietl et al., 2000).

Una variedad de materiales semiconductores llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS por sus siglas en inglés), combinan las propiedades semiconductoras y magnetitas de los materiales. Los DMS son semiconductores impurificados con un elemento magnético en concentraciones inferiores al 5 % atómico. La mayoría de ellos presentan una temperatura de Curie baja (temperatura por encima de la cual el ferromagnetismo desaparece), limitando sus aplicaciones. Fue hasta el año 2000 cuando Dietl *et al* reportaron que la temperatura Curie puede ser incrementada hasta 300 K en DMS basados en ZnO y GaN. La Figura 2 muestra este resultado incluyendo la temperatura de Curie calculada para otros semiconductores impurificados con Mn. Casi de manera simultánea, ese mismo año fue reportado por primera vez un estudio sobre ferromagnetismo en ZnO usando cálculos *ab initio* basados en la aproximación de densidad local de estados, abriendo un campo de investigación teórica y experimental en DMS basados en óxidos, de entre los cuales destaca el ZnO.

1.1.2 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS) a base de ZnO:Mn

El ZnO es un semiconductor que tiene una brecha de energía prohibida $E_g = 3.35$ eV (a 300 K), que posee una estructura cristalina tipo *wurtzita* (con parámetros de red $a = 3.25$ Å y $c = 5.12$ Å) (Wyckoff, 1986) perteneciente al grupo espacial $P6_3mc$ (Figura 3). Este semiconductor muestra una conductividad nativa tipo-n, la cual puede cambiar a tipo-p al introducir impurezas aceptoras únicamente en condiciones fuera del equilibrio termodinámico. En el pasado el control de la conductividad del ZnO fue uno de los mayores problemas a resolver, ya que este material presenta efectos de auto-compensación de carga eléctrica al ser dopado con impurezas aceptoras; por lo que entender el rol de los defectos puntuales nativos y la incorporación de impurezas en la red es clave en el estudio de este material (Janotti & Van De Walle, 2009).

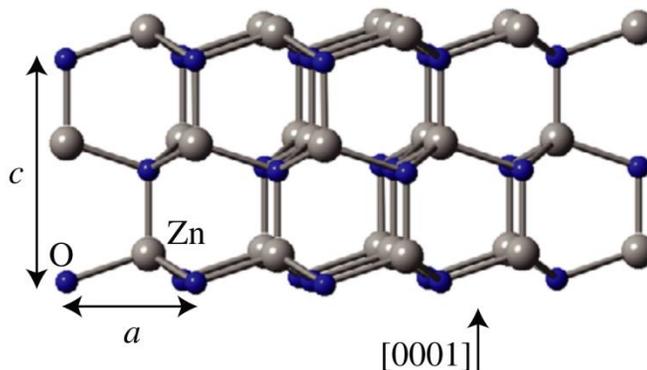


Figura 3. La estructura cristalina wurtzita de ZnO con los parámetros de red a y c .

Los defectos nativos o intrínsecos son imperfecciones en la red cristalina en los que solo se involucran los elementos constituyentes. Estos incluyen vacancias (átomos que deja su posición regular en la red, dejando un espacio vacío), defectos intersticiales (átomos extras que se introduce en un lugar de la estructura cristalina donde no se encuentra normalmente) y sustitucionales (un átomo de Zn ocupando un sitio de O en la red o viceversa).

Por otro lado, la estructura electrónica de las impurezas de metales de transición, presentes en los DMS, está influenciada por dos factores que compiten entre sí: una fuerte hibridación de sus orbitales 3d y repulsiones electrostáticas fuertes entre los orbitales de las impurezas presentes. Estas últimas interacciones ocurren entre los electrones 3d y son responsables de la generación de multipletes por efecto Stark. Por otra parte, la hibridación entre los orbitales 3d de los metales de transición con los

orbitales que forman la banda de valencia del semiconductor (*host*) da lugar a una interacción magnética entre los espines electrónicos de los orbitales 3d y los huecos como portadores de carga en la banda de valencia del *host*. Un enfoque de configuración-interacción utilizando modelos de empaquetamiento resulta ser una herramienta poderosa para describir tales sistemas, en los que el término de la interacción de Coulomb y el término de hibridación compiten fuertemente.

1.2 Hipótesis

Las películas de ZnO dopadas con impurezas de Mn presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente, con una magnetización que podrá ser medida usando la técnica de microscopía de fuerza magnética (MFM).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar la magnetización y densidad de estados en semiconductores magnéticos diluidos (DMS), fabricados a base de ZnO:Mn, usando técnicas avanzadas de microscopía de fuerza magnética y microscopía túnel de barrido.

1.3.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar películas de ZnO y de ZnO dopadas con impurezas de Mn (DMS) que presenten ferromagnetismo a temperatura ambiente.
- b) Identificar los defectos puntuales presentes en los DMS mediante el estudio de sus propiedades ópticas usando la técnica de catodoluminiscencia (CL) en el rango espectral 250-900 nm.

- c) Determinar la densidad de estados (DOS) de las películas de ZnO y ZnO:Mn usando la técnica de espectroscopía túnel de barrido (STS) en el rango de temperaturas 80 - 300 K
- d) Determinar los dominios magnéticos en los DMS usando la técnica de microscopía de fuerza magnética (MFM).
- e) Determinar las propiedades ferromagnéticas de los DMS usando un magnetómetro SQUID.

Capítulo 2. Síntesis y técnicas experimentales

2.1 Depósito por baño químico

Depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) es el nombre que se le ha otorgado a una variedad de técnicas con las cuales se producen películas de sólidos inorgánicos, compuestos no-metálicos en sustratos por la inmersión del sustrato (una vez o repetidamente) en una solución precursora (a menudo acuosa). El control de la temperatura (usualmente en el rango de 100 °C), pH y concentración de la solución induce una fase sólida y forma una película en el sustrato, algunas veces ya no se requiere un tratamiento térmico posterior, pero en la mayoría de los casos es necesario para una mejor cristalización. En la Figura 4 se esquematiza los pasos de la síntesis CBD (Schneller, Waser, Kosec, & Editors, n.d.).



Figura 4. Esquema de la síntesis de depósito por baño químico utilizado para crecer películas delgadas.

Para entender el proceso de depósito por baño químico y poder ejercer control sobre aspectos tales como las tasas de crecimiento, estructuras y propiedades de las películas depositadas, es útil dividir el proceso en tres áreas generales:

- Química de la solución. Controlando los parámetros como son pH, temperatura y composición para controlar las fases deseadas y la velocidad de depósito.

- Efectos de sustrato. Adaptación de la energía superficial, magnitud y signo de la densidad de carga superficial, e hidrofiliidad o fobicidad de un sustrato para localizar y promover la formación de películas.
- Proceso de control. Diseño de un proceso de depósito, basado en la comprensión del mecanismo de formación de la película para lograr controlar la velocidad de crecimiento y sus propiedades cristalinas.

Para obtener películas de ZnO:Mn por CBD se tomaron en cuenta esas tres áreas del proceso de síntesis. La síntesis se llevó a cabo disolviendo 10.25 g de acetato de zinc dihidratado ($\text{ZnO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Alfa-Aesar, 99%) en 100 ml de agua destilada, después se agregaron 1.5 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Alfa-Aesar, 99%) como agente quelante, una vez integrado en la solución, se vertieron 12 ml de etilendiamina ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; Alfa-Aesar, 99%) también como agente quelante, para incorporar el ion dopante se agregaron 0.5 g de carbonato de manganeso (MnCO_3 ; Alfa-Aesar, 99.9%). Este compuesto en principio no es soluble en agua sin embargo, al reaccionar con el ion acetato de la solución se forma acetato de manganeso [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] que sí es soluble y permite la incorporación de Mn en la solución. Por último se agregaron 1.7 g de hidróxido de sodio (NaOH ; Aldrich, 99.99%). Durante todo este proceso la solución se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 60 °C.

Una vez disueltos todos los precursores se introdujo en la solución un monocristal de Si(100) recubierto previamente con una película de ZnO, crecida vía depósito por capa atómica (ALD por sus siglas en inglés), con la ayuda de una pinza, sumergiéndola de forma que la cara con la película de ZnO quedara paralela al flujo producido por la agitación de la solución (tal como se observa en la Figura 5). Una vez que la temperatura alcanzó los 100 °C ésta se mantuvo constante durante 12 hrs. Una vez transcurrido ese tiempo se realizó un lavado de la película obtenida con agua desionizada para posteriormente ser secada exponiéndola al aire a temperatura ambiente. Una vez fabricada la película de ZnO:Mn se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular a una temperatura de 800 °C con un flujo constante de O_2 de 5 cm^3/seg durante una hora.



Figura 5. Imagen de la posición del sustrato durante la síntesis de una película de ZnO:Mn por CBD.

2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es uno de los fenómenos físicos que se producen por la interacción de un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material cristalino. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. La causa de éste fenómeno es que los rayos X poseen energías entre 3 y 8 keV, y por lo tanto una longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales (Friedrich, W.; Knipping, 1912), las cuales están comprendidas entre 1.5-4 Å. En la Figura 6 se ilustra la condición que difracción, que es descrita por la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Donde d es el espacio interplanar, θ es el ángulo de incidencia, n es un número entero y λ es la longitud de onda del haz incidente. Cuando en la interacción cristal-radiación se produce un máximo de difracción es como si la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinos con índices de Miller (h, k, l) que son determinados por la forma de la celda unitaria correspondiente a cada arreglo cristalino. Cuando existen átomos de distintos tamaños se originan diferentes fases de los rayos difractados por lo que darán diferencias en las intensidades de los máximos de difracción.

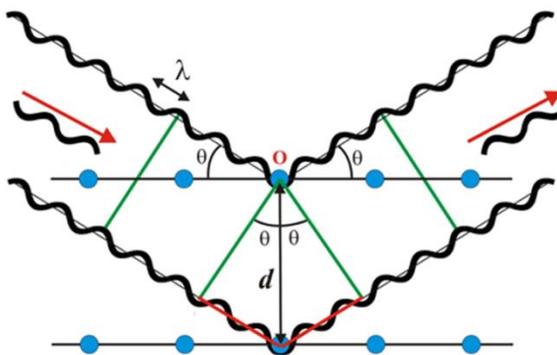


Figura 6. Esquema de Von Laue de la difracción de rayos X donde se ilustra la Ley de Bragg para un cristal compuesto por átomos del mismo tipo.

Un equipo de Difracción de rayos-x cuenta con un goniómetro, este es un mecanismo ensamblado que consta de un portamuestras, un brazo detector y un sistema de desplazamiento, en la

Figura 4 se presenta un esquema. La distancia entre el punto focal del rayos-X a la muestra es la misma que de ésta al detector. Al mover angularmente el portamuestra y el detector en una relación 1:2, el haz difractado permanece enfocado en un círculo de radio constante. El movimiento del goniómetro mantiene una relación $\theta:2\theta$ respecto al tubo de rayos-X que es estacionario, es decir, la muestra es movida un ángulo θ y el detector simultáneamente movido 2θ , bajo el sistema de referencia centrado en la fuente de rayos X. Un tubo de rayo-X estándar que opera con una potencia de 2000 W genera un punto focal de alrededor 10 mm de largo y 1 mm de ancho, por lo que transmite a un material en estudio una potencia de carga de 200 W/mm². La potencia de carga máxima a aplicar a un material objetivo se establece de acuerdo a su conductividad térmica, ya que un exceso de potencia puede dañar irreversiblemente al material en estudio. La potencia de carga que genera un tubo de rayos-X de Cu puede tomar valores tan altos como 463 W/mm², ya que este permite enfocar el haz de rayos X en una región de tan solo 12 mm largo por 0.4 mm ancho. Este tubo presenta líneas de radiación X tipo $\text{CuK}\alpha_1$ y $\text{CuK}\alpha_2$, con valores en su longitudes de onda de 0.154056 y 0.154439 nm, respectivamente (Bunaciu, gabriela Udriștioiu, Aboul-Enein, Gabriela Udr Stioiu, & Aboul-enein, 2015).

En este trabajo de tesis hemos realizado análisis de difracción de rayos X de películas de ZnO y ZnO:Mn usando un difractómetro de rayos x Phillips X'pert X-ray equipado con una fuente de excitación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm).

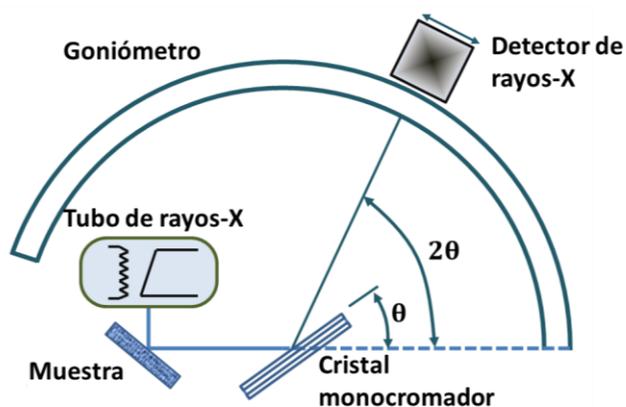


Figura 7. Diagrama esquemático de un difractómetro de Rayos X.

2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite estudiar las diferentes señales producidas por la irradiación de un sólido con un haz de electrones. El SEM es usado principalmente para observar la topografía de los materiales conductores o semiconductores, ya que al irradiarlos con el haz de electrones mediante un barrido de su superficie, estos generan una señal de electrones secundarios que es usada para formar una imagen de intensidad.

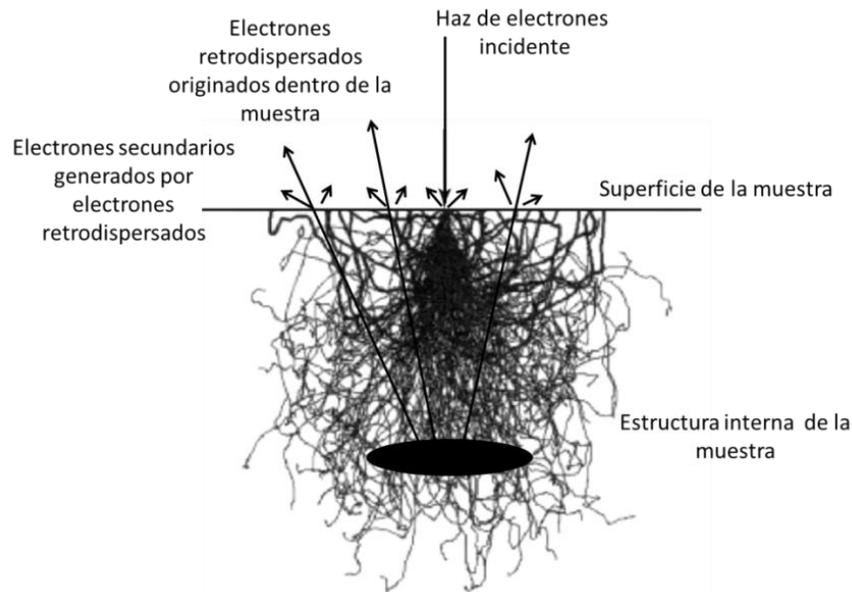


Figura 8. Simulación de Monte Carlo en donde se muestra el comportamiento de dispersión de los electrones dentro de un sólido y la sobreposición de la información estructural interna en la imagen superficial.

Cuando los electrones entran en la muestra, los electrones son dispersados dentro del material y gradualmente pierden su energía, hasta incluso ser absorbidos por el material. Este comportamiento se ilustra en la Figura 8. El rango de dispersión de los electrones dentro de la muestra es diferente dependiendo de la energía del electrón, el número atómico de los elementos que conforman la muestra y de su densidad de átomos constituyentes. Cuando la energía es alta, el rango de dispersión es grande. Por el contrario, si el número y la densidad son grandes el rango de dispersión es pequeño. La simulación de Monte Carlo nos permite comprender ese fenómeno (Goldstein et al., 1992).

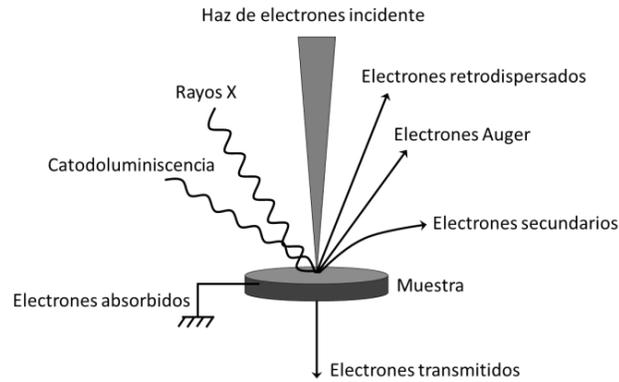


Figura 9. Señales producidas por la interacción de un haz con la muestra.

La Figura 9 es un diagrama que ilustra las diferentes señales emitidas desde la muestra cuando el haz incidente impacta en el material. Los electrones secundarios, que son emitidos por la muestra poseen energías típicas de algunas decenas de eV, y como se ha dicho es la señal básica usada para adquirir imágenes de topografía. La señal de rayos X se produce por las transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de los elementos que componen a la muestra, y permite cuantificar su composición elemental mediante la técnica de espectroscopia de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), incluso con resolución espacial (mapas de composición elemental). La señal de CL es radiación electromagnética generada por las transiciones electrónicas entre los estados y bandas de energía del sólido cristalino. En general el SEM no solo es un instrumento que permite observar la morfología de un sólido, sino que es un instrumento versátil capaz de realizar análisis elemental y análisis de estados electrónico (Goldstein et al., 1992).

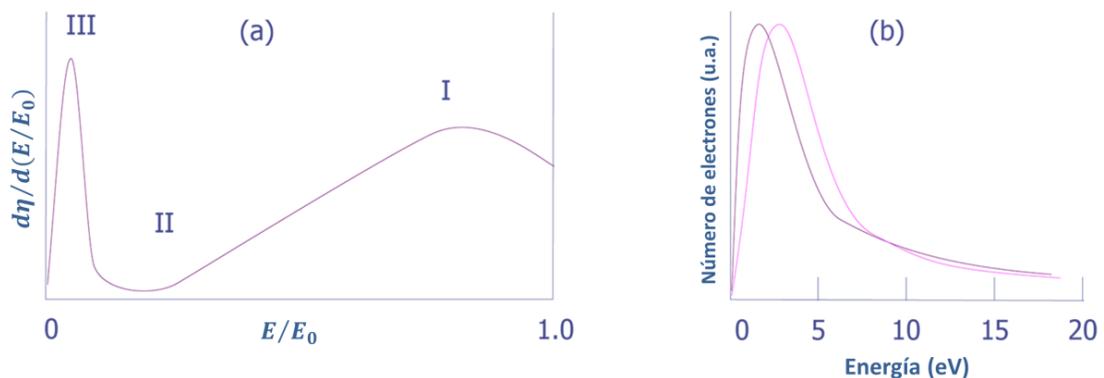


Figura 10. (a) Distribución de energía de los electrones emitidos de una muestra en todo el rango de energía incluyendo electrones retrodispersados (regiones I y II) y electrones secundarios (región III). (b) Distribución de energía medida (roja) como calculada (magenta) (Goldstein et al., 1992).

La Figura 10 muestra la distribución de energía de varios electrones emitidos de una muestra. La energía de los electrones secundarios está limitada a 50 eV o menos; sin embargo la distribución de energía de electrones retrodispersados es muy amplia, la variabilidad de energía igual a la energía del electrón incidente debajo de los 50 eV, los cuales están lejos de ser más pequeños que la del electrón incidente.

2.3.1 Catodoluminiscencia (CL)

De las señales emitidas por la muestra en respuesta del bombardeo de electrones (rayos catódicos) la catodoluminiscencia (CL) es la emisión de luz y proporciona la posibilidad de observar la distribución espacial de centros de emisión lumínica de una muestra. Se genera cuando algunos electrones del haz incidente, son absorbidos en el material, disipan su energía en varias excitaciones electrónicas y se generan pares electrón-hueco (radiativos o no-radiativos), los cuales pueden generar la emisión de fotones en los rangos ultravioleta, visible e infrarrojo del espectro. Esos fotones son emitidos como resultado de las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción y niveles virtuales entre ellas. Muchas señales útiles en esos casos se deben a transiciones que involucran impurezas y una variedad de defectos, tales como dislocaciones, fallas de apilamiento, etc.

La intensidad de la catodoluminiscencia generada en un semiconductor es proporcional a la eficiencia cuántica, que se define como la eficiencia de recombinación radiativa de los pares y es la razón de la tasa de recombinaciones radiativas y la tasa de recombinaciones totales, expresada de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{n_{nr}\sigma_{nr}}{n_r\sigma_r}} \quad (2)$$

En donde η es la eficiencia cuántica, n_r y n_{nr} son la densidad de centros radiativos y la densidad de centros no-radiativos, respectivamente, σ_r y σ_{nr} las secciones eficaces de captura de los centros. Como la ecuación anterior indica la eficiencia cuántica será alta si el semiconductor presenta, además de una alta densidad de centros radiativos, valores altos en sus secciones eficaces de captura. Sin embargo, a partir de los análisis de catodoluminiscencia no se pueden distinguir los procesos radiativos de los no

radiativos de forma cuantitativa. La espectroscopia de CL y las imágenes monocromáticas permiten identificar los centros de recombinación radiativos y su comportamiento.

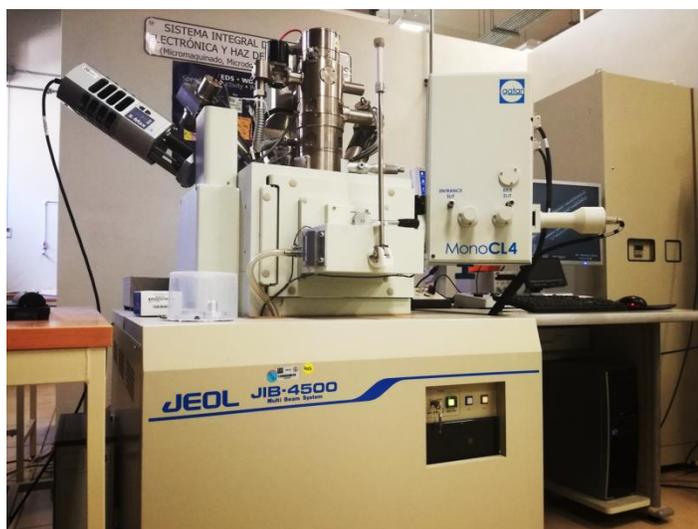


Figura 11. Microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 y el sistema de catodoluminiscencia Gatan MonoCL4.

En este trabajo las medidas de CL se llevaron a cabo en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) en el equipo SEM marca JEOL JIB-4500 que se muestra en la Figura 8, equipado con un Tubo Fotomultiplicador Alta Sensibilidad (HSPMT, por sus siglas en inglés), cuya sensibilidad de detección efectiva se encuentra en un rango de 200 a 800nm (espectro UV-Vis.). Los espectros se adquirieron a temperatura ambiente con una energía del haz de electrones de 15 keV.

2.3.2 Espectroscopia de energía dispersada (EDS)

La técnica de EDS utiliza el espectro de rayos X emitidos por un sólido bombardeado con un haz de electrones para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos de números atómicos entre 4 (Be) al 92 (U) pueden ser detectados en principio, aunque no todos los instrumentos están equipados para detectar elementos “ligeros” ($Z < 10$). El análisis cualitativo involucra la identificación de las líneas en el espectro para cada elemento, el análisis cuantitativo, es decir la determinación de las concentraciones de los elementos presentes, implica la medición de las intensidades para cada elemento en la muestra y su calibración con composiciones de elementos ya calibrados.

Existen dos tipos de rayos X básicos que son producidos por la interacción inelástica de un haz de electrones y la muestra en el SEM:

- **Rayos X característicos** que resultan cuando los electrones del haz expulsan a los electrones internos de la muestra.
- **Rayos X continuos** que resultan cuando los electrones del haz interactúan con los núcleos de los átomos de la muestra.

En el espectro los rayos X característicos se revelan como picos sobre un fondo de rayos X continuos.

2.4 Microscopía de efecto túnel (STM)

La microscopía de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) trabaja a través del barrido de una superficie con una punta de metal muy afilada. Poniendo la punta muy cerca de la superficie y aplicando un voltaje eléctrico a la punta o a la muestra esta técnica ofrece la posibilidad de determinar de forma directa y en *espacio real* la estructura en tres dimensiones de la superficie de un material (Feenstra, 1990).

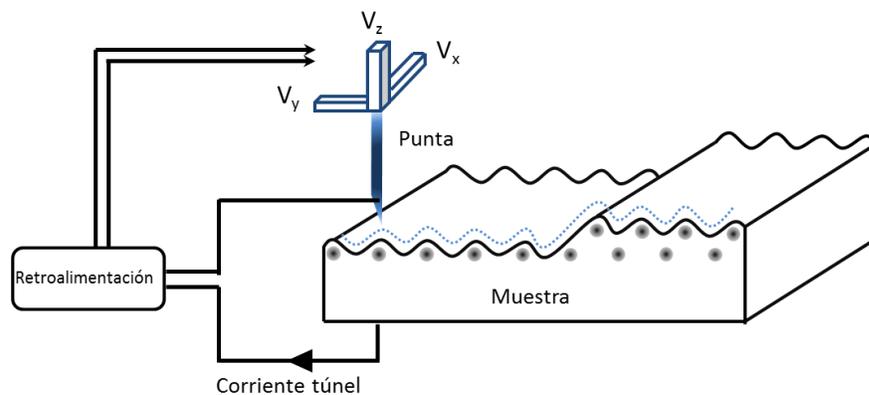


Figura 12. Esquema típico de un microscopio de efecto túnel.

El STM está basado principalmente en tres principios; uno es el efecto cuántico de tunelamiento, este es el efecto con el cual se "ve" la superficie; otro principio es el efecto piezoeléctrico, este es el

efecto por el cual la punta puede hacer un barrido con una precisión y control a escala de angstroms; el último de los principios es el de ciclo de retroalimentación el cual monitorea la corriente de tunelamiento, las coordenadas de la corriente y la posición de la punta. En la Figura 12 se muestra esquemáticamente como la corriente túnel de la punta a la superficie se rastrea con el posicionamiento de los piezoeléctricos, manteniendo el ciclo de retroalimentación para generar una imagen 3D de la topografía electrónica.

El tunelamiento es un efecto de la mecánica cuántica. Una corriente de tunelamiento ocurre cuando los electrones se mueven a través de una barrera que en el caso clásico no puede ser atravesada. En términos clásicos, si no se tiene suficiente energía para moverse “sobre” una barrera de potencial, los electrones no logran cruzarla. Sin embargo, en el mundo de la mecánica cuántica, los electrones tienen propiedades ondulares. Esas ondas no terminan abruptamente en la pared de la barrera, pero desaparecen rápidamente en ellas. Si la anchura de la barrera es lo suficientemente angosta, la función de amplitud de probabilidad puede extenderse a la siguiente región, a través de la barrera. Debido a la pequeña probabilidad de que un electrón atraviese una barrera de potencial, si un sistema posee un gran número de electrones algunos la cruzarán y aparecerán en el otro lado. El efecto físico que describe que un electrón se mueve a través de una barrera de potencial se llama “tunelamiento”. La corriente de tunelamiento resultante I_{tun} , depende de la distancia entre la punta y la superficie, y puede expresarse como:

$$I_{tun} \approx D_s(E_{F,S})D_T(E_{F,T})V_b \exp[-2\kappa d] \quad (3)$$

Donde $D_s(E_{F,S})$ y $D_T(E_{F,T})$ son las densidades de estado de la muestra y la punta a sus respectivas energías de Fermi, d es la separación punta-muestra, V_b es el voltaje de polarización, es decir la diferencia de voltaje aplicada entre la muestra y la punta, y el término exponencial es la probabilidad de tunelamiento a través de la barrera de potencial, con κ definida como:

$$\kappa \approx [2m_e \bar{\phi}/\hbar^2]^{1/2} \quad (4)$$

Donde m_e es la masa del electrón, $\bar{\phi}$ es la altura de la barrera de potencial promedio entre la punta y la muestra y \hbar es $h/2\pi$ donde h es la constante de Planck. Aunque la ecuación (4) es una ecuación simplificada del fenómeno de tunelamiento esta resulta ser suficiente para explicar la operación de un STM. La sensibilidad más alta que este instrumento puede alcanzar es una resolución de 0.01 nm,

atribuible a la fuerte dependencia no lineal de la corriente túnel con la distancia entre la punta y la muestra.

Para el monitoreo de la corriente túnel a generar a través de una barrera de potencial determinada se necesita un muy buen control de la distancia punta-muestra. Este control lo hace el ciclo de retroalimentación que monitorea constantemente la corriente de tunelamiento y hace los ajustes para que la punta mantenga una corriente túnel constante. Esos ajustes son guardados por la computadora y son presentados como una imagen en el software del STM. A esta configuración se le llama modo de operación de corriente constante. En superficies muy planas el ciclo de retroalimentación puede modificarse para detectar cambios en la corriente túnel durante el barrido. Este modo de operación se denomina de altura constante.

2.4.1 Espectroscopia de efecto túnel (STS)

La espectroscopia de efecto túnel (STS) es una técnica que permite estudiar la estructura electrónica de las superficies con resolución atómica. La dependencia entre la corriente túnel y la densidad de estados local (DOS) de una muestra ofrece una oportunidad única de examinar las características electrónicas de las superficies. Habiendo fijado la posición lateral de la punta, la corriente túnel I_{tun} es una función solamente de la polarización aplicada V_b y de la separación de la punta-muestra, siendo la relación precisa establecida en la ecuación (3). En una medida de espectroscopia de efecto túnel (STS por sus siglas en inglés), la relación entre dos de esos parámetros es medida mientras uno de ellos se mantiene constante. La espectroscopia $I(V)$, donde la corriente túnel es medida como función del voltaje de polarización a una separación constante entre la punta y la muestra es la técnica más ampliamente usada porque provee información acerca de la DOS de la muestra (Sato et al., 2010).

El tratamiento teórico más aplicado en la actualidad para describir el proceso de tunelamiento en un STM empieza por el formalismo del Hamiltoniano de transferencia, publicado por Bardeen en 1961 (Bardeen, 1961) para el estudio de uniones de superconductividad túnel. En esta aproximación, la estructura electrónica y las funciones de onda de ambos electrodos son calculados asumiendo que no hay interacción entre ellos, permitiendo calcular la corriente túnel de forma simplificada.

La Figura 13 a) muestra el esquema de la unión túnel en un STM donde uno de los electrodos es la punta. La Figura 13 b) muestra el diagrama de energía de la unión de tunelamiento. En este diagrama el eje vertical representa la energía. E_t y Ψ_t son la energía y función de onda de los estados del electrodo “punta” en ausencia del electrodo “muestra”. E_s y Ψ_s son la energía y la función de onda de los estados del electrodo “muestra” en ausencia del electrodo “punta”. $\phi_t, \phi_s, E_F^t, E_F^s, \rho_t, \rho_s$ son la función trabajo, energía de Fermi y densidad de estados de los electrodos “punta” y “muestra” respectivamente, y V es el voltaje aplicado al electrodo “muestra”. Cuando la distancia entre los electrodos es lo suficientemente pequeña, la interpolación entre sus funciones de onda es significativa y la probabilidad de transferencia de un electrón entre los dos electrodos por tunelamiento comienza a ser perceptible. En la ausencia de voltaje aplicado, los niveles de energía de Fermi de los dos electrodos están alineados y ninguna corriente de tunelamiento fluye. Sin embargo, al aplicar un voltaje V los niveles de Fermi se desalinean en un valor en energía, eV , permitiendo que los electrones del electrodo con un nivel de Fermi más alto “tuneleen” para los estados vacíos del otro electrodo, y entonces generar una corriente túnel.

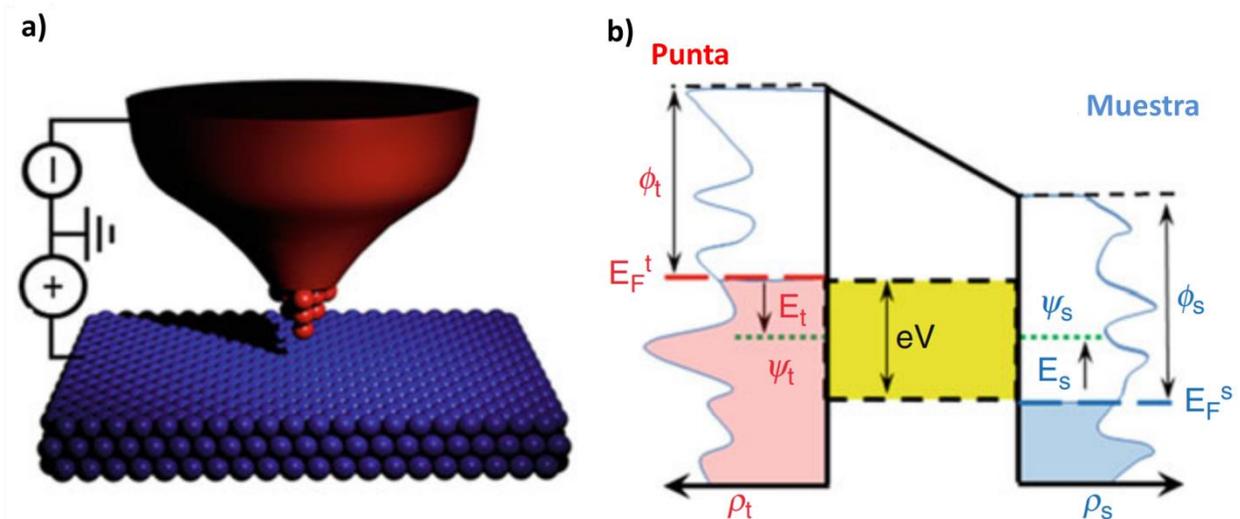


Figura 13. a) Configuración de una unión polarizada positivamente en un STM. El voltaje es aplicado a la muestra y la corriente de tunelamiento es medida en la punta. b) Diagrama de energía de una unión túnel en el STM. En este diagrama el eje vertical representa la energía y el eje horizontal la distancia entre la punta y la muestra y la densidad de estados. E_t, Ψ_t y E_s, Ψ_s son las energías y funciones de onda de los estados de los electrodos de la punta y la muestra respectivamente $\phi_t, \phi_s, E_F^t, E_F^s, \rho_t, \rho_s$ son las funciones trabajo, energías de Fermi y la densidad de estado de los electrodos Punta y muestra respectivamente, y V es el voltaje aplicado a la muestra.

En 1983, Tersoff y Hamann aplicaron el formalismo de Bardeen para el STM, reemplazando uno de los electrodos por un punto (N.D.Lang, 1986; Tersoff & Hamann, 1985). Es decir, la punta fue considerada como un orbital s centrado en la posición de la punta y los elementos de la matriz de

tunelamiento fueron calculados para ser proporcionales a la amplitud de las funciones de onda de la muestra. Si la distancia entre la punta y la muestra no es muy grande (unos pocos angstroms), el voltaje de polarización es pequeño y la temperatura baja, la corriente de tunelamiento puede ser escrita como sigue:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(\vec{r}_s, E) \rho_t(\vec{r}_t, E - eV) T(E, eV, d, \phi) dE \quad (4)$$

Donde \vec{r}_s es la posición de la punta sobre la superficie de la muestra, d es la distancia entre la punta y la muestra, y T es la probabilidad de transmisión que depende de la energía de los estados involucrados, el voltaje de polarización aplicado entre la punta y la muestra, y la altura de la barrera de tunelamiento, la cual está relacionada con las funciones trabajo de la punta y la superficie. Esta ecuación indica que el proceso de tunelamiento depende, para una energía dada, de tres parámetros interconectados: la corriente túnel I , el voltaje de polarización V y la separación punta-muestra d . Casi todos los experimentos realizados para confirmar esa dependencia compleja de la corriente túnel y la densidad de estados de la muestra fueron realizados en los últimos años de la década de los 80's.

La espectroscopia túnel mide la relación entre dos de los parámetros anteriores mientras mantiene fijo el tercero. Por lo que existen 3 modos de medición:

- Curvas I-V, donde la variación de la corriente de tunelamiento con el voltaje de polarización es medido cuando se fija la distancia entre la punta y la muestra.
- Curvas I-z, donde la variación de la corriente túnel con la distancia entre la punta y la muestra es medida cuando se fija el voltaje de polarización V .
- Curvas V-z, donde las variaciones en la distancia punta y muestra son medidas como función del voltaje de polarización cuando se deja fija la corriente túnel.

En esos tres modos se asume que la energía se conserva para los electrones que tunelean. Si los electrones cambian su energía durante el proceso de tunelamiento debido a procesos inelásticos, la técnica de medición para la espectroscopia de electrones inelásticos (IETS) también es posible realizar, sin embargo para éste trabajo de tesis sólo nos enfocaremos en las curvas I-V.

La medida de curvas I-V es la técnica de espectroscopia más usada en el STM. Si la corriente de tunelamiento se diferencia con respecto al voltaje de polarización se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
\frac{dI}{dV} &\propto \rho_t(0)\rho_s(eV)T(eV, eV, d, \phi) \\
&+ \int_0^{eV} \rho_t(E - eV)\rho_s(E) \frac{dT(E, eV, d, \phi)}{dV} dE \\
&+ \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{d\rho_t(E - eV)}{dV} T(eV, eV, d, \phi) dE
\end{aligned} \tag{5}$$

Asumiendo una densidad de estados constante para la punta, el tercer término de la ecuación es cero, pero, a menudo la punta de los estados electrónicos de la punta tienen una fuerte influencia en los espectros STS. Otra simplificación común es el asumir que el coeficiente de transmisión es constante en el rango de voltaje usado en la medida. Entonces el segundo término también desaparece y la expresión se convierte en:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_t(0)\rho_s(eV)T(eV, eV, d, \phi) \tag{6}$$

En general la determinación experimental de la conductancia por la diferencial de la curva I-V es ampliamente aceptada como una buena aproximación a la densidad de estados local de la superficie a un valor de energía eV , con V siendo el voltaje de polarización aplicado entre la punta y la muestra y con esa derivada determinar las bandas de valencia y conducción, medir directamente el borde de banda del material y observar estados de energía profundos debidas a defectos.

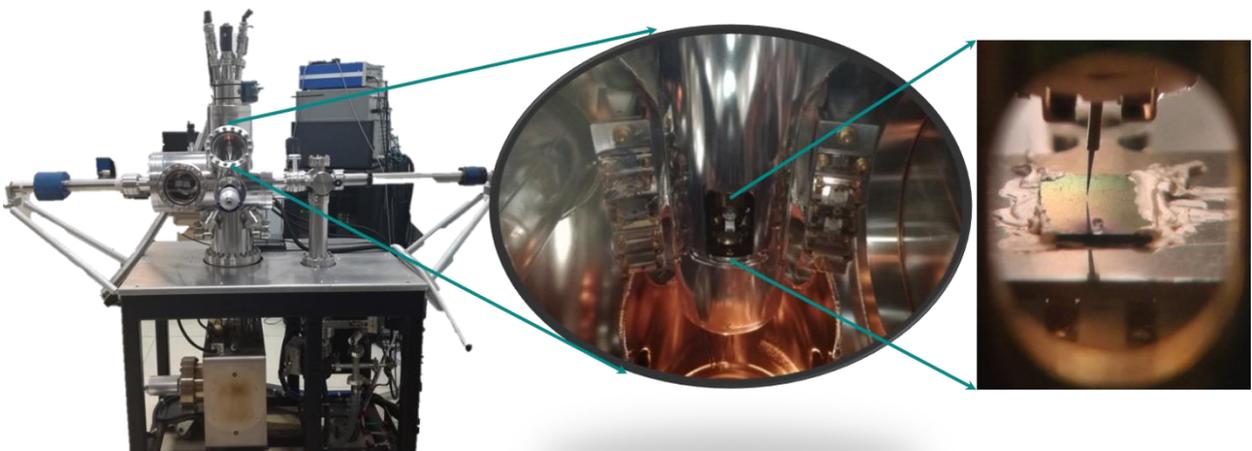


Figura 14. Vista del equipo de STM Pan Scan UHV RT de compañía RHK Technology, a la izquierda la vista del microscopio completo, en medio la vista de la cámara principal y la columna suspendida donde se colocan la muestra y punta, por último a la izquierda vista de la punta y la muestra con el objetivo óptico.

En la Figura 14, se observa el microscopio de efecto túnel utilizado en este trabajo de tesis para obtener las curvas I-V. El equipo opera en ultra alto vacío, a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido.

2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes superficiales en tres dimensiones de la superficie de una muestra. Un microscopio de fuerza atómica usa un *cantiléver* con una punta muy afilada con la que “percibe” la superficie de la muestra, como se muestra en la Figura 15 en tanto la punta se aproxima a la superficie, las fuerzas atractivas entre la superficie y la punta causan que el cantiléver se doble hacia la superficie. Sin embargo, a medida que el cantiléver se aproxima a la muestra, la punta hace contacto con la superficie incrementando la fuerza repulsiva y hace que el cantiléver se doble en sentido opuesto, alejándose de la superficie construyendo así un mapa de alturas de la superficie de la muestra (Binnig, Quate, Gi, & Gerber, n.d.).

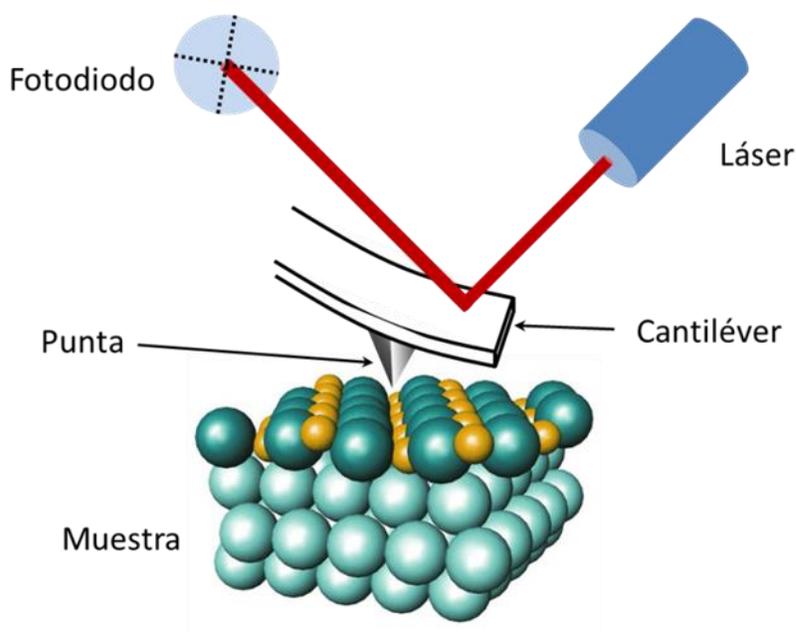


Figura 15. Esquema de un microscopio de fuerza atómica típico.

El método para detectar esas desviaciones del cantiléver es por medio de la reflexión de un haz de laser incidente en la parte superior plana del mismo cantiléver, así cualquier desviación en el cantiléver causará cambios ligeros en la dirección del haz reflejado. Un fotodiodo es usado para realizar el seguimiento de esos cambios. Entonces, su la punta de un AFM pasa sobre una superficie elevada, la deflexión en el cantiléver (y el cambio subsiguiente en la dirección del haz reflejado) es registrado por el fotodiodo. Mediante el uso de un ciclo de retroalimentación para controlar la altura de la punta sobre la superficie, manteniendo así la posición constante del láser, el AFM puede generar un mapa topográfico preciso de las características de la superficie.

La Figura 16 muestra la gráfica de la fuerza interatómica en función de la distancia del cantiléver a la superficie de una muestra. En el lado derecho de la curva se muestra que los átomos de estos 2 elementos, cantiléver y superficie de muestra, están separados por una gran distancia. A medida que tales átomos son gradualmente reunidos, primero se atraen débilmente los unos a los otros. Esta atracción aumenta hasta que los átomos están tan cerca que sus nubes de electrones comienzan a repelerse mutuamente de forma electrostática. Esta repulsión electrostática debilita progresivamente la fuerza de atracción a medida que la separación interatómica continúa disminuyendo. La fuerza va a cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de angstroms, aproximadamente la longitud de un enlace químico. Cuando la fuerza total de Van der Waals se vuelve positivo (repulsivo), los átomos están en contacto.

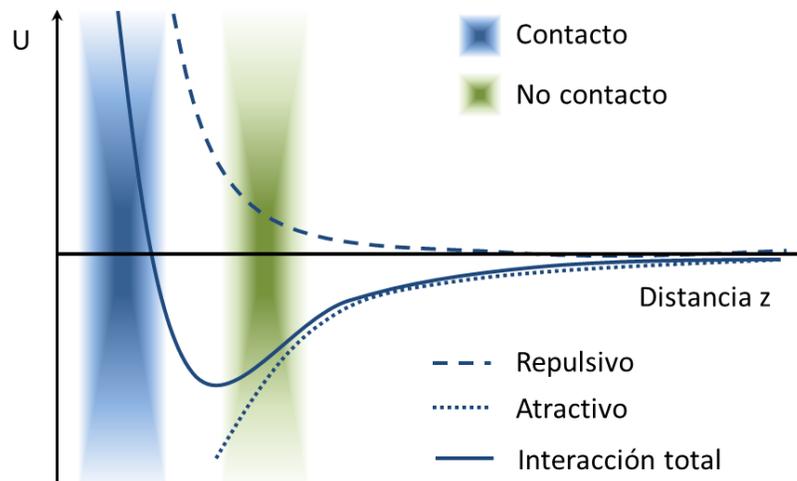


Figura 16. Fuerzas interatómicas en función de la distancia.

La pendiente de la curva de Van der Waals es muy pronunciada en el régimen repulsivo o de contacto. Como resultado, la fuerza repulsiva Van der Waals balancea casi cualquier fuerza que intente

empujar a los átomos más cerca entre ellos. En el AFM esto significa que cuando el cantiléver empuja la punta contra la muestra, el cantiléver se dobla en lugar de forzar a los átomos de la punta a estar más cerca de la muestra. Incluso si diseña un cantiléver con una constante elástica muy grande que permita ejercer grandes fuerzas entre los átomos de la punta y de la muestra, es poco probable que logre aproximar los átomos de estos dos elementos (Binnig et al., n.d.). En cambio, es probable que la superficie de la muestra se deforme (técnica conocida como nanolitografía).

2.5.1 Microscopía de fuerza magnética (MFM)

La microscopía de fuerza magnética (MFM por sus siglas en inglés) mide la fuerza magnetoestática dipolar entre una punta ferromagnética y una muestra ferromagnética. Dado que la fuerza magnetoestática es de largo alcance (ver Figura 17), las separaciones típicas punta-muestra son mayores de 10 nm. Una consecuencia importante es que la resolución está limitada en la escala nanométrica. Sin embargo, es una herramienta poderosa para estudiar patrones de dominios ferromagnéticos (Wadas, Moreland, Rice, Katti, Rice, & Katti, 1994), límites de los dominios y vórtices magnéticos, así como líneas de flujos en superconductores. En general se pueden distinguir dos modos de operación en la MFM, el dinámico y el estático, referidos cuando el cantiléver oscila o no. Para este trabajo de tesis se empleó el modo dinámico usando la técnica de modulación de frecuencia en el régimen de no-contacto a temperatura ambiente.

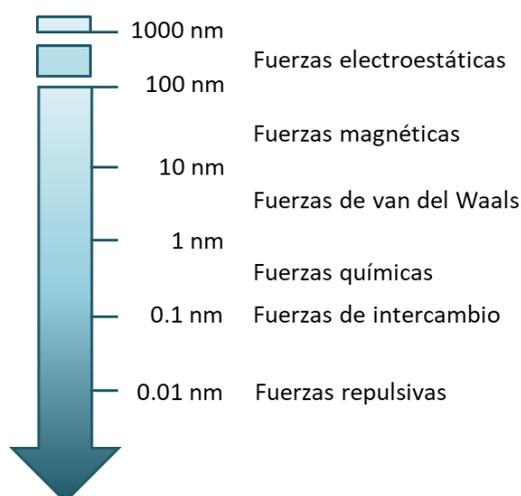


Figura 17. Diagrama de las distancias punta-muestra y las respectivas fuerzas de interacción en ese rango.

El mérito de éste tipo de microscopía es la capacidad para detectar todos los tipo de rangos electromagnéticos, tanto los cortos como los largos, fuerzas de interacción punta-muestra como lo son la electrostática, magnetoestática, Van der Waals, química, adhesiva, y elástica. No obstante, estamos más interesados en una sola de esas fuerzas, la magnetoestática. Por lo tanto, hay que separar la señal topográfica y la señal magnética. Esto se puede hacer simplemente barriendo la superficie relativamente lejos usando el modo de altura constante. A tal distancia, las interacciones punta-muestra de largo alcance, como las interacciones magnetoestáticas y electrostáticas dominan. Ésta última señal es ignorada a menudo, pero tiene que ser considerada para obtener una señal magnetoestática pura. Una contribución electrostática está presente siempre que la punta y la muestra presentan diferentes funciones trabajo ϕ_1 y ϕ_2 , lo que da lugar a una diferencia de potencial de contacto (CPD). Para evitar la interferencia entre señales electrostáticas y magnetoestáticas, el CPD tiene que ser compensado aplicando un voltaje de polarización apropiado, $V_{Bias} = -V_{CPD}$ con $eV = \Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$, como se muestra en la Figura 18.

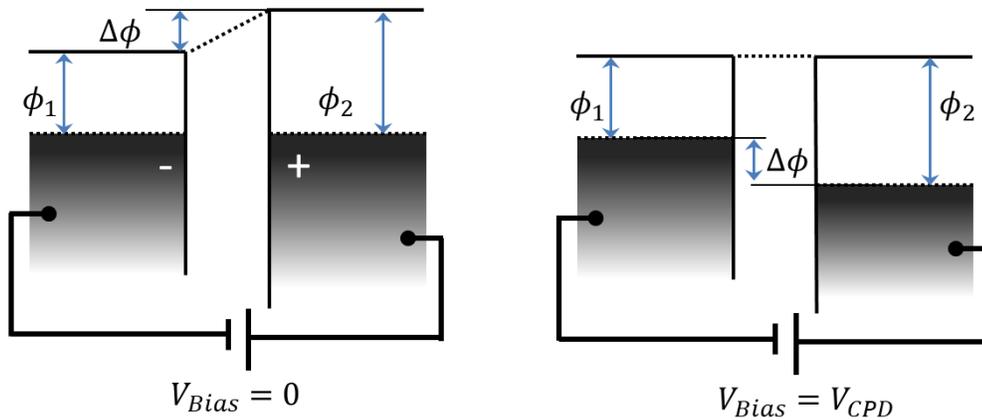


Figura 18. Diagrama de la relación entre la función trabajo ϕ_1 y ϕ_2 de dos materiales, por ejemplo la punta y la muestra, aplicando un voltaje de polarización. La compensación se logra porque $eV = \Delta\phi$.

El factor más importante para la magnitud de la señal MFM, así como para la calidad de imagen y su fácil interpretación, es el estado magnético de la punta. Para abordar ese problema, es útil examinar la interacción magnetoestática entre dos cuerpos macroscópicos como la punta y la muestra. La energía de interacción E_{TS} puede ser escrita como:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_t(0)\rho_s(eV)T(eV, eV, d, \phi) \quad (6)$$

Las imágenes MFM se adquieren generalmente en el denominado "modo de altura de elevación". En esta modalidad de dos pasos, cada línea se escanea dos veces y se registran dos imágenes

diferentes del área de muestra seleccionada. La primera exploración se realiza en modo de toma estándar para adquirir y registrar la topografía, mientras que la segunda exploración se realiza en modo sin contacto, con el fin de detectar sólo fuerzas de interacción de largo alcance (por ejemplo, fuerzas magnéticas y eléctricas) Mapa de la muestra. Durante esta segunda exploración, la sonda sigue la trayectoria del perfil de muestra previamente grabado a una distancia seleccionada Δz (altura de elevación), que se mantiene constante en cada punto (x, y) del área escaneada, con el fin de eliminar cualquier posible Artefacto en la señal magnética debido a la variación en el largo alcance de las fuerzas de interacción de la muestra producidas por la modulación de la distancia real de la muestra.

2.6.1 Medidas de calibración

Como método de calibración para medidas en el STM usualmente se realiza el estudio de un cristal que se encuentre muy bien caracterizado. En éste trabajo se utilizó grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés). En la Figura 19 se muestran imágenes de topografía de un cristal de HOPG obtenidas con un BIAS de 150mV y *setpoint* de 4 nA, en a) se observan las filas de átomos, después en b) se muestra una imagen a mayor amplificación en donde se estudió su perfil de altura, la línea verde marca la dirección que siguió la punta del STM y en c) se muestra la gráfica del perfil altura (Z) vs. distancia (X) en amstrongs. La distancia entre dos máximos del perfil se interpretan como la distancia interatómica y se midió en 2.46 \AA , que corresponde a la distancia entre los átomos B de la estructura cristalina del grafito pirolítico (Nicklow, Wakabayashi, & Smith, 1972).

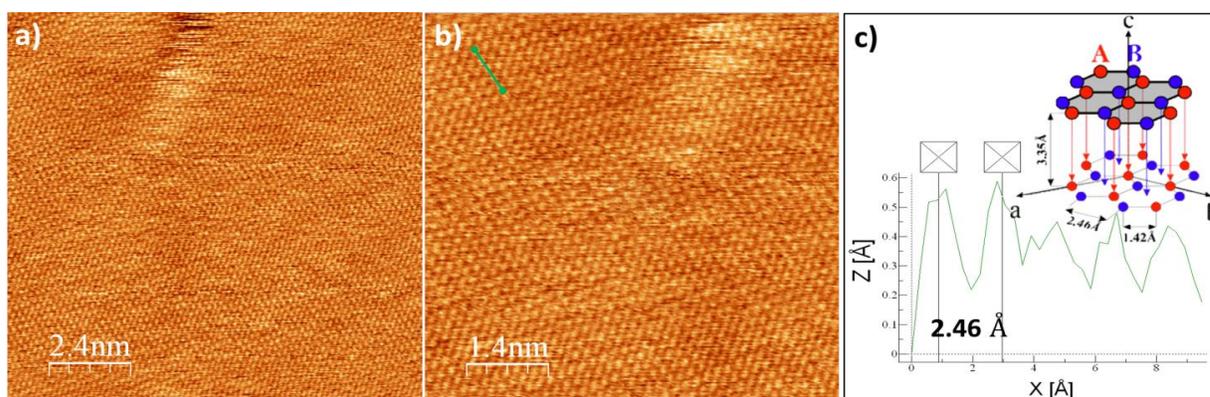


Figura 19. Imágenes de HOPG obtenidas con el STM, en a) se observan las líneas de átomos alineados, en b) la imagen se tomó a mayor amplificación y la línea verde marca la zona donde en c) se muestra el perfil de alturas.

Capítulo 3. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización morfológica, propiedades ópticas, densidad de estados y dominios magnéticos de películas de ZnO y ZnO dopado con Mn. La morfología de la superficie de las películas fue estudiada mediante las técnicas microscopía electrónica (SEM), de tunelamiento (STM) y de fuerza atómica (AFM) en modo contacto. Las propiedades ópticas fueron evaluadas mediante catodoluminiscencia (CL) y permitieron determinar las energías de emisión asociadas a defectos cristalinos en las muestras estudiadas. La densidad de estados local del ZnO y ZnO:Mn fue medida mediante la técnica de STS a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido (77 K). Por último, las muestras dopadas con Mn fueron caracterizadas por microscopía de fuerza magnética MFM para determinar sus dominios magnéticos.

3.1 ZnO sin dopar

Se estudió un monocristal de ZnO con orientación (0001), de 5mm×5mm×0.5mm pulido sobre la cara del Zn y con una rugosidad superficial menor a 5Å (“MTI Corp - Leading provider of lab equipments and advanced crystal substrates - Search,” n.d.). Las propiedades físicas de este monocristal fueron comparadas con las observadas en películas de ZnO crecidas sobre Si por depósito de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés), las cuales mostraron un espesor de 100 nm.

3.1.1 Morfología

Las imágenes obtenidas por SEM en el monocristal de ZnO mostraron que si bien su superficie es homogénea y lisa presenta algunos defectos tipo hundimientos o depresiones conocidos en la literatura como “pits”, que oscilan entre los 600 nm de ancho hasta 1.5 μm de largo (Figura 19). Las imágenes panorámicas de estos defectos revela que su distribución es aleatoria (Figura 19 (a)), mientras que las imágenes adquiridas a altos aumentos revelaron que en ocasiones estos defectos presentan arreglos de líneas paralelas, sugiriendo que pudieran haber sido formados por la presencia de dislocaciones cristalinas (Figura 19 (b)).

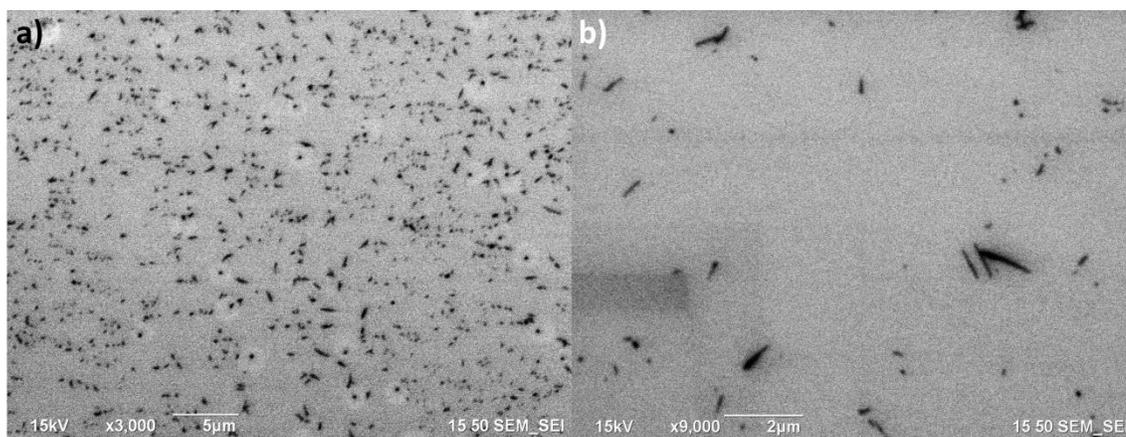


Figura 19. Imágenes de SEM del monocristal de ZnO, adquiridas a distintas ampliaciones

La caracterización morfológica del monocristal de ZnO también se estudió usando el STM, que al tener una mayor resolución espacial que el SEM permitió observar con mayor detalle la superficie del monocristal. En la Figura 20 se presenta en a) la imagen de un área de $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ y en b) su representación en 3D donde se observa que la superficie del monocristal está formada por una estructura de granos aparentemente sinterizados, con una variación en altura prácticamente nula sobre la superficie del monocristal (eje Z en Figura 20 (b)).

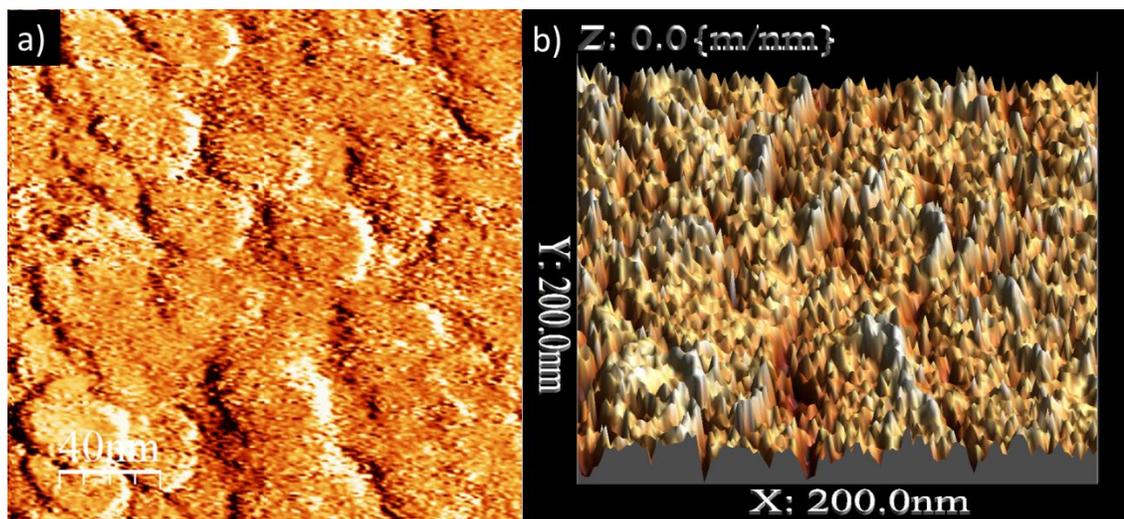


Figura 20. a) Imagen de STM de la superficie del monocristal de ZnO sobre un área de $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ y b) su representación en 3D.

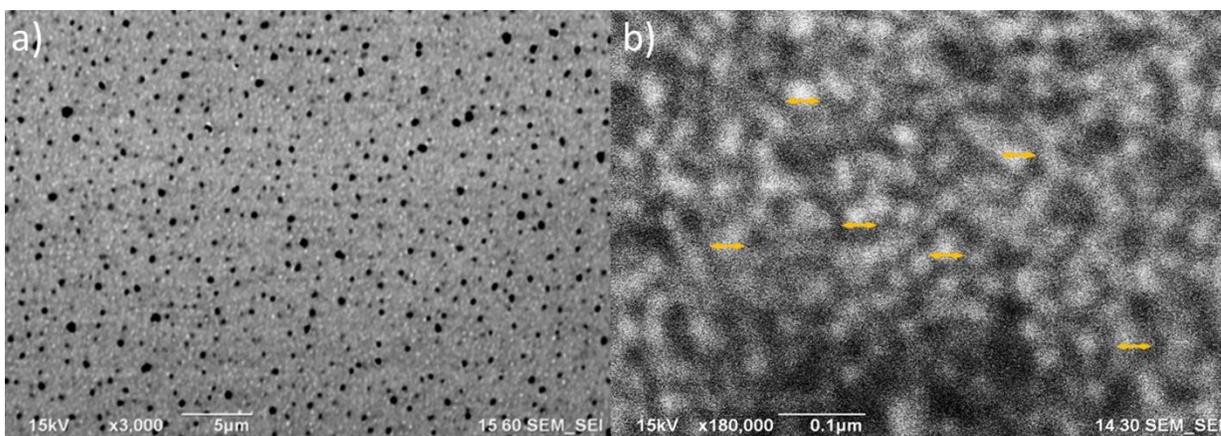


Figura 21. Imágenes de SEM de la película de ZnO crecida por ALD adquiridas a distintas ampliaciones.

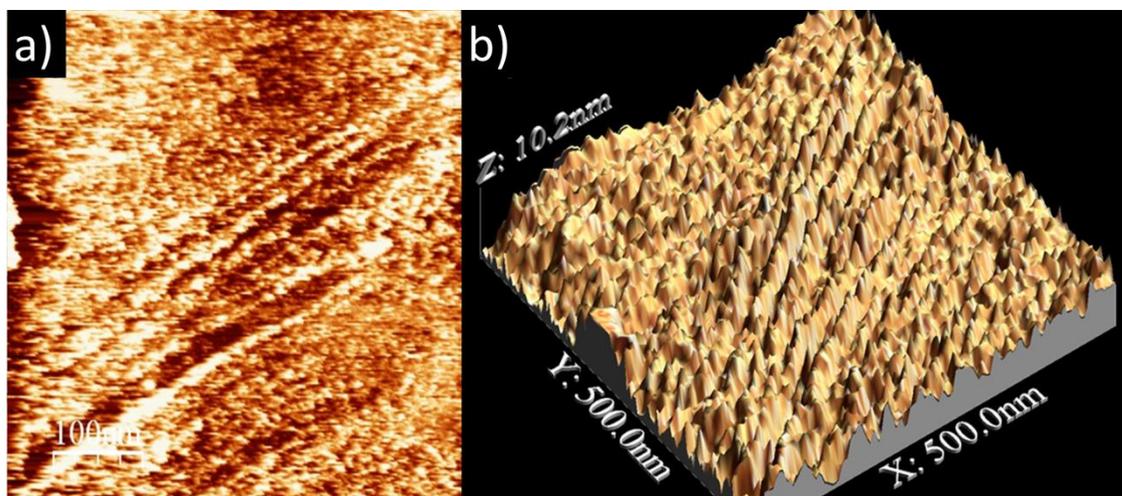


Figura 22. Imágenes de STM de la superficie de la película ZnO crecida por ALD a) 500 nm×500 nm b) y su representación en 3D.

La Figura 21 muestra un par de imágenes típicas de SEM obtenidas de la película de ZnO crecida por el método de ALD. La Figura 21 (a) muestra que su superficie es homogénea, aparentemente sin rugosidad y formada por numerosos huecos, o “pits”, dando un aspecto similar a la superficie del monocristal (Figura 19 (a)). La Figura 21 (b) muestra una imagen de SEM adquirida a mayor ampliación, revelando que la muestra está conformada por granos con diámetros entre los 40 y 50

nm, en analogía a lo observado por otros autores también en películas de ZnO crecidas por ALD (Lim & Lee, 2006; Yuan et al., 2013).

La morfología superficial de esta película también se estudió usando el STM, revelando claramente su estructura granular con diámetros de aproximadamente 30 nm y altura máxima de hasta 10.2 nm, como muestran las Figuras 22 a) y b). Esta película como se indicó previamente tiene un espesor de 100 nm.

3.1.2 Propiedades ópticas

En general, las propiedades luminiscentes del ZnO han sido ampliamente estudiadas por diversos autores, encontrando que el ZnO sin dopar presenta espectros de luminiscencia típicamente compuestos por una emisión de borde de banda (centrada en 3.18 eV (Zhang, Wei, & Zunger, 2001)), y algunas otras relacionadas con la presencia de defectos cristalinos en el ZnO. Así, las más conocidas son la emisión azul asignada a Zn intersticial (centrada en 2.74 eV), la emisión verde atribuida a vacancias de O alrededor (centrada en 2.5 eV) y la emisión amarilla atribuida a las vacancias de Zn (centrada en 2.24 eV (Janotti & Van De Walle, 2009)).

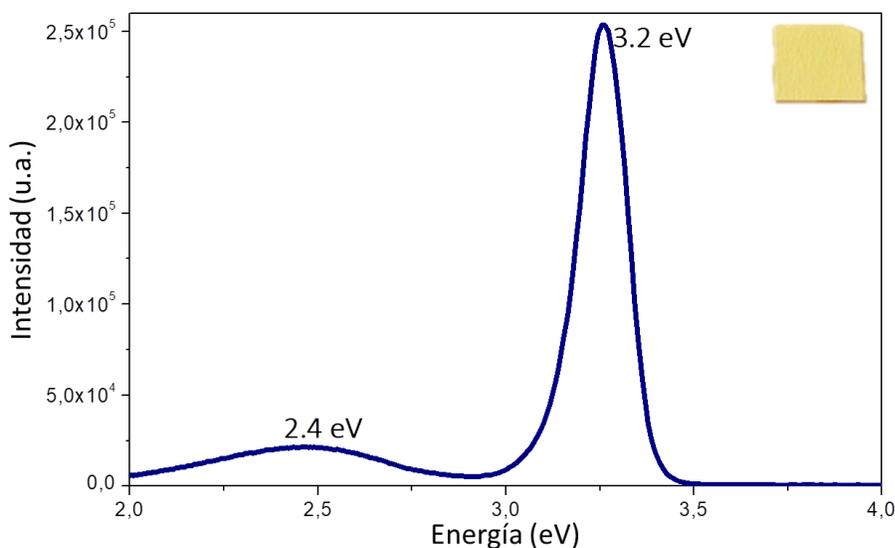


Figura 23. Espectro de CL del monocristal de ZnO, en la esquina superior derecha una fotografía de la muestra.

La Figura 23 muestra un espectro típico de catodoluminiscencia (CL) adquirido del monocristal de ZnO revelando dos emisiones bien definidas; la más intensa centrada en 3.2 eV y que corresponde al borde de banda del semiconductor, y la segunda menos intensa centrada en 2.45 eV que corresponde a la emisión verde del ZnO, la cual como se ha dicho está asociada a la presencia de vacancias de oxígeno. Para un monocristal de ZnO de alta calidad cristalina y pureza, como el estudiado en este trabajo, resulta notorio observar que posee defectos puntuales, los cuales posiblemente fueron generados en las fronteras de grano identificadas por STM (Figura 23 (a)).

El espectro de las emisiones CL de la película de ZnO crecida por ALD se muestra en la Figura 24, el cual de forma similar al espectro anterior presenta una fuerte emisión de borde de banda, centrada en 3.2 eV y una emisión muy ancha y débil centrada en 2.45 eV, que como ya se mencionó se asocia a vacancias de oxígeno. Esta muestra sin embargo mostró para la emisión de borde de banda un orden de magnitud inferior al detectado para el ZnO monocristalino.

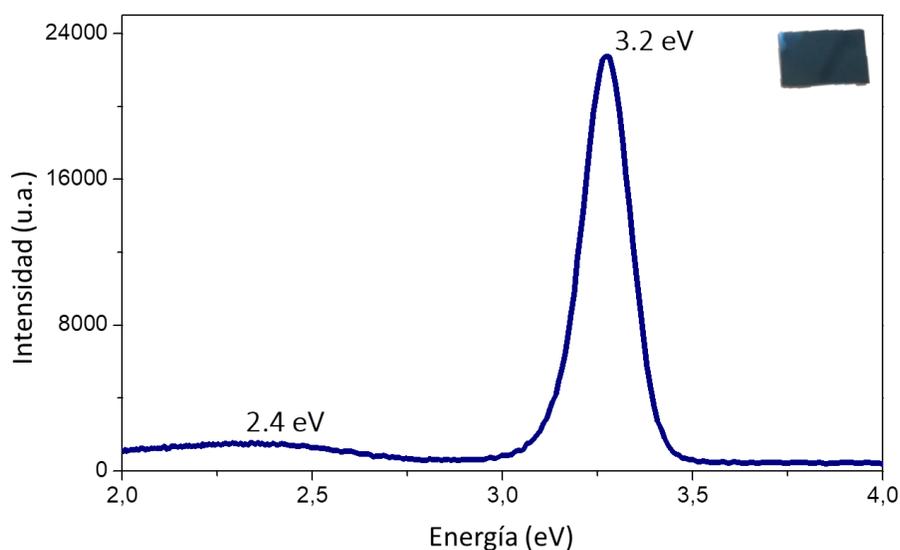


Figura 24. Espectro de CL de ZnO crecido por ALD, en la esquina superior derecha una fotografía de la muestra

3.1.3 LEED del monocristal

Con la finalidad de demostrar que la muestra de ZnO monocristalina es de alta calidad se realizó un estudio por difracción de electrones de baja energía (EELS, por sus siglas en inglés). La Figura 25 se muestra un típico patrón LEED obtenido para un potencial del haz de electrones de 25 eV que se hizo incidir en la superficie (0001) del monocristal de ZnO, es decir con su superficie formada por átomos de Zn. La geometría hexagonal de este patrón se distingue claramente en el arreglo puntos brillantes mostrados en la Figura 25, la cual ha sido reportada por varios autores (Dulub, Boatner, & Diebold, 2002; Reichelt et al., 2007). En la esquina superior izquierda de la imagen se muestra la estructura hexagonal del ZnO orientada verticalmente como referencia. La imagen de la figura (b) es una imagen filtrada que muestra el patrón (1×1) de la superficie del monocristal de ZnO, en donde se han señalado en rojo los puntos brillantes que forman el arreglo hexagonal de la superficie (0001) de la estructura cristalina mostrada en la figura (c).

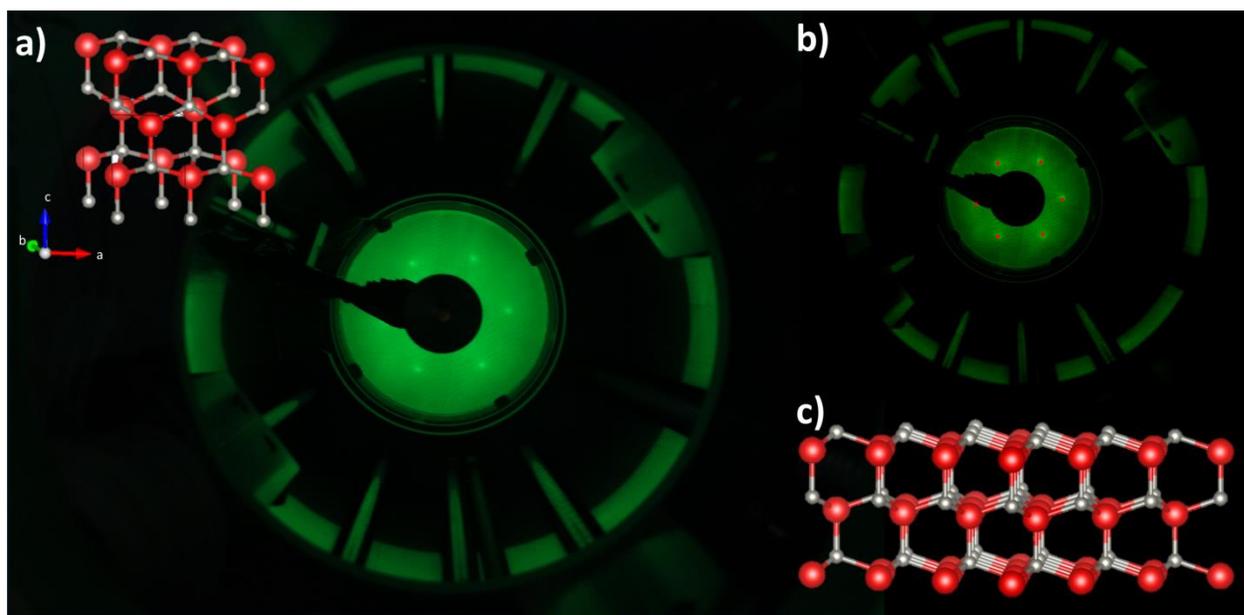


Figura 25. Imágenes de la estructura cristalina de la superficie pulida del ZnO con orientación (0 0 0 1)-Zn obtenidas mediante LEED.

3.1.4 Densidad de estados local

Como se ha indicado en el capítulo 2, la densidad local de estados local puede ser calculada directamente a través de medir la conductancia túnel con el STM, operado en modo de espectroscopia túnel (STS). Esta corriente túnel varía en función de la diferencia de voltaje aplicado entre la muestra y la punta del STM. Estas mediciones fueron adquiridas bajo condiciones de ultra alto vacío 1×10^{-10} Torr y a una temperatura de 77 K, obteniendo decenas de curvas de conductancia túnel en cada una de las al menos 5 diferentes regiones de las muestras estudiadas. Estas mediciones de conductancia se realizaron una vez establecidas las condiciones óptimas para adquirir una imagen de STM estable, en modo de operación de corriente constante, activando en el software de control del microscopio una rutina de amplificación de corriente túnel regulada por un sistema lock-in. Cabe señalar que además se adquirieron curvas de conductancia túnel variando la distancia entre punta y muestra, y cambiando eventualmente la zona de medición para evitar efectos de inestabilidad por acumulación de carga inducida durante la polarización de la muestra (Herrera-Zaldívar, Valenzuela-Benavides, & Pal, 2005).

En la Figura 26 se muestran las curvas de $I(V)$ representativas del monocristal de ZnO y debajo de cada una de ellas su correspondiente gráfica de conductancia túnel, que representa a la densidad local de estados. Como se ha indicado previamente, las gráficas de conductancia túnel proporcionan información de la estructura electrónica del material en estudio, tal como su banda de valencia (B.V.), banda de conducción (B.C.), nivel de Fermi (localizado a 0 Volts) y estados profundos generados por defectos o impurezas; identificando además si son aceptores o donadores (Feenstra, 1990).

La curva (a) de corriente de la Figura 26 fue adquirida una vez establecida una separación entre punta y muestra al aplicar un BIAS de -2.5 V y un *setpoint* de -1.4 nA. La polarización aplicada a la muestra varió entre -4 y 4 V generando una curva $I(V)$ típica de un semiconductor, con intensidades mínima y máxima de -2.85 y 3.47 nA, respectivamente. La parte plana de esta curva corresponde al impedimento físico de generar una corriente túnel a energías próximas al nivel de Fermi (0 eV en la Figura 26), debido a la ausencia de estados electrónicos en la brecha prohibida de energía. La curva de conductancia túnel correspondiente a la curva de corriente (a) muestra que las bandas de valencia y conducción son formadas aproximadamente a partir de voltajes mayores a $|\pm 0.55 V|$, revelando una brecha prohibida de energía de ~ 1.1 eV.

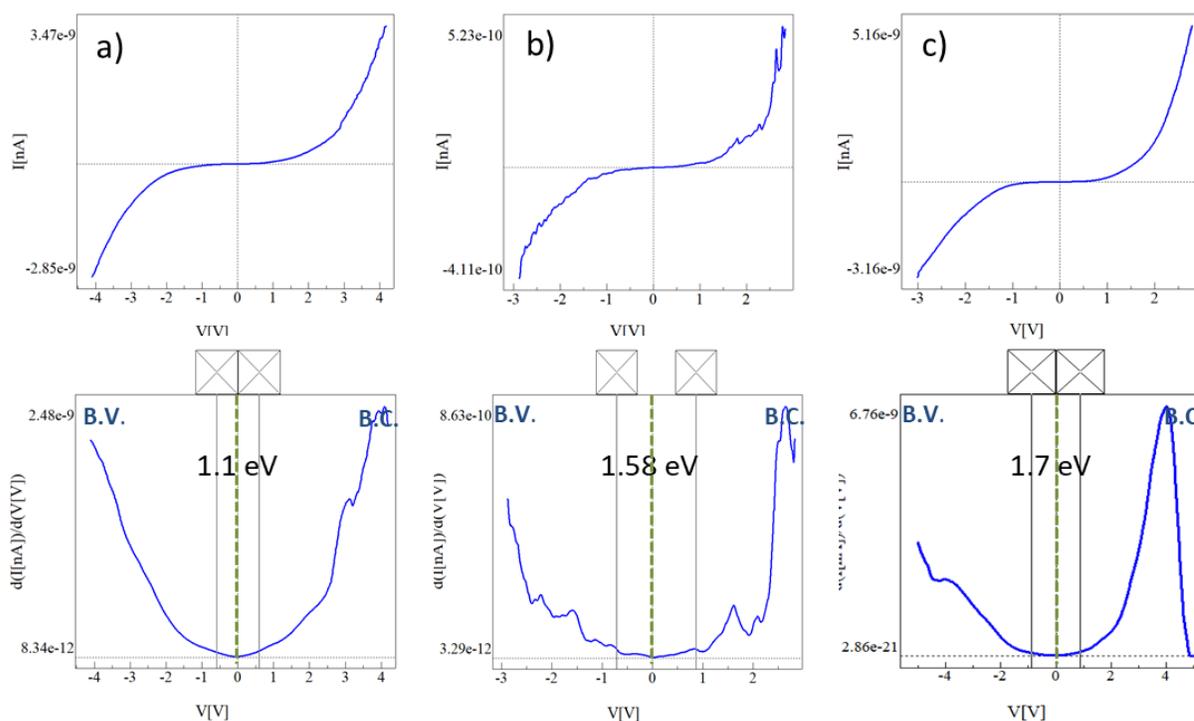


Figura 26. Curvas de $I(V)$ y sus correspondientes curvas de conductancia túnel del monocristal de ZnO, obtenidas con el STM en condiciones de ultra alto vacío y 77 K.

La curva (b) fue adquirida fijando una separación entre punta y muestra mayor a la usada durante la adquisición de la curva (a). Esto se consiguió al incrementar el potencial aplicado a la muestra y manteniendo el mismo valor de corriente túnel usando en (a), esto es, se aplicó un BIAS de -3 V y un *setpoint* de -1.4 nA. Estas condiciones mostraron un valor del gap de superficie de aproximadamente 1.5 eV. Esta curva $I(V)$ junto con su correspondiente gráfica de conductancia túnel aunque resultaron ser más ruidosas que las anteriores, revelaron de una forma más clara la región de la brecha de energía prohibida. Por último la curva c) se obtuvo al incrementar aún más la separación punta-muestra que en las dos medidas anteriores, al fijar el BIAS en -3.5 V y manteniendo el valor del *setpoint* en -1.4 nA. Para estas condiciones determinamos que el gap superficial corresponde a un valor de aproximadamente 1.7 eV.

Como se ha indicado previamente, los resultados mostrados en la Figura 26 corresponden a los resultados más representativos obtenidos en diversas regiones analizadas en el ZnO monocristalino, por lo que podemos concluir las siguientes propiedades. 1) Este semiconductor posee una naturaleza

intrínseca al mostrar un nivel de Fermi centrado entre las bandas de valencia y conducción. 2) Presenta una brecha de energía prohibida comprendida entre 1.1 y 1.7 eV que claramente es muy inferior a la del ZnO en bulto (3.3 eV), aparentemente debido a la presencia de carga libre, o cuasi-libre, en su superficie. Dicha carga eléctrica pudiera estar presente en las fronteras de grano que posee este material (Figura 20), como ha sido observado en otros semiconductores (M. Herrera-Zaldívar, A. Cremades, M. Stutzmann, 2009).

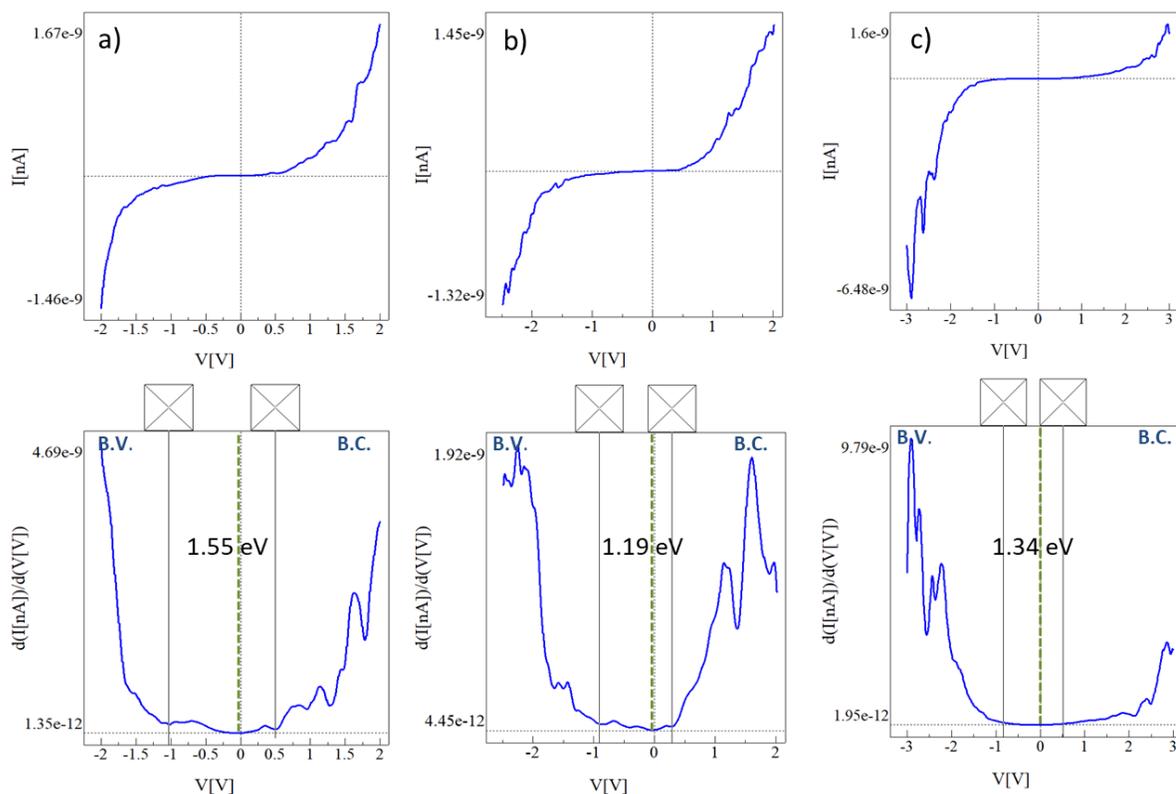


Figura 27. Curvas de $I(V)$ y sus correspondientes curvas de conductancia túnel de ZnO crecido vía ALD, obtenidas con el STM en condiciones de ultra alto vacío y 77 K.

Las curvas $I(V)$ representativas de las películas de ZnO crecidas por ALD se muestran en la Figura 27 que en general son más ruidosas que las del monocristal. En a) se presenta la curva de corriente-voltaje adquirida a -2 V de BIAS y -1.4 nA de *setpoint*, en la parte inferior la curva correspondiente a la conductancia donde se observa que hay un gap de 1.55 eV y que hay un claro desplazamiento del nivel

del Fermi. En la curva de conductancia de b) el gap medido es de 1.19 eV y también se observa el desplazamiento del nivel de Fermi, ésta curva fue obtenida con un BIAS de -2.5 V y un *setpoint* de -1.4 nA. Por último en c) el gap fue de 1.34 eV, sin embargo con los valores de BIAS -3 V y 1.4 nA no fue claro determinar la banda de conducción.

3.2 ZnO dopado con Mn

Los resultados que se muestran a continuación pertenecen a películas de ZnO:Mn crecidas por CBD sobre películas de ZnO, depositadas mediante ALD y cuya caracterización se describió anteriormente.

3.2.1 Morfología

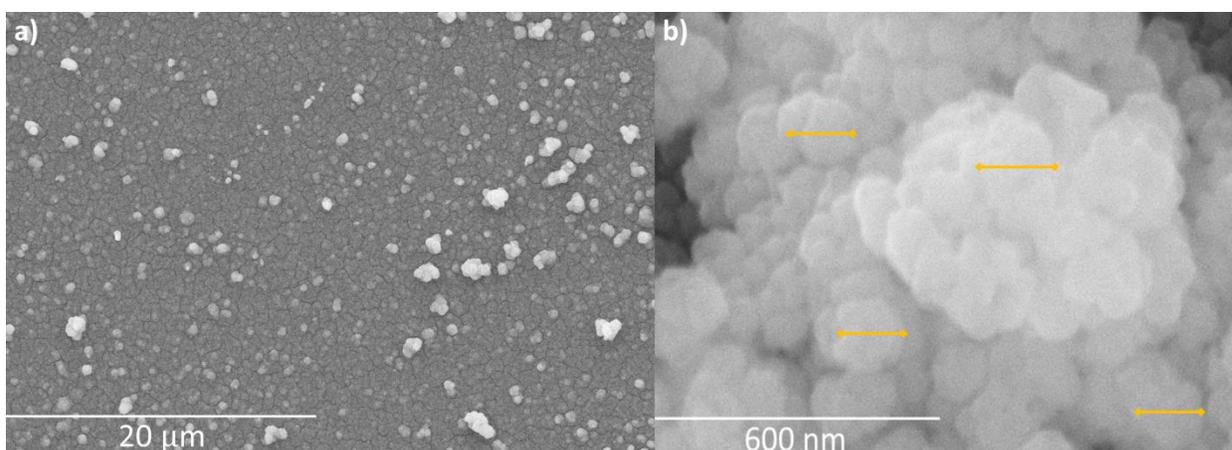


Figura 28. Imágenes de SEM a distintas ampliaciones de la película de ZnO dopado con Mn depositada por baño químico.

La morfología de las películas de ZnO:Mn sintetizadas por CBD y tratadas térmicamente se estudió usando un SEM con un cañón de electrones tipo emisión de campo, por lo que pudieron obtenerse imágenes con alta resolución espacial como las mostradas en la Figura 28. Estas películas mostraron un recubrimiento heterogéneo, compuesto de una película plana y granulada de ZnO:Mn y por numerosos aglomerados dispersos en la superficie de la película con diámetros que van desde los 400 nm hasta 1.5 μm. La morfología de estos aglomerados se muestra con mayor detalle en b), en donde se observa que estos son formados por gránulos de aproximadamente 100 nm de diámetro.

Con la técnica de AFM en modo contacto se adquirieron imágenes de topografía de diversas regiones libres de aglomerados de esta película de ZnO:Mn. La Figura 29 (a) muestra una imagen correspondiente al barrido del cantiléver de un área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, en donde se observa que los granos que componen la película de ZnO:Mn tiene forma triangular y tamaños de $\sim 300\text{ nm}$. La forma triangular de estos granos sugiere que fueron formados por el apilamiento atómico de los planos basales (0001) del ZnO, que poseen una geometría hexagonal. La representación 3D de esa imagen de topografía permitió apreciar además que la película es formada por el depósito apilado de estos granos formando un plano con variaciones en su altura de $\pm 20\text{ nm}$. La Figura 29 (b) muestra una imagen AFM obtenida de un área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ que abarcó tanto la superficie plana de la película, compuesta por granos triangulares, como un par de aglomerados depositados en su superficie. Estos últimos mostraron una altura de 500 nm en promedio y una longitud de hasta $1.5\mu\text{m}$, correspondiendo con lo observado por SEM.

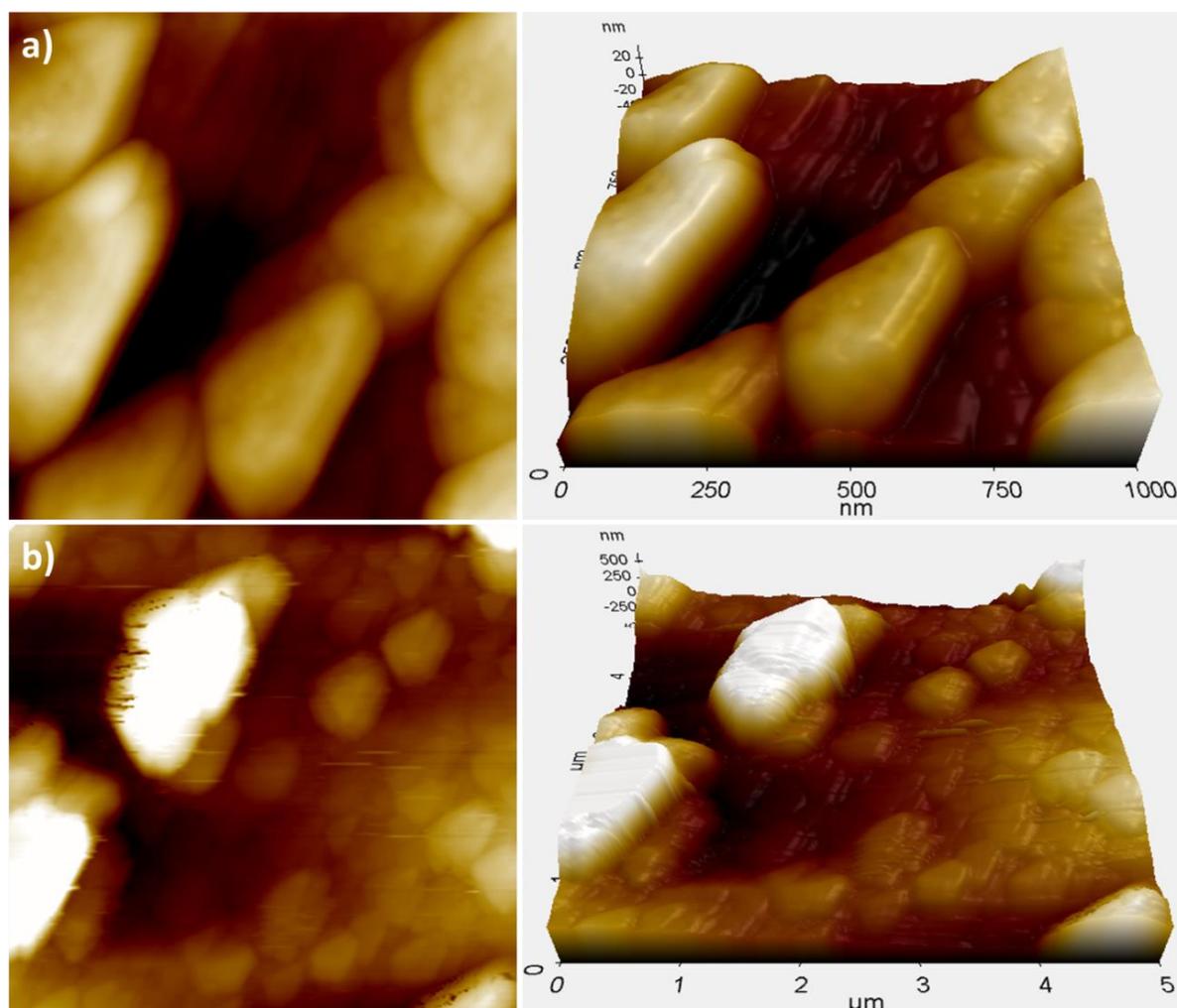


Figura 29. Imágenes de topografía de ZnO:Mn adquiridas con el AFM en modo contacto. En a) la escala es $1\mu\text{m}$ y en b) la escala es $5\mu\text{m}$, al lado derecho de cada imagen se encuentra su representación en 3D.

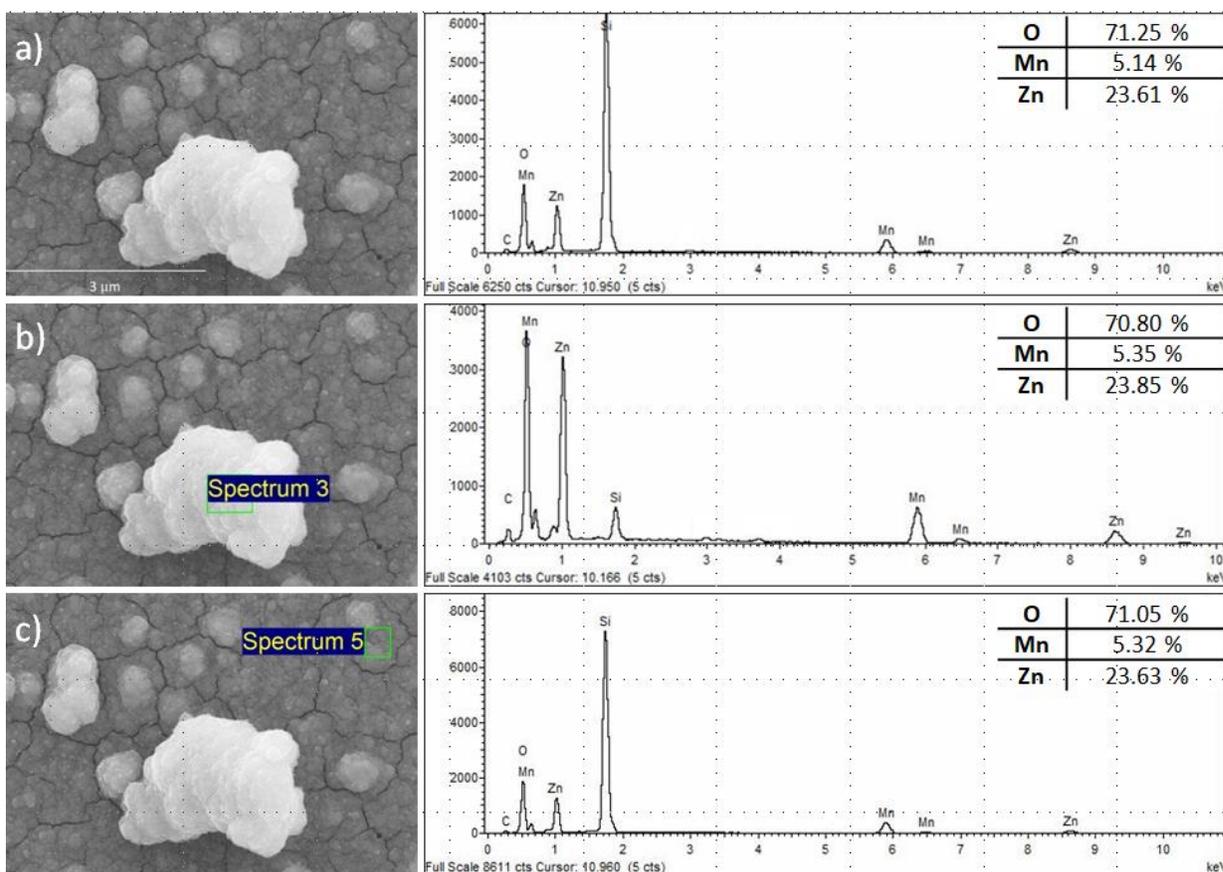


Figura 30. Imágenes de SEM de una zona típica de la muestra ZnO:Mn y sus correspondientes espectros de composición elemental. En cada inciso se varió el enfoque del haz para obtener el espectro y comparar su composición.

Mediante EDS fue posible determinar diferencias en la composición elemental entre la superficie plana y los aglomerados depositados en la película de ZnO:Mn. En la Figura 30, columna del lado izquierdo, se muestran las imágenes de electrones secundarios obtenidas durante este estudio, y del lado derecho sus respectivos espectros de EDS mostrando los picos correspondientes a los elementos presentes en las regiones estudiadas. La Figura 30 (a) muestra una imagen SEM panorámica de la película con su respectivo espectro a la derecha revelando que ésta es compuesta por Zn, O y Mn, además de Si proveniente del sustrato. La Figura 30 (b) muestra un espectro EDS adquirido sobre uno de los aglomerados revelando que las intensidades relativas entre los picos del Zn, O y Mn son iguales que en el primer espectro, con la única diferencia que el pico de Si disminuyó su intensidad de manera significativa. La Figura 30 (c) muestra un espectro adquirido en una región plana de la película, revelando la misma composición elemental que en (a) y (b), además de una señal muy intensa de Si. La Figura 31 muestra una imagen de SEM de alta resolución de una región plana de la película, mostrando la

presencia de grandes grietas formadas durante el depósito del ZnO:Mn, a través de las cuales el haz de electrones aparentemente excita al sustrato de Silicio para producir la intensa señal de este elemento en los espectros de EDS.

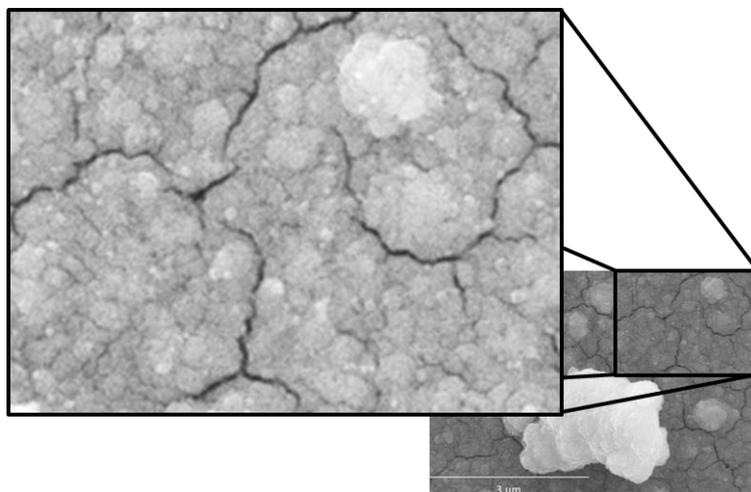


Figura 31. Amplificación de una imagen SEM de la muestra ZnO:Mn donde se observan grietas en el depósito.

En la Figura 32 muestra dos mapas de composición elemental de esta muestra, adquiridos en dos zonas distintas y a diferente amplificación, en donde se observa la morfología de la muestra obtenida con la señal de electrones secundarios (marcada con SEI), en verde la distribución del Zn, en rojo el O y por último en una combinación de ambos el Mn, las tres emisiones con línea espectral $K\alpha_1$. Estos resultados muestran que no hay una diferencia relevante en la composición elemental entre aglomerados y la superficie plana de la película de ZnO:Mn.

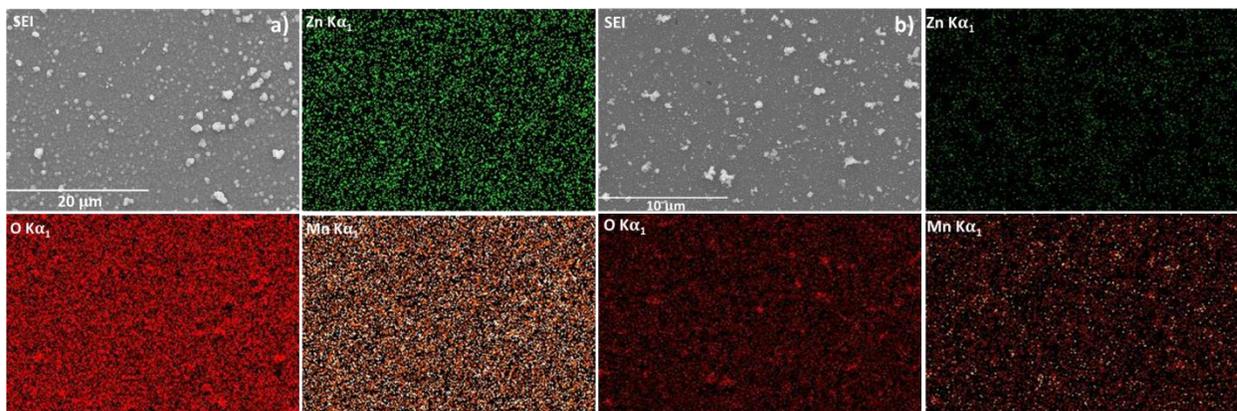


Figura 32. Mapa de EDS de dos diferentes regiones de la película de ZnO:Mn mostrando una composición homogénea.

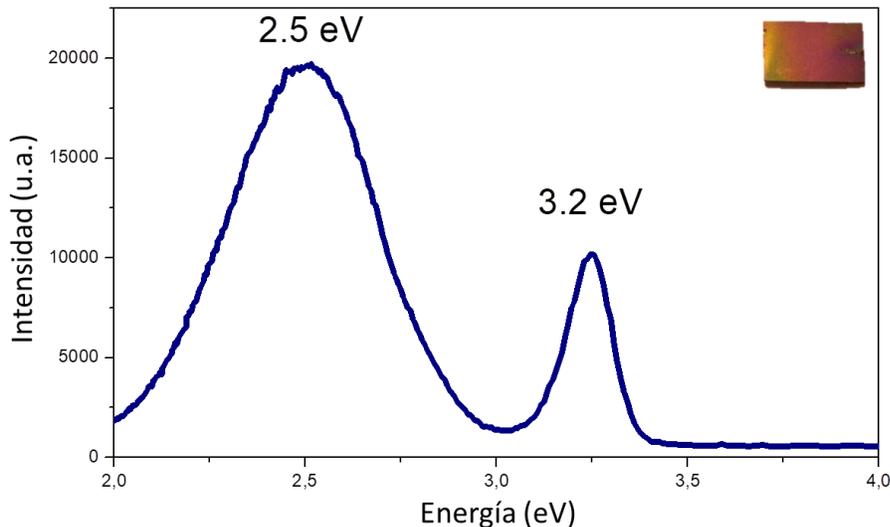


Figura 33. Espectro de CL de la película de ZnO:Mn, en la esquina superior derecha una fotografía de la muestra

3.2.2 Propiedades ópticas

Un espectro típico de CL obtenido de la película de ZnO dopado con Mn se muestra en la Figura 33, compuesto por dos emisiones claras centradas en 3.2 eV y en 2.5 eV. Como se ha dicho previamente, la primera corresponde al borde de banda del semiconductor y la segunda a la emisión verde asociada con la formación de vacancias de oxígeno. La intensidad de la emisión de defectos en este caso resultó ser más intensa que la del borde de banda, lo cual hemos atribuido tanto a la formación de este tipo de defectos de forma nativa durante la síntesis por CBD, como a la formación por la incorporación de Mn en el ZnO (Herrera, Morales, & Díaz, 2014; J.Kumar, 2008).

3.2.3 Densidad de estados local

Aproximadamente ochenta curvas de STS fueron adquiridas de la película de ZnO:Mn para asegurar la reproducibilidad de estas mediciones. La Figura 34 muestra dos curvas típicas I(V) y su correspondiente curva de conductancia. La curva a) fue adquirida bajo las mismas condiciones usadas en la curva (a) de la muestra de ZnO monocristalino (Figura 25(a)), esto es aplicando un BIAS de -2.5 V y fijando un *setpoint*

de -1.4 nA para establecer una separación punta-muestra equivalente para estas dos muestras. El espectro de conductancia mostró la formación de la banda de valencia del semiconductor en -1.2 V y la banda de conducción en aproximadamente 2.2 V, lo que corresponde a un valor en la energía prohibida de esta muestra de 3.3 eV. Esta curva además mostró un pico aproximadamente en 1.7 V (marcado con una flecha verde). Cabe señalar que este espectro fue reproducible en diferentes regiones de la película, usando las mismas condiciones de operación de STM para asegurar una separación punta-muestra constante.

La curva de $I(V)$ mostrada en (b) fue adquirida reduciendo la separación punta-muestra, fijando los valores de BIAS en -2 V y *setpoint* en -1.4 nA. Su espectro de conductancia correspondiente reveló un valor del gap de superficie de 3.3 eV, revelando además un par de picos de carácter donador alrededor de 1.1 eV y de 1.7 eV. Este espectro es analizado con más detalle en la Figura 35, calculando la conductancia normalizada, y en donde se hacen más evidentes los estados donadores mencionados, además de un estado aceptor bien definido en aproximadamente -0.5 eV.

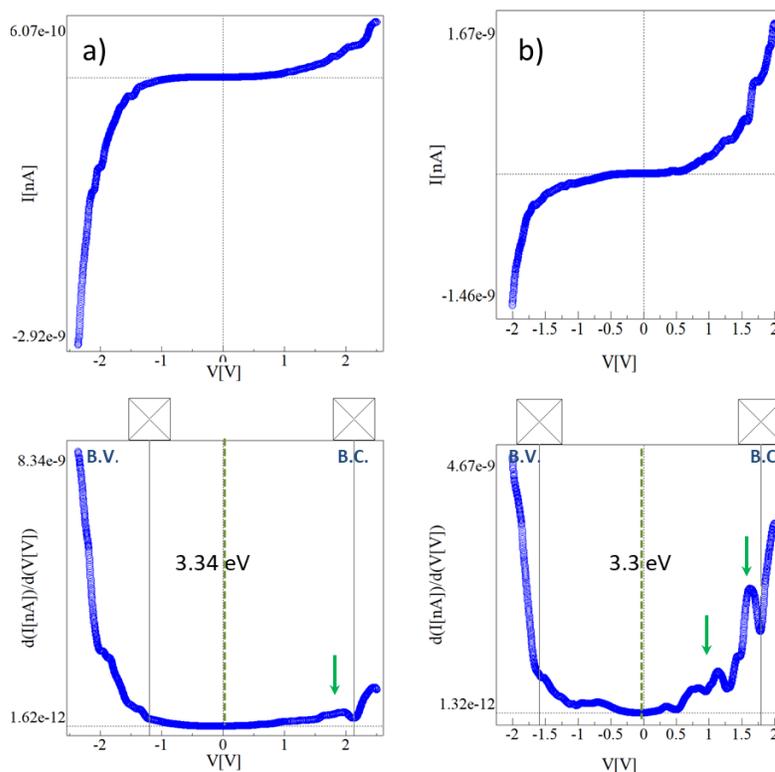


Figura 34. Curvas de $I(V)$ y sus correspondientes curvas de conductancia túnel de ZnO:Mn, obtenidas con el STM en condiciones de ultra alto vacío y 77 K

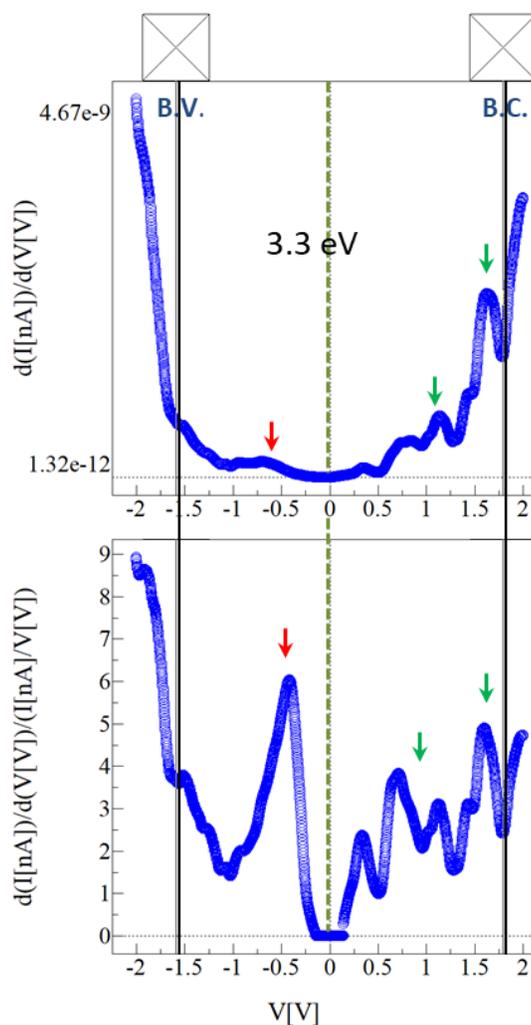


Figura 35. Curva de STS de ZnO:Mn, a) conductancia diferencial y b) conductancia diferencial normalizada.

3.2.4 Dominios Magnéticos

Como se explicó en el capítulo 2 el microscopio de fuerza atómica en modo magnético es una herramienta muy sensible para observar los dominios magnéticos en diversos materiales. Como método de calibración para esta técnica se adquieren siempre primero imágenes de topografía, fase y amplitud de un disco duro. En la Figura 36 se muestran los resultados típicos de esa calibración. En el inciso a) se muestra la topografía que se adquiere con la punta en el primer barrido sobre la muestra observando que la superficie tiene una morfología compuesta por múltiples ralladuras en su superficie. En la Figura (b) se muestra la misma zona pero de la imagen que representa los cambios de fase del movimiento oscilatorio del cantiléver, generados por la interferencia magnética; y en (c) la señal de cambios de amplitud también de la oscilación del cantiléver. Ambas figuras representan dominios magnéticos de $4.5 \mu\text{m}$ de largo y de $1 \mu\text{m}$ de ancho.

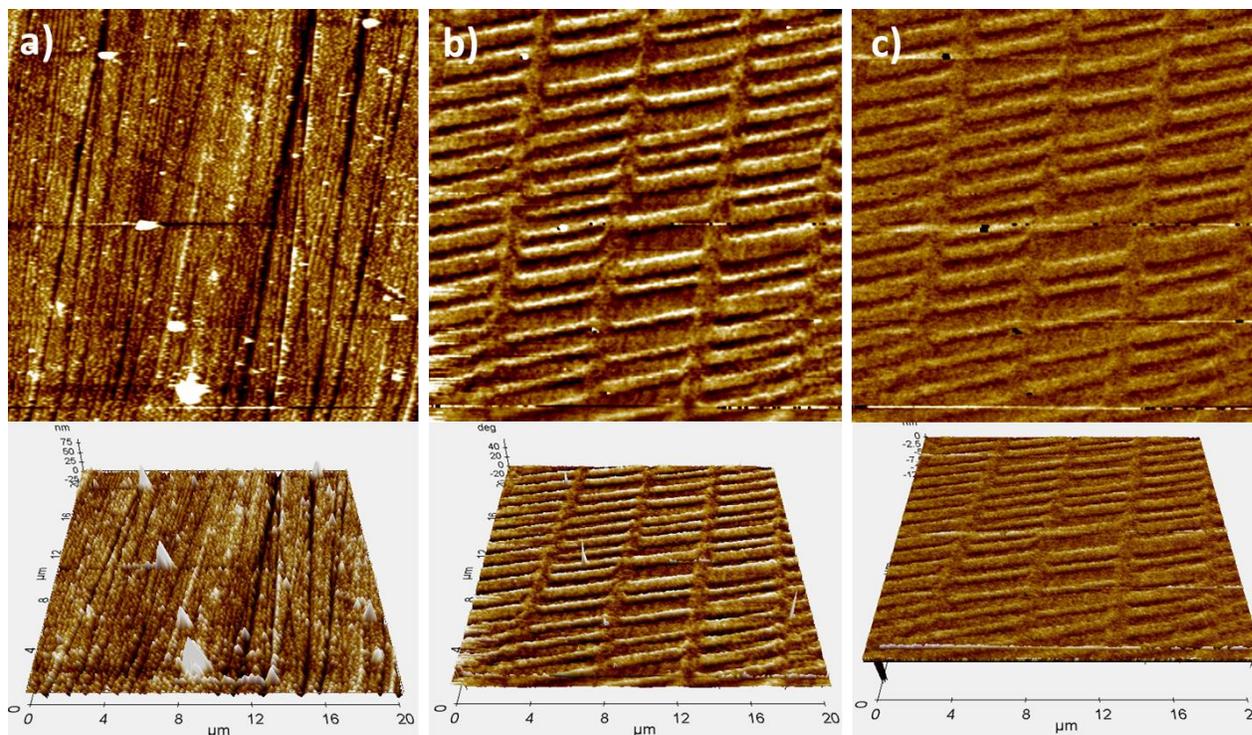


Figura 36. Imágenes en 2D y 3D de $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ de un disco duro adquiridas con microscopía de fuerza magnética.

Una vez que la punta magnetizada reprodujo con nitidez las imágenes de la señal magnética del disco duro, se procedió a realizar las medidas magnéticas de las muestras de ZnO:Mn. La Figura 37 presenta los resultados obtenidos de MFM en la película de ZnO:Mn. La Figura (a) muestra la señal de topografía adquirida de una región de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, mostrando tanto los granos de la superficie, como los aglomerados adheridos a esta. La Figura (b) corresponde a la señal de cambio de fase y la Figura (c) al cambio de amplitud en la oscilación del cantiléver por la perturbación magnética. Estas imágenes revelan claramente que las intensidades de cambio de fase y amplitud no corresponden con la señal de topografía (Schwarz & Wiesendanger, 2008). Dicha diferencia se hizo más evidente al ser representadas las imágenes en 3D, como muestra la Figura 38, resultando relevante que tanto los granos de la superficie plana de la película como los aglomerados adheridos a esta exhiban intensidades de cambio de fase similares. Esto último lo atribuimos a que el Mn como impureza magnética se encuentra presente homogéneamente tanto en los granos como en los aglomerados.

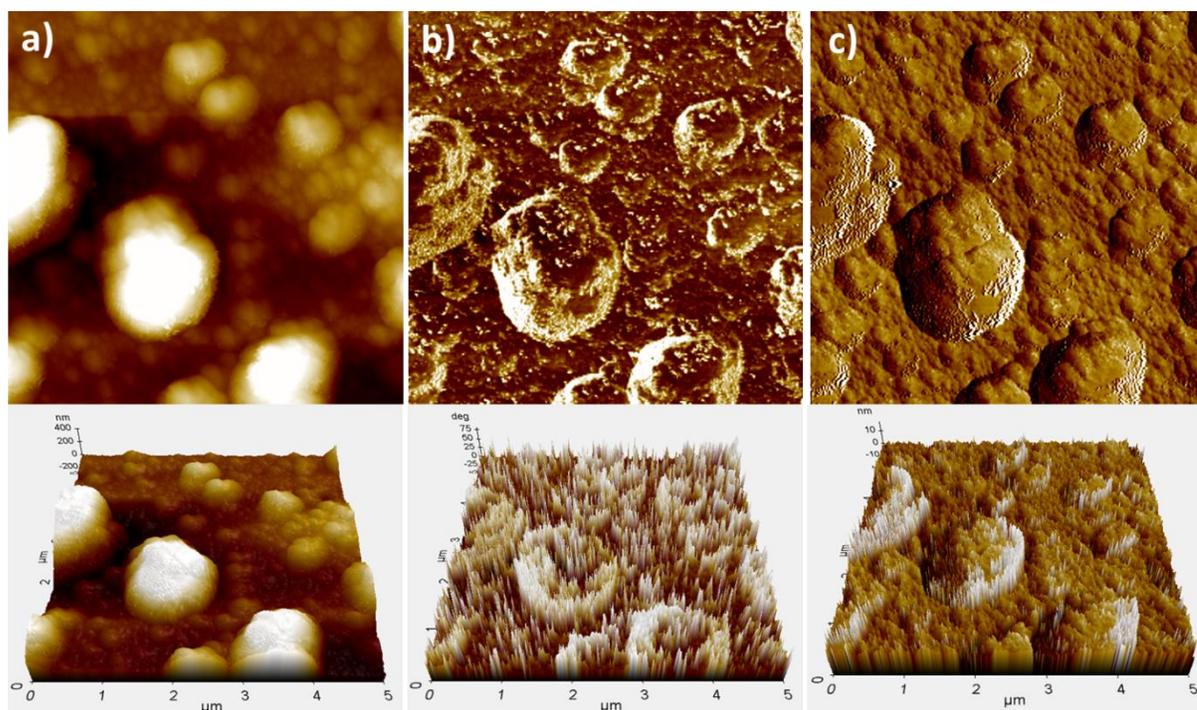


Figura 37. Imágenes en 2D y 3D de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de ZnO:Mn adquiridas por microscopía de fuerza magnética

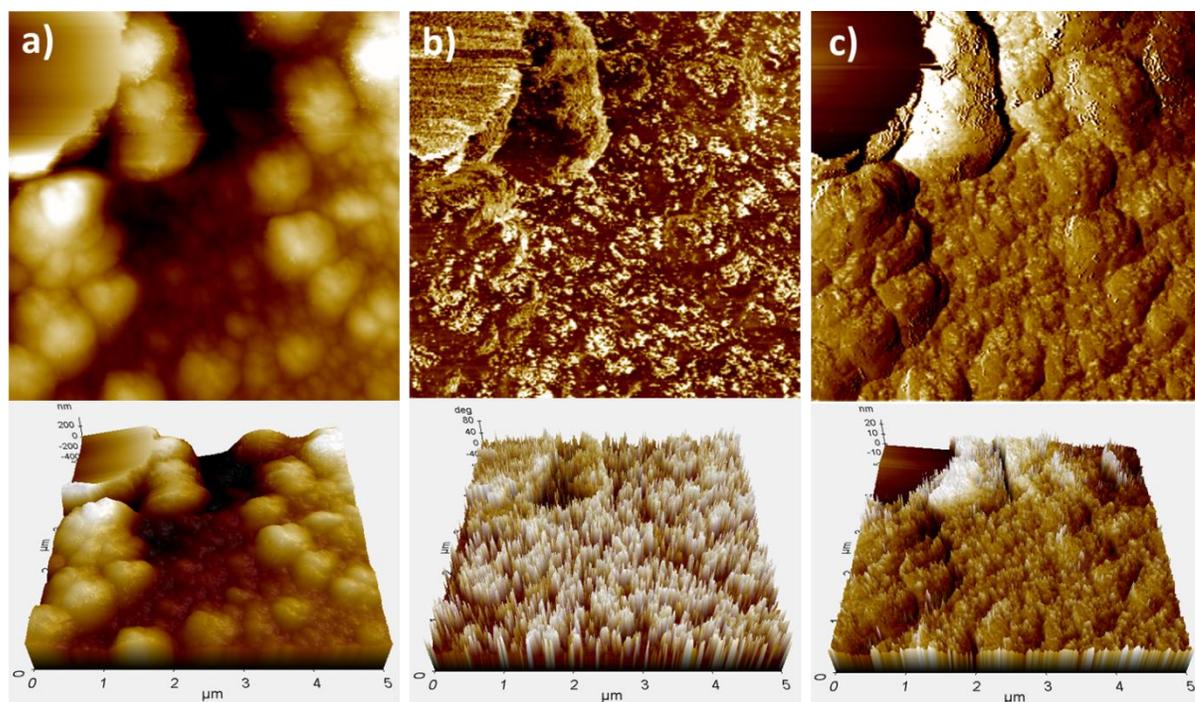


Figura 38. Imágenes en 2D y 3D de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de ZnO:Mn adquiridas con microscopía de fuerza magnética

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo de tesis se presentan los resultados de la caracterización de las propiedades morfológicas, luminiscentes, electrónicas y magnéticas del ZnO y de ZnO dopado con Mn. El estudio de estas propiedades en un monocristal de ZnO nos sirvió como referencia para compararlas con las obtenidas en películas de ZnO obtenidas por depósito de capas atómicas (ALD), y en películas de ZnO dopadas con Mn sintetizadas por depósito de baño químico.

Respecto a los resultados obtenidos del monocristal de ZnO, se observó que si bien su cristalinidad era lo suficientemente alta para revelar un patrón claro de difracción de electrones de baja energía, su espectro de catodoluminiscencia reveló una emisión de 2.45 eV asociada a defectos cristalinos tipo vacancias de oxígeno, además de una emisión de 3.2 eV correspondiente al borde de banda. Hemos atribuido que tales vacancias se generan en las fronteras de grano de este material, las cuales fueron identificadas mediante STM. Los resultados de espectroscopía túnel (STS) revelaron una brecha de energía prohibida en la superficie del monocristal de aproximadamente 1.5 eV, atribuido a una alta densidad de portadores de carga posiblemente inducidos por la presencia vacancias de oxígeno.

Los espectros de CL de las películas de ZnO sintetizadas por ALD mostraron dos emisiones centradas en 2.45 y 3.2 eV, con intensidades relativas muy similares a las observadas en el espectro de CL del monocristal de ZnO sugiriendo que este método de síntesis produce películas de alta calidad cristalina. Los estudios de STM de esta muestra revelaron la presencia de fronteras de grano, mientras que la STS mostro la que posee una brecha de energía prohibida de aproximadamente 1.5 eV.

La síntesis de películas de ZnO:Mn se realizó por CBD a 100 °C, realizando un posterior tratamiento térmico a 800 °C con un flujo de O₂. Estas muestras fueron sintetizadas sobre películas de ZnO (crecidas por ALD) para promover su crecimiento. Las mediciones de topográficas por AFM mostraron que la película es formada por granos triangulares con una orientación que corresponde con la orientación (0001) del ZnO.

Si bien la morfología de esta película dopada con Mn fue irregular, compuesta por numerosos aglomerados del mismo material adheridos a su superficie y distribuidos de forma aleatoria, su composición fue homogénea, obteniendo en toda la muestra una concentración de 5% de Mn. La incorporación del Mn en el ZnO así como la propia técnica de síntesis contribuyen a la generación de

defectos en las películas cuyo espectro mostró una intensidad mayor para los defectos que para el borde de banda.

Los resultados de STS revelaron que esta película posee tanto estados donadores en 1.1 y 1.7 eV sobre el nivel de Fermi, y estados aceptores a 0.5 eV por debajo del nivel de Fermi, todos ellos obtenidos bajo condiciones de ultra alto vacío (1×10^{-10} Torr). Por último, las mediciones de MFM mostraron que la respuesta magnética de la película fue clara mostrando una fuerte interferencia magnética en la oscilación del cantiléver tanto en su superficie como en los aglomerados adheridos a esta. Este resultado fue atribuido a la homogeneidad del ion Mn incorporado en el ZnO.

Literatura citada

- Awschalom, D. D., & Flatté, M. E. (2007). Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Physics* *Www.nature.com/naturephysics*, 3. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/194687254?pq-origsite=gscholar>
- Bardeen, J. (1961). Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters*, 6(2), 57–59. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57>
- Binnig, G., Quate, C. F., Gi, E. L., & Gerber, C. (n.d.). Atomic Force Microscope. Retrieved from <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- Bunaciu, A. A., Gabriela Udriștioiu, E., Aboul-Enein, H. Y., Gabriela Udr Stioiu, E., & Aboul-enein, H. Y. (2015). Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D., Julien, F. H., ... Schilfgaarde, M. van. (2000). Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science (New York, N.Y.)*, 287(5455), 1019–22. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
- Dulub, O., Boatner, L. A., & Diebold, U. (2002). STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0 0 0 1)-Zn, (0 0 0 1)-O, (1 0 1 0), and (1 1 2 0) surfaces. *Surface Science*, 519, 201–217. Retrieved from https://ac.els-cdn.com/S0039602802022112/1-s2.0-S0039602802022112-main.pdf?_tid=1c94b788-c777-11e7-a93f-00000aab0f01&acdnat=1510470185_da10e193efdb01123ae5256b76408344
- Feenstra, R. M. (1990). Scanning Tunneling Microscopy. In *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces* (pp. 357–379). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8777-0_11
- Friedrich, W.; Knipping, P. . von L. (1912). Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Math.-Phys., Classe K€o*, 303–322.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., ... Lifshin, E. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis : a Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Springer US.
- Herrera-Zaldívar, M., Valenzuela-Benavides, J., & Pal, U. (2005). STM and STS characterization of ZnO nanorods. *Optical Materials*, 27(7), 1276–1280. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.024>
- Herrera, M., Morales, A., & Díaz, J. A. (2014). CL from ZnO nanowires and microneedles Co-doped with N and Mn. *Semiconductor Science and Technology*, 29(5), 55003. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/5/055003>
- J.Kumar, G. S. (2008). Effect of Mn doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*, 310(7–9), 1841–1846.

<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2007.10.056>

- Janotti, A., & Van De Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys*, 72, 126501–29. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
- Lim, J., & Lee, C. (2006). Effects of substrate temperature on the microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer deposition. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.007>
- M. Herrera-Zaldívar, A. Cremades, M. Stutzmann, and J. P. (2009). Electrical properties of pinholes in GaN:Mn epitaxial films characterized by conductive-AFM. *Superlattices and Microstructures*, 45, 435.
- MTI Corp - Leading provider of lab equipments and advanced crystal substrates - Search. (n.d.). Retrieved November 10, 2017, from <http://www.mtixtl.com/search.aspx?find=ZnO%2C&log=false>
- N.D.Lang. (1986). Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 34(8), 5947–5950. Retrieved from <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.34.5947>
- Nicklrow, R., Wakabayashi, N., & Smith, H. G. (1972). Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite. *Physical Review B*, 5(12), 4951–4962. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4951>
- Reichelt, R., Günther, S., Wintterlin, J., Moritz, W., Aballe, L., & Menten, T. O. (2007). Low energy electron diffraction and low energy electron microscopy microspot *I*/*V* analysis of the (4×4)O structure on Ag(111): Surface oxide or reconstruction? *The Journal of Chemical Physics*, 127(13), 134706. <https://doi.org/10.1063/1.2779028>
- Sato, K., Bergqvist, L., Kudrnovský, J., Dederichs, P. H., Eriksson, O., Turek, I., ... Zeller, R. (2010). First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 82. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1633>
- Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Editors, D. P. (n.d.). Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Retrieved from <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-211-99311-8.pdf>
- Schwarz, A., & Wiesendanger, R. (2008). Magnetic sensitive force microscopy, 3, 1–2. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S1748013208700136/1-s2.0-S1748013208700136-main.pdf?_tid=5cfeb95e-70f1-11e7-bdad-00000aab0f6b&acdnat=1500956941_68e1f49997b36c33d3e264afdfcb53da
- Tersoff, J., & Hamann, D. R. (1985). Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2), 805–813. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>
- Wadas, A., Moreland, J., RiceR Katti, P. R., Rice, P., & Katti, R. R. (1994). Magnetic force microscopy images of magnetic garnet with thin-film magnetic tip. *Citation: Appl. Phys. Lett*, 64. <https://doi.org/10.1063/1.110837>

Wyckoff, R. (1986). *Crystal Structures* (2nd edn). New York: Wiley.

Yuan, N. Y., Wang, S. Y., Tan, C. B., Wang, X. Q., Chen, G. G., & Ding, J. N. (2013). The influence of deposition temperature on growth mode, optical and mechanical properties of ZnO films prepared by the ALD method. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.024>

Zhang, S. B., Wei, S.-H., & Zunger, A. (2001). Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205>

Anexos

A. CURVAS STS

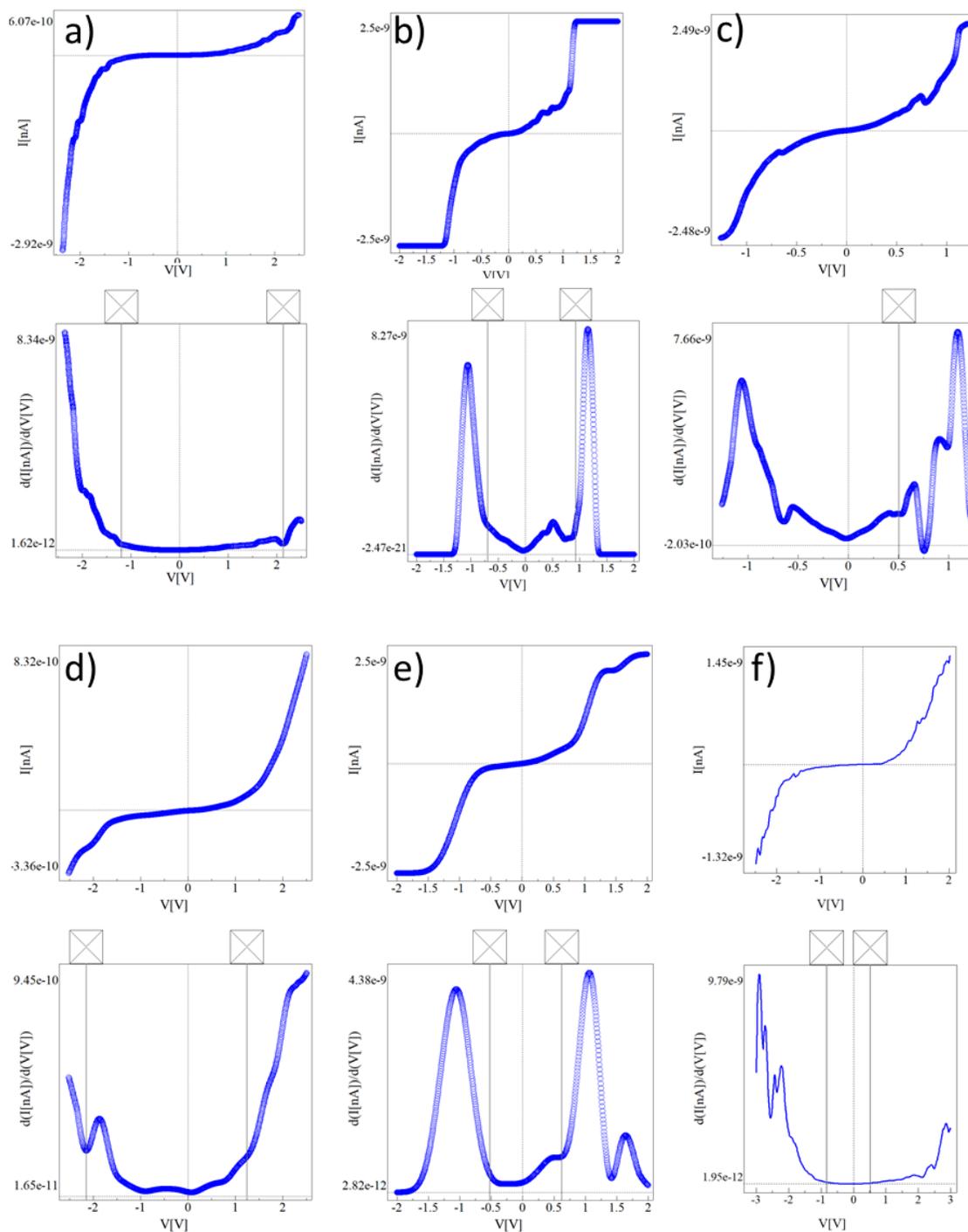


Figura 39. Curvas de STS y conductancia de la película de ZnO:Mn, bajo condiciones de ultra alto vacío y baja temperatura.