

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



**Programa de Posgrado en Ciencias en
Física de Materiales**

**Semiconductores magnéticos diluidos basados
en nanohilos de GaN**

Tesis

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

Presenta:

Gabriela Guzmán Navarro

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por

Gabriela Guzmán Navarro

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

Dra. Vivechana Agarwal

Dra. Catalina López Bastidas

Dr. José Valenzuela Benavides

Dr. Leonel Susano Cota Araiza



Dr. Leonel Susano Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física de
Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Gabriela Guzmán Navarro © 2016

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Gabriela Guzmán Navarro** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctora en Ciencias en Física de Materiales.

Semiconductores Magnéticos Diluidos basados en nanohilos de GaN

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

En este trabajo de tesis hemos identificado los defectos puntuales en películas, micro- y nanoestructuras de GaN formados por la incorporación de impurezas, que participan (o inhiben) en la generación de ferromagnetismo (FM) en este material. Para realizar este estudio se sintetizaron películas, micro- y nanoestructuras de GaN impurificadas con Mn, O y Cu usando la técnica de evaporación térmica (TE). Para identificar los defectos puntuales en estos materiales se realizaron diversos estudios, tales como: catodoluminiscencia (CL), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Su respuesta magnética se estudió usando un sistema SQUID operado a 100 K. Nuestros resultados mostraron que la temperatura de síntesis del GaN influyó significativamente tanto en la morfología de las micro- y nanoestructuras obtenidas, así como en la concentración de las impurezas incorporadas. Además de que la síntesis del GaN en un ambiente rico en N propició la generación de defectos tipo vacancias de galio (V_{Ga}). La incorporación de oxígeno en las nanoestructuras de GaN generó múltiples fallas de apilamiento atómico, las cuales además de reducir su calidad cristalina inhibieron sus propiedades ferromagnéticas incluso al ser codopadas con Mn. De acuerdo al estudio por XPS, las impurezas de oxígeno se incorporaron en la red de forma intersticial (O_i) y substitutional (O_N). Los resultados de CL mostraron que esta impureza genera una emisión luminiscente de 2.68 eV, asociada a una transición entre niveles electrónicos producidos por defectos puntuales tipo O_N (donador) y O_i (aceptor). Por otro lado, hemos encontrado que las impurezas de Mn y Cu se incorporan en la red cristalina del GaN en forma substitutional (Mn_{Ga} , Cu_{Ga}), en estado químico divalente (+2). En las muestras impurificadas con Mn se observó una banda ancha con varias componentes centradas en 1.9, 2.6 y 2.8 eV asociadas a transiciones entre estados introducidos en la banda prohibida por los iones de Mn y las bandas de conducción y valencia. Una de las conclusiones más importantes de este trabajo de tesis es que la incorporación de impurezas sustitucionales de oxígeno (O_N) promueve un incremento en la concentración de defectos tipo vacancias de nitrógeno (V_N) en el GaN que inhiben la generación de FM. En cambio la presencia de impurezas tipo Mn_{Ga} y Cu_{Ga} incrementa la generación de defectos tipo V_{Ga} . Hemos demostrado además que este último tipo de defecto participa en la generación de ferromagnetismo en el GaN, independientemente de que se encuentra en forma de película, micro- o nanoestructura. Finalmente, las propiedades magnéticas y de estructura de defectos observadas en las muestras de GaN se correlacionaron con las observadas en nanohilos de MnO, los cuales se sintetizaron también por TE, sobre microcristales de GaN. Mediante CL observamos que el MnO presenta defectos similares a los encontrados en las muestras de GaN codopadas con Mn y O. Este material en forma de nanohilos además mostró una clara señal ferromagnética, aún no reportada en la literatura.

Palabras clave: semiconductores, ferromagnetismo, nanoestructuras, nitruro de galio, catodoluminiscencia

Abstract of the thesis presented by **Gabriela Guzmán Navarro** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Materials Physics.

Diluted Magnetic Semiconductors based on GaN nanowires

Abstract approved by:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Thesis Director

In this thesis we identified the point defects formed by the incorporation of impurities into GaN that inhibit or contribute to the generation of ferromagnetism (FM) in the semiconductor. We synthesized films, micro and nanostructures of pure GaN and of GaN unpurified with Mn, O and Cu by thermal evaporation (TE). The point defects in this semiconductor were characterized by cathodoluminescence (CL), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The magnetic response of the samples was studied by SQUID at 100 K. Results indicate that deposition temperature during synthesis of GaN significantly influenced the morphology of the obtained structures and the concentration percentage of the incorporated impurity. Besides, the synthesis of GaN in an N-rich environment generated gallium vacancy defects (V_{Ga}). The incorporation of O into GaN nanowires generated multiple stacking fault defects that diminished the purity of the GaN crystal structure. We also observed that O inhibits the generation of FM even in samples codoped with Mn. According to XPS results we identified that O incorporates into the GaN lattice as an interstitial (O_i) and substitutional (O_N) impurity. CL spectra showed the generation of a luminescent component centered at 2.68 eV associated to the transitions between electronic states produced by O_N and O_i point defects. On the other hand, we found that Mn and Cu impurities incorporate in the crystalline lattice of GaN as substitutional defects (Mn_{Ga} , Cu_{Ga}) in divalent state (+2). In CL spectra, a broad band with multiple components centered at 1.9, 2.6 and 2.8 eV was associated to transitions between states introduced by Mn ions in the forbidden gap and the valence (conduction) band of GaN. An important conclusion of this thesis is that O_N impurities increase the generation of nitrogen vacancies (V_N) that inhibit the generation of FM. Meanwhile, the presence of Mn_{Ga} and Cu_{Ga} increased the formation of V_{Ga} defects. We also proved that V_{Ga} participates in the generation of FM in GaN independently of sample morphology (film, micro or nanostructure). The magnetic and structural defect properties observed in GaN were correlated to those observed for MnO nanowires, also synthesized by TE over GaN microcrystals. Finally, by CL we found that MnO has similar defects to those observed for GaN codoped with Mn and O. In particular, these MnO nanowires presented a clear FM response that has not been reported before.

Keywords: semiconductors, ferromagnetism, nanostructures, gallium nitride, cathodoluminescence

Dedicatoria

Dedicada a mis papás Pedro Guzmán y Esther Navarro que con su apoyo sigo logrando llegar a donde quiero.

*“Todo el mundo tiene un espíritu que puede ser refinado,
un cuerpo que puede ser entrenado de alguna manera,
un camino adecuado a seguir.*

*Tú estás aquí para alcanzar tu divinidad interior
y manifestar tu iluminación innata”* **Morihei Ueshiba**

Agradecimientos

A CICESE por brindarme la oportunidad de realizar un proyecto de posgrado que enriqueció mi formación académica y profesional. Además de sus apoyos económicos mediante programas como *Fondo para apoyo al Doctorado de CONACYT* que me permitió realizar estancias de investigación y participar en congresos en el extranjero.

A CONACYT por el apoyo económico [No. Becario: 227762, CVU: 296835] para la realización del doctorado.

A los proyectos No. IN104414, 102519 y INFR-2011-1-163153 de PAPIIT-UNAM y CONACYT por el financiamiento de los recursos necesarios para la realización de esta tesis.

A mi asesor Dr. Manuel Herrera Zaldívar por su incondicional apoyo en mi formación como profesionista.

A mi comité integrado por la Dra. Vivechana Agarwal, Dra. Catalina López, Dr. José Valenzuela y Dr. Leonel Cota por sus valiosas aportaciones durante todo el doctorado.

A I. Pérez-Montfort, E. Aparicio, F. Ruiz, D. Domínguez, Dr. R. Silva, G. C. Vásquez, D. Maestre y Dr. R. Escudero por el soporte técnico ofrecido durante este proyecto.

A mis padres Esther Navarro y Pedro Guzmán por impulsarme a cumplir mis metas.

A Akhil Jain por apoyarme y alentarme a dar siempre lo mejor de mí.

A mi prima Gisel por cuidar de mi salud todo el tiempo.

A Laura A. Rosales por apoyarme en todo momento (Lilith y Roy también se lo agradecen).

A toda mi familia y amigos por preocuparse por mí y apoyarme siempre.

Tabla de contenido

	Página
Resumen español.....	ii
Resumen ingles.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xv
 Capítulo 1	
1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	5
1.1.2. Nanohilos de GaN.....	5
1.1.3. DMS a base de nanohilos de GaN.....	7
1.2. Hipótesis.....	9
1.3. Objetivo general.....	9
1.3.1. Objetivos específicos.....	10
1.4. Organización de la Tesis.....	10
 Capítulo 2	
2. Síntesis y técnicas experimentales.....	12
2.1. Evaporación Térmica (TE).....	12
2.2. Descripción del sistema de evaporación térmica (TE).....	13
2.3. Síntesis de GaN:X/Ni _{0.8} Cr _{0.2} /Si con X = Mn, O y Cu.....	16
2.4. Técnicas experimentales.....	16
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM, <i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	16
2.4.2. Catodoluminiscencia (CL).....	18
2.4.2.1. Sistemas experimentales empleados.....	21
2.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, <i>Transmission Electron Microscopy</i>).....	25
2.4.4. Difracción de Rayos X (XRD, <i>X-Ray Diffraction</i>).....	27
2.4.5. Espectroscopia RAMAN.....	29
2.4.6. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>).....	32

2.4.7. Microscopía Túnel de Barrido (STM, Scanning Tunneling Microscopy).....	35
2.4.8. Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device).....	38

Capítulo 3

3. Micro-nano estructuras de GaN:O.....	42
3.1. Introducción a las micro-nano estructuras de GaN:O.....	42
3.1.1. Síntesis de micro-nanoestructuras de GaN:O.....	42
3.2. Estructura cristalina de las muestras de GaN:O.....	43
3.3. Morfología en las muestras de GaN:O.....	47
3.4. Propiedades ópticas en las muestras de GaN:O (Caracterización de defectos con CL).....	51

Capítulo 4

4. Micro-estructuras de GaN:Mn.....	55
4.1. Introducción a las micro-nano estructuras de GaN:Mn.....	55
4.2. Síntesis de micro-nanoestructuras de GaN:Mn.....	55
4.3. Estructura cristalina y composición elemental de las muestras de GaN:Mn.....	56
4.4. Morfología en las muestras de GaN:Mn.....	62
4.5. Propiedades CL de las muestras de GaN:Mn.....	64
4.6. Magnetismo en las micro-nano estructuras de GaN:Mn.....	68

Capítulo 5

5. Nano-estructuras de GaN codopadas con Mn y O.....	72
5.1. Introducción a las nanoestructuras de GaN: Mn, O.....	72
5.2. Síntesis de nanoestructuras GaN:Mn, O.....	72
5.3. Estructura cristalina de las nanoestructuras de GaN:Mn, O.....	73
5.4. Morfología en las nanoestructuras de GaN:Mn, O.....	73
5.5. Composición elemental de las nanoestructuras de GaN:Mn, O.....	78
5.6. Catodoluminiscencia en la muestras de GaN:Mn O.....	84
5.7. Magnetismo en las nanoestructuras de GaN:Mn, O.....	89

Capítulo 6

6. Películas de GaN: X (X = Mn, O, Cu).....	91
6.1. Introducción a las películas de GaN: X (X = Mn, O, Cu).....	91

6.2. Síntesis de las Películas de GaN: X (X = Mn, O, Cu).....	91
6.3. Estructura cristalina de las películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu).....	92
6.4. Morfología en películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu).....	93
6.5. Composición de las películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu).....	94
6.6. Propiedades ópticas en las películas de GaN:X [X=Mn, O, Cu] (Caracterización de defectos con CL).....	98
6.7. Magnetismo en películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu).....	102
6.8. STM de películas de GaN:X [X=Mn, O, Cu].....	105
 Capítulo 7	
7. Nano-estructuras de MnO/GaN.....	111
7.1. Introducción a las nanoestructuras de MnO/GaN.....	111
7.2. Síntesis de nanoestructuras de MnO/GaN.....	111
7.3. Estructura cristalina de las muestras de MnO/GaN.....	112
7.4. Morfología en las muestras de MnO/GaN.....	112
7.5. Propiedades ópticas en las muestras de MnO/GaN (Caracterización de defectos con CL).....	116
7.6. Magnetismo en MnO/GaN.....	118
7.7. Potenciales áreas de investigación en MnO.....	121
 Capítulo 8	
8. Conclusiones y trabajo a futuro.....	122
8.1. Confirmación de la Hipótesis.....	122
8.2. Conclusiones generales.....	122
8.3. Trabajo a futuro.....	123
Literatura citada	125
Anexos	134

Lista de figuras

Figura		Página
1	Imágenes de (a) electrones secundarios (IES) y (b) CL de una microestructura de GaN dopada con Mn.....	2
2	Imágenes de (a) electrones transmitidos en TEM, (b) HRTEM, (c) electrones secundarios de SEM (IES-SEM) y (d) CL de nanohilos de Ga ₂ O ₃ [Guzmán G. et. al. (2011)].....	3
3	(a) Esquematización del espín y momento magnético intrínsecos de los portadores de carga. (b) Ordenamiento ferromagnético de los momentos dipolares. (c) Ordenamiento del espín en un SMD. Los “átomos” azules representan a las impurezas magnéticas.....	4
4	Esquema típico de un sistema de Evaporación Térmica (TE).....	12
5	(a) Esquema del sistema de evaporación. (b) Imagen del sistema indicando algunos de sus elementos principales.....	13
6	Sistema TE en operación durante la síntesis de nanoestructuras de GaN.....	14
7	Lámparas de calentamiento usadas en el sistema para la síntesis de GaN.....	15
8	Imagen del tubo interno con las franjas de los depósitos obtenidos para cada compuesto....	15
9	Esquema de los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	17
10	Señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra.....	18
11	Señales provenientes de un volumen dentro de la muestra debido a la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra.....	18
12	Microscopio SEM 1 JEOL JSM-5300 usado básicamente para los espectros adquiridos a baja temperatura (100K).....	22
13	Sistema de Catodoluminiscencia adaptado al SEM JEOL JSM-5300 para la toma de imágenes y espectros de CL. Donde los componentes que lo conforman son: A) fibra óptica, B) fotomultiplicador, C) monocromador, D) amplificador de corriente y E) mangueras para el flujo de N ₂	23
14	Esquema del sistema de captura de imágenes y espectros de CL.....	23
15	SEM 2 JEOL JIB-4500. (A) Detector de rayos X; (B) Monocromador; (C) perilla para insertar espejo parabólico.....	24
16	Interior de la cámara de SEM JEOL JIB-4500. Flecha amarilla indica la dirección de desplazamiento del espejo parabólico mostrado en el recuadro anaranjado.....	25
17	(a) Microscopio de transmisión JEOL JEM-2100F (STEM). (b) Componentes básicos de un TEM.....	26
18	Patrón de difracción de electrones típico de microestructuras de GaN.....	27
19	Esquema de Von Laue de la Ley de Bragg de la Difracción de Rayos-X (a) para una sola clase de átomos (b) un cristal compuesto de dos átomos distintos.....	28
20	(a) Esquema de un equipo de difracción de rayos-x y (b) Difractómetro de rayos-X Phillips X’pert x-ray usado en este trabajo de tesis.....	29
21	Esquema de sistema Raman usado para la adquisición de espectros Raman.....	30
22	Esquematización de las interacciones fotónicas.....	30
23	Espectro Raman de un nanohilo de GaN incidido con (a) luz polarizada perpendicularmente, y (b) paralelamente. [Livneh et. al. (2006)].....	31
24	Esquema un sistema de XPS. En el recuadro se muestra un espectro de energías de enlace correspondientes a una película de GaN/zafiro [Motamedi P. et. al. (2015)].....	33

25	Representación esquemática (A) las energías involucradas en el efecto fotoeléctrico; (B) generación del fotoelectrón; y (C) generación del electrón Auger.....	34
26	Sistema SPCEs para medidas con la técnica de XPS.....	35
27	Esquema (A) sistema punta muestra sin bias aplicado, (B) sistema con bias que permite el tuneo de electrones.....	36
28	Elementos básicos que componen un STM para la adquisición de imágenes de corriente túnel.....	37
29	Sistema STM PanScan UHV RT de la compañía RHK <i>Technology</i>	38
30	Magnetómetro SQUID [MPMS-5S] (a) Columna donde se introduce la muestra hasta llegar a (b) el selenoide supeconductor que se encuentra dentro de (c) el sistema para enfriar a temperatura de helio líquido a bajas presiones (alto vacío). El software para la adquisición de datos y control del equipo SQUID se encuentra en (d).....	39
31	(A) SQUID de la compañía <i>Quantum Desing</i> cuyo ancho es menor al diámetro de una moneda de 10 centavos. (B) Esquema de la colección de voltaje entre dos puntos al aplicar un campo magnético y una corriente prueba entre dos uniones Josephson. (C) Representación esquemática de cuanto de flujo.....	40
32	Magnetómetro SQUID MPMS-5S <i>Quantum Desing</i> , en el IIM de la UNAM en CU.....	41
33	Patrones de DRX de (a) muestra 1, (b) muestra 2, y (c) muestra 3 con estructura cristalina tipo wurtzita. Los * muestras picos de difracción correspondientes a la fase cubica del Au....	43
34	Espectro de Raman típico para las muestras 1-3 de GaN, donde se observan dos picos principales correspondientes a los modos fonónicos E2 (high) y A1 (LO) del GaN.....	44
35	Espectro de XPS de las muestras con las señales correspondientes de (a) N (1s), (b) Ga (2p), (c) O (1s), y (d) Ga (3d).....	45
36	Espectros de XPS deconvolucionados (a) y (b) de la señal de O (1s) de las muestras 1 y 3, respectivamente. (c) y (d) son las señales de Ga (3d) para las muestras 1 y 3, respectivamente. Los valores de R2 en los ajustes fueron (a) 0.99695, (b) 0.99824, (c) 0.99905 y (d) 0.99673.....	46
37	(a-c) Imágenes SEM de la muestra 1 (crecida a 900 ° C) mostrando varillas piramidales, y (d) varillas irregulares compuestas de terrazas triangulares enmarcadas con triángulos amarillos.....	47
38	Imágenes de ES-SEM típicas de las muestras (a) 2 y (b) 3. El recuadro en (a) muestra una nanovarilla compuesta por platos coplanares. El recuadro en (b) muestra un nanohilo con una nanopartícula esférica de oro en la punta. Las flechas amarillas señalan esferas de oro en los extremos de varios hilos.....	48
39	Mapas elementales adquiridos por EDS en TEM de un nanohilo de GaN de la muestra 3. (a) Imagen de TEM de la zona de análisis (recuadro amarillo), distribución de (b) N, (c) Ga, y (d) O.....	49
40	(a) Imagen de TEM de una varilla de la M1, el recuadro es un patrón de SEAD cuyo eje de zona es perpendicular a la dirección de crecimiento [0001]. (b-c) Imágenes de TEM de dos hilos de GaN diferentes de la M3. El hilo en (c) presenta franjas oscuras y una capa de material amorfo señalado con flechas negras. (d) Imagen de la punta del hilo en (c), la flecha blanca indica la dirección de crecimiento c y el recuadro los planos basales. (e-f) Imágenes de HR-TEM de los hilos con franjas revelando fallas de apilamiento en las franjas oscuras, indicando con líneas amarillas los ligeros cambios en la dirección de los planos atómicos. El recuadro en (f) muestra un hilo cuyas franjas son paralelas a la dirección de crecimiento c.....	50

41	(a) Espectros normalizados de CL adquiridos a 100 K de las muestras 1-3 etiquetadas en curvas de 1-3, respectivamente. (b-d) Espectros de CL deconvolucionados, de las muestras 1-3, en tres componentes. Uno centrado en 3.25 eV correspondiente a la emisión del borde de banda del GaN, y los otros dos centrados en 2.2 y 2.68 eV asociados a defectos puntuales. Recuadro en (d) representa la transición que origina la emisión en 2.68 eV.....	52
42	(a), (d) Imágenes de electrones secundarios de la muestra 1 y 3, respectivamente. (b), (e) Imágenes de CL monocromáticas adquiridas con un filtro centrado en 470 nm (2.6 eV) de las muestras 1 y 3. (c), (f) Imágenes de CL monocromáticas obtenidas con un filtro centrado en 620 nm (2.0 eV) de la muestra 1 y 3, respectivamente.....	53
43	Patrones de DRX de (a) muestra S1, (b) muestra S5, y (c) muestra S6 impurificadas con Mn presentando una estructura cristalina tipo wurtzita.....	56
44	(a,b) Imágenes de SEM con sus respectivos mapas elementales detectados con EDS en el SEM de la muestra S5.....	57
45	Mapas de composición elemental de la muestra S6 adquiridos por EDS en SEM.....	58
46	Mapas elementales adquiridos en (a) el borde de la muestra y (b) zona con parte del sustrato de Si descubierto.....	58
47	Espectros de XPS de las muestras (a) S5 y (b) S6. Señales de las energías de enlace correspondientes a Ga-N y la detección de la incorporación del Mn en la superficie de las muestras.....	59
48	Espectros de XPS adquiridos para N (1s), Ga (2p, 3d), O (1s) y Mn (2p, 3p) de la muestra S5.	60
49	Espectros de XPS adquiridos para N (1s), Ga (2p, 3d), O (1s) y Mn (2p, 3p) de la muestra S6.	61
50	Morfología de las muestras (a, b) S1, (c, d) S5, y (e, f) S6. Imágenes de electrones secundarios adquiridos en SEM. Las flechas rojas indican estructuras hexagonales.....	62
51	Imágenes de HR-TEM de la muestra S6. (a) Punta de un microcristal, (c-e) ampliificaciones de tres zonas enmarcadas con arreglos atómicos diferentes. (b) un nanocristal que presenta crecimiento en la dirección cristalográfica c.....	64
52	Espectros de CL de las muestras (a) S1, (b) S5, (c) S6. Las emisiones colectadas en los espectros corresponden al borde de banda del GaN centrado 3.2, 3.36 y 3.27 eV para las muestras S1, S5 y S6, respectivamente. Observando también su respectivo 2do. orden de difracción centrado en 1.6 y 1.68 eV en las muestras S1 y S5. (c) Espectros adquiridos en diferentes regiones de la muestra S6. Se observa una emisión centrada en 1.96 eV que relacionamos con la presencia de Mn en la red y la sugerencia de otras componentes relacionadas con otros defectos. (d) Esquema de las transiciones al introducir Mn en la estructura GaN propuesto por Joshi N. <i>et. al.</i> (2003).....	65
53	Imágenes de electrones secundarios de la muestra (a) S1, (c, e) S5 y (g) S6 con sus respectivas imágenes pancromáticas de CL de las muestras (b) S1, (d, f) S5 y (h) S6.....	66
54	Imágenes monocromáticas de CL de la muestra S5 (a-c) y S6 (d-f).....	67
55	Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras (a) sustratos, (b) S1, (c) S5, y (d) S6, adquiridas a 100 K.....	69
56	Patrones de DRX de (a) muestra S7, (b) muestra S8, impurificadas con Mn y O presentando una estructura cristalina tipo wurtzita.....	73
57	Imágenes de electrones secundarios adquiridos en SEM donde se observa la morfología de las muestras (a, c) S7, (b, d) S8.....	74
58	Imágenes de TEM de nanohilos de las muestras (a-b) S7, y (c-e) S8. Se observan franjas oscuras similares a las franjas vistas en la muestra 3 [Cap. 3].....	75

59	Imágenes de HR-TEM de un nanohilo (recuadro rojo continuo) de la muestra S7. (a) es un acercamiento la elipse azul punteada. (b) es un acercamiento a la zona de hilo recubierta con una mayor cantidad de material amorfo en donde se observan regiones con franjas oscuras, atribuidas al efecto de la incorporación de O. (c) amplificación del recuadro rojo punteado en (c) para observar los planos atómicos y las regiones oscuras.....	76
60	Imágenes de HRTEM de otro nanohilo de la muestra S7 donde se también se observan regiones oscuras, atribuidas al efecto de la incorporación de O y/o Mn encerradas en las circunferencias azules punteadas.....	77
61	Imágenes de HR-TEM del nanohilo de la figura 65 (d) de la muestra S8. (a) una zona cercana a un costado. (b) un incremento de la región enmarcada con el recuadro rojo punteado. La flecha amarilla indica la dirección c.....	78
62	Mapas de composición de la muestra S7 (a) imagen de SEM, distribución de los elementos (b) Ga, (c) N, (d) Mn y (e) O.....	79
63	Mapas de composición elemental adquiridos en TEM de nanohilos de la muestra S7.....	79
64	Mapas lineales de la composición elemental de los nanohilos de la muestra S7. Indicando la distribución espacial de los elementos que componen a los nanohilos.....	80
65	Mapas de composición elemental adquiridos en TEM de nanohilos de la muestra S8.....	80
66	(a) Mapa de composición elemental lineal adquirido en la punta de uno de los nanohilos Imagen de TEM de la punta de uno de los nanohilos de la muestra S8. (b) Mapas de composición elemental del área completa en la imagen (a). (c) Mapas lineales de composición elemental indicando la intensidad en la señal de la distribución de los elementos sobre la línea punteada amarilla en la figura (a).....	81
67	Señales de los elementos N, O y Mn de los nanohilos de las muestras (a, b) S7 y (c-e) S8 adquiridos por EELS en TEM.....	81
68	Espectros de XPS de las muestras (a) S7 y (b) S8.....	82
69	Ventanas de alta resolución de XPS correspondientes al Ga, N, O y Mn de la muestra (a-d) S7 y (e-h) S8, respectivamente.....	83
70	a) y (b) Espectros de CL adquiridos en diferentes regiones de la muestra S7. (c) es la curva 1 (negra) de (a) deconvolucionada y (b) es la curva 2 (azul) deconvolucionada.....	85
71	(a-b) Espectros adquiridos en diferentes zonas de la muestra S8. En (b) se indica la presencia de la componente de 1.9 eV en la mayoría de los espectros. (c) Curva negra de la figura (a) deconvolucionada con las componentes propuestas. (d) Curva verde olivo de la figura (b) deconvolucionado en las 3 posibles componentes que la conforman.....	86
72	(a-b) Imagen de electrones secundarios de la muestra S7 y (c-d) su respectiva imagen pancromáticas de catodoluminiscencia.....	87
73	Imágenes monocromáticas de la muestra S7. Filtros (a-b) azul, (c-d) verde, y (e-f) rojo. Imágenes monocromáticas (a, c, e) de la figura 70 (a), y (b, d, f) de la figura 70 (b).....	87
74	(a-b) Imagen de electrones secundarios de la muestra S8 y (c-d) su respectiva imagen pancromáticas de catodoluminiscencia.....	88
75	Imágenes monocromáticas de la muestra S8. Filtros (a-b) azul, (c-d) verde, y (e-f) rojo. Imágenes monocromáticas (a, c, e) de la figura 74 (a), y (b, d, f) de la figura 74 (b).....	88
76	Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras (a) S7 y (b) S8 adquiridas a 100 K.....	89
77	Patrones de DRX de las muestras (a) 1P, (b) 3P, (c) 4P, y (d) 7P que revelan una estructura cristalina tipo wurtzita típica del GaN. Recuadro indica los valores referencia del GaN. * Picos correspondientes a Ag usada como contactos para diversas medidas.....	92

78	Morfología de las muestras (a) 1P, (b) 3P, (c) 4P, y (d) 7P. Imágenes de electrones secundarios adquiridos en SEM usando un haz de electrones con 15 keV.....	93
79	Mapas de composición elemental de las películas impurificadas (a-h) 3P y (i-l) 4P para observar la distribución de las impurezas sobre los primas de GaN. (a-d) Se observa el borde de la película para verificar que la señal de Mn corresponda a la detección correcta del elemento y no una señal de ruido dada su baja concentración.....	94
80	(a) Imagen de SEM de la película de GaN:O y (b-h) imágenes de la distribución de los elementos que componen tanto a la película (Ga, N, Cu y O) como al sustrato (Si, O, Ni y Cr).....	95
81	Espectros de XPS de las películas (a) 3P y (b) 4P donde se confirma la incorporación de la impureza.....	96
82	(a-c) Espectros de alta resolución adquiridos en XPS para las señales de Ga, Mn y N. Amplificación de los picos de (d) O, y (e) Ga (3d) y Mn (3p) del espectro completo de la figura 81 (a).....	97
83	Espectros de XPS de alta resolución de la película 4P, GaN:Cu, en donde se observan los picos correspondientes a (a) Ga (2p), (b) N (1s), (c) Cu (2p), y (d) O (1s).....	98
84	Espectros de CL adquiridos a 300 K de las muestras (a) 1P, (b) 3P, (c) 4P, y (d) 7P, adquiridos en diferentes regiones de las muestras.....	99
85	(a, c) Imágenes de electrones secundarios de la muestra 1P, (b, d) sus respectivas imágenes de catodoluminiscencia.....	100
86	(a-c) Imágenes de SEM con sus (d,f) correspondiente imágenes de CL de la muestra 3P.....	100
87	(a-d) Imágenes de SEM y (e,h) respectivas imágenes de CL de la muestra 4P.....	101
88	(a-b) Imágenes de SEM y (c,d) respectivas imágenes de CL de la muestra 7P.....	101
89	Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras S1 (GaN, curva roja), 3P (GaN:Mn, curva negra), 4P (GaN:Cu, curva verde) y 7p (GaN:O, curva azul) adquiridas a 100 K.....	102
90	Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras 3P (curva negra), S5 (curva roja), S6 (curva azul) adquiridas a 100 K.....	103
91	Curvas M-H que comparan el efecto en el ferromagnetismo según su morfología (nanoestructuras vs. película).....	104
92	Imágenes de STM de la muestra 1P. Recuadro imagen de SEM.....	106
93	Curvas de I vs. V (a-c) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel (d-f) de la muestra 1P. BV banda de valencia, BC banda de conducción y E_f energía en el nivel de Fermi.....	107
94	(a, b) Imágenes de STM de la muestra 3P. (c) Curvas de I vs. V y sus correspondientes curvas de conductancia túnel de la muestra 3P.....	108
95	(a, b) Imágenes de STM de la muestra 4P. (c) Curvas de I vs. V (a-c) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel (d-f) de la muestra 4P. Elipse azul indica la posible presencia de un estado donador.....	109
96	Patrón de difracción correspondiente a la muestra MnO ₁ que revela la presencia de los picos característicos de GaN tipo wurtzita etiquetados con (*) y los picos correspondientes a la fase FCC del MnO.....	112
97	Imágenes ES-SEM de la muestra MnO/GaN (a) de la zona A (800 °C), (b) zona B (700 °C), (c,d) nanoestructuras, (e) punta de hilo con terrazas e hilo con un diámetro menor a los 100 nm, (f) nanohilo formado por terrazas.....	113

98	Mapas de composición elemental por EDS de la zona A de la muestra MnO_1 con las señales correspondientes a (a) Ga, (b) N, (c) Mn, (d) O, y (e) su correspondiente imagen de ES-SEM.....	114
99	Mapeo de composición elemental por EDS de la región B de la muestra MnO_1 con las señales correspondientes a (a) Ga, (b) N, (c) Mn, (d) O, y (e) su correspondiente imagen de ES-SEM.....	115
100	(a) Espectros de CL de la muestra MnO_1 obtenidos en diferentes zonas de la muestra.....	116
101	PL de nanohilos de Mn cuyas componentes centradas en 3.8, 3.45 y 3.2 eV representan las transiciones propuesta en el diagrama (b) por Pandey B. <i>et. al.</i> (2013).....	117
102	(a-d) Imágenes de SEM y (e-h) imágenes pancromáticas de CL adquiridas en ambas regiones de la muestra, y se observa una emisión intensa proveniente de los nanohilos.....	117
103	Imágenes monocromáticas de CL de la muestra MnO_1. Componentes (a-c) azul, (d-f) verde, y (g-i) roja.....	118
104	Curvas M vs. H de la muestra MnO_1, mostrando ferromagnetismo. Recuadro es una amplificación del origen mostrando una Hc de 160 Oe (0.0160 T).....	119
105	Curvas M vs. T de la muestra MnO_1, mostrando una transición ferromagnética a Tc 50 K, indicada en un recuadro. Curva negra es la magnetización adquirida de 0-300 K y la curva roja fue adquirida de 300-5 K.....	120
106	Espectro de XPS de las muestras con GaN. Curva azul corresponde a la muestra 1P que contiene la película de GaN y la curva negra corresponde a la muestra 1S con las microestructuras de GaN. En el recuadro se observa una ventana de energías de enlace con el pico de O (1s) centrado en 532 eV.....	135
107	Respuesta magnética, curvas M-H, de (a) las muestras con micro-nanoestructuras de GaN impurificadas con Mn, la muestra estándar S1 y un sustrato de NiCr/Si. (b) muestras con nanoestructuras impurificadas tanto con Mn como con O y su comparación con la curva M-H de la película de GaN impurificada con O.....	137
108	Curvas M-T de las muestras (a) S5 y (b) S6.....	138
109	Curva M-H adquirida a 300 K de la muestra S6.....	139

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Temperatura de depósito y composición elemental adquirida por EDS de las muestras de GaN: O.....	42
2	Condiciones de síntesis y composición elemental adquirida por EDS de las muestras S1, S5 y S6.....	56
3	Condiciones de síntesis, y composición elemental adquirida por EDS de las muestras GaN: Mn, O.....	73
4	Condiciones de síntesis y composición elemental adquirida por EDS películas de GaN: X (X = Mn, O, Cu).....	92
5	Temperatura de depósito y composición elemental adquirida por EDS de las nanohilos de MnO/GaN.....	111
6	Condiciones de crecimiento y composición elemental adquirida por EDS de todas las muestras presentadas en este trabajo de tesis.....	134
7	Valores en la energía de enlace en función de la concentración de Mn de los elementos Ga (2p) y N (1s). Valores de la energía de enlace del doblete Mn (2p) y O (1s) que confirman la ausencia de óxidos. *3P es la muestra con la película, el resto son micro y nano-estructuras.....	136
8	Emisión del borde de banda y emisiones de defectos observados en GaN puro e impurificado.....	136

Capítulo 1

1. Introducción

Hoy en día se dice que vivimos en la era de la información, a la cual se ha llegado por distintos medios gracias a los avances de la ciencia y la tecnología. Un ejemplo claro es la implementación de circuitos integrados y transistores a los dispositivos de uso cotidiano, tales como: reproductores de música y video, celulares, video juegos portátiles, entre otros. Uno de los dispositivos más importantes en la vida cotidiana actual es la computadora, cuya capacidad de almacenamiento y procesamiento de información ha aumentado en forma paralela a su reducción en tamaño, mejorando significativamente su eficiencia de procesamiento. Esto se ha logrado a partir del estudio y desarrollo de nuevos materiales entre los cuales destacan los semiconductores.

Dentro de los materiales semiconductores el nitruro de galio (GaN), que se ha estudiado en este proyecto de tesis, es uno de los materiales propuestos para desplazar la hegemonía tecnológica del uso del silicio (Si) en la fabricación de dispositivos electrónicos; tales como circuitos integrados tipo CMOS (por sus siglas en inglés *Complementary Metal Oxide Semiconductor*), MMIC (*Monolithic Microwave Integrated Circuit*), HFET (*High Electron Mobility Transistor*), entre otros, debido a que es un material muy estable a altas temperaturas y altos voltajes. Aunado a que en la actualidad se busca trabajar con materiales que tanto en su fabricación como uso no contaminen al medio ambiente y que, a su vez, no requieran el consumo de muchos recursos energéticos. Semiconductores como el GaN, óxido de zinc (ZnO), entre otros cumplen con tales requerimientos, por lo que se desea implementarlos industrialmente para el desarrollo de *tecnología verde*. Una nota interesante titulada “Fabricando el nuevo silicio” (“*Making the new silicon*”) publicada en julio del 2015 en un sitio de noticias en línea del Instituto en Tecnología de Massachusetts (MIT, *Massachusetts Institute of Technology*) destaca que en 2013 el departamento de energía en Estados Unidos invirtió aproximadamente \$70 millones de dólares para la investigación y desarrollo de GaN aplicado en dispositivos electrónicos argumentando el potencial que tiene dicho material para reducir el consumo de energía a nivel mundial [Rob Matheson | MIT News Office July (2015)]. Como ejemplo de esto mismo destaca el uso del GaN en el caso del reemplazo de las lámparas de iluminación convencional por lámparas LED (por sus siglas en inglés, *Light Emitting Diode*) de luz blanca, generada por la combinación de la emisión luminiscente azul del GaN y las emisiones verde y roja generadas por otros 2 semiconductores. Esta implementación tecnológica

representa el ahorro de millones de dólares anuales solo por consumo de energía eléctrica en un país [Achermann M. *et. al.* (2004); Lu H. *et. al.* (2005); Sapra S. *et. al.* (2007)].

Una de las ventajas en el uso de los semiconductores como fuente de luz se deriva de una de sus propiedades físicas, ya que estos materiales presentan conducción de carga eléctrica por electrones (tipo n) y por huecos (tipo p). Además de que bajo ciertas condiciones, dichos portadores de carga se recombinan formando pares e^-h^+ que son centros de recombinación radiativa, permitiendo que el semiconductor sea un material luminiscente. Como ejemplo, la figura 1 muestra dos imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) de una microestructura de GaN dopada con Mn. La figura 1(a) es la imagen de electrones secundarios adquirida en el SEM (IES-SEM) mientras que la figura 1(b) es una imagen de catodoluminiscencia (CL), es decir, una imagen de la luz emitida por el semiconductor al interactuar con los electrones provenientes del haz de electrones del SEM. Los semiconductores luminiscentes tienen propiedades optoelectrónicas y aplicaciones tecnológicas de gran importancia, algunas de las cuales se describen en los antecedentes de este trabajo.

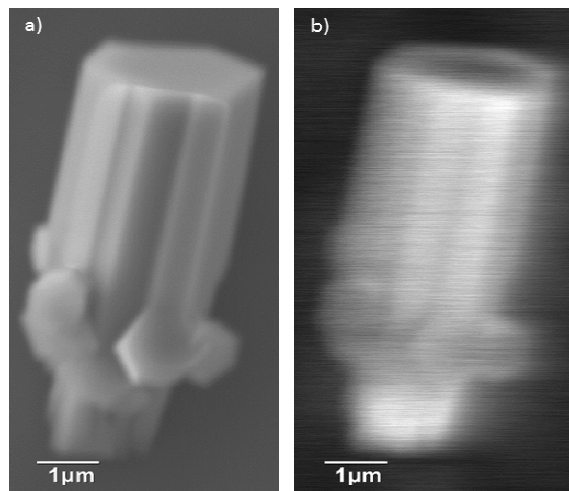


Figura 1. Imágenes de (a) electrones secundarios (IES) y (b) CL de una microestructura de GaN dopada con Mn

En la fabricación de algunos dispositivos normalmente se trabaja con materiales cuya pureza debe ser alta, es decir con un mínimo de defectos o impurezas en su estructura cristalina, dado que esto representa un material de alta calidad cuyas propiedades físicas son más eficientes. Sin embargo, el uso de los materiales semiconductores se caracterizan porque precisamente se pueden mejorar o modificar sus propiedades físicas a conveniencia, incorporando impurezas y defectos cristalinos, sin alterar completamente su estructura cristalina. Los semiconductores puros son llamados *intrínsecos*, y poseen la misma densidad de electrones y huecos. Si un semiconductor contiene algún átomo de otro elemento diferente al de su composición química, denominado *impureza*, y además aporta un tipo de portador de carga al compuesto, el semiconductor es llamado *extrínseco*. Por lo que al incorporar impurezas en el

semiconductor es posible manipular el tipo de conducción, obteniendo semiconductores tipo 'n' o 'p' dependiendo de la naturaleza de dichas impurezas.

En general, la incorporación de impurezas y la forma en que se sintetiza el semiconductor suelen generar defectos en su estructura cristalina y morfología. Estos defectos son centros de recombinación que pueden ser radiativos (emiten luz) o no-radiativos (no emiten luz, fonón). La formación de ciertos defectos puede evitarse al controlar el proceso de síntesis del material; por ejemplo, uno de los grandes logros en el crecimiento de semiconductores se dio al sintetizarlos en forma nanoestructurada, permitiendo la eliminación de dislocaciones que típicamente se generan durante el crecimiento de películas delgadas. Las dislocaciones y las fallas de apilamiento, son *defectos extensos* que inhiben las propiedades luminiscentes de los semiconductores, actuando como centros de recombinación no-radiativos [Jain S. *et. al.* (2000)]. Por ejemplo, en la figura 2 (a) se observan nanohilos de Ga_2O_3 con dobleces generados por fallas de apilamiento, señaladas con flechas blancas en la Fig. 2(b), los cuales generan zonas oscuras en un mapa de luminiscencia del material [flechas en la fig. 2 (c) y (d)]. Los *defectos puntuales* son sitios localizados en donde el arreglo cristalino difiere de una región definida como cristal perfecto, como sucede con las interrupciones en la periodicidad de los átomos en el arreglo de la red cristalina tales como vacancias (o átomos intersticiales). Dichos defectos son una característica de la termodinámica general en la síntesis de un material, es decir, su presencia se debe a un proceso de equilibrio térmico en el material por lo que se consideran defectos intrínsecos del cristal. Estos defectos se pueden comportar como centros de recombinación radiativos y se forman tanto en películas epitaxiales como en las nanoestructuras semiconductoras.

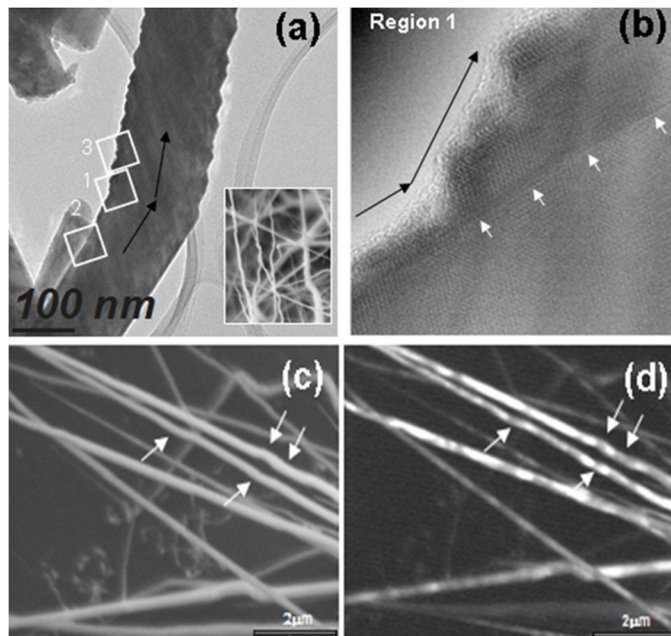


Figura 2. Imágenes de (a) electrones transmitidos en TEM, (b) HRTEM, (c) electrones secundarios en SEM (IES-SEM) y (d) CL de nanohilos de Ga_2O_3 [Guzmán G. *et. al.* (2011)]

Aunado a lo descrito anteriormente, las nanoestructuras semiconductoras muestran una relevante importancia tecnológica debido a la capacidad de potenciar sus propiedades optoelectrónicas por el confinamiento espacial de sus portadores de carga. De tal manera que el confinamiento espacial de los pares electrón-hueco (e-h) incrementa la probabilidad de que estos recombinen, además de un incremento en su brecha de energía prohibida. Estas propiedades permiten el diseño de semiconductores con una energía de emisión regulada por su tamaño y forma geométrica [Pavesi L. *et. al.* (2000)], ya que en los sólidos nanoestructurados su forma geométrica es la que determina la distribución de su densidad de estados.

En la actualidad, se ha despertado un gran interés por incorporar impurezas magnéticas en algunos semiconductores, debido a la posibilidad de generar ferromagnetismo (FM) en el material. El *espín*, o *momento angular intrínseco* de los electrones que componen a la impureza, puede alinearse a lo largo de una dirección determinada para generar una polarización magnética [figura 3(a)]. En algunos semiconductores dopados con este tipo de impurezas, se puede presentar un ordenamiento magnético espontáneo en sus momentos magnéticos dipolares, incluso sin la necesidad de aplicar un campo magnético externo. Si se ordenan de forma paralela como se observa en la figura 3(b) se dice que el material es *ferromagnético* (FM). Dicho fenómeno depende de la estructura cristalina del material y ocurre hasta cierto rango de temperaturas, con un límite máximo conocido como *Temperatura de Curie* (T_c), característico de cada material ferromagnético.

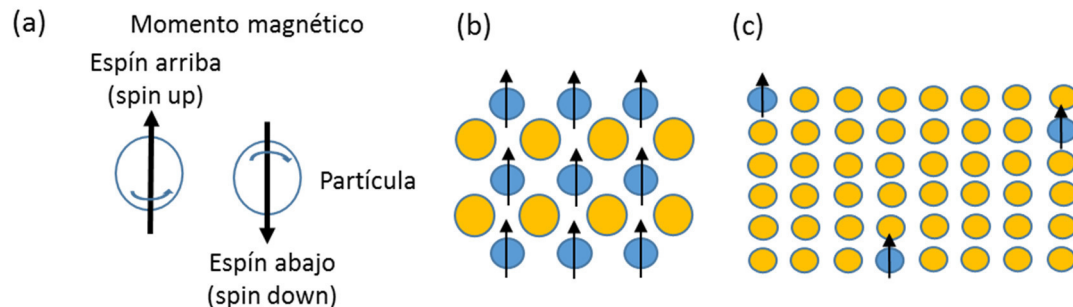


Figura 3. (a) Esquemización del espín y momento magnético intrínsecos de los portadores de carga. (b) Ordenamiento ferromagnético de los momentos dipolares. (c) Ordenamiento del espín en un SMD. Los “átomos” azules representan a las impurezas magnéticas

Esencialmente la intención de añadir impurezas magnéticas a un semiconductor, en una concentración pequeña, es crear *semiconductores magnéticos diluidos* [DMS, por sus siglas en inglés *Diluted Magnetic Semiconductor*] que recientemente han adquirido gran importancia ya que combinan funcionalidades y se prevén usar en la fabricación de dispositivos espintrónicos. Además, sintetizar DMS en forma de nanoestructuras permitirá el transporte de los portadores de carga en altas

concentraciones, con una eficiente polarización del espín. Así mismo, tener un control sobre la polarización del espín significa tener un control de las propiedades magnéticas del material.

Actualmente existen pocas publicaciones que ofrezcan una explicación clara sobre el ferromagnetismo en los DMS. Como se detalla más adelante en la sección de antecedentes, el motivo del debate radica en la imposibilidad de explicar el ferromagnetismo considerando solo los momentos dipolares de las impurezas de los DMS, dado que se encuentran en muy bajas concentraciones, típicamente menor al 3% atómico y además están distribuidas homogéneamente [como se esquematiza en la figura 3(c)]. Algunos autores apuntan que los defectos puntuales del semiconductor contribuyen a la generación de dicho ferromagnetismo, dado que se ha observado el fenómeno aun impurificando el semiconductor con elementos no magnéticos. En este trabajo de tesis se ha estudiado el papel que desempeñan los defectos puntuales de las nanoestructuras de GaN dopadas con Mn, O y Cu en la generación del ferromagnetismo; para lo cual hemos utilizado diversas técnicas de caracterización.

1.1 Antecedentes

1.1.2 Nanohilos de GaN

La importancia tecnológica del GaN inició a finales de los 80 del siglo XX, cuando este material se sintetizó en forma de películas epitaxiales sobre sustratos de zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Fue hasta finales de la década de los 90 que se logró fabricar la primera unión p-n entre GaN:Mg y GaN, lo cual permitió producir los primeros diodos Láser (LD, *Laser Diode*) y diodos emisores de luz (LED, *light emitting diode*) azules [Amano H. *et. al.* (1986); Amano H. *et. al.* (1989); Nakamura S. *et. al.* (1991)] que han sido comercializados en todo el mundo. Las comunicaciones ópticas se basan en el uso de películas epitaxiales de GaN [Nakamura S. (1998); Ponce F. y Bour D. (1997)].

Las propiedades físicas que posee el GaN son el motivo principal de que este semiconductor tenga tanta importancia en el mundo actual. El GaN posee una banda de energía prohibida ancha y directa, de 3.4 eV a 300 K, además de una alta estabilidad cristalina a temperaturas mayores a los 600 ° C. Presenta altos valores en la movilidad de sus portadores de carga, punto de fusión, eficiencia cuántica y en ruptura por campo eléctrico [Johnson, J. *et. al.* (2002); Zhuang H. *et. al.* (2008)]. Se ha encontrado que el GaN presenta conductividad tipo n generada por defectos puntuales, responsables de la formación de una banda amarilla centrada en 2.2 eV [Suski T. *et. al.* (1995); Reshchikov M. y Morkoç H. (2005)]. El GaN promete sustituir al Si en la fabricación de dispositivos electrónicos con circuitos

integrados y transistores que costarán lo mismo que fabricarlos con Si pero tendrán un desempeño 100 veces mejor, acorde a investigadores de la Incorporación Electrónica de Cambridge del MIT [Matheson R. (2015)] que trabajan en un centro de investigación especializado en GaN por al menos 9 años.

Sin embargo, uno de los inconvenientes en comercializar dispositivos basados en GaN u otros semiconductores es el proceso de fabricación que actualmente es más costoso que el de Si. Sin embargo varios grupos de investigación han encontrado rutas alternativas para su síntesis usando sustratos de silicio (u otros) que abaratan y simplifican su fabricación además de permitir la aplicación directa en los dispositivos electrónicos. Ahora en día para sintetizar nanoestructuras de GaN se usan, además de las técnicas de crecimiento epitaxiales como la técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), las técnicas de depósito químico de vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*), depósito químico de vapor metal-orgánico (MOCVD, *Molecular Organic Chemical Vapour Deposition*), ablación láser, evaporación térmica (TE, por sus siglas en inglés *Thermal Evaporation*), entre otras.

En este trabajo en particular se ha usado la técnica de evaporación térmica (TE por sus siglas en inglés *Thermal Evaporation*) para la síntesis de nanohilos de GaN puro y GaN con impurezas. TE es una técnica que por no requerir reactivos químicos y opera en alto vacío (entre 10^{-4} y 10^{-6} Torr) no genera impurezas de elementos ajenos al compuesto a crecer. Además, permite controlar el proceso de cambio de fase vapor-sólido (en el depósito) en condiciones de equilibrio térmico, por lo que el proceso de cristalización se rige principalmente por las diferencias en las velocidades de crecimiento de cada dirección cristalográfica. Esta característica permite obtener cristales homogéneos en todo el sustrato, si este se encuentra a una temperatura fija [Xiang X. *et. al.* (2005); Zhang H. *et. al.* (1999)]. En este trabajo de tesis se usó un sistema típico de TE construido en nuestro laboratorio especialmente para el crecimiento de nanoestructuras de GaN. En dicho sistema se pudieron controlar diversos parámetros durante la síntesis del material, por ejemplo: el bajo flujo de NH_3 usado para el arrastre del vapor, la temperatura de depósito sobre los sustratos, la presión del sistema, la impureza a incorporar, etcétera. Con estos parámetros fue posible manipular el tamaño y forma de las estructuras (películas delgadas, micro- y nano-estructuras) de GaN, así como la concentración de las impurezas incorporadas.

Dentro de las aplicaciones tecnológicas existe el interés en usar los nanohilos de GaN para fabricar transistores de efecto de campo (FET, *field effect transistor*) [Huang, Y. *et. al.* (2002)], nano-láseres UV [Pauzauskic P. *et. al.* (2006)], q-bits en espintrónica [Baugh J. *et. al.* (2010)], inversores [Derycke, V. *et. al.* (2001)], transistores bipolares [Cui Y. *et. al.* (2000)], compuertas lógicas [Huang Y. *et. al.* (2001)], sensores bioquímicos y biológicos [Betzing E. *et. al.* (1991)], entre otros dispositivos.

Para la detección de defectos en el GaN se utilizan principalmente técnicas ópticas como la fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés *Photoluminescence*) y la catodoluminiscencia (CL) debido a la alta sensibilidad del material para generar nuevos estados electrónicos en la estructura de bandas. Por ejemplo, estudios previos en películas delgadas de GaN:Si por CL permiten afirmar que las emisiones de luz se generan de forma directa debido a la incorporación de impurezas [Herrera M. *et. al.* (1998) a, b]. Actualmente, hay escasos estudios sobre los defectos puntuales en nanohilos aislados de GaN, que usen la técnica de CL a bajas temperaturas. Es importante mencionar que a estas temperaturas es posible resolver espectralmente las energías de emisión generadas por las transiciones electrónicas entre los estados de los defectos puntuales. Por ejemplo, nanohilos de GaN crecidos sobre sustratos de Si (111) presentan emisiones sensibles a la energía del haz de electrones usado para excitar al semiconductor. Calleja E. *et. al.* (2000) interpretaron este fenómeno como un efecto entre el campo eléctrico generado por la tensión de los nanohilos y los defectos estructurales presentes en la intercara con el sustrato. También se ha reportado que usando la técnica de CL a 15 K es posible resolver líneas de emisión en nanohilos de GaN, generadas por la recombinación de excitones enlazados a defectos, o bien, a estados de superficie [Robins H. *et. al.* (2007)].

En este trabajo de tesis se estudiaron los defectos generados durante la síntesis de películas y nanoestructuras de GaN, así como los defectos inducidos por la incorporación de impurezas magnéticas (Mn) y no-magnéticas (O y Cu) en la estructura cristalina del GaN. Para ello hemos usado ampliamente la técnica de CL implementada en el SEM para adquirir tanto imágenes monocromáticas y pancromáticas como espectros de CL. Los defectos cristalinos así identificados han sido correlacionados con las propiedades ferromagnéticas del GaN:X [X = Mn, O, Cu] que se describen en la siguiente sección.

1.1.3 DMS a base de nanohilos de GaN

Existe un gran interés por diseñar dispositivos que combinen las propiedades semiconductoras y magnéticas en un mismo material. Esta propiedad observada en los DMS se genera al incorporar impurezas en muy bajas concentraciones en una matriz semiconductor sin modificar su estructura cristalina. Una de las áreas de aplicación tecnológica de los DMS es la espintrónica, en la cual se proponen fabricar dispositivos electrónicos que funcionen a base del control de la orientación del espín electrónico. Así se tiene que los DMS pueden ser utilizados para fabricar transistores de espín polarizado (espín-FET) [Datta S. and Das B. (1990)], válvulas de espín [Anil P. and Lodder J. (2000)], dispositivos con magnetorresistencia gigante [Foygel M. *et. al.* (2007)], entre otros. Estos dispositivos contribuirán al desarrollo de tecnología avanzada aplicada en computadoras cuánticas, celdas solares, aislantes ópticos, ferromagnetos controlados eléctricamente, MRAM, sensores magnéticos, etc. [Pearton S. *et. al.* (2004)]

A partir de la publicación de Dietl *et al.* (2000), en la que se predijo ferromagnetismo a temperaturas de Curie (T_c) mayores a la temperatura ambiente (300 K) en GaN y en ZnO impurificados con Mn en bajas concentraciones, diferentes grupos de investigación se han dedicado a la tarea de sintetizar y comprobar tal propiedad de forma experimental. Sin embargo, hasta este momento explicar el origen del ferromagnetismo en los DMS es un tema controvertido, dado que no se ha podido determinar el mecanismo que da lugar al ordenamiento magnético de las impurezas magnéticas presentes en bajas concentraciones. Esto aunado a que experimentalmente se ha observado ferromagnetismo en dichos semiconductores al ser dopados con impurezas no-magnéticas o incluso sin poseer impurezas.

Así se tiene que para el caso de impurificaciones con átomos de cromo (Cr) (3% atómico) el GaN presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente, y su origen se ha asignado a un mecanismo de doble intercambio magnético debido al “salto” cuántico (*hopping*) entre los estados de las impurezas sustitucionales tipo Cr_{Ga} [Liu H. *et al.* (2004)]. Li H. *et al.* (2009) han observado ferromagnetismo a temperatura ambiente en polvo poli-cristalino de GaN:Mn sin embargo no detallan como se genera el ferromagnetismo. Xu. D. (2009) por otro lado han propuesto que el ferromagnetismo se produce, en parte, por los huecos generados al incorporar el Mn como impureza en películas epitaxiales de GaN. Como se ha dicho, también se ha reportado la generación de ferromagnetismo en DMS a base de GaN dopado con impurezas no-magnéticas, tales como cobre (Cu) y litio (Li) por los autores Sun. L. *et al.* (2009) y Nisar J. *et al.* (2011), respectivamente. Teóricamente Jin H. *et al.* (2009) predijeron propiedades ferromagnéticas en nanopartículas de GaN sin impurezas, lo cual ya había sido observado experimentalmente por Madhu C. *et al.* (2008) y más recientemente por Ren H. *et al.* (2014) en un estudio más detallado. En el cual proponen que los defectos puntuales tipo vacancias de galio (V_{Ga}) contribuyen a la polarización magnética del GaN, al igual que Roul B. *et al.* (2011) en películas delgadas de GaN.

Como se observa en la literatura, el origen del ferromagnetismo en tales materiales ha generado una gran polémica, y algunos trabajos señalan la participación de los defectos puntuales del GaN como responsables de esta propiedad. Pareciera que los defectos intrínsecos del GaN siguen siendo el “talón de Aquiles” en el estudio del origen fundamental del ferromagnetismo dado que no se sabe bien a bien si éstos contribuyen o no, ni en qué forma, al ordenamiento magnético. Sumándose a esta controversia, existen algunos grupos de investigadores que teóricamente justifican otro comportamiento magnético diferente, por ejemplo Huang G. *et al.* (2012) predicen usando cálculos de primeros principios que cuando dos átomos de Mn ocupan sitios vecinos a átomos de Ga en la superficie el estado base es

antiferromagnético (AFM), sin embargo la tensión entre los planos cristalinos, así como el dopaje de huecos, pueden cambiar el ordenamiento magnético de AFM a FM.

Por lo que se ha indicado, a pesar de los diversos reportes existentes en la literatura sobre el estudio teórico y experimental de la generación de ferromagnetismo en el GaN con y sin impurezas, sigue sin esclarecerse el origen de dicha propiedad. Una de las conclusiones a las que se llega al revisar todos estos reportes es que resulta primordial entender el papel que juegan los defectos puntuales en la generación del ferromagnetismo en el GaN. En este trabajo de tesis se han identificado los defectos puntuales más probables que se forman tanto en películas delgadas como en micro y nano-estructuras de GaN al doparlos con Mn, O y Cu.

Se pretende que este trabajo de tesis contribuya en entender el origen del ferromagnetismo en los DMS, para lo cual hemos estudiado usando diferentes técnicas de caracterización los defectos nativos del material, así como los defectos inducidos por la incorporación de impureza tanto magnéticos como no magnéticos. Una de las aportaciones importantes de este trabajo es que hasta el momento no se han reportado en otros trabajos en donde controlen o manipulen la propiedad ferromagnética del GaN al variar las concentraciones de Mn y O. Dentro del proyecto realizado se obtuvieron resultados adicionales sobre nanoestructuras de MnO, combinado con GaN, que nos permitieron abrir una línea de investigación.

Como bien lo dice Tu N. *et. al.* (2016) en su más reciente publicación *“Los semiconductores inductores de portadores ferromagnéticos (o DMS) son materiales prometedores para los dispositivos espintrónicos del futuro sin embargo la fabricación de un DMS dopado con Mn que presente ferromagnetismo a temperatura ambiente aún permanece como gran reto”*

1.2 Hipótesis

“Los defectos intrínsecos en nanohilos de nitruro de galio dopados con impurezas magnéticas y no-magnéticas contribuyen a la generación del ferromagnetismo”

1.3 Objetivo general

Determinar los defectos que contribuyen a la generación de ferromagnetismo en semiconductores magnéticos diluidos, basados en nanohilos de GaN y GaN:X (X = Mn, O, Cu) mediante las técnicas de caracterización CL.

1.3.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar nanohilos de GaN puros e impurificados con Mn, O, Cu sobre sustratos de NiCr/Si(100) por la técnica de TE para fabricar DMS a base de tales nanohilos.
2. Sintetizar películas de GaN puro y GaN impurificadas con Mn, O y Cu para comparar su estructura de defectos y propiedades magnéticas con las observadas en los DMS a base de nanohilos.
3. Determinar la estructura cristalina tanto de los nanohilos como de las películas de GaN usando las técnicas de XRD y TEM, para identificar defectos cristalinos, fallas de apilamiento atómico y otras fases cristalinas.
4. Determinar la composición elemental de todas las muestras de GaN y el estado químico de las impurezas de Mn y Cu usando las técnicas de EDS y XPS.
5. Adquirir espectros e imágenes de CL en rango visible y temperaturas de 100 y 300 K para identificar las transiciones electrónicas que se generan entre los estados electrónicos profundos generados por defectos puntuales e impurezas.
6. Estudiar la respuesta magnética de las muestras con un magnetómetro SQUID para correlacionarla con los diferentes defectos puntuales presentes en las muestras de GaN, para valorar su participación en la generación del ferromagnetismo.

1.4. Organización de la Tesis

Esta memoria de tesis se estructura de los siguientes capítulos:

Este capítulo presenta una Introducción que describe la importancia tecnológica que poseen las nanoestructuras de GaN, así como su aplicación en la fabricación de dispositivos espintrónicos a base de DMS. Se describe la problemática en el entendimiento del origen del ferromagnetismo observado en el GaN dopado con impurezas magnéticas y no-magnéticas en bajas concentraciones. Se presenta además la justificación y descripción de las aportaciones científicas de este trabajo de tesis.

En el Capítulo 2 se describen en detalle las técnicas que se utilizaron para estudiar las propiedades físicas de las muestras de GaN obtenidas por la técnica de TE. Así mismo, se describe el equipo de TE usado para el crecimiento de las muestras y la impurificación de las mismas con elementos magnéticos y no-magnéticos. Se presentan los fundamentos físicos de la técnica de CL, así como la justificación teórica del por qué es una técnica adecuada para estudiar las propiedades luminiscentes de las nanoestructuras semiconductoras. Finalmente se detallan los fundamentos físicos de las siguientes

técnicas de caracterización: Microscopia electrónica de barrido (SEM), Microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM), Difracción de rayos-X (XDR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Microscopia y espectroscopía túnel de Barrido (STM) y Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (magnetómetro SQUID).

A continuación, se presentan los capítulos que describen los resultados obtenidos en la caracterización de las micro-nanoestructuras y películas de GaN puros e impurificados. En el capítulo 3 se expone la caracterización morfológica de las nanoestructuras de GaN impurificados con oxígeno (O) crecidos sobre sustratos de Au/cuarzo, con flujo de NH_3 , realizada por SEM y HRTEM, la caracterización cristalina realizada por XRD y Raman, la caracterización elemental y estado químico del O por XPS, y propiedades luminiscentes estudiadas por CL. El capítulo 4 presenta un estudio de las propiedades físicas de microestructuras de GaN impurificados con manganeso (Mn), crecidos sobre sustratos de NiCr/Si(100), usando un flujo de NH_3 . Hemos encontrado que la incorporación del Mn genera defectos puntuales tipo vacancias de galio y ferromagnetismo en el GaN. Proponemos una correlación entre la presencia de estos defectos y la generación del FM. El capítulo 5 contiene los resultados de la caracterización por XRD, SEM, TEM, XPS, CL y SQUID de los nanohilos de GaN impurificados con Mn y O. Reportamos que la presencia del oxígeno produce múltiples fallas de apilamiento atómico en el GaN, además de inhibir la respuesta ferromagnética del GaN:Mn,O. Un estudio de las propiedades electrónicas, de defectos y magnéticas en películas de GaN impurificadas con Mn, O y Cu se presenta en el capítulo 6. Hemos encontrado que la película de GaN:Mn presenta una alta densidad de defectos tipo vacancias de galio, los cuales promueven la formación de una señal FM, confirmando lo observado en la microestructuras de GaN:Mn. En el capítulo 7 presentamos un análisis de los defectos presentes y la señal FM en nanohilos de MnO/GaN. Finalmente, el capítulo 8 contiene las conclusiones de esta Tesis.

Capítulo 2

2. Síntesis y técnicas experimentales

2.1. Evaporación Térmica (TE)

Como se mencionó en el capítulo anterior, existen muchas técnicas mediante las cuales se pueden sintetizar nanoestructuras semiconductoras. En este trabajo de tesis hemos utilizado la técnica de Evaporación Térmica (*Thermal Evaporation*, TE por sus siglas en Inglés), ya utilizada en trabajos previos [Guzmán G. (2011)]. El funcionamiento de esta técnica es similar a la técnica de depósito químico de vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD). En la técnica de CVD los reactantes son introducidos en estado gaseoso a una cámara de síntesis, en donde se lleva a cabo una reacción química, mientras que en la técnica de TE los reactantes se encuentran en estado sólido. La diferencia principal radica en el mecanismo de depósito de ambas técnicas, dado que TE fomenta un proceso de crecimiento cinético mientras que CVD una reacción química sobre la superficie del sustrato.

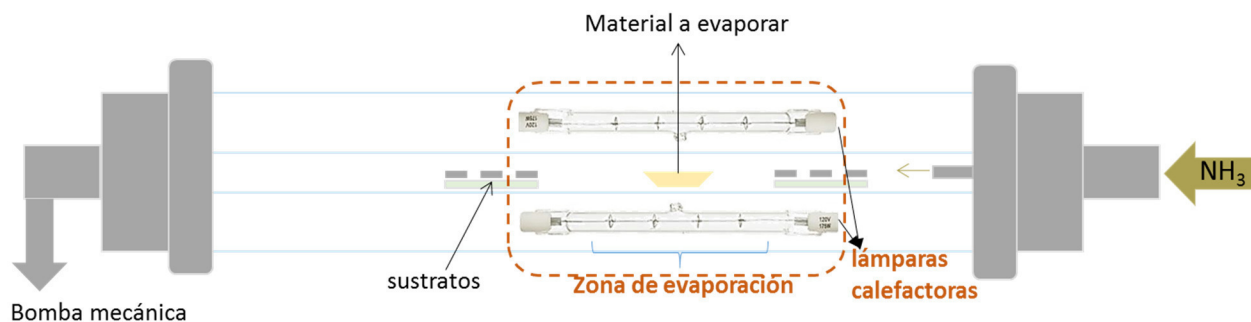


Figura 4. Esquema típico de un sistema de Evaporación Térmica (TE).

En la figura 4 se muestra un esquema del sistema de crecimiento usado para la técnica de TE en este trabajo de tesis. La síntesis por TE se llevó a cabo en condiciones de alto vacío (~ 100 mTorr). La primera etapa consiste en evaporar el material fuente para que pueda ser transportado hacia una serie de sustratos mediante un gas de arrastre, típicamente inerte como el argón (Ar), o bien por difusión de masa. En algunos casos el material evaporado reacciona químicamente con el gas de arrastre, favoreciendo la formación del compuesto a depositar en el sustrato. Algunas reacciones pueden darse en la superficie del sustrato, simultáneamente con el depósito del material, como ocurre con el uso de catalizadores previamente depositados en el sustrato, tales como el In, Al, Ga, Au, Ni entre otros. La elección del catalizador depende del tipo de compuesto y estructura que se desee obtener.

Adicionalmente, se puede colocar dentro de la zona de evaporación el compuesto (o elemento) que proveerá de alguna impureza en el semiconductor.

2.2 Descripción del sistema de evaporación térmica (TE)

El sistema de TE que se usó para el crecimiento de las muestras estudiadas en esta tesis, se presenta en la figura 5. Compuesto por 2 tubos de cuarzo de diferentes diámetros, lámparas de tungsteno para el calentamiento, diversos componentes de alúmina, contactos eléctricos y una estructura de acero inoxidable.

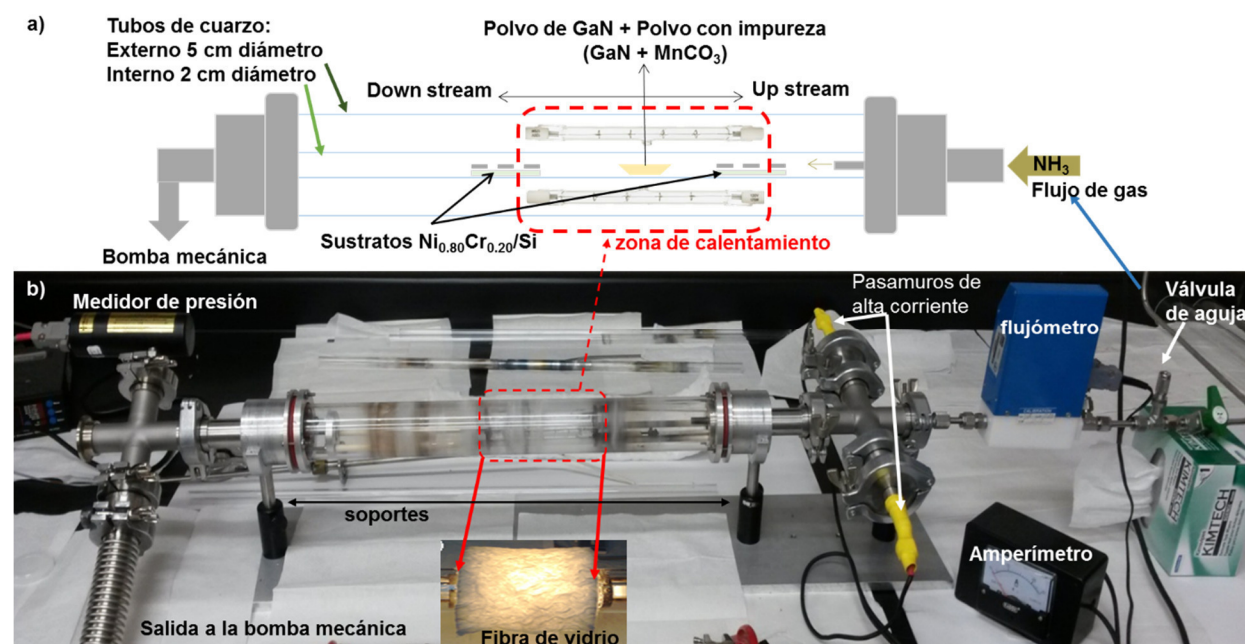


Figura 5. (a) Esquema del sistema de evaporación. (b) Imagen del sistema indicando algunos de sus elementos principales.

En el esquema del sistema TE usado, presentado en la figura 5 (a), se etiquetan la zona *up stream* (por donde entra el flujo de gas) y la zona *down stream* (lado de la salida hacia la bomba mecánica). La zona de calentamiento y evaporación se encuentra encerrada con un recuadro rojo punteado en la figura 5 (b). Los sustratos de Si se colocan dentro del tubo interno en una región cuya temperatura (900-600 °C), menor a la temperatura de evaporación (~1200 °C), propicia el depósito del compuesto deseado, en este caso GaN. Mientras que en el centro de la zona de calentamiento se colocan los polvos a evaporar sobre una canoa de alúmina. Los reactivos son polvo de GaN (Alfa Aesar, 99.9%) más el 10% en peso del compuesto o elemento que contenga la impureza que se desea añadir al GaN. En este caso se usó para la impureza de Mn polvo de MnCO_3 (Alfa Aesar, 99.9%); para añadir Cu se usó un alambre de cobre; para el O se usó el oxígeno residual dentro del sistema. Para controlar los

porcentajes de incorporación de la impureza en el GaN se controla la temperatura de depósito colocando los sustratos en diferentes zonas a lo largo del tubo interno, como se señala con las flechas en la figura 5 (a).



Figura 6. Sistema TE en operación durante la síntesis de nanoestructuras de GaN.

En las figuras 5(b) y 6 se observa en un extremo el tubo por donde se introduce el gas de arrastre, NH_3 (Infra, 99.98%), cuyo flujo es medido con un flujómetro de masas marca Omega (Modelo FMA-A2302) y controlado por una válvula de aguja. En el extremo opuesto del sistema se colocó un medidor de presión CEP-HPS (*HPS/MKS convection enhanced pirani gauge tube*) a una cruceta conectada al sistema mediante acoplamientos tipo *kwik-flange* (marca MDC, NW 25). En dicha cruceta se conectó una manguera flexible de acero inoxidable la cual estaba unida a una bomba mecánica que realizó el vacío en el sistema; además se conectó a la cruceta un brazo manipulador adaptado con un termopar tipo K, que no se presenta en la imagen. Este manipulador permitió medir la temperatura a lo largo del sistema, lo cual permitió saber la temperatura de depósito de las diferentes muestras. En el centro, la zona de calentamiento se recubrió con una cinta de fibra de vidrio para aislarla térmicamente del exterior. En la figura 6 se muestra el sistema funcionando durante un crecimiento de nanoestructuras de GaN. A continuación se presenta una imagen [Figura 7] del sistema de calentamiento [enmarcado en un recuadro punteado rojo en la figura 5] que se construyó para ser colocado dentro del tubo de cuarzo externo, de 5 cm de diámetro.

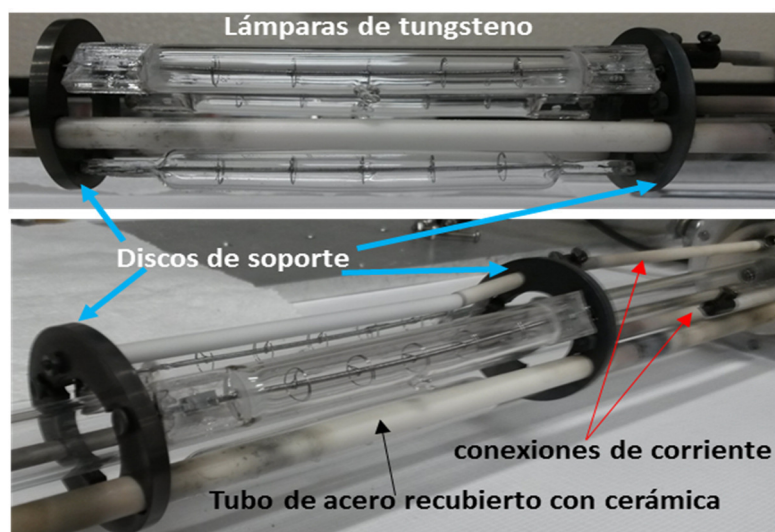


Figura 7. Lámparas de calentamiento usadas en el sistema para la síntesis de GaN.

El sistema de calentamiento consta de 3 lámparas de cuarzo con filamento de tungsteno (500 W, 130 V) colocadas en paralelo alrededor de un tubo de cuarzo interno de $\frac{1}{2}$ " de diámetro. Para soportar este arreglo de lámparas, se usaron dos discos de acero inoxidable con ranuras concéntricas para sujetar las lámparas sin necesidad de atornillarlas. Ambos discos tienen 2 perforaciones para permitir el paso de dos varillas de acero inoxidable cubiertas con tubos de alúmina y sujetos a dos discos de aluminio colocados en los extremos del sistema, usadas para darle estabilidad mecánica al arreglo de lámparas. Dos alambres de acero inoxidable (recubiertos también con tubos de alúmina) [Fig. 8] se usaron para las conexiones eléctricas de las lámparas a través de un pasamuros eléctrico de alta corriente, que se pueden apreciar en extremo derecho en la figura 5(b), conectado al sistema con uniones tipo *kwik-flange* (MDC, NW 25). El voltaje (corriente) aplicado a las lámparas se controló con un transformador variable.



Calibración de temperatura a $V = 50$ V, $I = 8$ A, $P = 930$ mTorr, flujo de 20 sccm de N_2

Figura 8. Imagen del tubo interno con las franjas de los depósitos obtenidos para cada compuesto.

Dentro del tubo interno se realizó la evaporación de los reactivos, cuyo vapor difundió en ambas direcciones del tubo, formando diversas regiones de depósito. Como se puede apreciar más claramente en la figura 8 en el lado derecho del tubo (*up-stream*) se observó el crecimiento de micro y nanoestructuras de GaN, mientras que en el lado izquierdo (*down-stream*) se observó el depósito de nanoestructuras de óxidos (Ga_2O_3 , MnO). Las zonas de depósito se pudieron identificar por su color, siendo amarillo-anaranjado la zona correspondiente al depósito de GaN y blanco la zona correspondiente al Ga_2O_3 . La zona negra y gris metálica corresponde a Ga metálico, mientras que la zona café a películas y micro-estructuras de GaN.

2.3. Síntesis de $\text{GaN:X/Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}/\text{Si}$ con $\text{X} = \text{Mn, O, Cu}$.

Las muestras fueron crecidas en el sistema descrito previamente, que operó a presiones de 850 mTorr cuando se usó como gas de arrastre NH_3 (Infra, 99.98%) con flujos no mayores a los 20 sccm (por sus siglas en inglés *standard cubic centimeter per minute*) durante la evaporación de compuestos. El flujo del gas de arrastre se controló con una válvula de aguja y monitoreó por un medidor de flujo (Omega type FMA-A2302). En la canoa de alúmina se colocaron 0.4 g de polvo de GaN (Alfa Aesar, 99.99%) mezclado con 0.04 g de MnCO_3 (Alfa Aesar, 99.9%) y se calentó a 1500 °C. La temperatura de crecimiento se midió usando el manipulador lineal equipado con un termopar tipo K. Las muestras fueron crecidas sobre un sustrato de Si (100) recubierto con una película de Nicromel ($\text{Ni}_{80\%}\text{Cr}_{40\%}$) cuya función fue la de catalizador. Las condiciones de crecimiento de las muestras se detallan en la tabla 6 en la sección de anexos. Las muestras obtenidas se clasificaron según la impureza incorporada y se describen en los siguientes capítulos de este trabajo de tesis: a) Capítulo 3: GaN:O ; b) Capítulo 4: GaN:Mn ; c) Capítulo 5: GaN: Mn,O ; y Capítulo 6: películas de GaN: X . Adicionalmente, se obtuvo una muestra con MnO sobre microestructuras de GaN que se describió en el capítulo 7.

2.4. Técnicas experimentales.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*).

Las técnicas de la microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) hacen uso de las diferentes señales provenientes de la interacción de un haz de electrones incidente en una muestra. La figura 9 presenta un esquema de los componentes básicos de un SEM, que pueden variar según la marca y el modelo del microscopio.

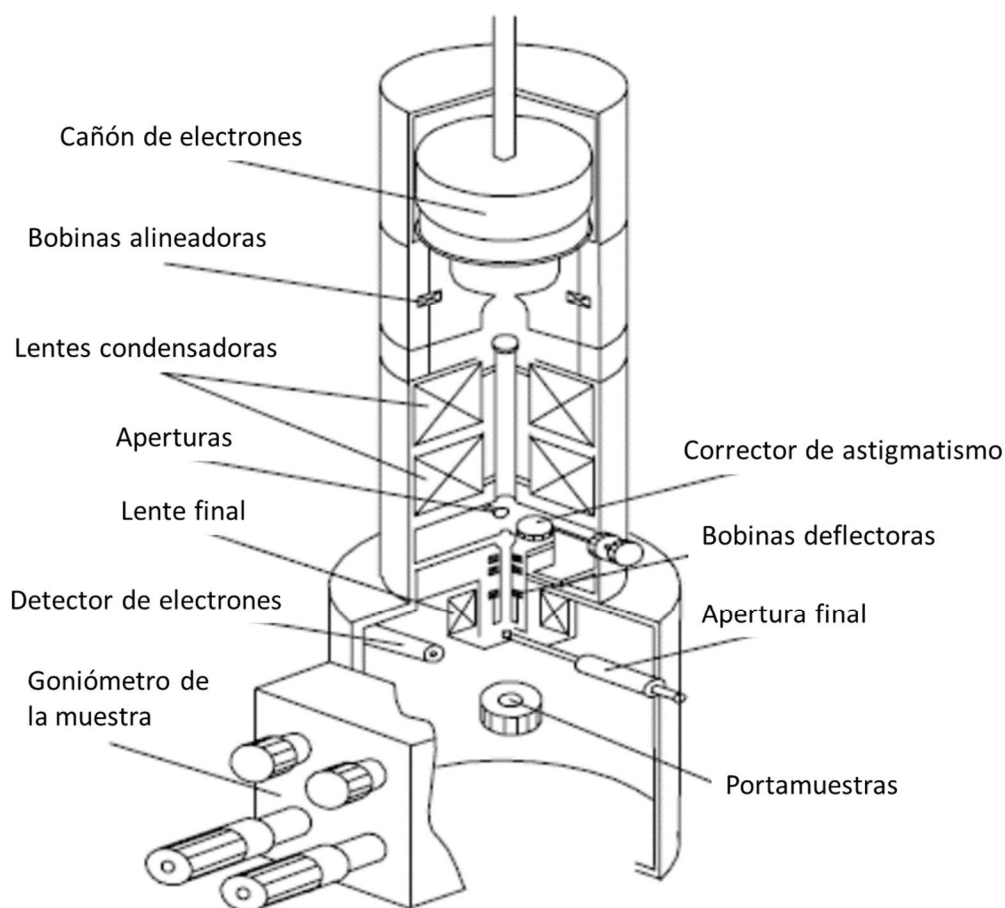


Figura 9. Esquema de los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La figura 10 esquematiza las diferentes señales producidas en un microscopio electrónico (SEM). La señal de electrones retrodispersados, proviene de electrones del haz que se dispersan elásticamente, o casi elásticamente, con la muestra. Los electrones secundarios, de menor energía, se generan como consecuencia de procesos dispersivos más complejos, que implican la pérdida de energía. Estos electrones son emitidos por la muestra con energías típicas de algunas decenas de eV, y es la señal básica en el SEM para adquirir imágenes de topografía (imágenes de electrones secundarios, IES). 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 de energía del sólido cristalino, y es la señal que hemos usado en este trabajo de tesis para estudiar las propiedades luminiscentes de las micro-nanoestructuras y películas de GaN y GaN:X (X = Mn, O).

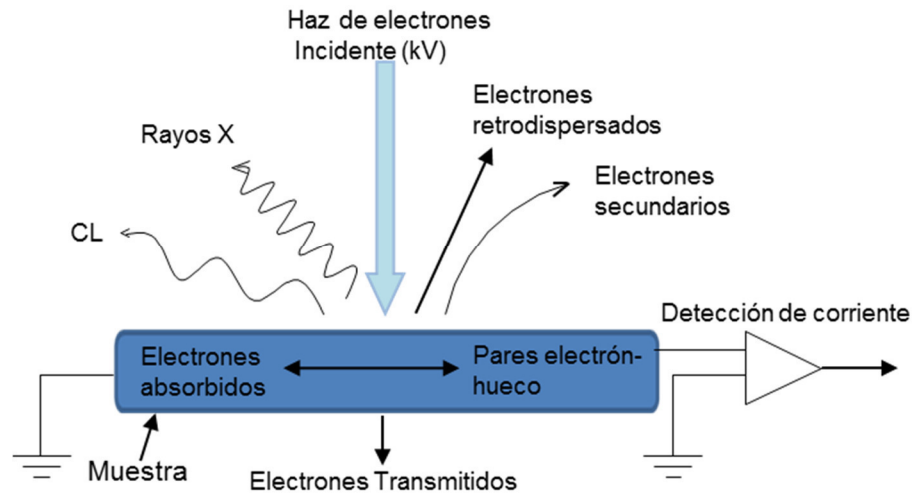


Figura 10. Señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra.

La producción de todas estas señales implica excitar un sólido con un haz de electrones que pierde energía conforme penetra en él, debido a fenómenos de dispersión electrónica. El haz incidente, típicamente con un diámetro de varios nanómetros, puede alcanzar una anchura de varias micras en el interior del sólido, generando un volumen de pérdida de energía desde el cual se producen las señales de electrones secundarios y rayos X, como se ilustra en la siguiente figura 11.

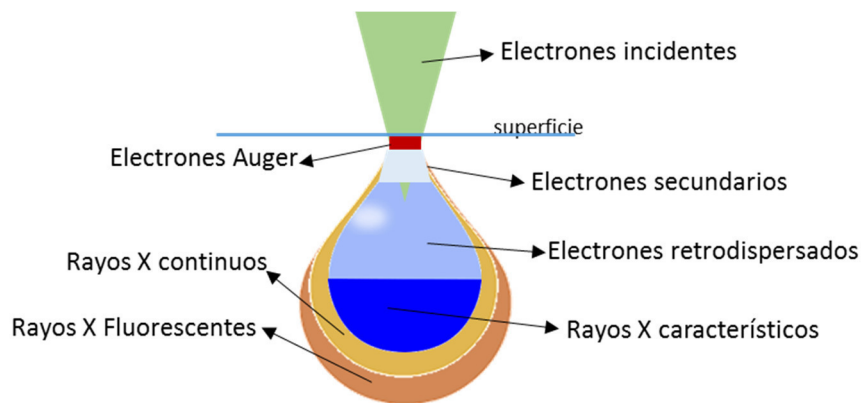


Figura 11. Señales provenientes de un volumen dentro de la muestra debido a la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra.

2.4.2 Catodoluminiscencia (CL)

En lo que respecta al modo de operación de CL en un SEM las señales correspondientes están relacionadas con la generación de pares electrón-hueco (e-h) durante la excitación de un semiconductor con el haz de electrones [Yacobi B. and Holt D. (2007)]. El número de pares e-h formados por unidad de tiempo N , es función de la energía de ionización del sólido E_i [Holt D. (1989)]. Al difundirse en el sólido, estos pares se recombinan tanto radiativa como no-radiativamente. Varios mecanismos causan

recombinaciones no-radiativas en los semiconductores, tales como recombinaciones Auger, recombinaciones en sitios de defectos extensos (dislocaciones, fallas de apilamiento, etc.), o absorción de energía vía fonones [Henry C. *et al.* (1976)]. Las recombinaciones radiativas ocurren principalmente por transiciones interbanda, recombinaciones excitónicas, o recombinaciones a través de centros de impurezas, y todas ellas generan luminiscencia con una energía dependiente de la estructura de niveles de energía del sólido.

En la difusión de los pares e-h es importante considerar su tiempo de vida promedio [Yacobi B. and Holt D. (2007)], el cual es proporcional a la longitud de difusión de los pares, L , y a su coeficiente de difusión D en el medio ($\tau = L^2/D$). Debido a que estos portadores de carga pueden recombinarse tanto radiativa como no-radiativamente, con un tiempo de vida asociado para cada evento, tales procesos compiten de forma paralela.

Los materiales con bajas densidades de defectos, que generan recombinaciones no-radiativas, presentarán altos valores en su eficiencia cuántica. Los nanohilos son un ejemplo de estos materiales, ya que al ser monocristalinos presentan una muy baja densidad de dislocaciones u otros defectos extensos, que como ya se mencionó, estos últimos en general son no-radiativos. Las películas delgadas semiconductoras tales como el GaP o GaAs presentan densidades de dislocaciones menores a 10^4 defectos por cm^{-2} mostrando eficiencias cuánticas razonables. Como excepción a esta regla se encuentran las películas epitaxiales de GaN, ya que a pesar de tener una densidad de defectos mayor a 10^{10} cm^{-2} emite luz UV de manera muy eficiente [Lester S. *et al.* (1995)]. Para un semiconductor que contiene un solo tipo de centro de recombinación radiativo se puede calcular su eficiencia cuántica usando su correspondiente tiempo de vida de forma independiente, de la forma:

$$\tau = \frac{1}{n\sigma v_{th}} \quad (1)$$

En donde σ la sección eficaz de captura de los centros de recombinación, v_{th} es la velocidad térmica de los portadores de carga y n es la densidad de centros de recombinación (generalmente entre 10^{12} y 10^{19} cm^{-3}). Dependiendo de la interacción coulombiana un rango típico de captura de la sección eficaz es de entre 10^{-25} cm^2 (para capturas repulsivas) y 10^{-12} cm^2 (para capturas atractivas). Así para materiales con una velocidad térmica de los portadores del orden de 10^7 cm/s , el tiempo de vida τ de los portadores puede variar entre 10^{-14} s hasta decenas de horas. Así mismo la eficiencia de recombinación radiativa de los pares (o eficiencia cuántica interna) que se define como la razón de la tasa de recombinaciones radiativas y la tasa de recombinaciones totales, expresada como:

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

En donde 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 eficaz de captura de los centros. La intensidad de CL, generada por el haz de electrones, es proporcional a la eficiencia cuántica en un semiconductor. Por lo que será alta si el semiconductor presenta una alta densidad de centros radiativos y valores altos en sus secciones eficaces de captura σ_r . También debemos enfatizar que desde los análisis de la intensidad de CL no se pueden distinguir los procesos radiativos de los no-radiativos de forma cuantitativa, como lo indica la ecuación (2). Es posible asegurar que $n_r > n_{nr}$ en la mayoría de los semiconductores con alta calidad cristalina, pero debido a que usualmente los centros de recombinación no-radiativos poseen una mayor sección eficaz de captura, $\sigma_r \ll \sigma_{nr}$ una pequeña concentración de estos puede reducir considerablemente la intensidad de CL [Yacobi B. and Holt D. (2007), Yacobi B. and Holt D. (1994)].

Ya que η depende de la naturaleza de la impureza, su concentración, la presencia de defectos y de la temperatura, se puede expresar la eficiencia cuántica interna mediante las probabilidades de transición electrónica entre niveles de energía:

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (3)$$

Donde P_r y P_{nr} son las probabilidades de transición radiativa y no-radiativa, respectivamente. El término P_r es independiente de la temperatura, y $P_{nr} \propto \exp(-E^* / kT)$, donde E^* es una energía de activación. Por lo que se puede escribir:

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp(-E^* / k_b T)} \quad (4)$$

Esta ecuación es importante ya que indica que al reducir la temperatura la intensidad CL de un semiconductor aumentará prácticamente de forma exponencial, viéndose reflejado en el cálculo de la intensidad de la luminiscencia. Dado que la superficie de un semiconductor puede contener una alta densidad de defectos es importante tener en cuenta el análisis de la intensidad de CL como función de la profundidad de penetración del haz de electrones. Entonces una forma práctica de calcular la

intensidad de CL es asumir que depende linealmente de la densidad de los portadores minoritarios, Δn , derivándose como un promedio de la tasa de recombinaciones radiativas $\Delta n(r)/\tau_r$:

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_r} d^3r \quad (5)$$

Donde f es una función que contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de CL así como también los factores que toman en cuenta que no todos los fotones generados son emitidos por el material (absorción óptica y pérdida de reflexión). Esta dependencia de la densidad de portadores minoritarios, Δn , con el radio vector r puede sustituirse en la ecuación 5 para calcular la intensidad de CL en una capa de espesor dz a una profundidad z :

$$L_{CL}(z)dz \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b L \exp(-z/L) dz}{e \tau_{rr} D} \quad (6)$$

Así, se tendrá que la profundidad de generación de la señal de CL puede ser modificada variando la energía del haz de electrones. El rango de profundidad de la señal de CL puede variar entre unos 10 nm y varios micrómetros para haces de electrones con energías entre 1 - 30 keV, respectivamente [para más detalles ver Holt D. (1989) o Yacobi B. and Holt D. (1994)]. Asegurando que la señal obtenida puede ser asignada a las estructuras que se encuentren en el rango de penetración del haz de electrones. Es decir, si se analiza una muestra compuesta por depósito de nanoestructuras sobre un sustrato, se puede asegurar que la luminiscencia provendrá de las nanoestructuras y no del sustrato. O si la muestra cuenta con un grosor de varias micras y es conformada por varias capas de diferentes materiales, o el mismo con diferentes morfologías se puede diferenciar de qué capa, o capas, proviene la luminiscencia, controlando la energía del haz de electrones.

2.4.2.1 Sistemas experimentales empleados.

Para el desarrollo experimental de este trabajo se emplearon dos microscopios electrónicos: 1) JEOL JSM-5300 [figura 12] y 2) JEOL JIB-4500 [figura 15]. Con el primer SEM se adquirieron los espectros de CL a 100 y 300 K, mientras que con el segundo SEM se hicieron los estudios de topografía, composición elemental (EDS) y la adquisición de espectros e imágenes de CL, a temperatura ambiente (300 K).



Figura 12. Microscopio SEM 1 JEOL JSM-5300 usado básicamente para los espectros adquiridos a baja temperatura (100K)

La adquisición de espectros de CL en el SEM 1 se realizaron con un sistema especialmente adaptado al microscopio, figura 13. El sistema de colección de luz se compone de una fibra óptica [*fused silica* (A) en Fig. 13] que se colocó lo más cerca posible de la superficie de la muestra dentro del microscopio, llevando la luz hasta un monocromador [(C) en la fig 13]. Se utilizó un monocromador de 0.3 m de camino óptico, marca SPEX 340, acondicionado con una red de difracción de 1200 líneas/mm. Al monocromador se le adaptó el fotomultiplicador [(B) en Fig. 13], marca Hamamatsu R928P, como detector. La señal generada por este detector se amplificó usando el amplificador de corriente [(D) en Fig. 13], Keithley 427(428), para poderla representar mediante una imagen o un espectro de emisión de CL. Para bajar la temperatura del portamuestras se introdujo por las tuberías [(E) en Fig. 13] N_2 gaseoso (Infra, 99.9%), previamente enfriado al circular por un contenedor de N_2 líquido.

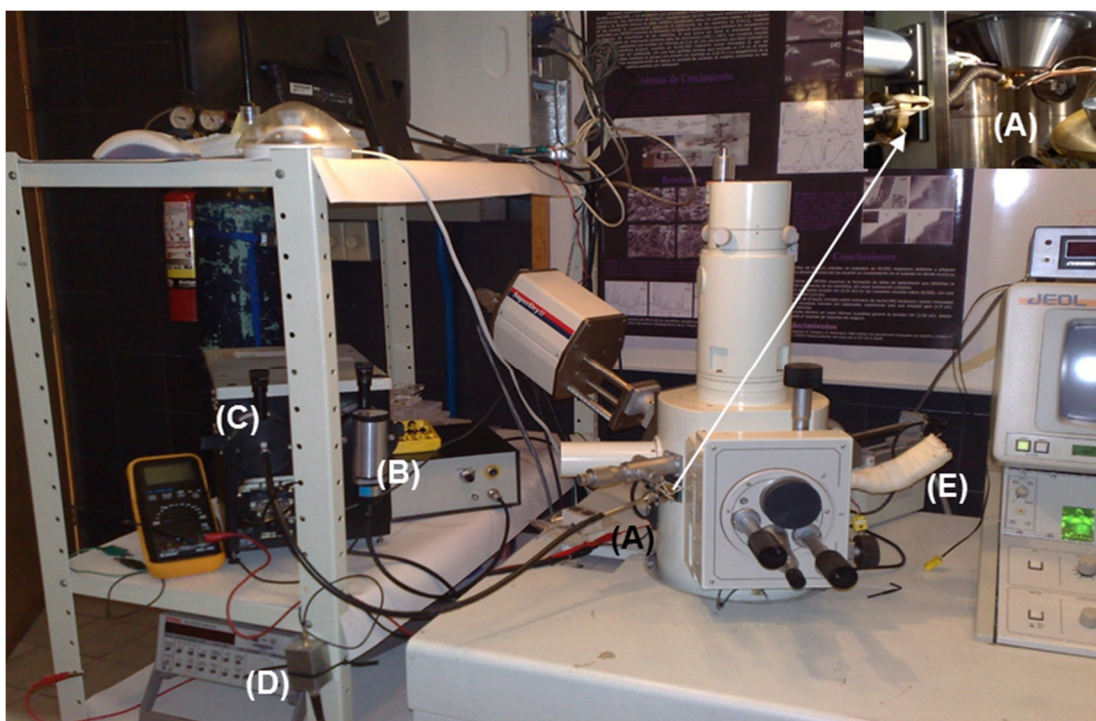


Figura 13. Sistema de Catodoluminiscencia adaptado al SEM 1 JEOL JSM-5300 para la adquisición de imágenes y espectros de CL. Donde los componentes que lo conforman son: A) fibra óptica, B) fotomultiplicador, C) monocromador, D) amplificador de corriente y E) mangueras para el flujo de N₂.

Con el equipo experimental de la figura 13 se adquirieron los espectros de CL con el haz de electrones con una energía de 15 keV, a temperatura ambiente y a baja temperatura (300-100 K, respectivamente), una corriente en el haz de electrones del orden de 27 nA, la apertura del monocromador variaba de acuerdo a la intensidad de la luminiscencia de cada muestra. En la figura 14 se muestra un esquema del funcionamiento del sistema para la obtención tanto de imágenes como espectros de CL.

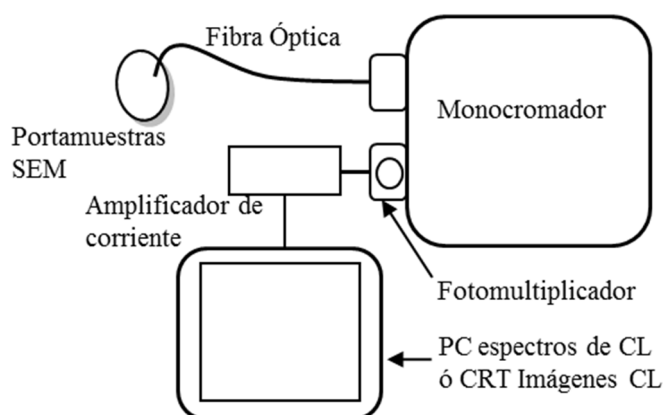


FIGURA 14. Esquema del sistema de captura de imágenes y espectros de CL.

Los fotones que provienen de la muestra debido a la interacción del haz de electrones del SEM con la superficie de la muestra son colectados por la fibra óptica que se encuentra próxima a la muestra. Llegando una señal pancromática que pasa por el monocromador para adquirir una señal

monocromática, o directamente se envía al fotomultiplicador. La señal es ampliada por el fotomultiplicador y transformada a una corriente eléctrica, que continua por un amplificador antes de ser transformada por una tarjeta de adquisición de datos analógica/digital. Finalmente es leída por un software en el ordenador que muestra el espectro de CL. En su defecto, la señal es enviada a la tarjeta de datos del SEM para obtener una imagen de CL. El sistema de adquisición de espectros e imágenes de CL del SEM 2 se presenta en la figura 15.

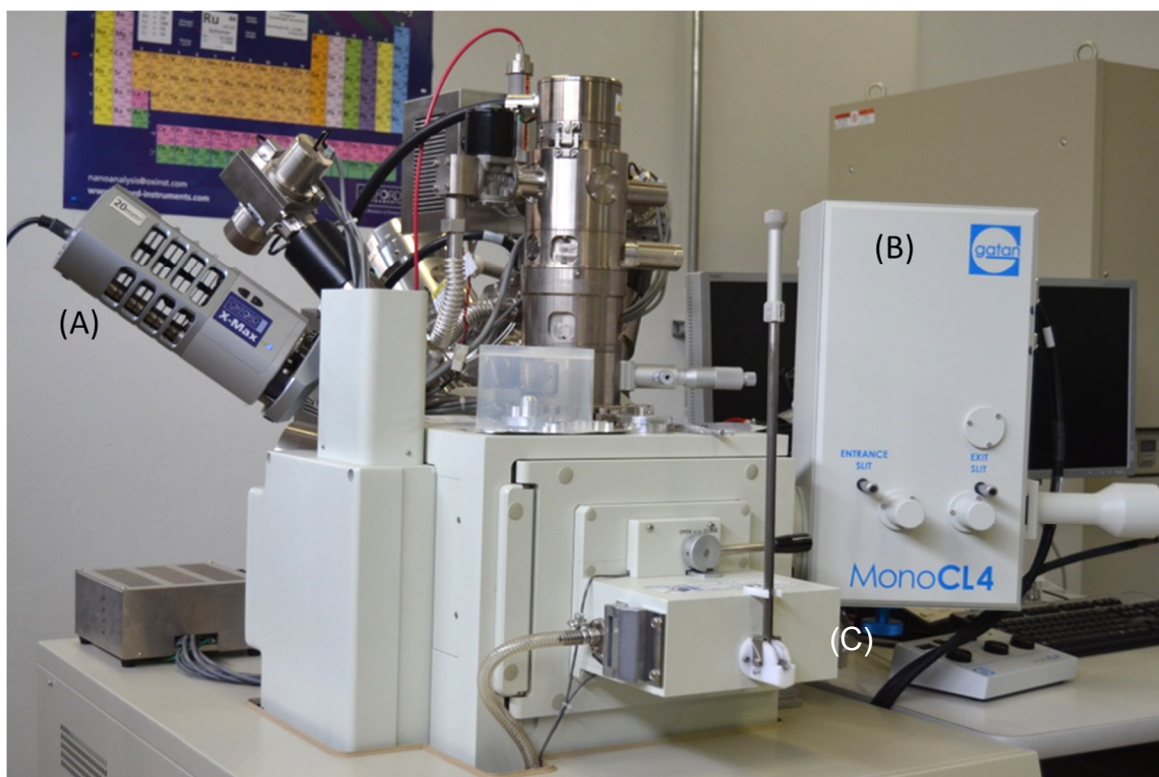


Figura 15. SEM 2 JEOL JIB-4500. (A) Detector de rayos X; (B) Monocromador; (C) perilla para insertar espejo parabólico.

En el segundo SEM JEOL JIB-4500 [Fig. 15], usando un haz de electrones con 15 keV a 300 K se tomaron imágenes de electrones secundarios de la morfología de las muestras con amplificaciones de 500 a 50,000 X. La composición atómica se caracterizó por EDS usando un sistema analítico Bruker [(A) en figura 15], operado con el haz de electrones con una energía de 10 keV. La cuantificación elemental se calculó usando el programa INCA de *Oxford Instruments*, calibrado previamente con una película de GaN (MTI Corp., No. GaNTsi50D05C1-N) cuya composición resultó en 50.2 (± 0.7) Ga y 49.7 (± 0.4) N porcentajes atómicos. En la figura 16 se pueden apreciar diferentes detectores dentro del SEM.

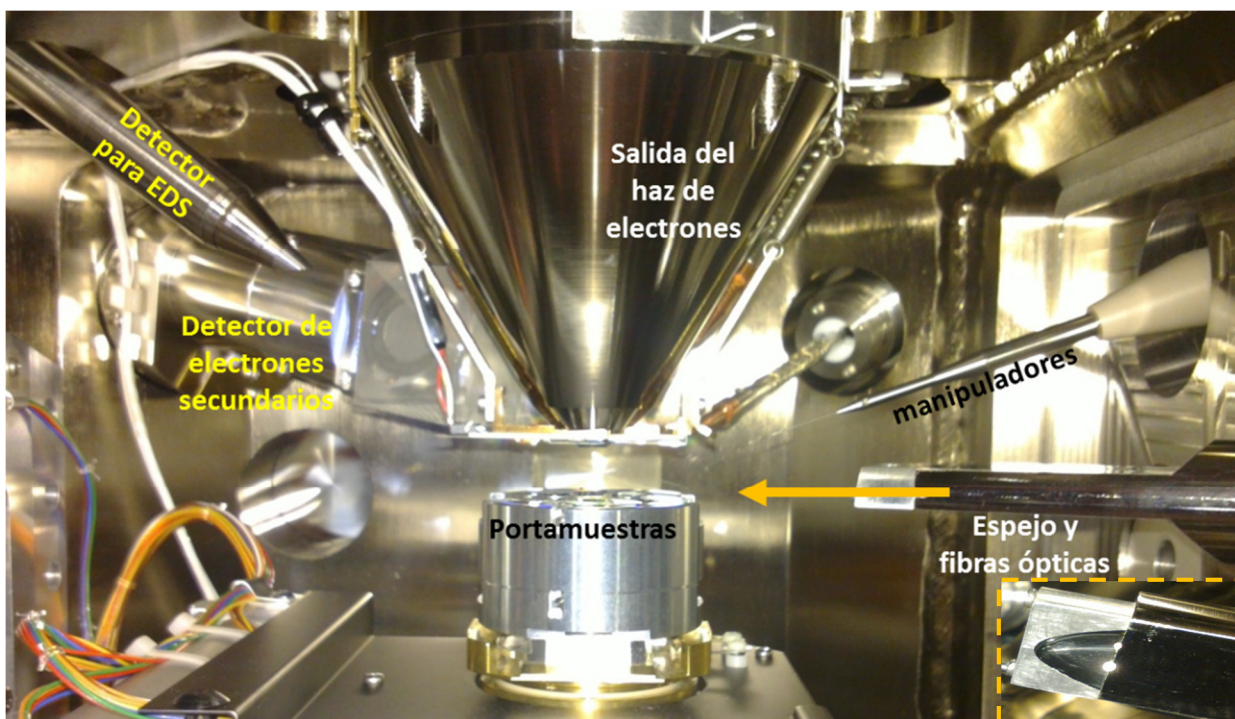


Figura 16. Interior de la cámara de SEM JEOL JIB-4500. Flecha amarilla indica la dirección de desplazamiento del espejo parabólico mostrado en el recuadro anaranjado.

Las imágenes y espectros de CL fueron adquiridos a 300 K con un sistema monocromador Gatan mono-CL4 [(B) en figura 15] en el rango espectral UV-visible que se encuentra acoplado al SEM y procesados por el programa *Digital Micrograph*. Un espejo parabólico se coloca por encima de la muestra para colectar los fotones que provengan de ella y ser conducidos a través de una fibra óptica al monocromador, como se observa en el recuadro pequeño de la figura 16.

2.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).

Mediante un TEM JEOL JEM-2100F (STEM), figura 17 (a), se obtuvieron imágenes de microscopía con mayores amplificaciones entre 10^3 y 10^6 X operando el sistema con resolución atómica (HRTEM, *High Resolution-TEM*). En este microscopio se adquieren patrones de difracción de electrones (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*), que son útiles para determinar la estructura cristalina de un sólido. Así mismo, para determinar la composición elemental se usó la técnica de EDS.

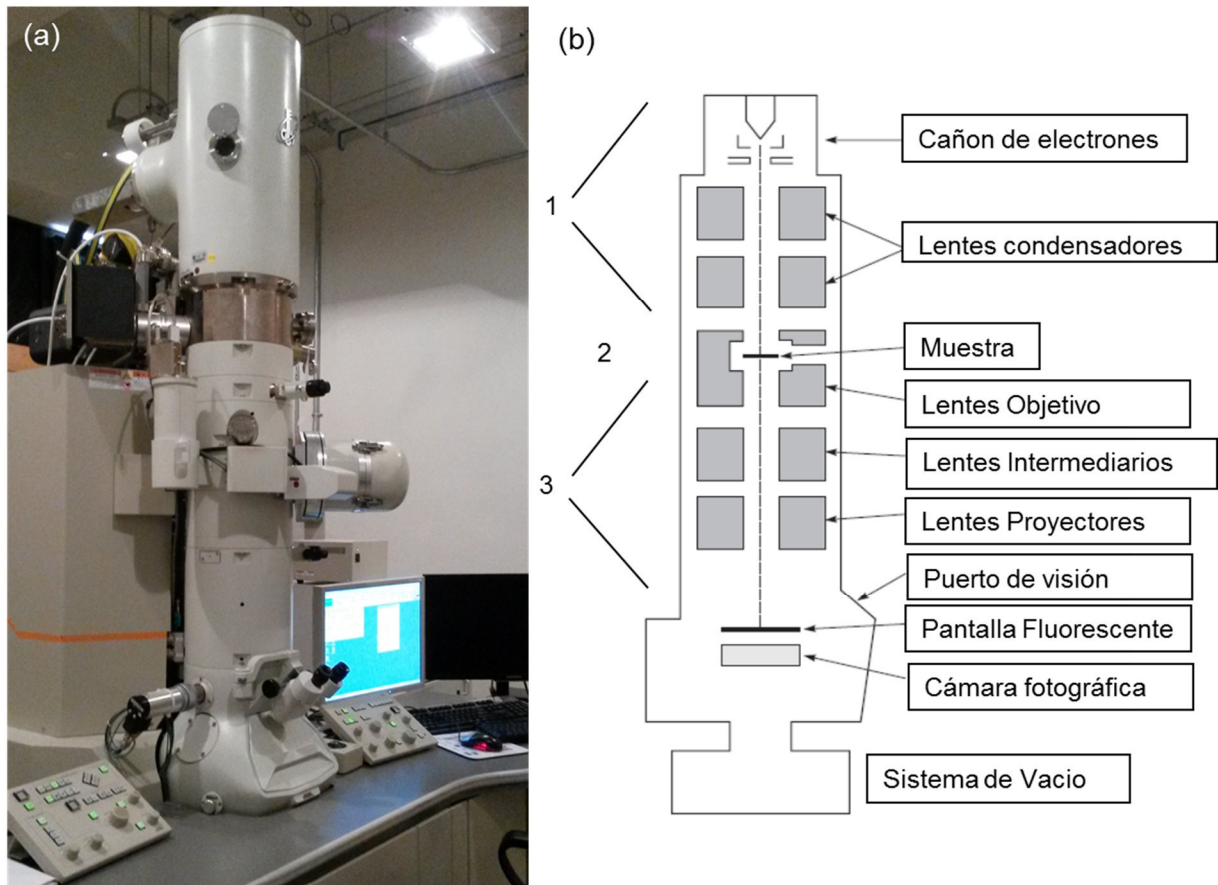


Figura 17. (a) Microscopio de transmisión JEOL JEM-2100F (STEM). (b) Componentes básicos de un TEM.

En la figura 17 (b) se muestra un esquema de los elementos principales que conforman un microscopio TEM los cuales se dividen en tres secciones: 1.- La columna del microscopio compuesta por el cañón de electrones y las lentes electromagnéticas que se encargan de enfocar el haz de electrones en la muestra. 2.- El portamuestras con goniómetro que permite rotar la muestra a conveniencia. 3.- El sistema de adquisición de imágenes con 3 lentes electromagnéticas que producen una imagen ampliada (o un patrón de difracción) de la muestra.

La muestra es irradiada por un haz de electrones con una densidad de corriente electrónica uniforme. Típicamente el voltaje de aceleración inicial de estos instrumentos es de 100-200 kV, aunque algunos equipos para mejorar su resolución y transmisión operan con voltajes entre 200-500 kV. La muestra debe ser muy delgada, típicamente del orden de 5-100 nm para que pueda ser atravesada por los electrones del haz. En un TEM el uso del haz de electrones primarios da origen a imágenes que son llamadas de “campo claro”, mientras que las imágenes obtenidas con los haces de electrones difractados son llamadas de “campo oscuro”.

Con este microscopio es habitual utilizar la técnica de difracción de electrones (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) para obtener información sobre la estructura y orientación cristalina de la muestra. A diferencia de la difracción de rayos-x, el área requerida para la difracción de electrones es mucho menor, por lo que la difracción de electrones se considera una técnica local que permite incluso determinar los efectos cristalográficos que producen los defectos de un sólido. Teniendo en cuenta que los electrones emitidos en vacío con una energía de 50 keV presentarán una longitud de onda de tan solo 5 pm (0.005 nm), estos podrán atravesar las separaciones interatómicas de un cristal, sin difractarse considerablemente por varias micras. Si el sólido es cristalino, los electrones son difractados por planos atómicos dentro del material, como en el caso de rayos-X. Por lo que es posible formar un patrón de difracción de electrones transmitidos como muestra la Figura 18. Además, si se usa el portamuestras con un goniómetro en el TEM, es posible girar y orientar la muestra en el ángulo correcto para obtener un patrón de difracción de electrones definido y así poder etiquetar propiamente las direcciones cristalinas de los planos cristalográficos en la muestra.

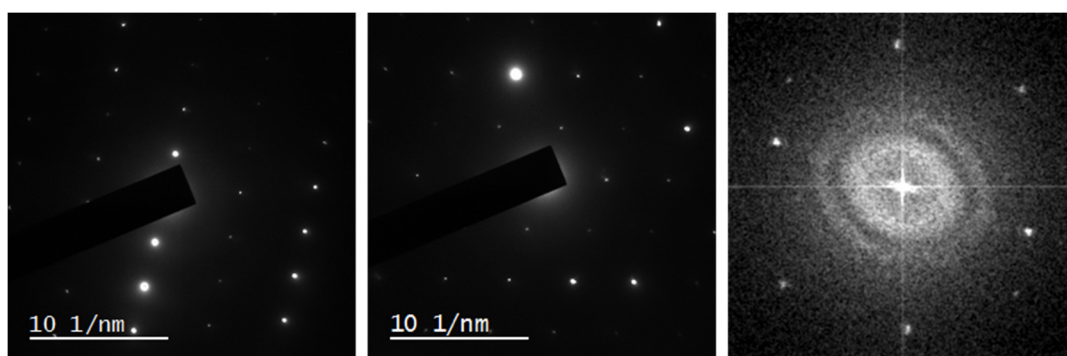


Figura 18. Patrón de difracción de electrones típico de microestructuras de GaN.

Como ya se había comentado el TEM usado para las medidas presentadas en esta tesis fue un JEOL JEM-2100F STEM, [figura 17 (a)] con cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky. Operado con un haz de electrones de 200 kV. Equipado con un sistema EDS X-Max Oxford-Instrument para el análisis de composición. También cuenta con la técnica de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) para análisis químico.

2.4.4. Difracción de Rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*).

Difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de caracterización más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos. Su principio de operación se fundamenta en la interacción de una onda electromagnética con un sólido (cristalino). Dado que los rayos X poseen energías entre 3 y 8 keV, presentan una longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales, las cuales están comprendidas entre 0.15 - 0.4 nm. Por lo que los rayos X

serán difractados eficientemente por átomos individuales al incidir en los planos cristalinos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un par de planos cristalinos paralelos como los que muestra la figura 19 (a), se producirá un haz reflejado con intensidad máxima cuando mantenga invariante su fase. Esta condición de difracción se resume en la **Ley de Bragg: $2d\sin\theta=n\lambda$** .

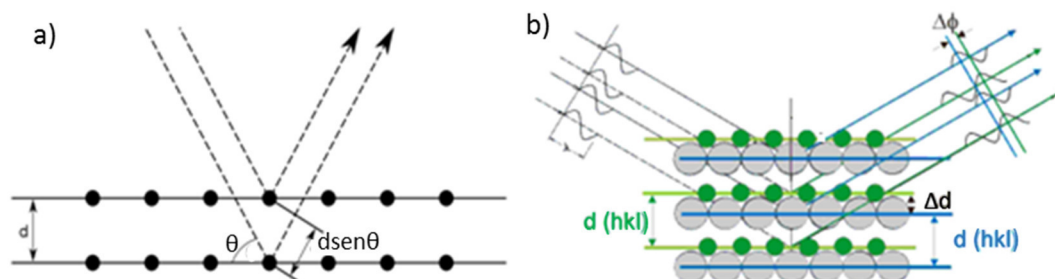


Figura 19. Esquema de Von Laue de la Ley de Bragg de la Difracción de Rayos-X (a) para una sola clase de átomos (b) un cristal compuesto de dos átomos distintos.

El proceso de difracción es descrito en términos de los rayos incidentes sobre un conjunto de planos del cristal con un ángulo θ respecto a estos haces incidentes, difractándolos a un ángulo 2θ . 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) y espaciado d . Este espaciado es la distancia interplanar d y se obtiene gracias a los índices de Miller (h, k, l) que son determinados por la forma de la celda unitaria correspondiente a cada cristal. En la Fig. 19 (b) se puede ver la descripción del modelo de Bragg cuando tenemos átomos distintos. La diferencia en tamaño de átomos origina diferentes fases de los rayos difractados por lo que darán diferencias en las intensidades de los máximos de difracción. Esto permite obtener información de la estructura de los átomos que conforman el cristal. La mayor densidad de electrones se encuentra alrededor de los átomos, sin embargo, las intensidades dependen del tipo de átomo y donde se localiza dentro de la celda unitaria.

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. La distancia entre el punto focal del rayo-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 estará enfocado en un círculo de radio constante; el detector se mueve en este círculo. Para el goniómetro $\theta:2\theta$ el tubo de rayos-X es estacionario, es decir, la muestra es movida un ángulo θ y el detector simultáneamente movido 2θ . El punto focal de un tubo de rayo-X estándar es alrededor de 10 mm de largo y 1 mm de ancho, con una potencia de 2000 W, lo que resulta en una potencia de carga de 200 W/mm². El rango de potencia depende de la conductividad térmica de material objetivo. Para un tubo de rayos-X de Cu es

463 W/mm². Esta potencia es lograda por un largo y fino tubo de enfoque y un objetivo de 12 mm largo y 0.4 mm ancho. Las líneas de radiación X del tubo son la $\text{CuK}\alpha_1$ y la $\text{CuK}\alpha$, y sus longitudes de onda son 0.154056 y 0.154439 nm, respectivamente [fig. 20]

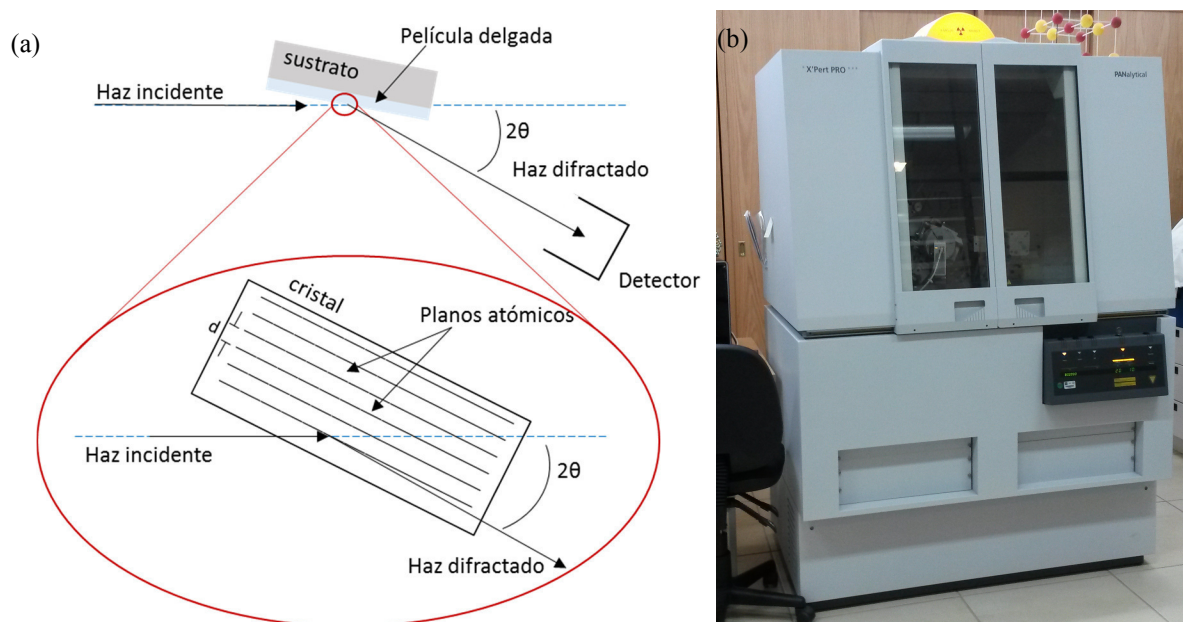


Figura 20. (a) Esquema de un equipo de difracción de rayos-x y (b) Difractómetro de rayos-X Phillips X'pert x-ray usado en este trabajo de tesis.

Un espectro típico de difracción consiste en una gráfica de intensidades de los haces difractados, contra el ángulo del detector 2θ . Los espectros de difracción de materiales tanto orgánicos como inorgánicos están almacenados en una base de datos llamada ICDD (por sus siglas en inglés *International Center Diffraction Data*), o más conocido como *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Para los análisis de difracción de rayos X en este trabajo de tesis se usó un difractómetro de rayos x Phillips X'pert x-ray [Fig. 20 (b)] con una fuente de excitación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm).

2.4.5. Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material. La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de luz monocromática cuando la frecuencia de los fotones provenientes de un láser cambia al interactuar con la muestra. Es decir, el efecto Raman ocurre cuando los fotones provenientes de un láser son absorbidos por la superficie de la muestra y reemitidos con una frecuencia ligeramente desplazada en comparación con la original. La técnica se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de algún tipo de preparación especial además de ser una técnica no-destruictiva. En la figura 21 se muestra un esquema e imágenes del sistema Raman usado.

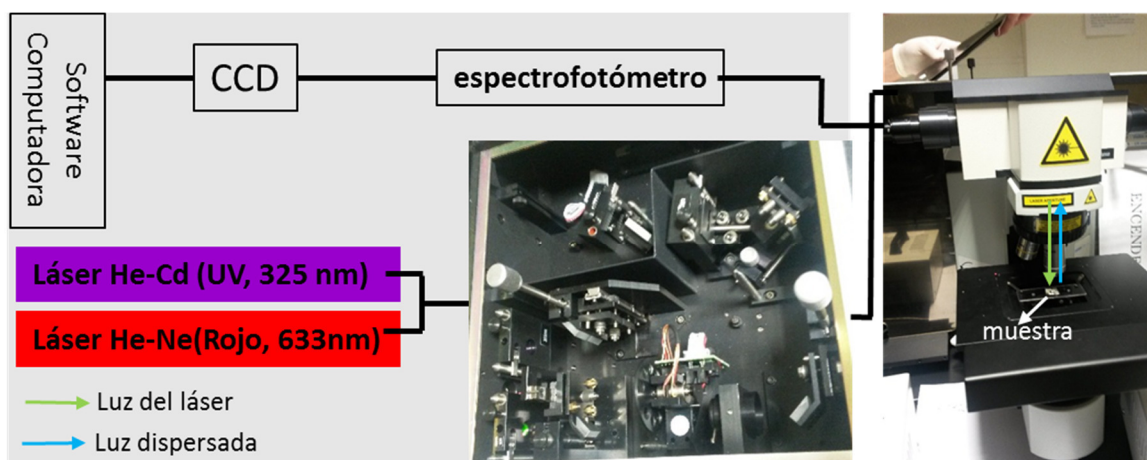


Figura 21. Esquema de sistema Raman usado para la adquisición de espectros Raman.

En esta técnica se incide un haz de luz monocromática con frecuencia ν_0 sobre la superficie de la muestra cuyas características moleculares o cristalinas se desean determinar, por lo que se examina la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia ν_0 , por lo que se le conoce como dispersión de Rayleigh (flecha roja en figura 22) y no aporta información alguna de la composición de la muestra. Mientras que una fracción muy pequeña de la luz dispersada presenta un cambio de frecuencia $\pm \nu_r$, que sí aporta información característica de la naturaleza química y estado físico de la muestra y es independiente de la radiación incidente, se le conoce como dispersión Raman (flechas verde y morada de la figura 22). Las variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía, dado que los átomos enlazados químicamente al formar moléculas o redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones tienen frecuencias caracterizadas en función de la masa de las partículas que intervienen, así como del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada movimiento vibracional y rotacional de la muestra le corresponderá un valor determinado de energía molecular.

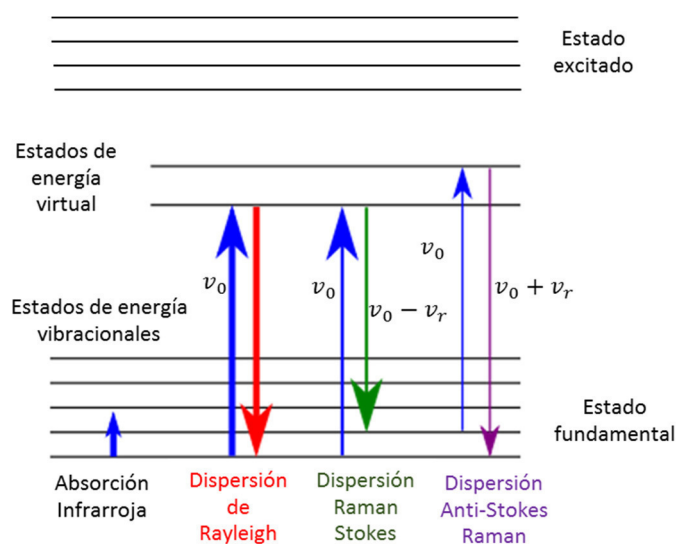


Figura 22. Esquematización de las interacciones fotónicas

La dispersión de los fotones se puede interpretar como si el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido (estado de energía virtual) el cual abandona rápidamente para pasar a otro nivel de energía permitido emitiendo un fotón, la frecuencia del fotón liberado dependerá del “salto” energético realizado por la molécula. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor [caso flecha verde en figura 22 ($\nu_0 - \nu_r$)] a la incidente entonces se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, dado que la molécula vuelve a un estado permitido mayor al que tenía inicialmente, produciendo dispersión Raman Stokes. En caso contrario, si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente [caso flecha morada en figura 22 ($\nu_0 + \nu_r$)], entonces se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón produciendo dispersión Raman anti-Stokes.

En un espectro Raman se representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce. El número de onda normalizado es proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, y se expresa en cm^{-1} . Cada material posee un conjunto de valores de frecuencias características en su estructura poliatómica y en la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. Por ejemplo en la figura 23 se presenta el espectro Raman-Stokes típico del GaN usando un haz láser UV. Según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman el 99% de las moléculas se encuentra en un estado vibracional de menor energía, y por lo tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a dispersiones de Raman-Stokes es mucho mayor que al caso de dispersión Raman-anti-Stokes. Por esto solo suele medirse la parte positiva correspondiente al efecto Raman-Stokes.

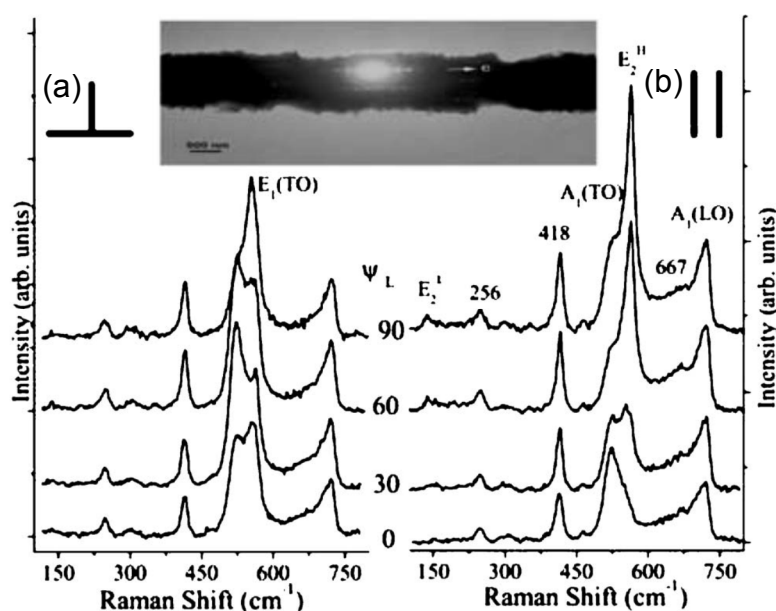


Figura 23. Espectro Raman de un nanohilo de GaN incidido con (a) luz polarizada perpendicularmente, y (b) paralelamente. [Livneh *et. al.* (2006)]

En la figura 23 se observa que la sensibilidad de la técnica de espectroscopia Raman que puede variar según la polarización de la luz incidente con respecto a las direcciones cristalográficas del material. El nanohilo en el recuadro de la figura es un nanohilo de GaN que creció en la dirección c . Los picos etiquetados corresponden a energías de diferentes modos de vibración de los átomos. Por ejemplo, el pico centrado en 556 cm^{-1} corresponde al modo E_1 (TO) que es un modo polar de la misma forma que el A_1 (LO) centrado en 724 cm^{-1} . Los modos polares son las interacciones vibracionales con el campo coulombiano de largo alcance que conlleva a diferencias energéticas entre los fonones polarizados longitudinalmente y los transversales a la dirección de propagación del fonón [Livneh *et. al.* (2006)].

La sensibilidad de esta técnica se puede aprovechar para estudiar efectos en la estructura cristalina que desplazan los valores de las energías típicas de los picos correspondientes a los modos de vibración. Lo cual indica (según la nueva posición o desplazamiento del pico, hacia altas o bajas energías) si la red experimenta alguna tensión mecánica. Se podría decir que esta técnica presenta la ventaja de ser una técnica superficial. La profundidad de interacción de la luz incidente dependerá del valor del índice de refracción del material a estudiar [Chen *et. al.* (2013)].

El equipo usado para la adquisición de espectros de Raman fue un micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 con un láser He-Cd UV de 325 nm y un láser He-Ne rojo de 633 nm instalado en el departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.

2.4.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

La técnica de XPS consiste en hacer incidir fotones (o rayos X) con energías de varios keV, que al interactuar con los átomos de la muestra excita sus electrones de las primeras capas atómicas para ser foto-emitidos. Los electrones pasan por un analizador que mide su energía, la cual es característica de cada elemento químico ya que depende de las energías de enlace del electrón con el núcleo del átomo. Por lo que el conjunto de electrones foto-emitidos que provengan de una muestra proveerá una firma característica de energías cinéticas (o de enlace) que permitirán identificar los elementos que se encuentren en la superficie de muestra, además de su estado químico y su concentración. En la figura 24 se presenta un esquema de los elementos que componen un XPS. La fuente suele ser un ánodo de Al o de Mg que generan rayos X con una energía, $h\nu$, de 1,486.6 y 1,253.6 eV, respectivamente. El programa de análisis de las intensidades de los electrones foto-emitidos obtiene un espectro (firma del elemento/ compuesto) similar al mostrado en el recuadro de la figura 24, que normalmente se presenta en

términos de energía de enlace.

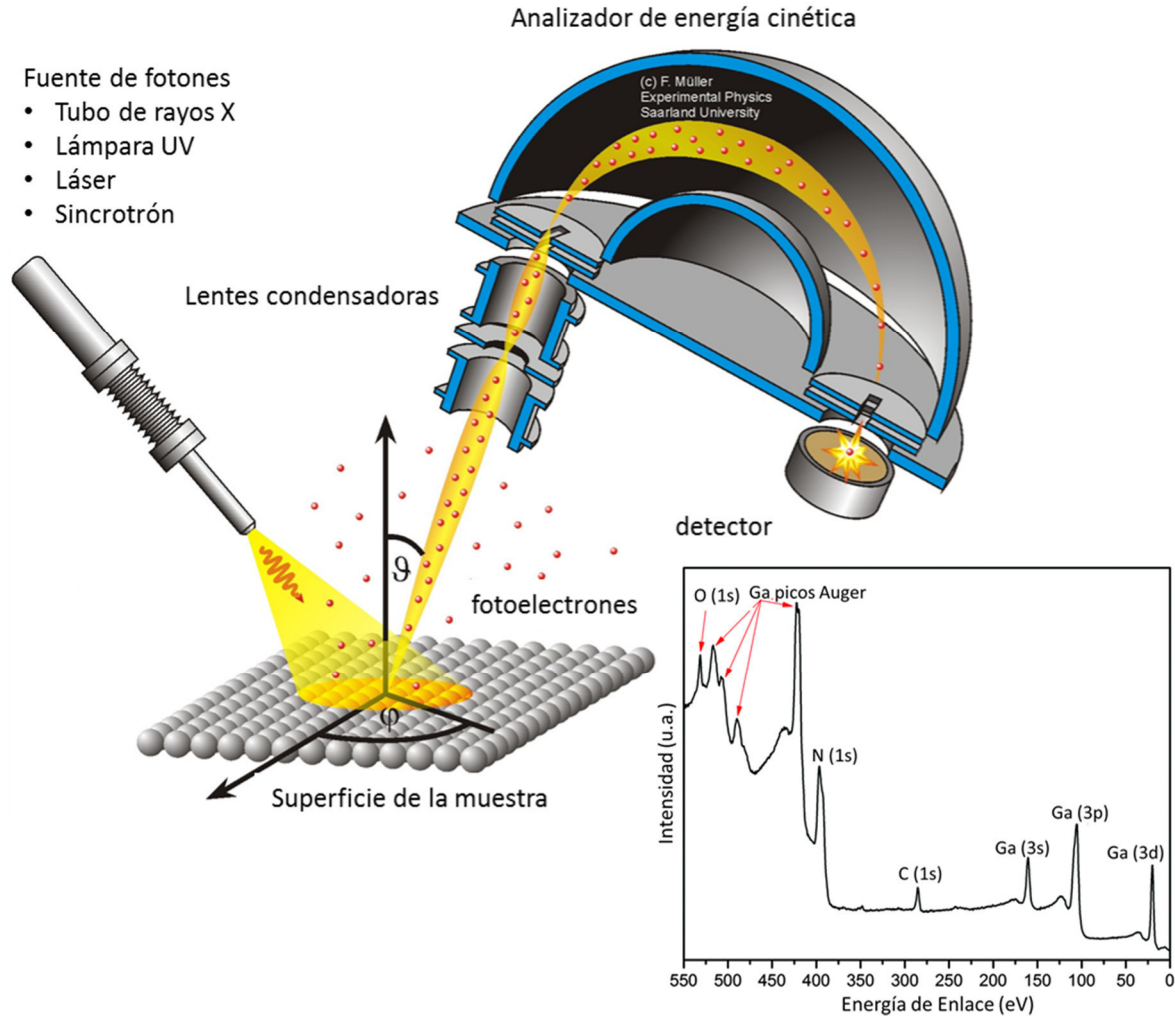


Figura 24. Esquema un sistema de XPS. En el recuadro se muestra un espectro de energías de enlace correspondientes a una película de GaN/zafiro [Motamedi P. et. al. (2015)].

El efecto fotoeléctrico es el fenómeno que describe el principio físico de lo que ocurre en un sistema de XPS. Ya que los rayos X (o fotones) incidentes sobre la superficie de la muestra transfieren energía a los electrones que están enlazados en las orbitas atómicas al núcleo (figura 25). Por lo que existen dos procesos de emisión de electrones, que se pueden observar en los esquemas de la figura 25 (B, C). Si el electrón emitido es el resultado de la transferencia de energía con el fotón entonces se le denomina fotoelectrón [Fig. 25 (B)] y tendrá una energía cinética ($E_c = h\nu - E_E - \phi$), donde $h\nu$ es la energía proveniente del fotón/rayo X, E_E es la energía de enlace del electrón excitado y ϕ es la función trabajo que depende del detector del sistema de XPS [Figura 25 (A)]. El segundo proceso consiste en que una vez ocurrida la foto emisión se produce un hueco en el orbital de donde salió el fotoelectrón, el cual puede ser ocupado por un electrón proveniente de un orbital más externo emitiendo energía. Dicha energía es absorbida por un electrón para también ser foto-emitido, el cual es denominado electrón Auger. La figura 25 (C) muestra este proceso con su energía cinética $E_c = E_K - E_{L1} - E_{L23}$, donde E_K es la energía de

enlace del electrón que se encontraba en el orbital K, E_{L1} es la energía de enlace del electrón proveniente sitio L1 en el orbital L, y E_{L23} es la energía de enlace del electrón proveniente del sitio L23 en el orbital L. Como se puede observar la energía cinética del electrón Auger no depende de la energía de los fotones incidentes, ya que es un proceso de recombinación dentro del átomo. Aunque si se quiere describir el espectro en términos de la energía de enlace entonces se debe de considerar la fuente usada, dado que $h\nu$ depende de la fuente usada.

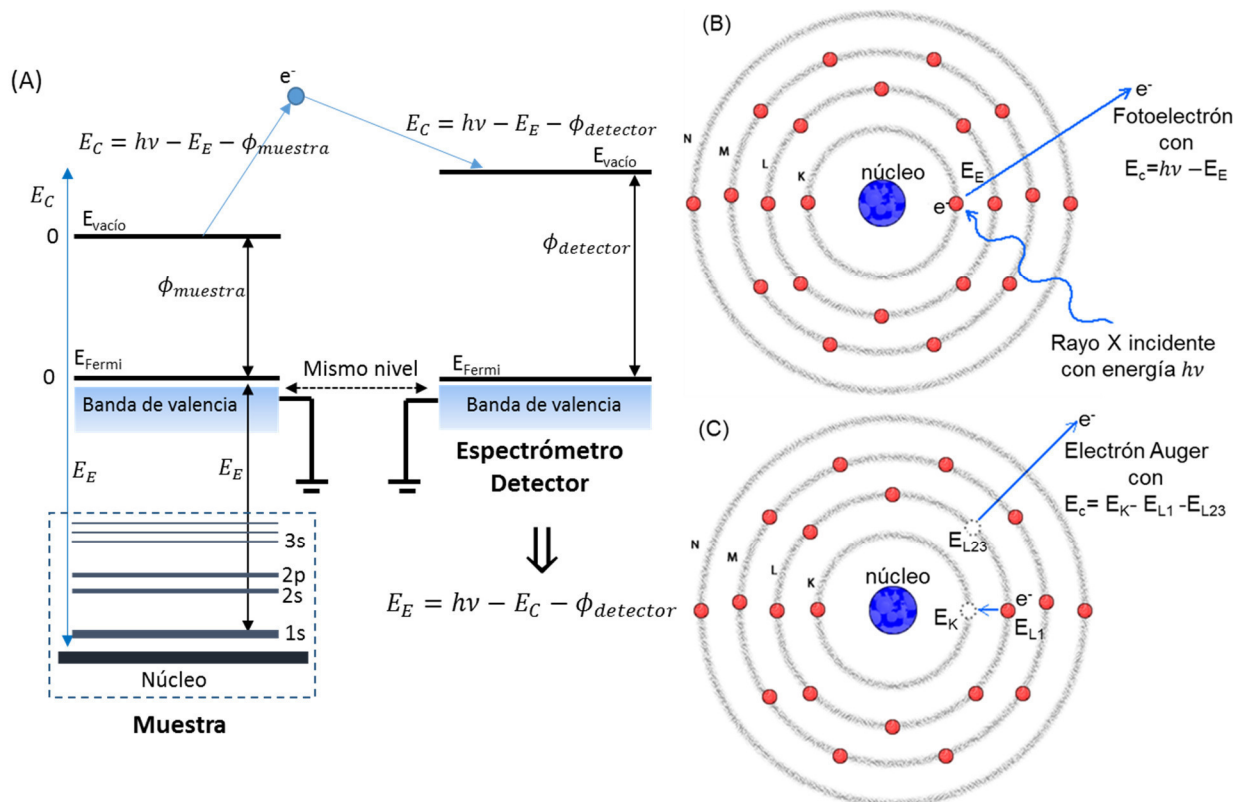


Figura 25. Representación esquemática (A) las energías involucradas en el efecto fotoeléctrico; (B) generación del fotoelectrón; y (C) generación del electrón Auger.

La técnica de XPS es una técnica de caracterización complementaria que permite la cuantificación química de los elementos de un compuesto con mayor resolución que otras técnicas, tal como la EDS. Dado que la intensidad de los picos del fotoelectrón I_i en el espectro está relacionada con el porcentaje promedio de concentración de cada elemento (N_i), el área transversal (σ_i) y el camino medio libre (λ_i) del fotoelectrón multiplicado por un factor de sensibilidad (K) del equipo de adquisición [$I_i = N_i \sigma_i \lambda_i K$], por lo que las medidas cuantitativas tendrán un error relativo de $\pm 10\%$. Además, la XPS permite obtener los estados de valencia de los elementos que forman un compuesto en particular, es decir, mediante la comparación de las energías de enlace de cada elemento se puede conocer la estequiometría correcta de los compuestos. Por ejemplo, comparando los picos característicos de las energías de enlace del manganeso (Mn) y el oxígeno (O) se puede identificar si es el Mn con valencia +2 (Mn^{+2}) el que está ligado al O formando el compuesto MnO , o si es el Mn^{+3} el que está ligado al O

formando el compuesto Mn_2O_3 . Al igual que la espectroscopia Raman, XPS también es una técnica superficial ya que la intensidad inicial I_0 del fotoelectrón decae exponencialmente según la Ley Beer-Lambert. Esto es de la forma $I_S = I_0 e^{-d/\lambda_i}$ donde d es la profundidad de donde proviene el electrón a la superficie de la muestra y λ_i es el camino medio libre. Típicamente la señal XPS proviene de una región con una profundidad no mayor a 3-10 nm.

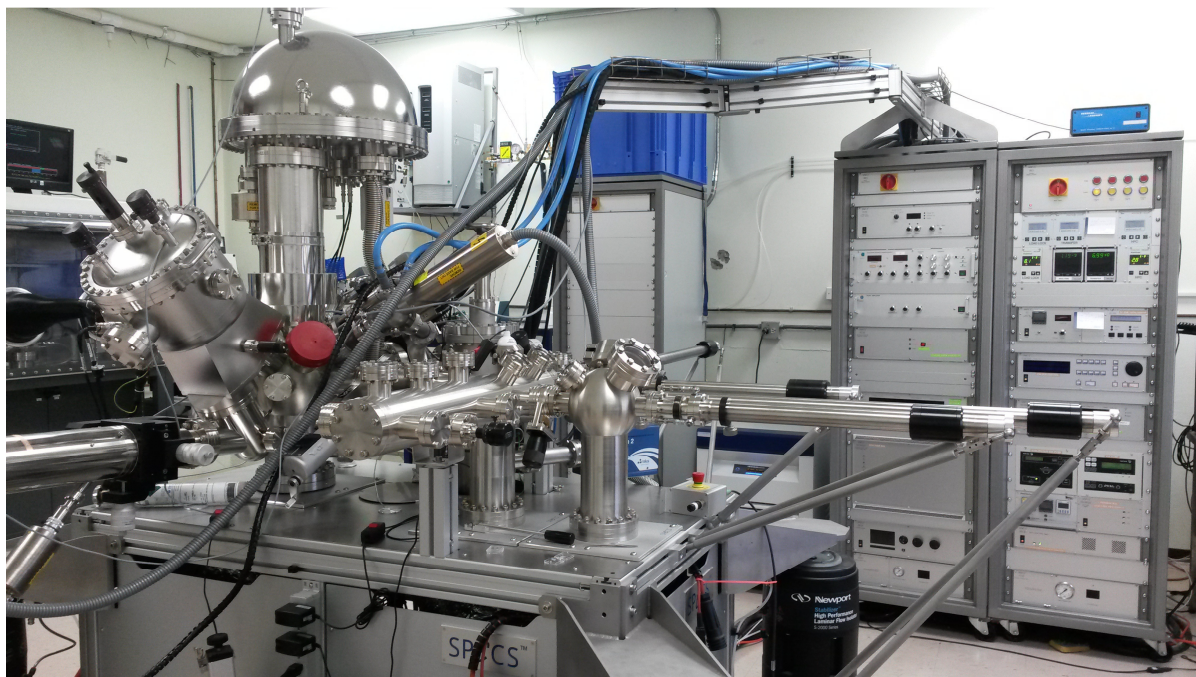


Figura 26. Sistema SPCEs para medidas con la técnica de XPS.

El sistema de adquisición usado para este trabajo fue un SPECS equipado con un analizador PHOBOS WAL usando un ánodo de Al [Figura 26]. Durante las mediciones se adquirieron espectros a alta resolución, usando 300 escaneos en ciertos intervalos de energías para obtener los valores de las energías de enlace con alta resolución y así poder identificar el estado químico del Mn, Cu y O.

2.4.7. Microscopía Túnel de Barrido (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*).

La microscopía túnel es una técnica que permite obtener información de las propiedades físicas de la superficie de un material a nivel atómico. El principio físico que rige a la microscopía túnel es la corriente túnel que se genera al polarizar eléctricamente la punta del STM y la muestra. Es decir, se aplica una diferencia de potencial (bias) entre la punta del microscopio y la muestra, y se colecta mediante un sistema de retroalimentación la corriente túnel que se genera. Esta corriente se debe a que los electrones de la muestra (o punta según la polarización) tunelean cuánticamente una barrera de potencial ϕ (función trabajo) que existe entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra, dado que no hay un contacto directo entre ellas. En la figura 27 se esquematiza el principio

físico de tuneleo.

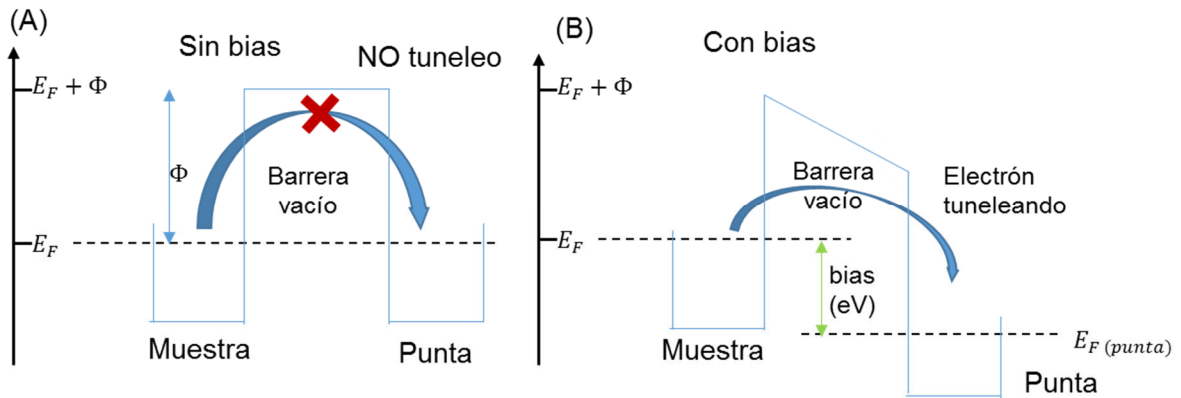


Figura 27. Esquema (A) sistema punta muestra sin *bias* aplicado, (B) sistema con *bias* que permite el tuneleo de electrones.

Según la física clásica si la energía E del electrón es menor a ϕ no puede atravesar dicha barrera, sin embargo en la física cuántica se describe al electrón con una función de onda que al encontrarse con la barrera tiene una solución que decae exponencialmente dentro de la barrera, por lo que el electrón tiene una probabilidad no nula de atravesarla (i.e. *tunelear*). La aproximación para describir dicho fenómeno consiste en modelar la barrera de forma rectangular con un ancho d y cuya altura se aproxima usando las funciones trabajo de la muestra y la punta [Figura 27]. Aplicando un bias entre estas últimas se incrementa o reduce la energía de sus respectivos electrones, lo que permite el tuneleo a través de la barrera de potencial generando una corriente túnel " I " [Fig. 27(B)]. Dicha corriente es proporcional a la probabilidad de tuneleo de los electrones a través de la barrera, expresada en la siguiente ecuación:

$$I \propto \sum_{E_n=E_F-eV}^{E_F} |\Psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad [7]$$

donde E_F es la energía en el nivel de Fermi, E_n es la energía del enésimo estado y $\kappa = \sqrt{\frac{2m(\phi-E)}{\hbar}}$.

Usando la definición de la densidad local de estados (LDOS) podemos reescribir la ec. 7, para un bias V pequeño, de la siguiente manera:

$$I \approx V \rho_{sa}(0, E_F) e^{-1.025\sqrt{\Phi}d} \quad [8]$$

En donde d es del orden de Å y $[\Phi] = \text{eV}$, en otras palabras, la corriente es proporcional a la densidad local de estados de la muestra cerca del nivel de Fermi (E_F) a una distancia d , de la posición de la punta. Por ejemplo, para una función trabajo de 5 eV el cambio en 1 Å en la distancia entre punta y muestra provoca un cambio de casi un orden de magnitud en la corriente túnel. Esta propiedad permite que el

STM posea una alta resolución vertical (en la separación d) logrando resolución atómica. Si se quiere obtener un aproximación más precisa del principio de operación del STM se pueden usar otros modelos, ya sea resolviendo la ecuación de Schrödinger para el proceso dinámico en las tres regiones (antes-en-después de la barrera) o mediante el método de perturbaciones WKB.

Los elementos básicos que componen un microscopio túnel son: Una punta metálica (W típicamente), que está sujeta por unos piezoeléctricos que desplazan en las 3 direcciones para barrer una zona de la muestra, estos piezoeléctricos están conectados a la electrónica que controla mediante un sistema de retroalimentación (*feedback*) el movimiento de los mismos y la colección de las corrientes y voltajes túnel, un amplificador de corriente y un ordenador que procesara los datos adquiridos por la electrónica. Dichos elementos se pueden apreciar en la figura 28.

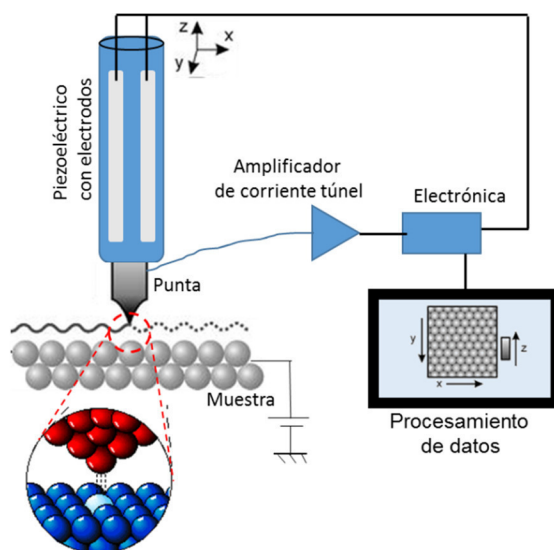


Figura 28. Elementos básicos que componen un STM para la adquisición de imágenes de corriente túnel.

Una de las ventajas que ofrece esta técnica es que podemos tener información a nivel atómico. Desde el acomodo de los átomos en la superficie, curvas de corriente voltaje, espectroscopia para el cálculo (obtención) de la densidad de estado superficial. Esta última permite determinar las bandas de valencia y conducción, medir directamente el borde de banda del material y observar estados de defectos.

El STM utilizado en este trabajo de tesis se presenta en la figura 29, es un STM PanScan UHV RT de la compañía *RHK Technology* que puede operar a temperaturas de nitrógeno líquido y temperatura ambiente. En la figura se observa que dentro de la cámara se encuentra suspendido el STM por un sistema de amortiguamiento mecánico, la punta se encuentra debajo de la muestra. A un lado de la cámara interna donde se encuentra la punta y muestra, se encuentran dos arreglos verticales de celdas usadas para colocar muestras y puntas que se intercambian dentro de la cámara en ultra alto vacío

mediante unas pinzas indicadas con la letra (P) en la figura 29.

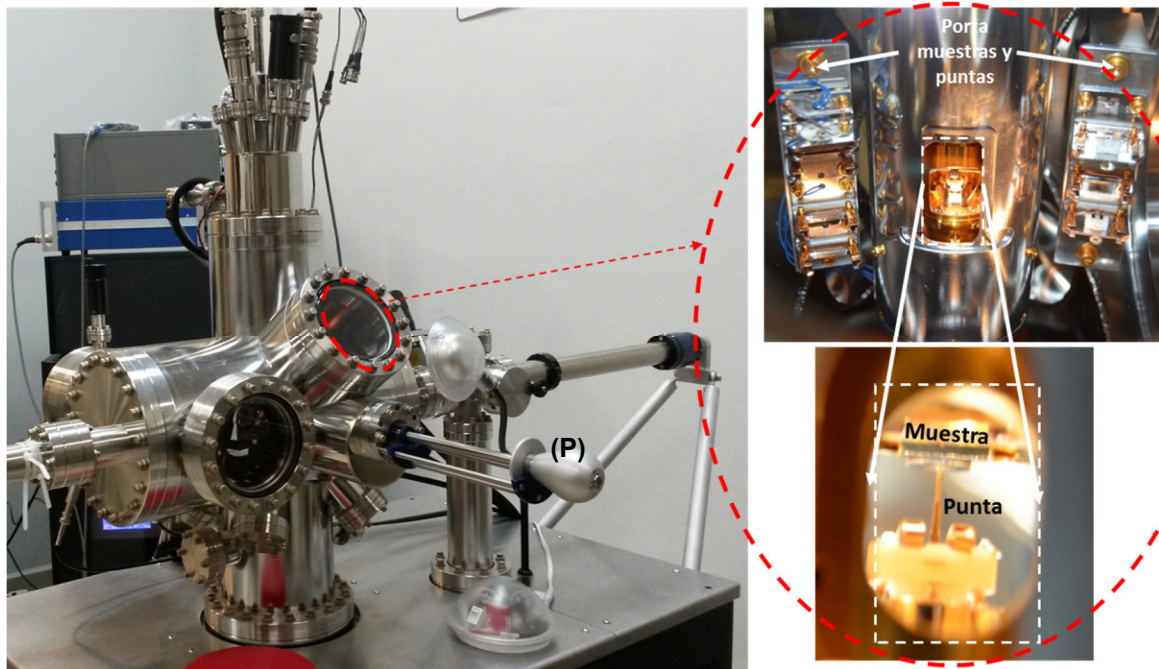


Figura 29. Sistema STM PanScan UHV RT de la compañía RHK Technology.

2.4.8. Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica (SQUID, *Superconducting Quantum Interference Device*).

Los sistemas de medición de propiedades magnéticas (*Magnetic Properties Measurements System, MPMS*) miden el momento magnético de una muestra adquiriendo una señal de salida mediante un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (*Superconductor Quantum Interference Device, SQUID*). En este sistema la muestra se desplaza de su posición inicial hacia unas bobinas colectoras SQUID completando un ciclo de escaneo vertical. Las lecturas de la señal de voltaje, tomadas en función de la posición de la muestra en las bobinas SQUID, consisten en la medida de datos en bruto (*raw measurement data*) que después son transformados en el ordenador en medidas de la magnetización. En esta forma de operación al sistema se le llama magnetómetro SQUID, y es usado para medir señales magnéticas extremadamente pequeñas, con una resolución de hasta 10^{-14} T. El dispositivo consta de uniones Josephson (*Josephson junctions*) que se suelen usar en conjunto con un solenoide superconductor, por lo que requiere ser operado a bajas temperaturas. Un SQUID puede detectar cambios en la energía electromagnética de una señal 100 millones de veces más débil que la energía requerida para mover la aguja de una brújula. Un sistema completo SQUID se presenta en la figura 30 en el cual (a) es la columna donde se introduce la muestra hasta llegar a (b) el solenoide superconductor

que se encuentra dentro de (c) el sistema para enfriar a temperatura de helio líquido a bajas presiones (alto vacío). El software para la adquisición de datos y control del equipo SQUID se encuentra en (d).

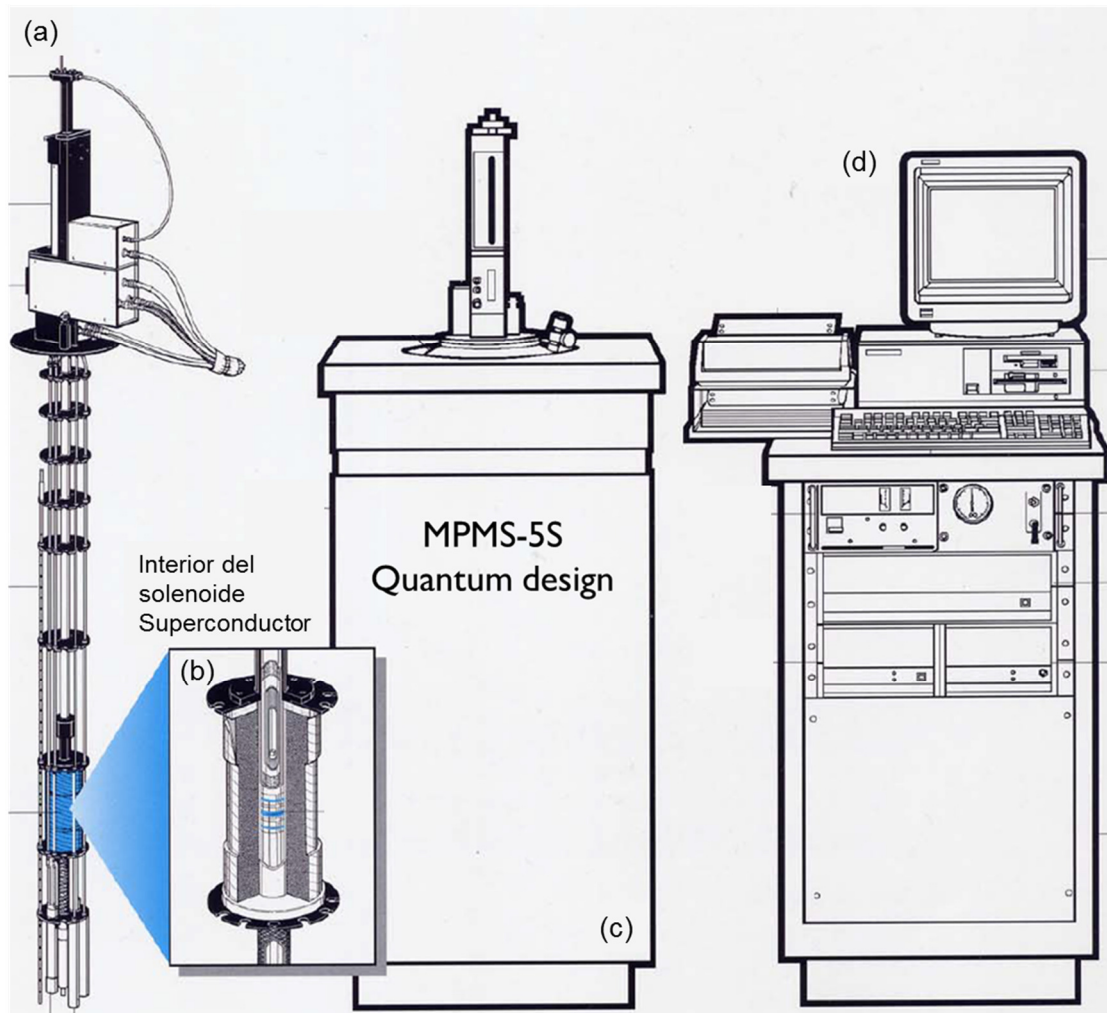


Figura 30. Magnetómetro SQUID [MPMS-5S] (a) Columna donde se introduce la muestra hasta llegar a (b) el solenoide superconductor que se encuentra dentro del (c) sistema para enfriar a temperatura de helio líquido a bajas presiones (alto vacío). El software para la adquisición de datos y control del equipo SQUID se encuentra en (d).

Un SQUID, Figura 31 (A), es usualmente hecho con una aleación de plomo (con 10% oro o indio) y/o niobio. Con frecuencia consiste en una barrera túnel entre el electrodo de niobio y el electrodo de aleación de plomo. La operación del SQUID se basa en el principio de tuneo de electrones superconductores a través de dicha barrera túnel entre los dos electrodos superconductores, a lo que se le define como cruce de Josephson, Figura 31 (B). Un SQUID de radio frecuencia (SQUID-RF) consiste de un cruce Josephson montado en un anillo superconductor, a través del cual se aplica una corriente oscilante mediante un circuito externo y cuyo voltaje cambia como efecto de las interacciones del campo magnético externo con el anillo, permitiendo medir un flujo magnético. Un SQUID de corriente directa (SQUID-DC) que es más sensible al sistema RF, consiste en acoplar dos cruces Josephson paralelos [fig.

31 (B)], de tal forma que los electrones tunelean a través de dichos cruces mostrando una interferencia cuántica dependiente de la intensidad del campo magnético en el circuito. Los DC SQUIDS muestran una resistencia eléctrica como respuesta a pequeñas variaciones del campo magnético, capacidad que permite la detección instantánea de dichos cambios.

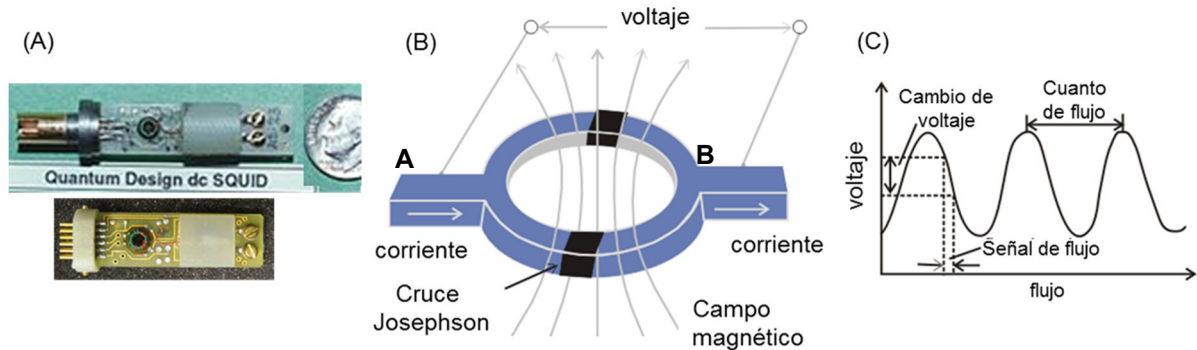


Figura 31. (A) SQUID de la compañía *Quantum Design* cuyo ancho es menor al diámetro de una moneda de 10 centavos. (B) Esquema de la colección de voltaje entre dos puntos al aplicar un campo magnético y una corriente prueba entre dos uniones Josephson. (C) Representación esquemática de cuanto de flujo.

En otras palabras, el flujo magnético variable pasando a través del anillo genera un voltaje y una corriente en este, de acuerdo a la ley de Faraday. Esta corriente inducida se suma a una corriente “prueba” aplicada en una unión, y se resta en la otra. Por la naturaleza ondulatoria de la corriente superconductora, el resultado de la interferencia cuántica en el anillo es la aparición periódica de una resistencia en el circuito superconductor, y la aparición de un voltaje entre los puntos A y B, mostrados en el diagrama 31 (B). Cada paso de voltaje corresponde al paso de un cuanto de flujo magnético [*single quantum flux*, Figura 31 (C)] en la frontera del anillo. La existencia del cuanto de flujo se ha demostrado en experimentos similares usando anillos superconductores y su valor es $h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$ Weber [Tm^2], o 2.07×10^{-7} Maxwell [(Gauss)(cm^2)]. Para incrementar la precisión en la adquisición de datos, el sistema mide repetidamente la señal de voltaje saliente para cada posición de la muestra entre las bobinas SQUID, promediando múltiples escaneos para mejorar la resolución de las medidas. El software del equipo MPMS calcula el momento magnético de la muestra a partir de las medidas de los voltajes Josephson. El equipo se calibra con una muestra de paladio estándar (cilindro de 3 mm de diámetro por 3 mm de altura), sobre un rango predeterminado de campos magnéticos y ajustando los factores del sistema para obtener el momento magnético estándar. Dada la simetría de las bobinas colectoras SQUID, muestras con el mismo o menor tamaño al estándar son fuentes puntuales efectivas cuyos campos magnéticos se adquieren con una precisión del 0.1%. Para mayor información respecto a la importancia del uso de dicho equipo para la medición de propiedades magnéticas se puede obtener en el artículo de Ney A. (2011).



Figura 32. Magnetómetro SQUID MPMS-5S *Quantum Design*, en el IIM de la UNAM en CU.

El equipo usado para las medidas de las propiedades magnéticas de las muestras de este trabajo de tesis fue un MPMS-5S *Quantum Design* en modo RSO, Figura 32. Que consiste básicamente en lo ya descrito anteriormente pero la muestra vibra con una frecuencia preestablecida en la calibración del equipo permitiendo una mayor estabilidad en la adquisición de la medida y la eliminación de señales residuales. En la sección de anexos se muestra la rutina usada para la adquisición de datos. La magnetización de las muestras fue medida con dicha rutina, tomada a 100 K aplicando campo magnético variable entre -1 a 1 T (-10,000 a 10,000 Oe).

Capítulo 3

3. Micro-nano estructuras de GaN:O

3.1. Introducción a las micro-nano estructuras de GaN:O

En esta sección se presentan los resultados relacionados con las muestras micro-nano estructuradas de GaN impurificadas con oxígeno. Se estudia la influencia de la incorporación de oxígeno en la estructura de defectos del GaN mediante las técnicas de CL y XPS. Las muestras fueron sintetizadas por TE que permitió la incorporación de oxígeno en diferentes concentraciones variando la temperatura de depósito. Resultados de HR-TEM mostraron que el oxígeno incorporado en la red cristalina del GaN genera fallas de apilamiento y dislocaciones a lo largo de hilos de GaN. Medidas de XPS, XRD y CL sugieren que las microvarillas y nanohilos están formados por una capa externa de compuestos oxinitruros (*oxynitride compounds*) amorfos y GaN hexagonal en su parte interna. Medidas de CL mostraron que las nanoestructuras generan una emisión centrada en 2.68 eV cuya intensidad incrementa proporcionalmente con la concentración de oxígeno. Se atribuyó dicha emisión a transiciones electrónicas entre estados de niveles energéticos del oxígeno sustitucional donadores (O_N) y oxígenos intersticiales aceptores (O_i).

3.1.1. Síntesis de micro-nanoestructuras de GaN:O

Las micro-nano estructuras de GaN fueron sintetizadas por TE de polvo de GaN (Alfa Aesar, 99.99%) en un sustrato de Au/cuarzo en el sistema presentado en el capítulo 2 sección 2, a una presión de 1 Torr. Se sintetizaron 3 muestras a diferentes temperaturas usando una película delgada de Au como catalizador y NH_3 (infra, 99.9%) como gas de arrastre, con un flujo de 15 sccm (*standard cubic centimeter per minute*, sccm) durante 4 horas. En la tabla 1 se presentan las temperaturas de depósito y las concentraciones elementales de los porcentajes atómicos relativos de las muestras de GaN impurificadas con oxígeno, adquiridos por EDS con un haz de electrones con energía de 10 keV.

Tabla 1. Temperatura de depósito y composición elemental adquirida por EDS.

Muestra	Temperatura de depósito (°C)	Ga (at. %) error: ± 0.7	N (at. %) error: ± 0.4	O (at. %) error: ± 0.3
1	900	54.1	41.7	4.1
2	800	50.8	40.4	8.7
3	680	48.3	35.5	15.9

3.2. Estructura cristalina de las muestras de GaN:O

El análisis por DRX de las muestras, presentado en la figura 37, reveló que las micro-nano estructuras de las muestras de GaN impurificadas con oxígeno tienen una estructura cristalina hexagonal tipo *wurtzita*. La muestra 2 y 3 presentan picos de difracción, marcados con un asterisco (*) en las figuras 33 (b) y 33 (c)], correspondientes a la fase cúbica del oro que fue usado como catalizador en la síntesis.

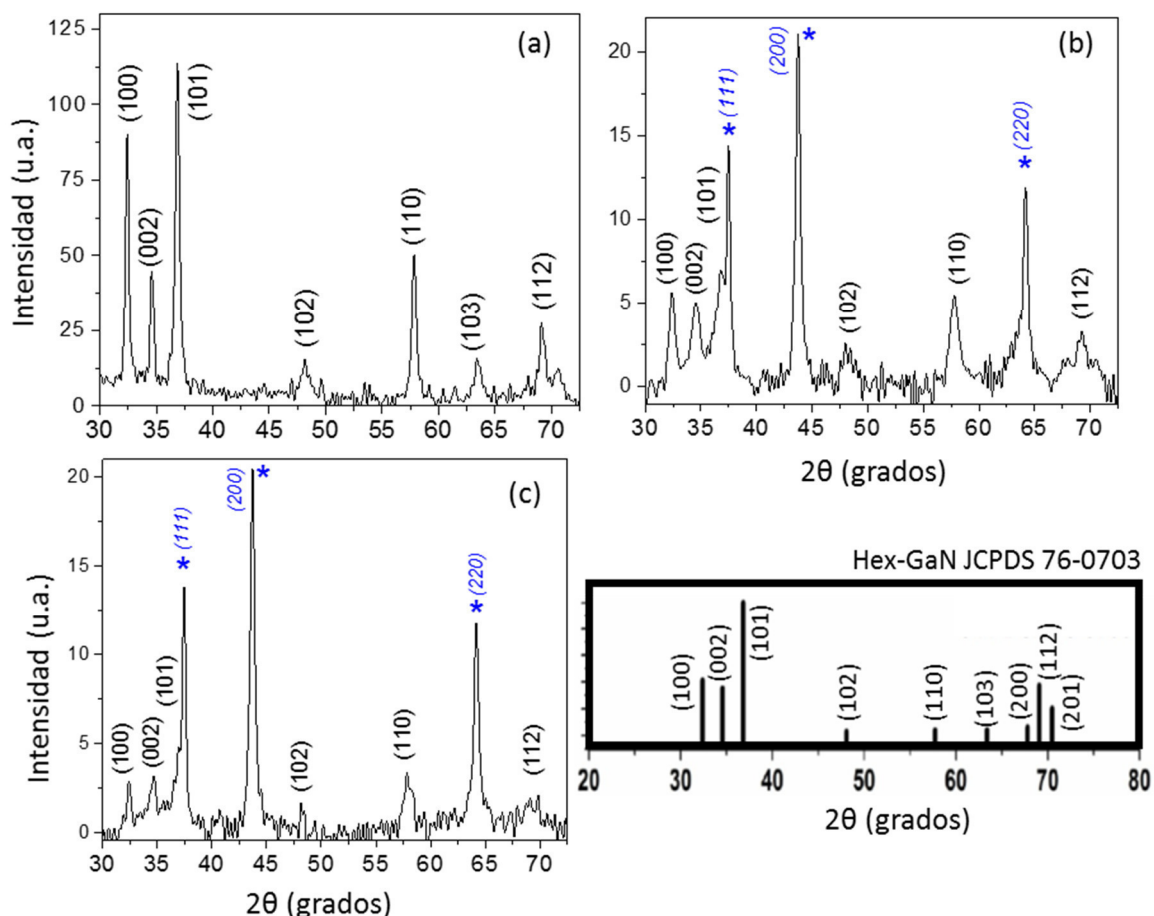


Figura 33. Patrones de DRX de las muestras (a) M1, (b) M2, y (c) M3 con estructura cristalina tipo *wurtzita*. Los * muestras picos de difracción correspondientes a la fase cúbica del Au

Podría pensarse que el oxígeno detectado por EDS esté formando óxido de galio u algún compuesto ternario con el Ga y el N, sin embargo los gráficos no muestran picos de difracción correspondientes a óxido de galio monoclinico β -Ga₂O₃ [Guzmán G. *et. al.* (2011)], Ga₂O₃N tipo espinela (spinel-type) ni GaNO esfírelita (sphylerite-type) [Martin M. *et. al.* (2009); Kerlau M. *et. al.* (2006)]. No obstante no se puede descartar la presencia de algún compuesto de oxinitruro de galio (GaO_xN_y) amorfo, al menos en la muestra 3, que contiene alta concentración de oxígeno. Las figuras 33 (b) y (c) también muestran que los picos de difracción correspondientes a la *wurtzita* decrecen conforme incrementa la concentración de oxígeno. Claramente esto corresponde en una pérdida en la calidad cristalina del GaN

en las muestras 2 y 3 por el exceso de oxígeno incorporado en la red, correlacionado también con la formación de oxinitruros GaO_xN_y amorfos.

Para completar la caracterización cristalina de las muestras se hizo uso de la técnica de Espectroscopia Raman, en el departamento de Física de Materiales de la Facultad de Físicas en la Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España. Los resultados obtenidos usando un láser de 325 nm He-Cd a 300 K se muestran en la figura 34.

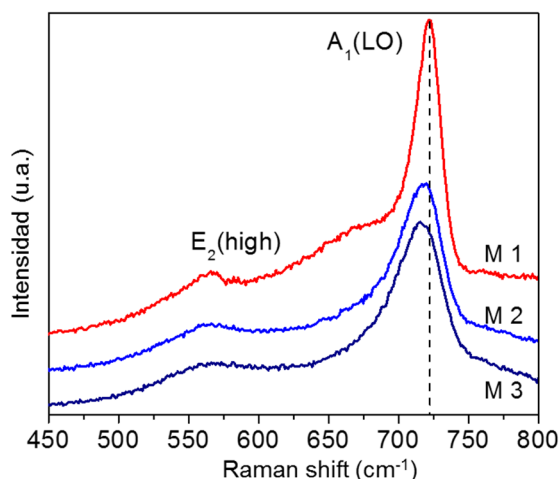


Figura 34. Espectro de Raman típico para las muestras 1-3 de GaN, donde se observan dos picos principales correspondientes a los modos fonónicos E_2 (high) y A_1 (LO) del GaN.

El espectro Raman de la muestra 1 presenta dos picos centrados en 566 y 722 cm^{-1} , que corresponden a los modos fonónicos E_2 (high) y A_1 (LO) del GaN, respectivamente (figura 34). Para la muestra 2 y 3 se observa un ensanchamiento y pequeño decremento en la frecuencia del modo A_1 (LO), mostrando señales centradas en 719 y 716 cm^{-1} , respectivamente. Este comportamiento puede ser explicado en términos de desorden atómico en las nanoestructuras de GaN de las muestras 2 y 3, el cual modifica el acoplamiento plasmón-fonón entre los portadores de carga libres y los átomos en la red hexagonal [Pophristic M. *et. al.* (1999)]. Tan L. *et. al.* (2014) reportó que una alta concentración de portadores de carga en el GaN, de alrededor de 10^{17} cm^{-3} , resulta en un incremento en la frecuencia del fonón A_1 (LO). El cambio en la frecuencia de este modo en las muestras refleja un cambio en la densidad de portadores de carga, aparentemente generado por la incorporación del oxígeno en la red hexagonal.

Para determinar el estado químico de los elementos presentes en la superficie de la muestra se realizó un estudio detallado por medidas XPS. Con una profundidad de análisis de unos 10 nm desde la superficie de las muestras, excitando con una fuente de Al, se confirmó la formación de compuestos amorfos en los nanohilos de GaN. Los espectros de XPS analizados en este trabajo se calibraron usando la señal de C (1s) centrada en 284.6 eV como referencia. La figura 35 muestra los espectros de XPS de las muestras para las señales de los elementos N (1s), Ga (2p), Ga (3d) y O (1s).

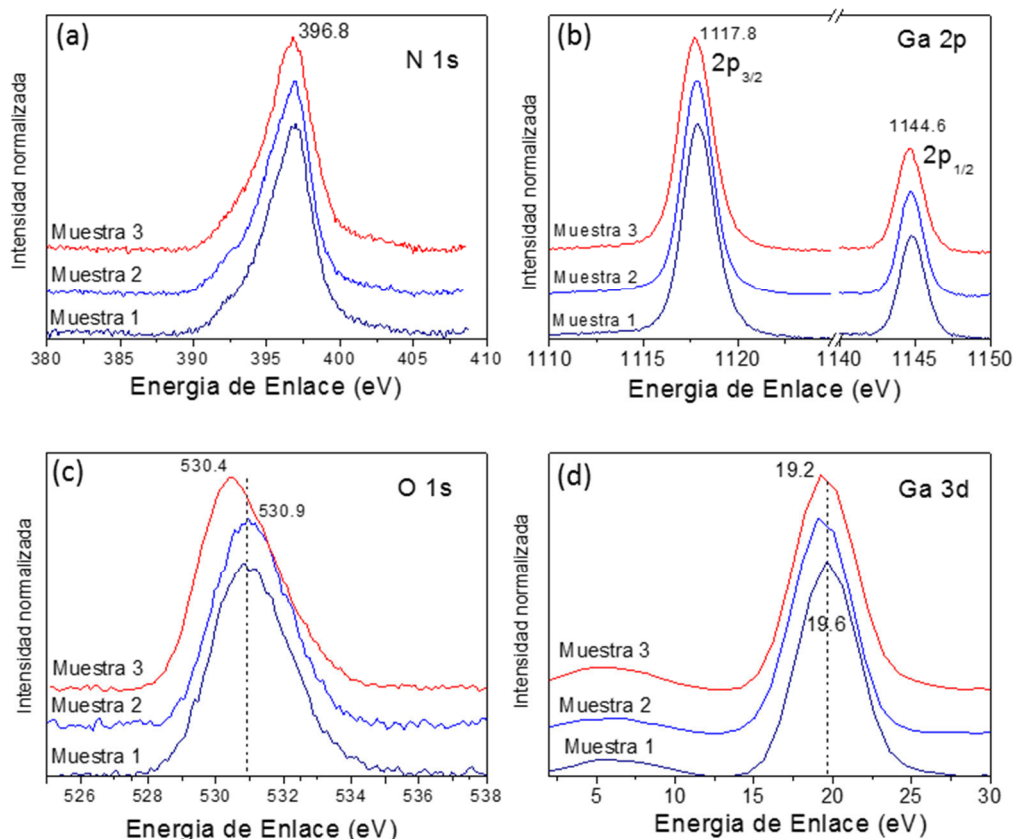


Figura 35. Espectro de XPS de las muestras con las señales correspondientes de (a) N (1s), (b) Ga (2p), (c) O (1s), y (d) Ga (3d).

En la figura 35 (a) se observa que todas las muestras exhiben la señal de N (1s) centrada en la misma posición 396.8 eV, que corresponde a la energía de enlace entre N-Ga [Qin L. *et. al.* (2009); Shi F. *et. al.* (2010)]. Las señales Ga ($2p_{3/2}$) y Ga ($2p_{1/2}$) muestran en la figura 39(b) con posiciones centradas en 1117.8 y 1144.6 eV, respectivamente, que corresponden con los valores reportados para GaN epitaxial [Thakur V. and Shivaprasad S. (2015)]. Las figuras 35 (c) y (d) muestran un ligero desplazamiento en la posición de los picos de O (1s) y Ga (3d) entre las tres muestras. Las muestras 1 y 2 presentan la señal de O (1s) centrada en 530.9 eV, mientras que en la muestra 3 se encuentra centrada en 530.4 eV. Para la señal de Ga (3d), en la muestra 1 la señal está centrada en 19.6 eV y en las muestras 2 y 3 se encuentra en 19.2 eV. En la figura 36 (a) y (b) se muestran los espectros de XPS deconvolucionados de las señales de O (1s) de las muestras 1 y 3, respectivamente. Los espectros muestran la presencia de cuatro componentes centrados en los valores de energía de enlace reportados para los enlaces de Ga-O y para los enlaces del O con gases atmosféricos residuales [NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, (2012)].

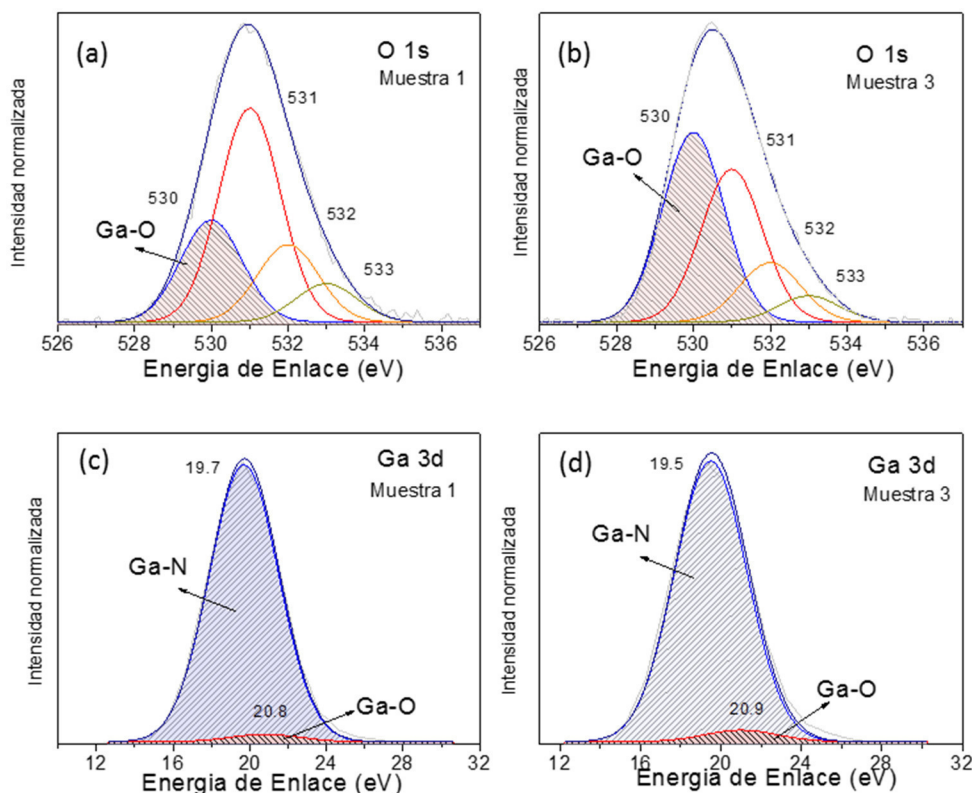


Figura 36. Espectros de XPS deconvolucionados (a) y (b) de la señal de O (1s) de las muestras 1 y 3, respectivamente. (c) y (d) son las señales de Ga (3d) para las muestras 1 y 3, respectivamente. Los valores de R^2 en los ajustes fueron (a) 0.99695, (b) 0.99824, (c) 0.99905 y (d) 0.99673.

La desviación estándar de los errores de las áreas de las componentes centradas en 530, 531, 532 y 533 eV de la muestra 1 (muestra 3) fueron 0.01433 (0.01085), 0.02114 (0.016), 0.02114 (0.016) y 0.01433 (0.01085), respectivamente. La componente en 530 eV corresponde a los enlaces Ga-O, la componente 531 eV a enlaces C = O, y las componentes 532 y 533 eV corresponden a enlaces sencillos de átomos de O con diferentes moléculas hidrocarbóno absorbidas en la superficie de GaN [Kumar M. *et. al.* (2014)]. Se observa en la figura 36 (b) que la componente 530 eV de la muestra 3 tiene una mayor intensidad relativa que la observada para la muestra 1 en la figura 36 (a), atribuido a una mayor concentración de óxidos amorfos en la superficie de los nanohilos de GaN de la muestra 3. Las figuras 36 (c) y (d) muestran los espectros XPS deconvolucionados de la señal de Ga (3d) de las muestras 1 y 3, respectivamente. Se observa la presencia de una componente dominante centrada en 19.7 eV y una componente débil en 20.8 eV cuyos valores e el error de la desviación estándar son 0.06472 para la muestra 1, y 0.09291 para la muestra 3. Estos picos han sido asignados previamente a los enlaces Ga-N y Ga-O, respectivamente, por Choi *et. al.* (2007) en un estudio de XPS a nanohilos de GaN/Ga₂O₃ amorfos. Claramente, la señal de los enlaces Ga-O corresponden a la presencia de oxinitruros GaO_xN_y en la muestra 1 y 3, en estado amorfo dado que no pudieron ser observados en las medidas de DRX. Así mismo, la señal de los enlaces Ga-N se puede asignar tanto a los oxinitruros de galio amorfos como al

GaN, porque como se observa en la figura 35 (a) la muestra 1 y 3 presentan una señal intensa de N (1s). Consecuentemente, atribuimos que las señales O (1s) y Ga (3s) asociadas a los enlaces Ga-O y Ga-N evidencian la formación de los oxinitruros de galio (GaO_xN_y) además de la presencia de GaN en las muestras.

3.3. Morfología en las muestras de GaN:O

Para la caracterización morfológica de estas muestras se tomaron imágenes de electrones secundarios en un SEM de emisión de campo JEOL JSM-7800F con un sistema STEM (detector de electrones transmitidos) en colaboración con el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla. Las imágenes adquiridas de la muestra 1 se presentan en la figura 37, donde se observan microvarillas con forma piramidal que van decreciendo en diámetro hasta llegar a presentar en su punta algunos 100 nm de diámetro. Aunque en apariencia la superficie de las varillas es suave como se observa en la figura 37 (b), en realidad la mayoría de las microestructuras está formada por escalones coplanares, como se muestra en la figura 37 (c). Algunas varillas mostraron una superficie más compleja, revelando terrazas triangulares, como se muestra en la figura 37 (d) señaladas con un triángulo punteado amarillo.

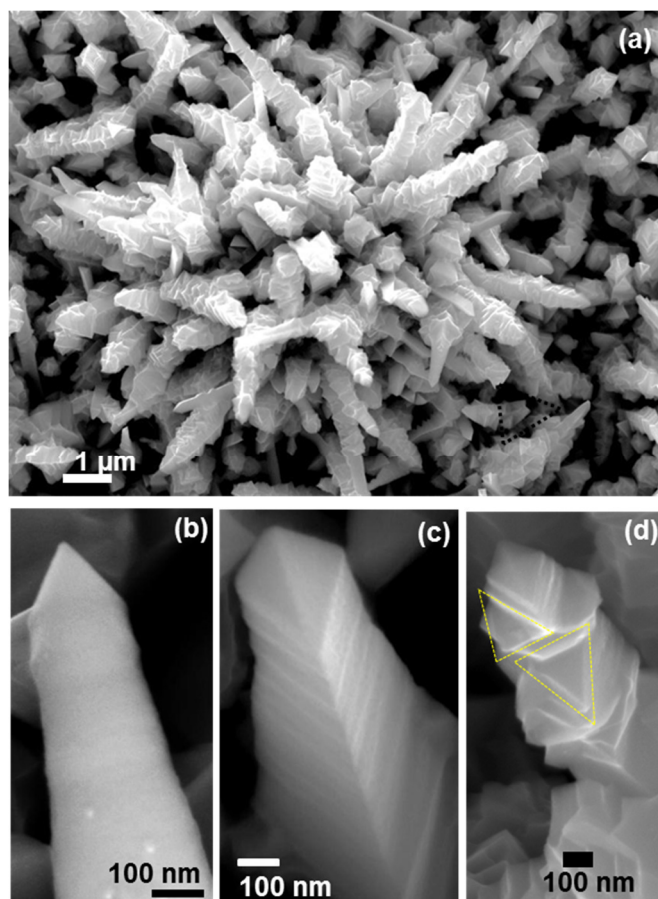


Figura 37. (a-c) Imágenes de ES-SEM de la muestra 1 (crecida a 900 ° C) mostrando varillas piramidales, y (d) varillas irregulares compuestas de terrazas triangulares enmarcadas con triángulos amarillos.

En la figura 38 (a) se muestra una imagen de las estructuras típicas que conforman a la muestra 2. Se observan tanto micro como nano estructuras similares a la presentada en la figura 37 (d) pero de menor espesor y varias micras de largo. La base de estas microestructuras está formada por platos coplanares apilados, probablemente paralelos al plano basal de la wurtzita (0001) como se observa en el recuadro de la figura 38 (a). Nanovarillas de GaN crecido precisamente a lo largo de la dirección [0001] ya ha sido reportado por otros autores [Kapolnek D. *et. al.* (1997); Kriouche N. *et. al.* (2010)]. Estas mismas estructuras presentan terminaciones en forma de nanohilos de entre 1-5 μm de largo y diámetros menores a los 100 nm. Mientras que para la muestra 3 se formó una capa homogénea de nanohilos sobre la superficie del sustrato, como se observa en la figura 38 (b). Los nanohilos son de varias micras de longitud y de apenas unos 50 a 100 nm de diámetro, algunos de estos nanohilos (señalados con flechas amarillas) presentan una nanopartícula esférica. En el recuadro de la figura 38 (b) se observa una imagen de campo oscuro tomada con el sistema STEM donde se aprecia más claramente la nanoesfera, que al realizarle un análisis de EDS resultó ser una nanopartícula de oro que actuó como catalizador durante la síntesis. Dichas nanopartículas son típicas en los crecimientos asistidos con catalizadores nanoestructurados de nanohilos de GaN [Zervos M. and Othonos A. (2010); Diaz R. *et. al.* (2012)]. En las microestructuras de la muestra 1 no se observaron nanopartículas de oro en las imágenes de SEM, ni los planos de difracción correspondientes al oro con DRX. Aunque tampoco se observan en la muestra 2, no se descarta su presencia dado que en el patrón de difracción de rayos X mostró los planos cristalográficos del oro [figura 33 (b)].

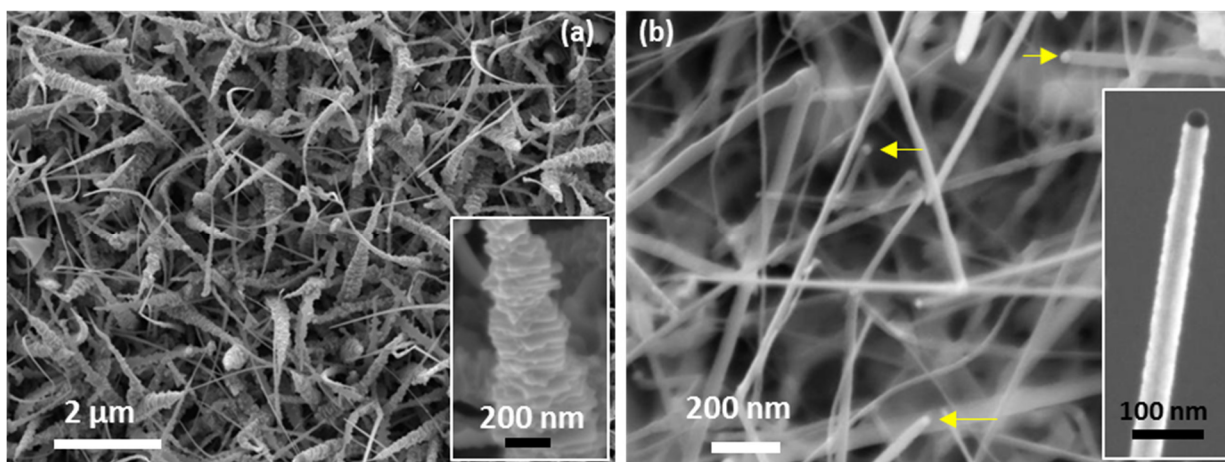


Figura 38. Imágenes de ES-SEM típicas de las muestras (a) 2 y (b) 3. El recuadro en (a) muestra una nanovarilla compuesta por platos coplanares. El recuadro en (b) muestra un nanohilo con una nanopartícula esférica de oro en la punta. Las flechas amarillas señalan esferas de oro en los extremos de varios hilos.

En trabajos previos se ha probado que usar oro como catalizador perjudica las propiedades ópticas del material, por lo que se ha recomendado por otros autores utilizar níquel como catalizador, ya sea en película o nanopartículas para promover el crecimiento de nanoestructuras de GaN. La figura 39

muestra mapas elementales por EDS en el TEM de un nanohilo de la muestra 3, en la figura 39 se observan la distribución de los elementos involucrados, notando que la impureza [figura 39 (d) señal del O] se distribuye de forma homogénea en el nanohilo. La figura 39 (a) es la imagen de electrones transmitidos y se señala en un recuadro punteado amarillo la zona donde se realizó el análisis. En las figuras 39 (b-c) se observa que los elementos N y Ga, respectivamente, están distribuidos de forma homogénea en el nanohilo en mayor concentración que el oxígeno, correspondiente a los valores de los porcentajes atómicos medidos por EDS (tabla 1).

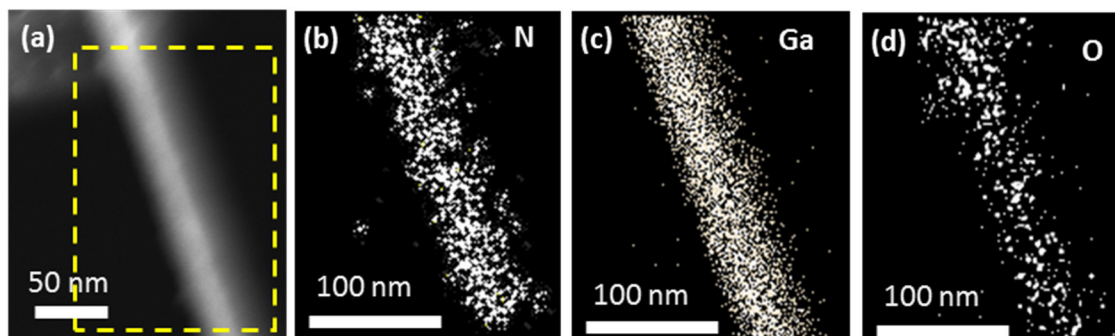


Figura 39. Mapas elementales adquiridos por EDS en TEM de un nanohilo de GaN de la muestra 3. (a) Imagen de TEM de la zona de análisis (recuadro amarillo), distribución de (b) N, (c) Ga, y (d) O.

El efecto de la incorporación de oxígeno en la estructura cristalina del GaN se observa claramente en las imágenes de alta resolución en TEM (HR-TEM) [figura 40] en las muestras 1 y 3, particularmente en las nanoestructuras de la muestra 3. En la figura 40 (a) se puede ver una punta con forma piramidal de una de las microestructuras de la muestra 1. El recuadro representa un patrón SAED, de la punta de una microvarilla, con un eje de zona perpendicular a la dirección [0001], es decir la dirección preferencial de crecimiento de las estructuras es la dirección c. Las figuras 40 (b-c) muestran dos nanohilos diferentes de GaN de la muestra 3, notando que no todos los hilos presentan una esfera de oro en la punta, así en la figura 40 (d) se muestra la punta del hilo de la figura 40 (c) con terminación hexagonal. Los dos nanohilos mostraron una dirección de crecimiento a lo largo de la dirección [0001], al igual que las microestructuras de la muestra 1. En particular, los nanohilos que no tenían una nanopartícula de oro en su punta presentaron franjas oscuras en su región central, tanto perpendicular como paralelamente a la dirección de crecimiento. La figura 40 (c) muestra un nanohilo de GaN cuyas franjas oscuras son perpendiculares a la dirección c (flecha blanca) además de una capa amorfa de 10 nm de espesor (flechas negras) el cual asignamos a oxinitruro amorfo detectado por XPS.

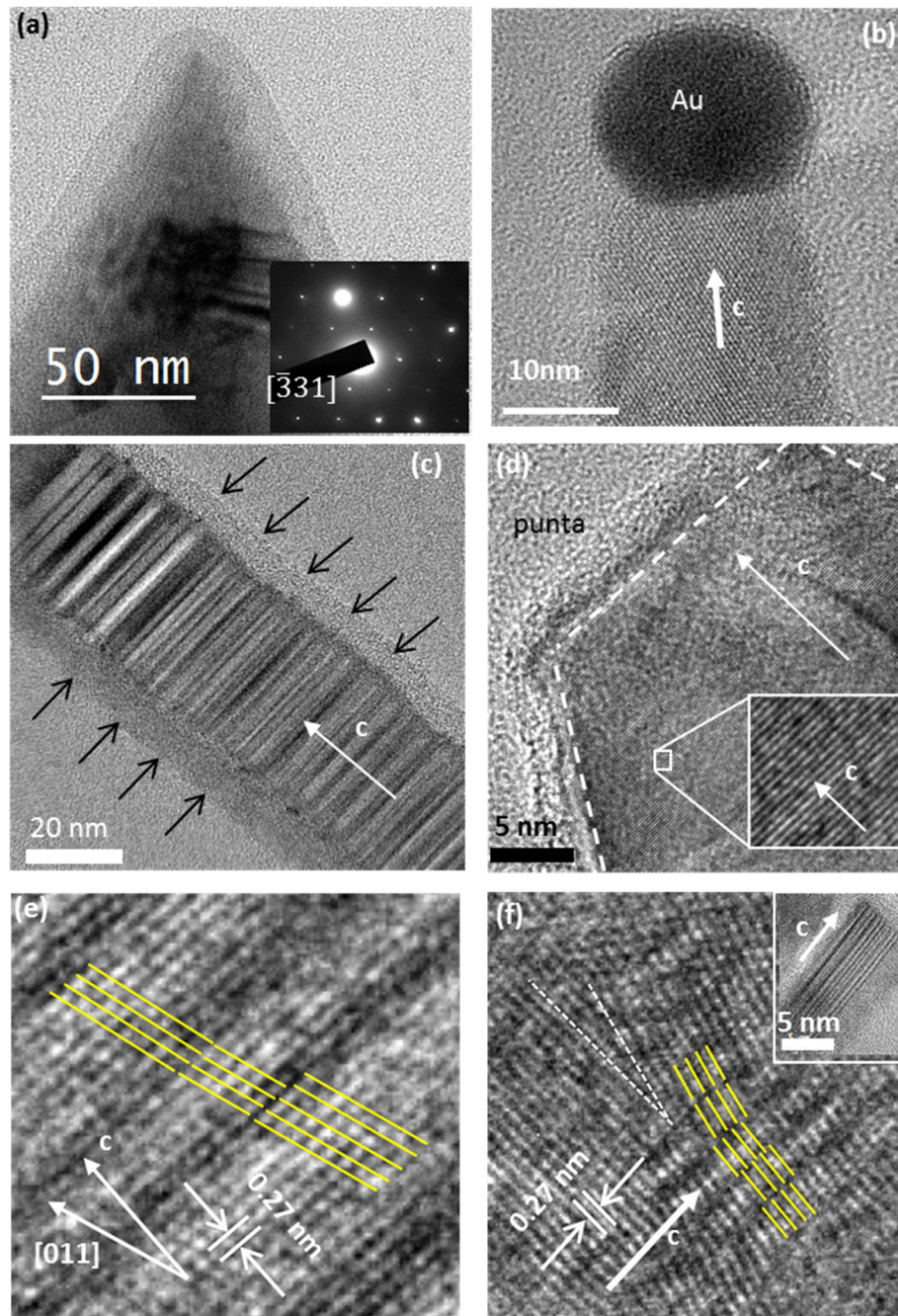


Figura 40. (a) Imagen de TEM de una varilla de la M1, el recuadro es un patrón de SEAD cuyo eje de zona es perpendicular a la dirección de crecimiento $[0001]$. (b-c) Imágenes de TEM de dos hilos de GaN diferentes de la M3. El hilo en (c) presenta franjas oscuras y una capa de material amorfo señalado con flechas negras. (d) Imagen de la punta del hilo en (c), la flecha blanca indica la dirección de crecimiento c y el recuadro los planos basales. (e-f) Imágenes de HR-TEM de los hilos con franjas revelando fallas de apilamiento en las franjas oscuras, indicando con líneas amarillas los ligeros cambios en la dirección de los planos atómicos. El recuadro en (f) muestra un hilo cuyas franjas son paralelas a la dirección de crecimiento c .

Imágenes de alta resolución en TEM de los nanohilos de GaN con franjas perpendiculares a la dirección de crecimiento del nanohilo revelaron fallas de apilamiento en la secuencia de planos basales (0001) [figura 40 (e)], posiblemente producido por defectos extensos tales como dislocaciones por torsión o dominios de inversión [Pauly S. *et. al.* (2010); Alemán B. *et. al.* (2011)]. Similarmente los

nanohilos con franjas paralelas a la dirección de crecimiento [recuadro en la figura 40 (f)] mostraron fallas de apilamiento, posiblemente generadas por la tensión mecánica inducida por la presencia de dislocaciones [líneas blancas punteadas fig. 40 (f)]. Recientemente, Chèze *et. al.* (2010) también reportaron evidencias de la formación de defectos en los nanohilos de GaN, crecidos por la técnica de depósito de moléculas epitaxial (MBE, *molecular beam epitaxy*) bajo condiciones similares a este trabajo. Estos autores mostraron que en el crecimiento asistido por catalizador se generan hilos largos y delgados con una alta concentración de fallas de apilamiento en sus planos basales, determinado por observaciones en TEM, que empatan muy bien con lo que observamos en nuestras muestras. En nuestros resultados proponemos que la formación de fallas de apilamiento se debe al estrés producido en la red de GaN por la incorporación de oxígeno. La estructura cristalina del GaN se relaja formando esta clase de defectos [Kandaswamy P. (2009)].

3.4. Propiedades ópticas en las muestras de GaN:O (Caracterización de defectos con CL).

Continuando con el estudio de las muestras se procedió a caracterizar los defectos mediante la técnica de catodoluminiscencia. En la figura 41 (a) se presentan los espectros normalizados adquiridos a 100 K de las 3 muestras. La curva 1 (negra, muestra 1) presenta una banda ultravioleta (UV) centrada en 3.25 eV y una banda ancha en donde se distinguen dos hombros, indicando con flechas negras estas dos componentes centradas en 2.2 y 2.68 eV. Se pueden observar más claramente en la figura 41 (b), que muestra la curva 1 deconvolucionada con 3 curvas gaussianas. La componente centrada en 3.25 eV es la emisión del borde de banda del GaN, y la banda ancha es asociada a defectos puntuales. Las curvas 2 (roja) y 3 (azul) en la figura 41 (a) corresponden a la muestra 2 y 3, respectivamente, y en ellas se observa un incremento en la intensidad relativa de la banda azul (2.68 eV), como se observa en las gráficas deconvolucionadas de las figuras 41 (c) y (d), relacionada con la emisión de defectos. Dichas componentes fueron calculadas usando dos curvas gaussianas con una semi-anchura a media altura (FWHM) de 0.42 eV para los tres espectros de CL.

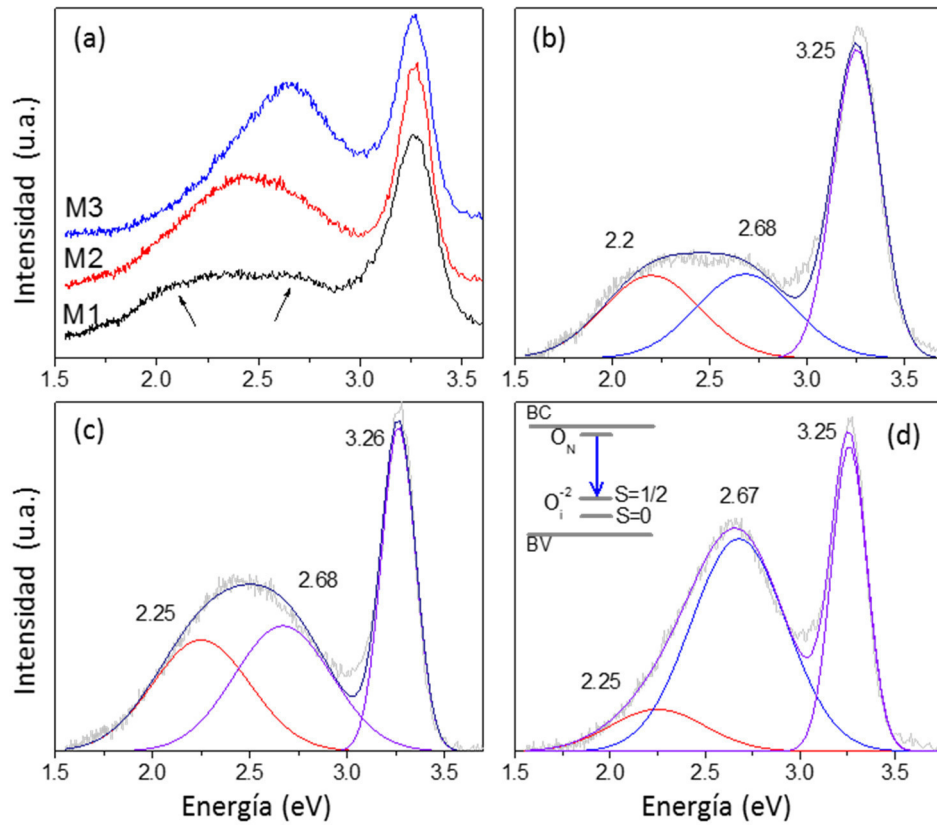


Figura 41. (a) Espectros normalizados de CL adquiridos a 100 K de las muestras 1-3 etiquetadas en curvas de 1-3, respectivamente. (b-d) Espectros de CL deconvolucionados, de las muestras 1-3, en tres componentes. Uno centrado en 3.25 eV correspondiente a la emisión del borde de banda del GaN, y los otros dos centrados en 2.2 y 2.68 eV asociados a defectos puntuales. Recuadro en (d) representa la transición que origina la emisión en 2.68 eV.

La emisión centrada en 2.2 eV corresponde a la bien conocida emisión amarilla del GaN, previamente reportada y que ha sido atribuida a vacancias de nitrógeno (V_N) [Guzmán G. and Herrera M. (2014)] en acuerdo con lo reportado también por otros autores [Hofmann D. *et al.* (1995); Herrera M. *et al.* (1998)]. Atribuimos el origen de la componente azul centrada en 2.68 eV a una transición de defectos aceptor-donador entre los estados generados por oxígeno intersticial (O_i) y oxígeno substitutional (O_N). El recuadro en la figura 41(d) muestra el esquema de niveles de esta transición. Previamente Wright reportó que estos dos tipos de defectos presentan valores en su energía de formación comparables, generando efectos de compensación entre ellos. Además también cálculo que en el estado de carga -2 del O_i el nivel singlete cambia su valor aproximadamente 0.39 eV por encima de la banda de valencia (BV), mientras que los niveles dobletes cambian 0.55 eV por encima de la BV [Wright A. (2005)]. Sin embargo, dado que la energía de activación de los estados O_N tienen un valor de 30 meV por debajo de la banda de conducción (BC) [Moore W. *et al.* (2001)], la energía de transición entre los niveles O_N y el nivel doblete O_i^{2-} sería de 2.82 eV, que corresponde al valor de 2.68 eV observado en el espectro de CL [fig. 41 (d)]. Adicionalmente creemos que la formación de defectos O_N

donador y O_i aceptor es altamente probable en las muestras, sobre todo en la muestra 3 que presenta una alta concentración de oxígeno. Esto claramente explica el incremento en la intensidad relativa de la componente azul centrada en 2.68 eV en los espectros de CL conforme incrementa la concentración de oxígeno en las muestras, sugiriendo que el oxígeno se incorpora indudablemente en los nanohilos de GaN.

Para determinar la distribución espacial de los defectos que originan las emisiones, observadas en los espectros de CL, se tomaron imágenes pancromáticas y monocromáticas de CL a 300 K de las muestras 1 y 3 [figura 42].

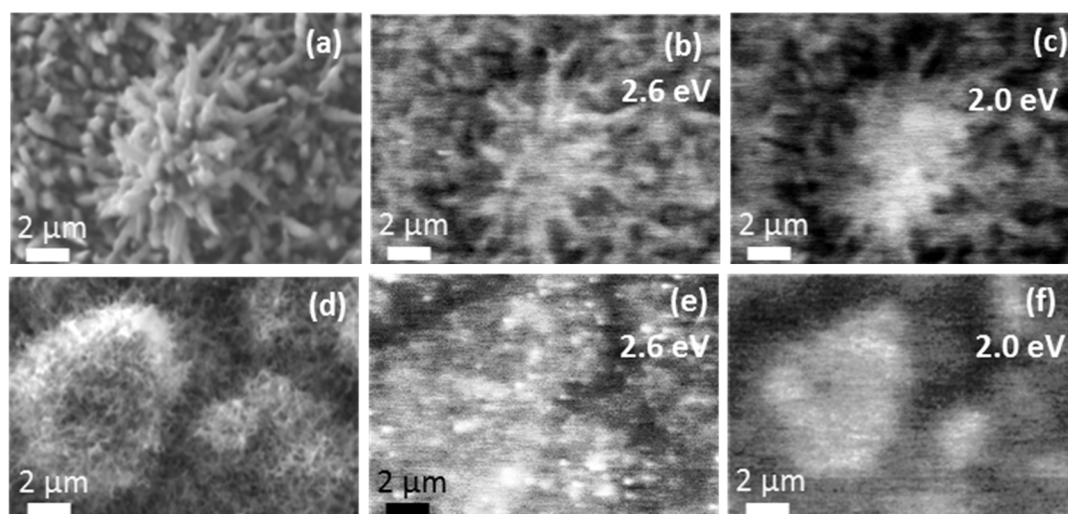


Figura 42. (a), (d) Imágenes de electrones secundarios de la muestra 1 y 3, respectivamente. (b), (e) Imágenes de CL monocromáticas adquiridas con un filtro centrado en 470 nm (2.6 eV) de las muestras 1 y 3. (c), (f) Imágenes de CL monocromáticas obtenidas con un filtro centrado en 620 nm (2.0 eV) de la muestra 1 y 3, respectivamente.

Las figuras 42 (a) y (d) son imágenes de la morfología adquiridas en SEM de las muestras 1 y 3, respectivamente. Las imágenes monocromáticas se adquirieron usando filtros pasabandas centrados en 470 nm (2.6 eV) [figuras 42 (b) y (e) para la muestra 1 y 3, respectivamente] y 620 nm (2.0 eV) [figuras 42 (c) y (f) para la muestra 1 y 3, respectivamente]. La emisión azul (2.6 eV) de la muestra 1 exhibe una intensidad distribuida homogéneamente a lo largo de las estructuras. Las zonas oscuras alrededor de los aglomerados de microvarillas son efecto de topografía generados durante la adquisición de las imágenes [fig. 42 (b)]. La emisión amarilla (2.0 eV) de la muestra 1 presenta un intensa señal de CL en el centro de los aglomerados [fig. 42 (c)], sugiriendo la presencia de vacantes de nitrógeno en dicha región, mientras que en las microvarillas la intensidad es menor y se distribuye homogéneamente. En contraste, se observa que la emisión azul (2.6 eV) de la muestra 3 tiene mayor intensidad en numerosas regiones dispersas inhomogéneamente en un fondo brillante [fig. 42 (e)], revelando una distribución no homogénea de los defectos puntuales de O_N y O_i . La emisión amarilla de la muestra 3 presenta una

distribución similar a la de la muestra 1, con los centros de los aglomerados más brillantes que las señal de fondo. Los nanohilos presentan una intensidad mucho menor pero homogénea a lo largo de las nanoestructuras [fig. 42 (f)].

En resumen, este estudio muestra que la estructura cristalina de GaN sigue siendo estable para altas concentraciones de oxígeno como impureza. Hemos encontrado que se forma una coraza homogénea alrededor de las micro-nano estructuras de oxinitruro amorfo como consecuencia del exceso de oxígeno. Este resultado sugiere que el GaN puede usarse en dispositivos que operen en ambientes altamente oxidantes. Nuestros estudios confirman que a menores temperaturas de depósito se incorpora una mayor concentración de oxígeno en la estructura cristalina del GaN, que propicia la formación de fallas de apilamiento. Asimismo, las medidas de CL demuestran la generación de una emisión azul de 2.67 eV que incrementa en intensidad al aumentar la concentración de oxígeno en las muestras. Dicha emisión fue asignada a una transición electrónica entre defectos puntuales de O_N (donador) y O_i (aceptor).

Capítulo 4

4. Micro-estructuras de GaN:Mn

4.1. Introducción a las micro-nano estructuras de GaN:Mn

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras micro-estructuradas de GaN impurificadas con manganeso (Mn). Se estudia la influencia de la incorporación de Mn en la estructura de defectos del GaN mediante las técnicas de CL, STM y HR-TEM. Las muestras fueron sintetizadas por TE que permitió la incorporación de Mn en diferentes concentraciones al variar la temperatura de depósito. Resultados de HR-TEM mostraron que la estructura de GaN presentó alta calidad cristalina observando pocos defectos en la superficie. Medidas de XPS, XRD, mapeo elemental por EDS y CL sugieren que las microvarillas están formadas de GaN hexagonal, y que el Mn se incorporó como impureza sustitucional. Medidas de CL mostraron que las microestructuras generan una emisión centrada en 1.9 eV asociada a la incorporación del Mn en la estructura, así como una reducción en la intensidad relativa de la emisión proveniente del borde de banda del GaN. Los resultados obtenidos con SQUID revelan la generación de ferromagnetismo en las microestructuras de GaN impurificadas con Mn.

4.2. Síntesis de micro-nanoestructuras de GaN:Mn

Las microestructuras de GaN fueron sintetizadas por TE usando 0.4 g de polvo de GaN mezclado con 0.04 g de MnCO_3 sobre un sustrato de Si (100) en el sistema presentado en la sección 2.2, a una presión de 900 mTorr. Se sintetizaron 3 muestras a diferentes temperaturas usando una película delgada de nicromel ($\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$) como catalizador y NH_3 (infra, 99.9%) como gas de arrastre. El flujo, el tiempo y temperatura de depósito se presentan en la Tabla 2, además de los porcentajes atómicos relativos de las concentraciones de los elementos que conforman a las GaN impurificadas con Mn, adquiridos por EDS con un haz de electrones con energía de 15 keV. La muestra S1 compuesta por microestructuras de GaN se usó como referencia para comparar las propiedades modificadas por la incorporación de Mn.

Tabla 2. Condiciones de síntesis y composición elemental adquirida por EDS de las muestras S1, S5 y S6.

Muestra	Tiempo (hr)	Flujo (sccm, NH ₃)	Temperatura de depósito (°C)	Ga (at. %) error: ± 0.7	N (at. %) error: ± 0.4	Mn (at. %) error: ± 0.03*
S1	4.6	12.15	950	45	55	-----
S5 _{Mn}	5	16.05	900	43.1	52.7	4.2
S6 _{Mn}	4.6	12	850	37.2	53.9	8.9

* Herrera M. *et. al.* (2014). No se detectaron las señales correspondientes a níquel ni cromo.

4.3. Estructura cristalina y composición elemental de las muestras de GaN:Mn

El análisis por XRD de las muestras, presentado en la figura 43, reveló que las microestructuras de las muestras de GaN impurificado con Mn tienen una estructura cristalina hexagonal tipo *wurtzita*. La intensidad y pureza de los patrones indican que la calidad cristalina de las microestructuras es alta. Sin embargo no se descarta la formación de algún tipo de material óxido amorfo como en el caso de las muestras de GaN:O presentadas en el Capítulo 3. Se observó un pico (*) centrado en 44.57 ° que asignamos a una señal proveniente del sustrato.

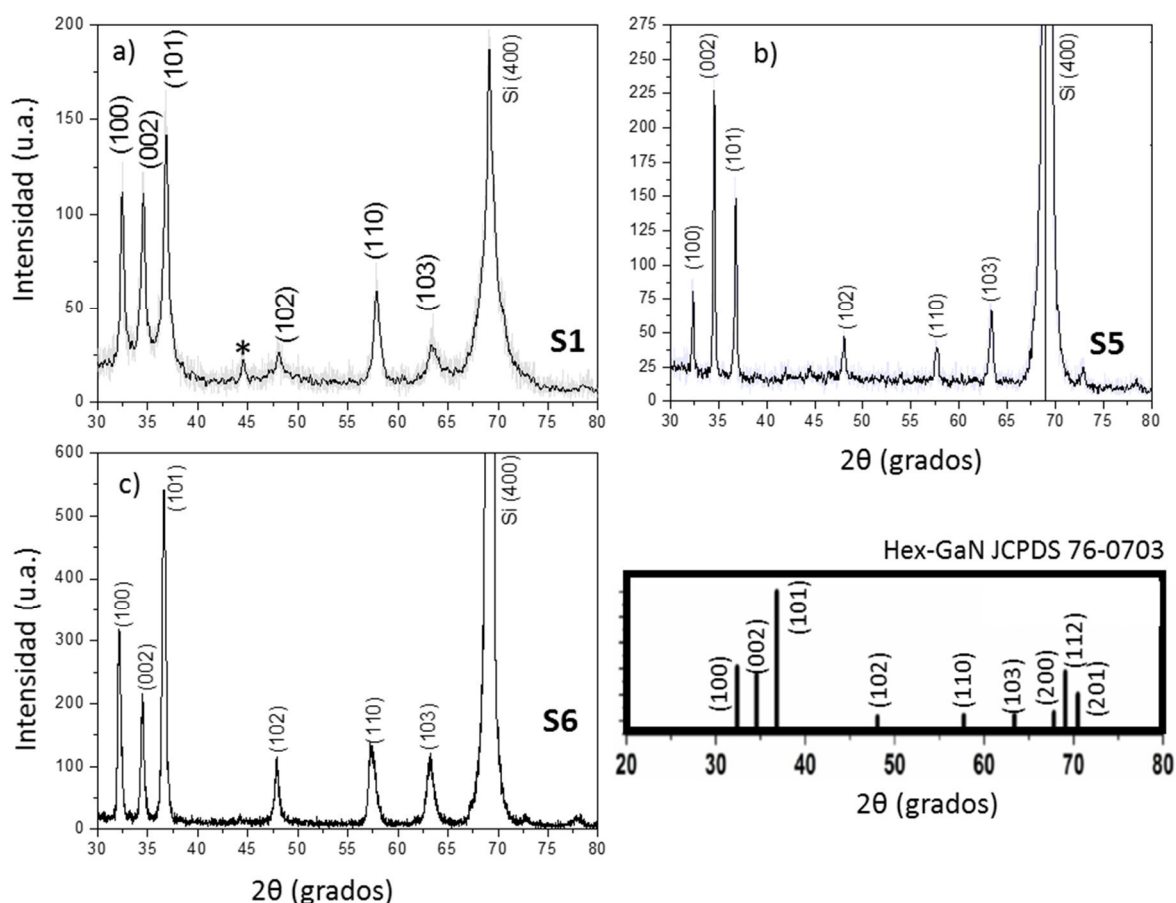


Figura 43. Patrones de DRX de (a) muestra S1, (b) muestra S5, y (c) muestra S6 impurificadas con Mn presentando una estructura cristalina tipo *wurtzita*. * Pico no identificado.

En el caso de estas muestras no se detectó oxígeno por EDS, al menos para la muestra S1 y S5. En la muestra S6 se detectó oxígeno en muy bajas concentraciones en pequeñas zonas y en el extremo “frío” de depósito. Dado que los sustratos de Si tienen dimensiones de 7 mm de largo por 4 mm de ancho son suficientemente grandes para que durante la síntesis presenten un gradiente de temperatura a lo largo de estos; el cual resulta ser de hasta 100 °C entre sus extremos cuando los sustratos se encuentran en zonas del horno con temperaturas inferiores a los 850 °C. Hemos encontrado que en estas zonas la incorporación de oxígeno en el GaN es favorecida, esto es, conforme la temperatura de depósito disminuye la concentración de oxígeno aumenta lo cual ya ha sido descrito en el Capítulo 3. El efecto de este gradiente de temperatura en la morfología de las estructuras de GaN también lo hemos estudiado, observando la formación de microestructuras de GaN con alta calidad cristalina en regiones con altas temperaturas (1000-800 °C). Y la formación de nanoestructuras en regiones con bajas temperaturas (800-550°C). En la figura 44 se presentan los mapas de composición elemental obtenidos por EDS para la muestra S5. El análisis por EDS en los diferentes microcristales de esta muestra, con geometría hexagonal, mostrados en las Figuras 44 (a) y (b) revelan una composición básicamente de GaN. Además se observa una baja señal de Mn cuya distribución espacial parece ser homogénea a lo largo del depósito. Por otra parte se observa que la señal de oxígeno proviene del sustrato, compuesto por la película de Ni-Cr depositada sobre el SiO₂ nativo del Si monocristalino.

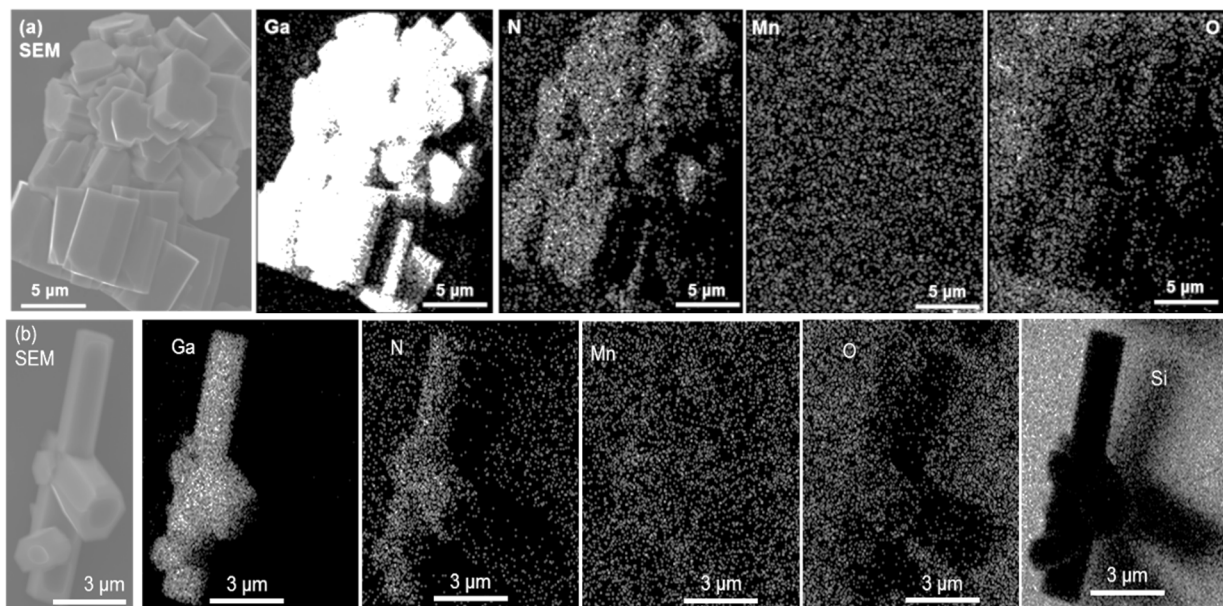


Figura 44. (a,b) Imágenes de SEM con sus respectivos mapas elementales detectados con EDS en el SEM de la muestra S5.

En la figura 45 se muestran los mapas de composición elemental de la muestra S6 adquiridos por EDS en el SEM en donde se observa que las microestructuras de GaN presentan una señal de Mn distribuida homogéneamente a lo largo del depósito.

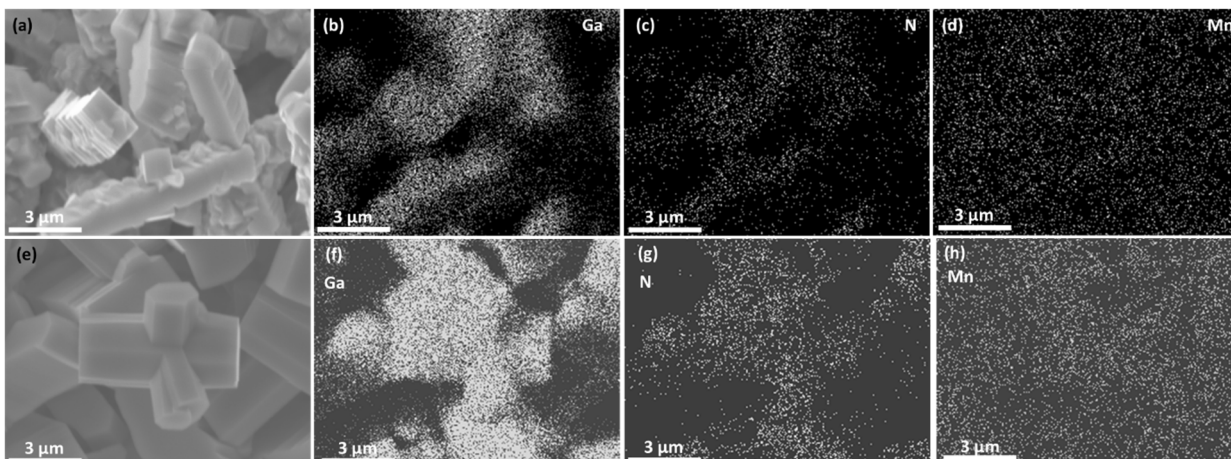


Figura 45. Mapas de composición elemental de la muestra S6 adquiridos por EDS en SEM.

Para descartar que la detección del Mn sea solo ruido debido a su baja concentración se adquirieron mapas elementales en el borde de la muestra y en una zona en donde se puede distinguir entre el depósito y el sustrato, dichas imágenes se presentan en la figura 46. Se observa claramente que la señal de Mn proviene mayoritariamente de la zona de depósito. El oxígeno parece ser el absorbido por el ambiente y el Si sólo se detecta en la zona donde está descubierto dando a entender que el depósito forma una “película gruesa” la cual recubre al sustrato.

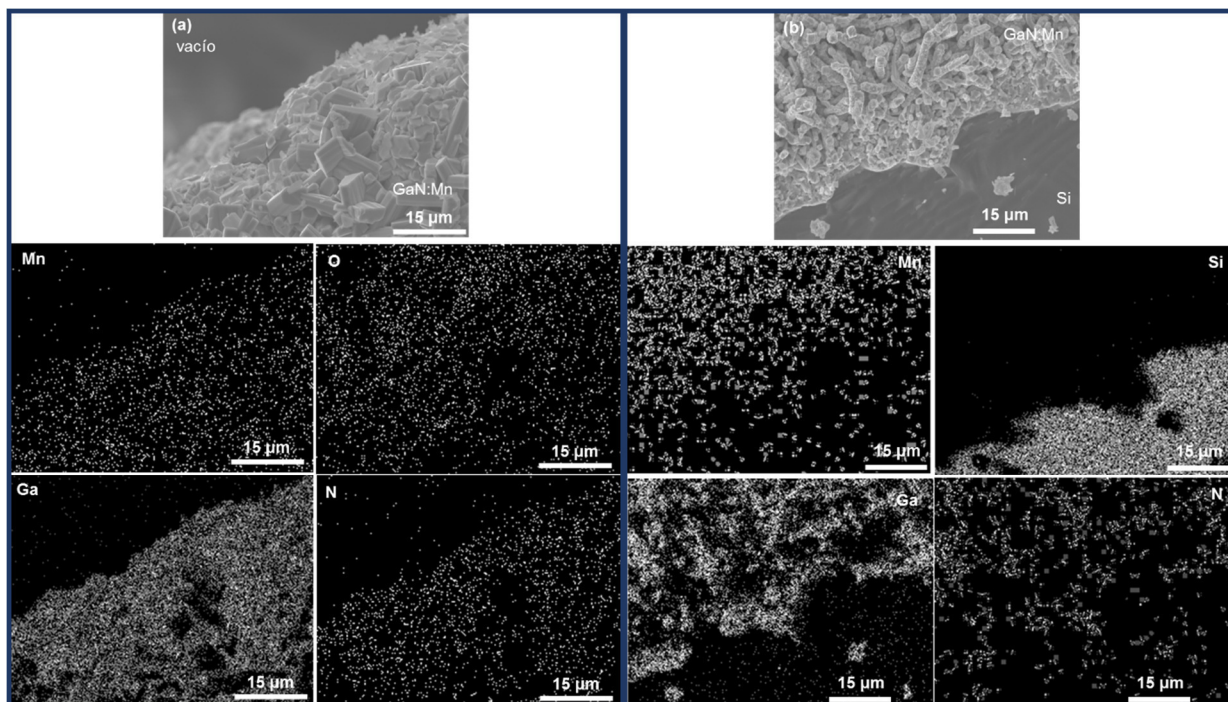


Figura 46. Mapas elementales adquiridos en (a) el borde de la muestra y (b) zona con parte del sustrato de Si descubierto.

A continuación, se presentan los espectros de XPS obtenidos para las muestras S5 y S6 [Fig. 47 (a) y (b), respectivamente]. En la sección de anexos en la Fig. 106 se presenta el espectro de EXPS correspondiente a la muestra S1 de GaN tomada como referencia.

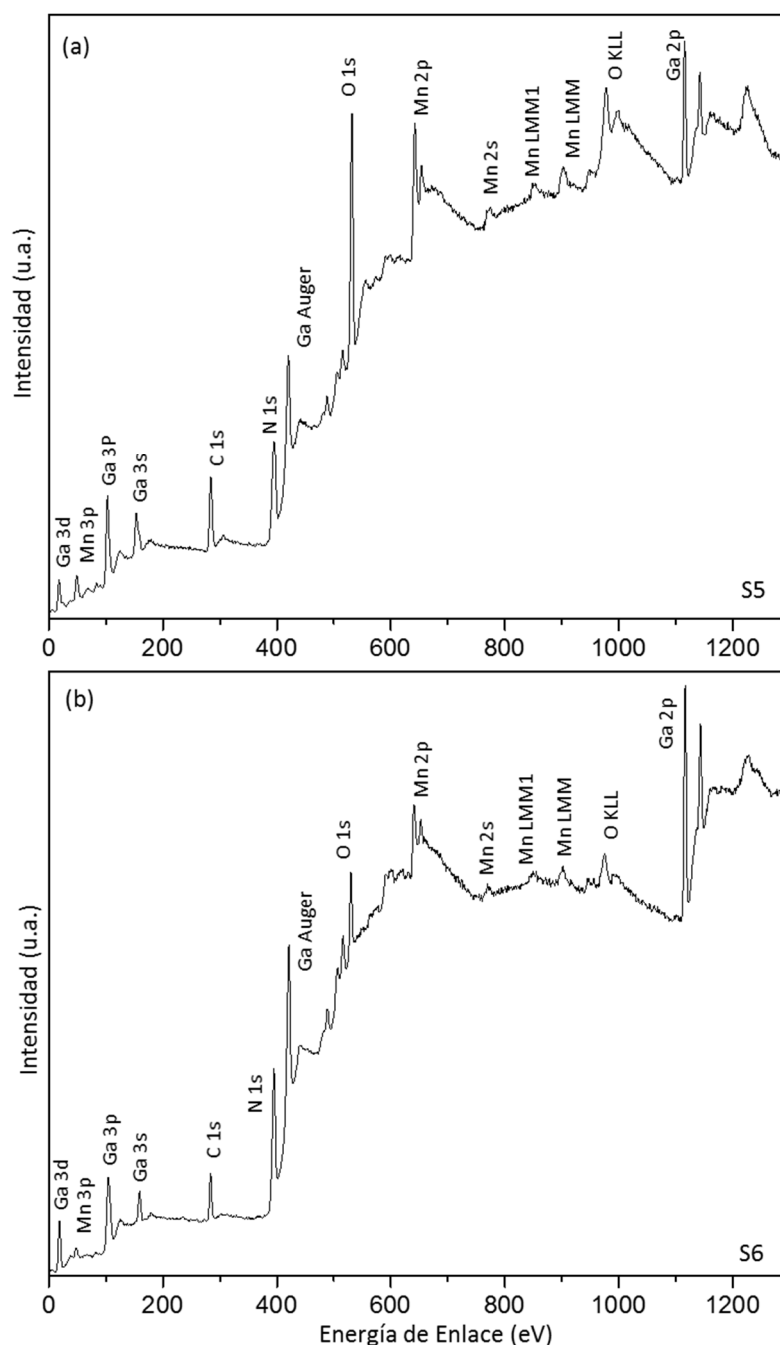


Figura 47. Espectros de XPS de las muestras (a) S5 y (b) S6. Señales de las energías de enlace correspondientes a Ga-N y la detección de la incorporación del Mn en la superficie de las muestras.

Como se ha comentado en el Capítulo 2 de esta tesis, la técnica de XPS es una técnica superficial que permite determinar el estado químico de las diferentes especies presentes en un material. La presencia del Mn en las muestras S5 y S6 pudo confirmarse con esta técnica de caracterización, revelando las señales 3p, 2p y 2s del Mn. Los espectros adquiridos se ajustaron usando el pico característico de C

centrándolo en 284.6 eV. La Figura 47 muestra además algunos picos Auger correspondientes al Ga, O y Mn. Espectros de XPS adquiridos con mayor resolución espectral para las señales de N (1s), Ga (2p y 3d), O (1s) y Mn (2p y 3p) de la muestra S5 se presentan en la Figura 48.

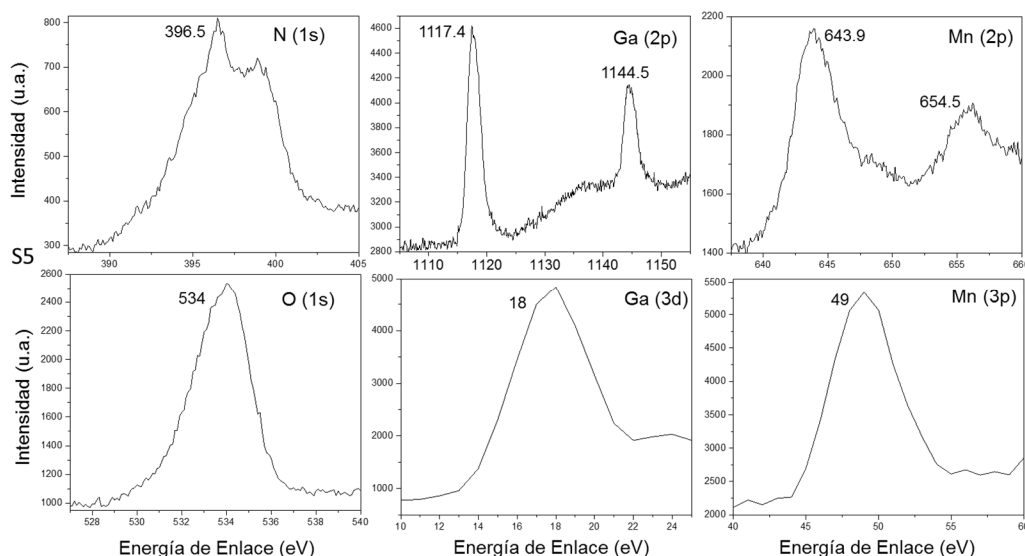


Figura 48. Espectros de XPS adquiridos para N (1s), Ga (2p, 3d), O (1s) y Mn (2p, 3p) de la muestra S5.

Los valores de las energías de enlace para el N (1s), Ga (2p_{3/2}) y Ga (2p_{1/2}) de la muestra S5 fueron 396.5, 1117.4 y 1144.4 eV, respectivamente, y corresponden a los enlaces Ga-N del nitrato de galio. La asimetría de la señal N (1s) podría estar asociada a la absorción química de nitrógeno durante la síntesis, y el pico centrado en 398 eV a enlaces N-H. La señal O (1s) centrada en 534 eV claramente corresponde a la adsorción de gases atmosféricos residuales como el O₂, CO, CO₂ e hidrocarburos, como se ha descrito en el capítulo anterior [NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2012)]. En este caso se observa que la señal de O no muestra un valor de la energía de enlace asociado a enlaces O-Ga, como en las muestras del Capítulo 3. Otro punto importante a destacar es que como se reporta en la literatura, las energías de enlace correspondientes a O-Mn son de menor energía a las energías de enlace O-Ga, del orden de 530 eV, por lo que estas mediciones no revelan la presencia de óxidos de manganeso (Mn_xO_y) en la muestra S5. Los valores de las señales del Mn (2p_{1/2}) y Mn (2p_{3/2}) se encuentran centrados en 654.5 y 643.9 eV, respectivamente. Dado que la energía de enlace del Mn (2p_{3/2}) en estado metálico es del orden 638.7 eV descartamos la segregación de Mn metálico en la muestra [Cui X. and Zhang J., (2015); Biesinger M. *et. al.* (2011)]. De acuerdo con lo reportado por Hwang J., *et. al.* (2005) si la diferencia en las energías de enlace de las señales del Mn 2p_{1/2} y 2p_{3/2} es aproximadamente $\Delta E = 10.6$ eV entonces el estado químico del Mn es el divalente (+2) que como veremos más adelante corresponde a la respuesta ferromagnética observada en esta muestra. Estos resultados sugieren que algunos iones de Ga³⁺ presentes en los sitios tetrahedrales del GaN son sustituidos por iones de Mn²⁺ al incorporarse en la red cristalina como impurezas [Hwang J., *et. al.*

(2005)]. Por otro lado, se ha reportado que la valencia del Mn incorporado como impureza en el GaN es función de la temperatura de síntesis del material, encontrando la formación de Mn^{3+} a temperaturas mayores a 980 °C, Mn^{3+} y Mn^{2+} para el rango de temperaturas: 900 - 980 °C, y Mn^{+2} a temperaturas menores a los 900 °C [Cui X. and Zhang J. (2015); Bogusławski P. and Bernholc J. (2005)]. Dado que las muestra S5 y S6 fueron sintetizadas a 950 y 900 °C, respectivamente, esperamos en general mayor concentración de iones Mn^{2+} que de iones Mn^{3+} .

Los espectros de XPS con alta resolución adquiridos para la muestra S6 se muestran en la Figura 49. Similarmente a lo observado para la muestra S5, las energías de enlace de las señales de Ga ($2p_{3/2}$), Ga ($2p_{1/2}$) y N (1s), centradas en 1117.4, 1144.4 y 396.4 eV, respectivamente, confirman la formación de GaN en esta muestra. Sin embargo, la señal de O (1s) presentó energía de enlace centrada en 531.5 eV, inferior a la observada en la muestra S5 (Figura 48). Se observa además un pequeño hombro centrado en 530 eV, sugiriendo la formación de enlaces Ga-O, o posiblemente la formación de enlaces O-Mn. Sin embargo, la formación de alguna fase de óxido de manganeso no pudo ser detectada por XRD en esta muestra, por lo que no descartamos su presencia en forma amorfa.

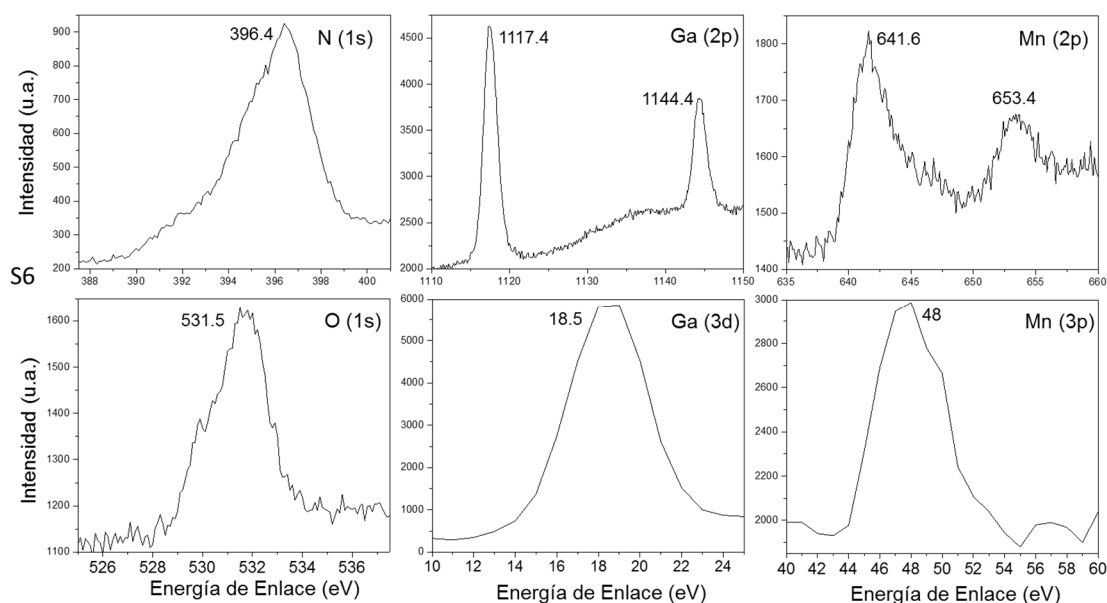


Figura 49. Espectros de XPS adquiridos para N (1s), Ga (2p, 3d), O (1s) y Mn (2p, 3p) de la muestra S6.

Por otro lado las señales Mn ($2p_{3/2}$) y Mn ($2p_{1/2}$) centrados en 641.3 y 653.4 eV, respectivamente, mostraron una diferencia de energías de enlace $\Delta E = 12.1$ eV. Similarmente a lo discutido para la muestra S5 este valor sugiere la ausencia de Mn en estado metálico. Como se ha dicho previamente, identificar la valencia del Mn es importante porque ésta influye significativamente en las propiedades magnéticas y ópticas del GaN:Mn [Korotkov R. *et. al.* (2001); Joshi N. *et. al.* (2003)]. En esta muestra, al comparar los valores de energía de enlace observados para las señales de Mn (2p) y Mn (3p) con los

valores reportados para el Mn^{2+} en la base de datos del NIST, de 642.6 ($2p_{3/2}$), 653.1 ($2p_{1/2}$) y 48 (3p), hemos concluido que este ion se encuentra en forma mayoritaria, sin descartar la formación de iones Mn^{3+} . Hwang J., *et. al.* (2005) correlacionan el incremento en la concentración de Mn divalente con el cambio de energía (“*shift*”) hacia menores energías de enlace en los espectros de XPS del Ga (2p) y N (1s) por lo que se espera que afecte la estructura electrónica del $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, en la Tabla 7A en la sección de anexos se pueden comparar los valores en las energías de enlace del Ga y N de todas las muestras en función de la concentración de Mn. Los átomos de Mn proveen huecos compensando a los portadores electrónicos por lo que al dopar con Mn se crean estados por encima y cerca de la banda de valencia los cuales deben ser compensados para poder ser observados.

4.4. Morfología en las muestras de GaN:Mn

Para la caracterización morfológica de las muestras se tomaron imágenes de electrones secundarios en SEM. En la figura 50 se presentan algunas de las microestructuras típicas de las muestras S1 [Fig. 50 (a, b)], S5 [Fig. 50 (c, d)] y S6 [Fig. 50 (e, f)].

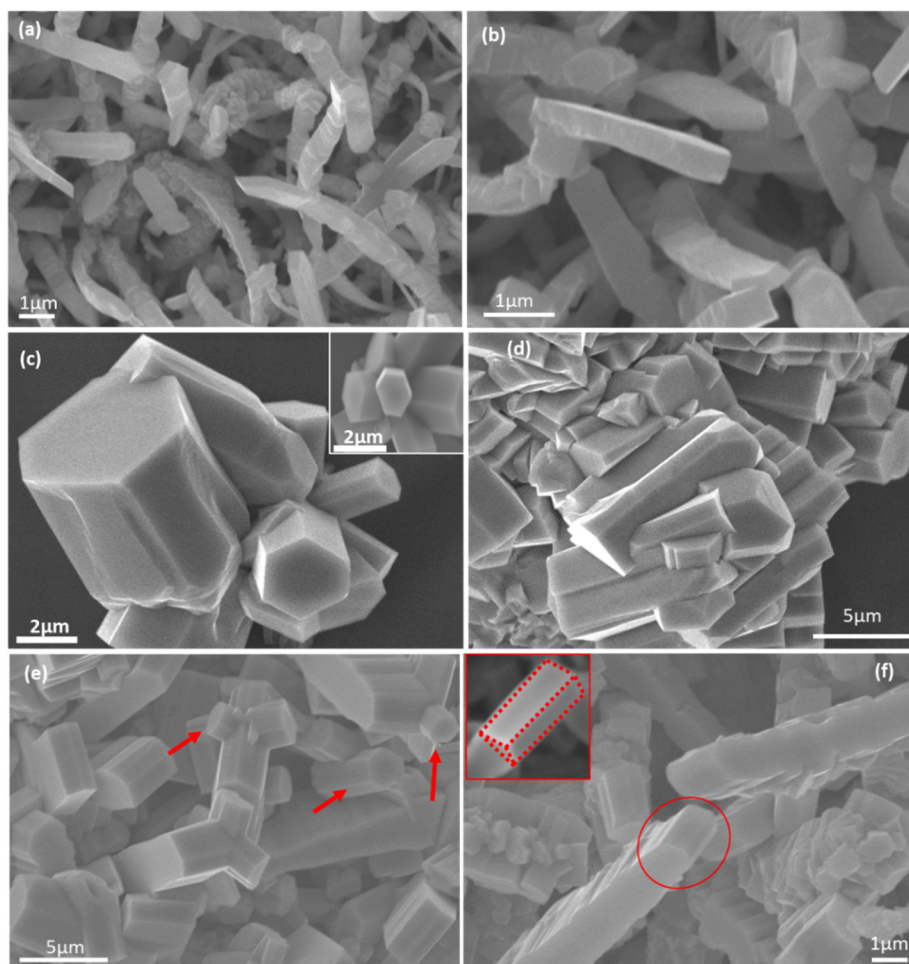


Figura 50. Morfología de las muestras (a, b) S1, (c, d) S5, y (e, f) S6. Imágenes de electrones secundarios adquiridos en SEM. Las flechas rojas indican estructuras hexagonales.

En la muestra S1 se observan estructuras cristalinas alargadas con terminación en punta piramidal [Fig. 50 (a, b)], similares a las estructuras de la muestra 1 del capítulo anterior. Estas estructuras tienen varias micras de largo y aproximadamente 1 micra de ancho. A diferencia de la muestra M1, las estructuras parecen conservar su anchura a lo largo de la varilla. La muestra S5 [Fig. 50 (c, d)] presenta estructuras con una tendencia a formar prismas hexagonales no tan alargados, observando el típico crecimiento en la dirección c (0001) y formando conglomerados. En la muestra S6 se observa la formación de estructuras más alargadas con terminaciones piramidales [recuadro Fig. 50 (f)], sugiriendo un crecimiento a lo largo de alguna de las direcciones basales de la *wurtzita*, por ejemplo $(10\bar{1}0)$. También se notó que el cambio de catalizador evitó la formación de nanoestructuras metálicas en la punta de las estructuras y promovió la formación de prismas con estructura cristalina bien definida. Se observan en la figura 50 (e) que algunas microestructuras de la muestra S6 tienen forma hexagonal que indican un crecimiento preferencial en la dirección $(10\bar{1}0)$ sin embargo se alcanzan a observar cristales prismáticos de menor tamaño que tienen forma hexagonal con crecimiento en la dirección c señalados con flechas rojas.

Continuando con la caracterización del efecto de la incorporación de Mn en la estructura cristalina del GaN se raspo la muestra S6 sobre una rejilla de TEM. Aunque en la Figura 50 (e, f) solo se observan microcristales al raspar la muestra sobre una rejilla de TEM se incluye material depositado desde las primeras etapas de crecimiento, que podría consistir en micro-nanocristales, el cual permite obtener imágenes de alta resolución en TEM (HR-TEM), al menos en sus extremos. Esto nos permitió observar que en la muestra S6 se presentan algunas regiones con diferentes dominios cristalinos. La Figura 51 (a) muestra la imagen de una punta de un micro-cristal de esta muestra, con diferentes regiones enmarcadas con líneas punteadas y amplificadas en las Figuras 51 (c – e). Cada una de estas regiones revela un arreglo atómico diferente, característico de los dominios cristalinos. La formación de estos dominios podría deberse a la tensión mecánica generada por la impurificación del GaN con Mn. Así se tiene que los iones de Mn^{2+} al sustituir a los iones de Ga^{3+} generan una compresión en la red cristalina debido a que el radio iónico del primero es mayor que el del segundo, 1.40 y 1.30 Å, respectivamente [CrystalMaker: Slater J. (1965)]. Varios grupos han reportado un decremento en el parámetro c debido a la incorporación de Mn a bajas concentraciones [Rawn C. and Chaudhuri J. (2000); Thaler G. *et. al.* (2004)]. La figura 51 (c), recuadro punteado rojo, muestra la dirección de crecimiento c cuya distancia interplanar resulta entre valores de 0.236 - 0.262 nm, mientras que el recuadro verde indica que la dirección de crecimiento es $(10\bar{1}0)$ cuya distancia interplanar es 0.157 nm, la cual también se alcanza a observar en el recuadro rojo indicada con una flecha negra. En la figura 51 (e) en donde también se

alcanzan a distinguir ambas direcciones cristalinas se observan regiones en donde se interrumpen las filas atómicas encerradas en elipses punteadas blancas

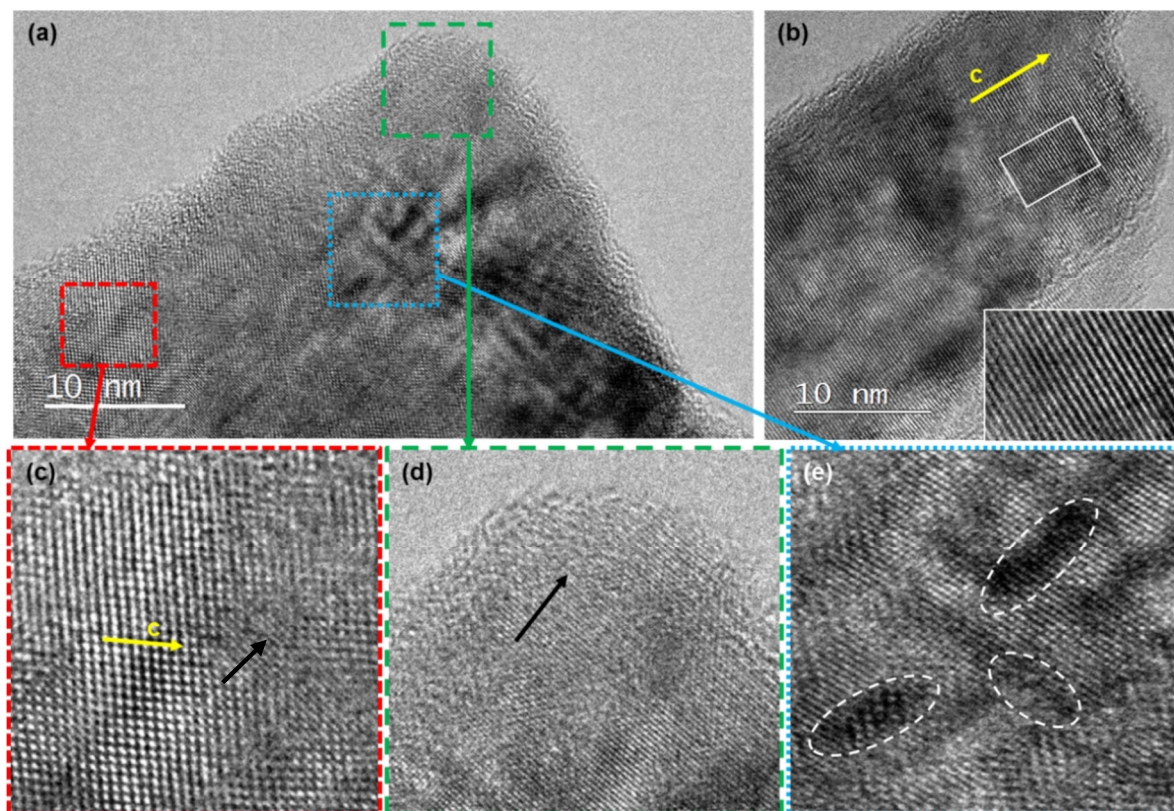


Figura 51. Imágenes de HR-TEM de la muestra S6. (a) Punta de un microcristal, (c-e) ampliificaciones de tres zonas enmarcadas con arreglos atómicos diferentes. (b) un nanocristal que presenta crecimiento en la dirección cristalográfica c.

Por otra parte, la Figura 51 (b) muestra un nanocristal también formado en la muestra S6, que probablemente no se halla observado en las imágenes de SEM debido a sus dimensiones. Los planos cristalinos están orientados paralela e ininterrumpidamente a lo largo de su dirección de crecimiento c y la distancia interplanar fue de 0.262 nm, obtenido mediante un promedio de mediciones en 10 filas atómicas con el *software Digital Micrograph*, que corresponde a la separación de los planos basales (0001) del GaN.

4.5. Propiedades CL de las muestras de GaN:Mn.

El estudio de los defectos cristalinos en las muestras de GaN dopadas con Mn se realizó mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL) en el SEM. En la Figura 52 se presentan los espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente para las muestras S1, S5 y S6. Los espectros de CL de las muestras S1 y S5 mostraron una fuerte emisión ultravioleta de 3.2 y 3.36 eV, respectivamente, que corresponde a la emisión del borde de banda del GaN [Figs. 52 (a) y (b)]. La diferencia en las energías de emisión de

estas muestras revela diferencias en su estructura electrónica, particularmente en la presencia de estados electrónicos próximos a las bandas de conducción y valencia del GaN [Hwang J. *et. al.* (2005)]. Así, proponemos que el corrimiento hacia el rojo en la emisión del borde de banda de la muestra S1 se debe a que esta presenta una alta densidad de estados electrónicos poco profundos, aparentemente generados por defectos nativos.

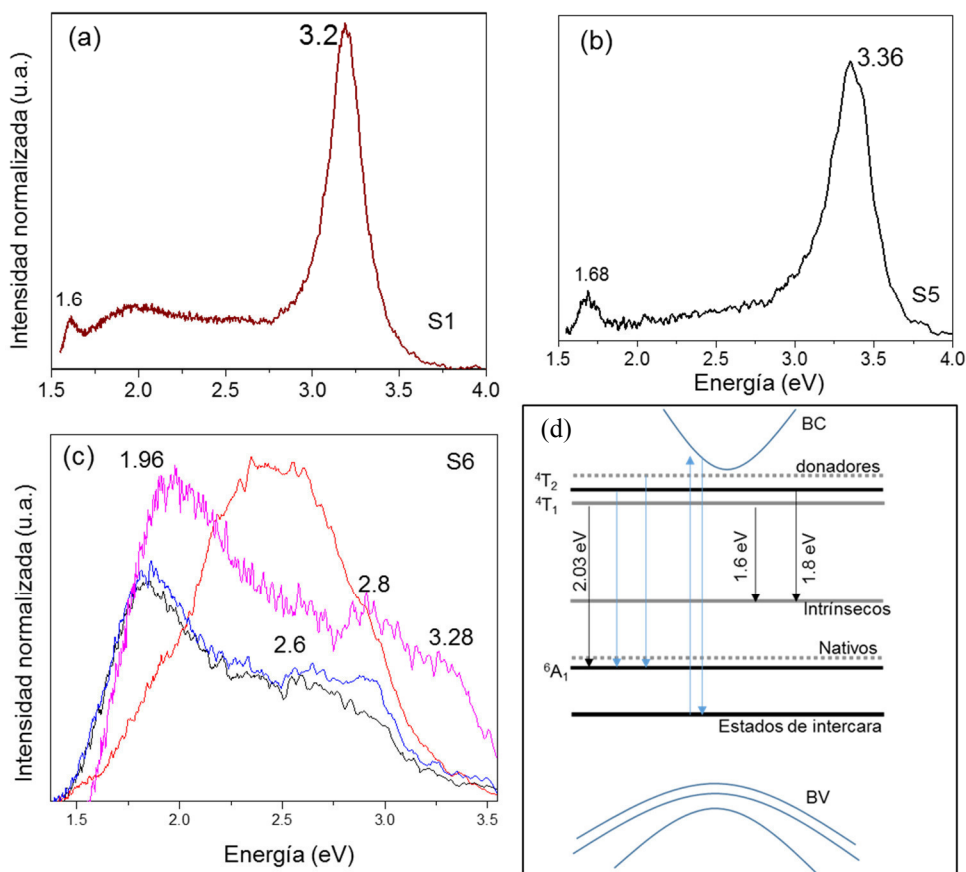


Figura 52. Espectros de CL de las muestras (a) S1, (b) S5, (c) S6. Las emisiones colectadas en los espectros corresponden al borde de banda del GaN centrado 3.2, 3.36 y 3.27 eV para las muestras S1, S5 y S6, respectivamente. Observando también su respectivo 2do. orden de difracción centrado en 1.6 y 1.68 eV en las muestras S1 y S5. (c) Espectros adquiridos en diferentes regiones de la muestra S6. Se observa una emisión centrada en 1.96 eV que relacionamos con la presencia de Mn en la red y la sugerencia de otras componentes relacionadas con otros defectos. (d) Esquema de las transiciones al introducir Mn en la estructura GaN propuesto por Joshi N. *et. al.* (2003).

Los espectros (a) y (b) además muestran un pico centrado en aproximadamente 1.6 eV en ambas muestras, el cual corresponde al segundo orden de difracción de la emisión del borde de banda generado por la red de difracción del monocromador. En el espectro de la muestra S1 [Fig. 52 (a)] se alcanza a observar una banda ancha centrada en 2 eV, de menor intensidad con respecto al borde de banda, correspondiente a la emisión amarilla de defectos del GaN. En contraste con las muestras S1 y S5, la muestra S6 reveló una emisión de borde de banda muy débil, que es visible en el espectro como un hombro centrado en 3.28 eV [Fig. 52 (c)]. Así mismo se distingue un hombro centrado en 2.6 eV que

podemos asignar, por un lado, a una transición entre la banda de conducción (B.C.) y V_{Ga} [Jain J. *et. al.* (2004), Ren H. *et. al.* (2014)], previamente observado en nanohilos [Chen X. *et. al.* (2000)] y en nanocristales [Cao Y. *et. al.* (2000)] de GaN; y por otro lado, a una transición entre un estado profundo introducido por el Mn y la banda covalente [Xu Y. *et. al.* (2016)]. La emisión centrada en 2.8 eV fue asignada a una transición entre la banda de valencia (B.V.) y un estado excitado 4T_1 del Mn^{2+} [Korotkov R. *et. al.* (2001)]. La Figura 52 (c) revela que la emisión dominante de la muestra S6 está centrada en 1.96 eV, la cual atribuimos a la presencia del Mn en el GaN. Previamente Joshi N. *et. al.* (2003) han reportado que la incorporación de Mn en el GaN genera los estados electrónicos 4T_1 y 4T_2 con energías próximas a la banda de conducción del semiconductor [Figura 52 (d)], los cuales son responsables de las emisiones de 2.03, 1.8 y 1.6 eV. Estos estados electrónicos son producidos por el rompimiento de la degeneración de los orbitales tipo d del Mn, por un efecto de campo eléctrico conocido como efecto Stark. La emisión de 1.96 eV observada en la muestra S6 posiblemente corresponda a la emisión de 2.03 reportada por Joshi N. *et. al.* (2003) generada por la transición $^4T_1 - ^6A_1$. Para complementar este estudio de las propiedades ópticas de las muestras de GaN:Mn resulta importante adquirir imágenes de CL [Fig. 53] para así identificar la distribución espacial de las diferentes emisiones mostradas en la Fig. 52.

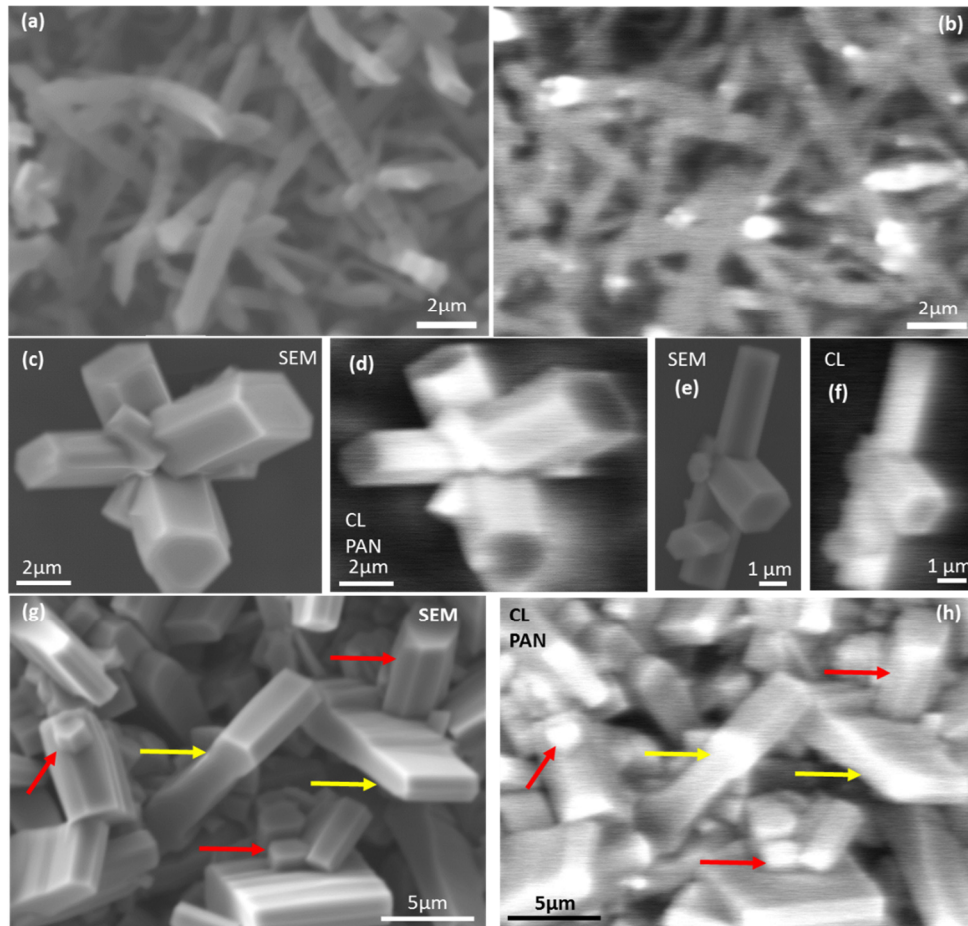


Figura 53. Imágenes de electrones secundarios de la muestra (a) S1, (c, e) S5 y (g) S6 con sus respectivas imágenes pancromáticas de CL de las muestras (b) S1, (d, f) S5 y (h) S6.

La Figura 53 (a) muestra las microestructuras de GaN obtenidas para la muestra S1, con forma alargadas y terminaciones triangulares en forma de punta. La imagen de CL correspondiente se muestra en la Figura 53 (b), revelando que algunas puntas presentan una intensa emisión CL mientras que el resto de las microestructuras presentan una emisión homogénea a lo largo de estas. Las Figuras 53 (c – f) muestra que las microestructuras de la muestra S5 generan una fuerte emisión solo en las caras laterales de los arreglos prismáticos, los cuales al estar orientados en diferentes direcciones hemos descartado que esta distribución se deba a un efecto de la orientación del detector respecto a la muestra. Por otro lado, como se ha mencionado la muestra S6 mostró la formación de microestructuras prismáticas con crecimientos tanto a lo largo de la dirección c como de la dirección $(10\bar{1}0)$, los cuales son señalados con flechas rojas y amarillas, respectivamente en la Figura 53 (g). Las imágenes de CL de estas microestructuras mostraron que los prismas con crecimiento a lo largo de la dirección c presentan mayor intensidad luminiscente en sus caras laterales [flechas rojas en Fig. 53 (h)], en analogía con la muestra S5. En contraste los prismas con crecimiento a lo largo de la dirección $(10\bar{1}0)$ revelaron una mayor intensidad CL en sus planos basales (0001) [flechas amarillas en Fig. 53 (h)]. En la Figura 54 se presentan las imágenes monocromáticas de CL de las Figuras 53 (c) y (g) de las muestras S5 y S6, respectivamente.

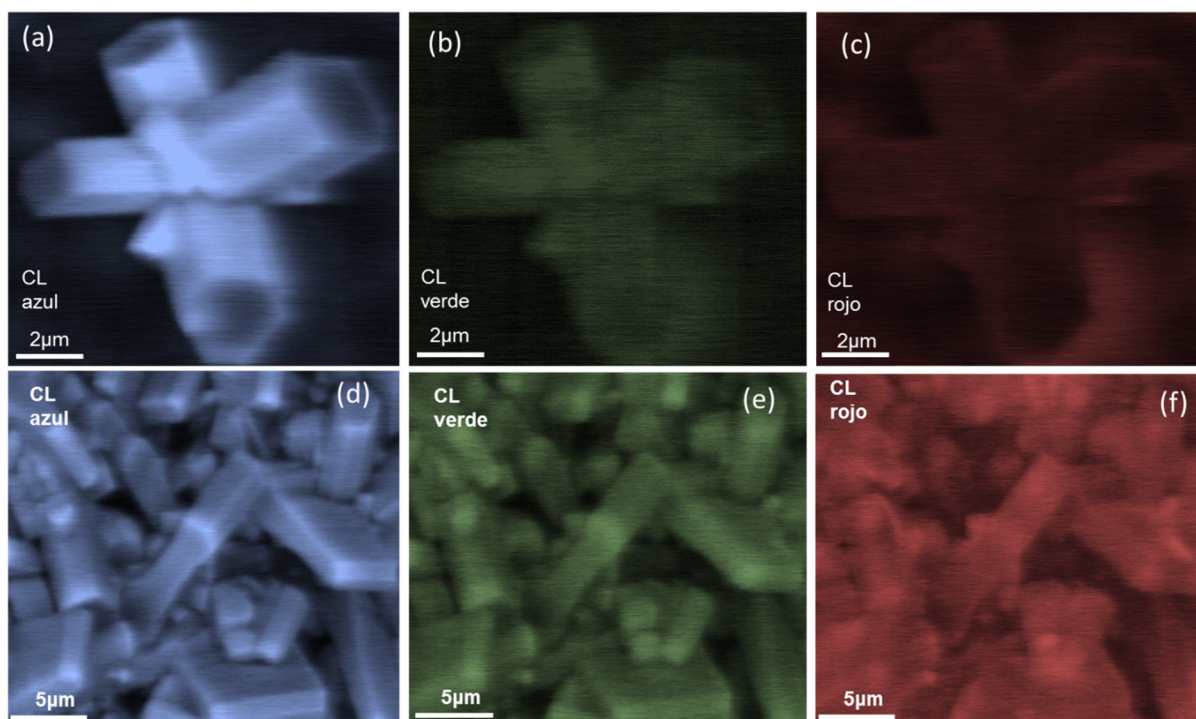


Figura 54. Imágenes monocromáticas de CL de la muestra S5 (a-c) y S6 (d-f).

En la Figura 54 se presentan las imágenes de CL monocromáticas de las muestras S5 y S6 usando filtros tipo pasa-banda centrados en 400 (UV-azul, 3.1 eV), 530 (verde, 2.3 eV) y 750 nm (rojo, 1.6 eV). La muestra S5 reveló una distribución similar de CL para las emisiones de borde de banda (UV-azul) y de defectos (verde), además de una señal luminiscente roja, asociada al Mn, débil y distribuida en la

periferia de los prismas hexagonales [Figs. 54 (a) – (c)]. La muestra S6 reveló la misma distribución luminiscente en las imágenes monocromáticas UV-azul y verde [Figs. 54 (d) y (e)], de forma similar a lo observado en la muestra S5, y una distribución prácticamente homogénea para la emisión roja de esta muestra [Fig. 54 (f)] aunque de mayor intensidad ya que se tuvo que disminuir la ganancia del fotomultiplicador. Dado que la emisión roja de esta muestra, centrada en 1.96 eV, está relacionada con la presencia del Mn concluimos que esta impureza se encuentra presente de forma prácticamente homogénea en la muestra S6, como también se puede confirmar con la distribución observada en los mapas de composición elemental vistos en la Figura 45.

4.6. Magnetismo en las micro-nano estructuras de GaN:Mn

Una de las propiedades importantes a caracterizar en esta tesis es la generación de una señal magnética en las muestras en respuesta tanto a la incorporación de Mn como a la generación de defectos cristalinos en el GaN. Para ello se adquirieron curvas de magnetización (M , [emu]) contra campo magnético aplicado (H , [Oersted, Tesla]) en un magnetómetro SQUID a 100 K. Estas mediciones se realizaron en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. La rutina utilizada por el equipo para adquirir dichas curvas se presenta en la sección de anexos.

Como se ha indicado en el capítulo 2, para el crecimiento de las muestras de GaN y GaN:Mn se usaron sustratos de Si (100), el cual es un material diamagnético y hasta donde tenemos conocimiento no presenta alguna transición magnética al encontrarse en forma monocristalina. Las muestras de GaN y GaN:Mn fueron evaporadas sobre una película de nicromel ($\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$), el cual es bien conocido por no presentar respuesta magnética como aleación; aunque el níquel (Ni) por separado presente una respuesta ferromagnética [$T_c \sim 627 \text{ K}$ (353 °C)] y el cromo (Cr) antiferromagnetismo [$T_N \sim 311 \text{ K}$ (37 °C)] [Cullity B. and Graham C. (2008)]. Sin embargo en la Figura 55 (a) se observa la señal magnética detectada para el Si monocristalino puro y para el recubierto con una película de nicromel, comprobando que esta última no genera ninguna señal magnética diferente a la detectada para el silicio puro. Dicha respuesta no es la esperada, como ya se había mencionado, la respuesta del sustrato debería ser una línea recta con pendiente negativa para una señal diamagnética similar al comportamiento observado en la figura 55 (b) de la muestra S1. La señal observada podría ser debida a algún contaminante no reportado por el fabricante, que tenga respuesta magnética para campos entre $\pm 0.2 \text{ T}$, o algún factor externo ocurrido durante la adquisición de las curvas. Sin embargo la respuesta detectada para las muestras no es afectada por dicha señal ya que la respuesta es fuerte generando

curvas típicas de materiales ferromagnéticos cuyas dimensiones volumétricas son menores en comparación a las del sustrato.

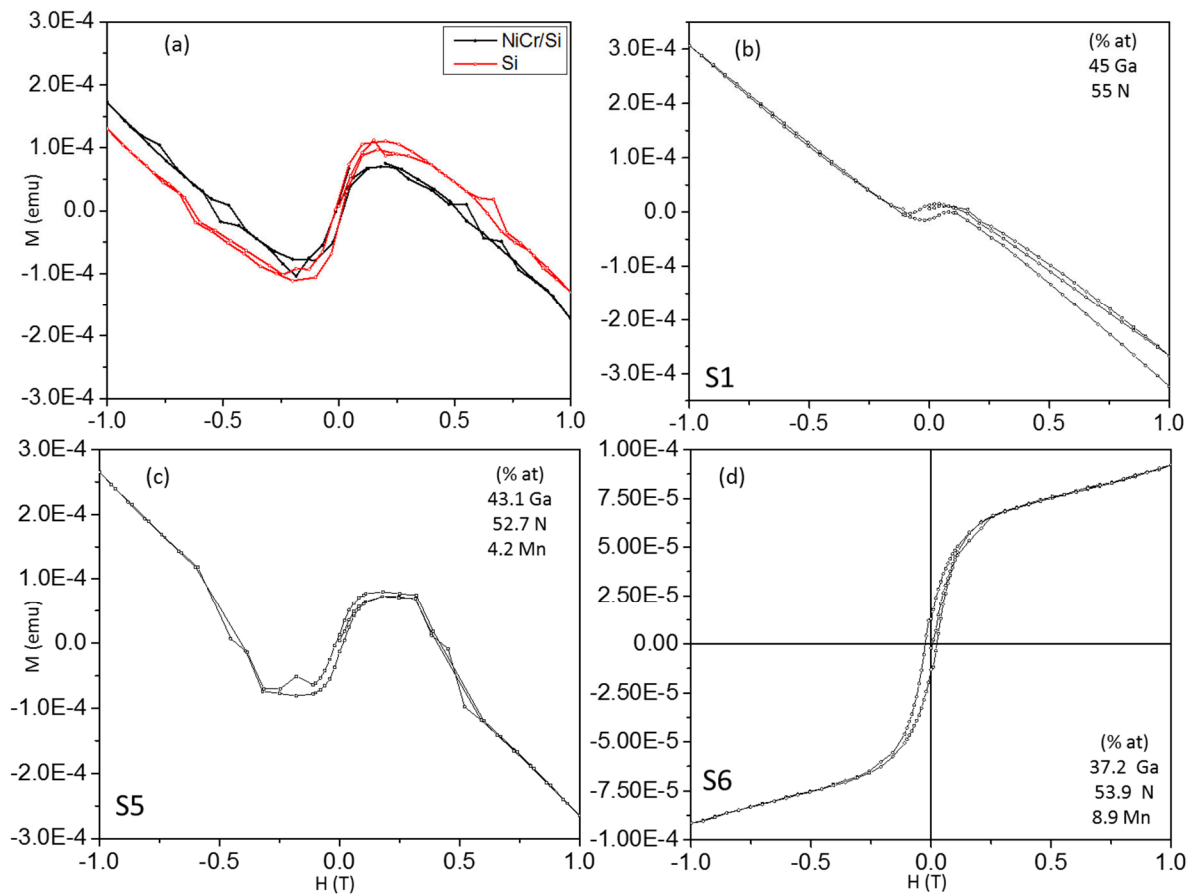


Figura 55. Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras (a) sustratos, (b) S1, (c) S5, y (d) S6, adquiridas a 100 K.

La Figura 55 (a) revela claramente la naturaleza diamagnética del Si para el rango del campo aplicado: $H \leq -0.2$ T y $H \geq 0.2$ T, además de una señal residual tipo ferromagnética del orden de $\pm 10^{-4}$ emu para el rango $-0.2 < H < 0.2$ T. El origen de esta señal no ha sido estudiado en este trabajo de investigación. La curva de magnetización obtenida para la muestra S1, compuesta por GaN puro, reveló una señal claramente diamagnética y de una muy débil señal ferromagnética, del orden de $\pm 5 \times 10^{-5}$ emu, en el rango $-0.125 < H < 0.125$ T que hemos relacionado con la señal FM residual del sustrato, atenuada por la presencia de las microestructuras de GaN en su superficie. Sin embargo, no descartamos que parte de esta señal sea generada por los defectos cristalinos del GaN ya que algunos autores han reportado la formación de una señal FM en nanopartículas de GaN atribuyendo su origen a vacancias de Ga [Ren H. *et. al.* (2014)]. Por otro lado en la literatura pueden encontrarse reportes de curvas magnéticas similares a la mostrada en la Figura 55 (b), obtenidas en otros materiales nanoestructurados, en los que sus autores solo destacan la naturaleza diamagnética de estos sin valorar la parte FM residual [Sundaresan A. *et. al.* (2006)]. Las Figuras 55 (c) y (d) revelan que las muestras S5 y S6, respectivamente,

presentan un cambio significativo en su respuesta magnética respecto a la detectada para las microestructuras de GaN. Sin embargo, la curva de la muestra S5 resultó ser similar a la observada para el sustrato, mostrando un comportamiento diamagnético con una débil señal FM para los valores de campo aplicado $-0.3 < H < 0.3$ T. No obstante esta señal FM reveló claramente una magnetización de saturación para valores del campo aplicado $-0.3 < H < -0.1$ T y $0.1 > H > 0.3$ T, la cual no se observó en el sustrato y hemos atribuido a la baja concentración del Mn en la muestra. La muestra S6 (con 8.9 at. % de Mn) mostró una clara señal ferromagnética con un valor de campo coercitivo de 0.0242 T (242 Oe). Este resultado demuestra que dicha respuesta ha sido obtenida al incrementar la concentración de Mn en el GaN, pasando de 4.2 at. % en la muestra S5 a 8.9 at. % en la muestra S6, lo cual ha generado un fuerte incremento en la densidad de defectos en el GaN, como ha revelado el estudio de CL (Fig. 52). Por lo tanto proponemos que la generación de la señal FM en el GaN:Mn se debe a la interacción del Mn con el GaN mediado con defectos cristalinos tipo aceptores, los cuales participan en la generación de la emisión de 1.96 eV (Fig. 52). Las vacancias de galio (V_{Ga}) son los defectos aceptores más probables a ser formados en las muestras, ya que al haber usado NH_3 como gas de arrastre durante su síntesis hemos propiciado un ambiente rico en N, que favorece la generación de V_{Ga} .

En resumen se sintetizaron tres muestras con micro-estructuras 1) S1 con GaN; 2) S5 y S6 con GaN dopadas con Mn al 4.2% y 8.9%, respectivamente. Los resultados de XRD señalan que se obtuvo GaN con estructura cristalina tipo *wurzita* (hexagonal) de alta pureza y no se formó ningún otro compuesto indeseado. Los espectros de EDS adquiridos en SEM indican la incorporación de Mn en las microestructuras. Los espectros de XPS confirman la incorporación del Mn como impureza en la superficie de las microestructuras de GaN. Se observó una señal de O que indica la adsorción del mismo en la superficie y no la formación de algún óxido. Los valores del doblete de la señal de Mn (2p) indican que su estado químico es Mn^{+2} y que se encuentra sustituyendo sitios de Ga por lo que probablemente enlazado con N [$Mn_{(III)}-N$]. Sin descartar la posible presencia de iones Mn^{+3} .

Los espectros de CL indican la alta calidad cristalina del GaN dado que solo se observó claramente el pico del borde de banda centrado en 3.2 y 3.36 eV en las muestras S1 y S5, respectivamente. También se observó un pico centrado en 1.6 y 1.68 eV correspondiente al segundo armónico del borde de banda. El corrimiento a mayores energías del borde de banda de la muestra S5 se debe a la incorporación del Mn. No se observa alguna banda introducida por estados de defectos del Mn atribuido a la baja concentración de dicha impureza. El espectro de CL de la muestra S6 presentó al menos cuatro componentes centrados en 1.96, 2.6, 2.8 y 3.28 eV. Las componentes 1.96, 2.6 y 2.8 se atribuyen a las transiciones de bandas introducidas en la brecha prohibida del GaN por el Mn. Las imágenes

pancromáticas de CL muestran el claro efecto de la distribución del Mn en la estructura cristalina, ya que la muestra S1, que no contienen Mn, presenta una emisión homogénea a lo largo de las microestructuras e intensa en algunas puntas. Mientras que la emisión proveniente de las microestructuras de la muestra S5 presentan una emisión intensa en la aristas de los primas y homogénea en las caras laterales, las caras hexagonales no presentan emisión. Las microestructuras de la muestra S6 presentan una emisión homogénea en las caras laterales y una emisión más intensa en las aristas y caras hexagonales. De las imágenes pancromáticas se observa que la emisión roja asociada a la incorporación del Mn es de mucha menor intensidad y se encuentra en la periferia de las estructuras en la muestra S5. En contraste la muestra S6 presenta una emisión roja mucho más intensa y homogéneamente distribuida a lo largo de las microestructuras. En la sección de anexos se puede utilizar la tabla 8 que contiene todas las transiciones propuestas para emisiones de defecto en el GaN.

Las curvas de magnetización contra campo aplicado (M-H) confirman la generación de ferromagnetismo en las muestras S5 y S6 atribuido a la incorporación de Mn. Así mismo en la muestra S1 se observa una pequeña magnetización atribuida a defectos nativos tipo vacancias de galio. La incorporación de Mn introduce también defectos nativos ya que favorece la generación de vacancias de Ga. El lazo de histéresis de la clara señal ferromagnética proveniente de la muestra S6 señala un campo coercitivo (H_c) de 0.0242 T (242 Oe). Demostrando que la incorporación de Mn^{+2} en sitios de Ga introduce V_{Ga} que participan en la generación de la señal ferromagnética del material. Se presentan las figuras 108 y 109 en la sección de anexos con medidas de la M-T adquiridas para la S5 y S6 y una medición de M-H a 300 K.

Capítulo 5

5. Nano-estructuras de GaN: Mn, O

5.1. Introducción a las nanoestructuras de GaN:Mn, O

En este capítulo se presentan los resultados de las propiedades cristalinas, de composición, luminiscentes y magnéticas de las muestras nano-estructuradas de GaN impurificadas con manganeso (Mn) y oxígeno (O). Estos resultados revelan la influencia de la impurificación de ambas impurezas en la estructura de defectos del GaN. Las muestras de GaN sintetizadas por TE fueron dopadas con Mn y O en nanoestructuras controlando sus concentraciones al variar la temperatura de síntesis. Resultados de HR-TEM mostraron la formación de regiones (franjas) oscuras a lo largo de los nanohilos. Medidas de XPS, DRX, mapeo elemental por EDS y CL revelan que las nanoestructuras están formadas principalmente por GaN hexagonal. Los mapas de composición atómica adquiridos por EDS indican que las nanoestructuras presentan una distribución homogénea de O y Mn. Las mediciones de CL mostraron que como efecto de la incorporación de Mn y O las nanoestructuras de GaN generan una emisión ancha que abarca todo el rango visible, compuesta por bandas centradas en 1.9, 2.2, 2.5, 2.8 y 3.2 eV. La componente centrada en 1.9 se ha asignado a la presencia de Mn en la red cristalina del GaN, la componente de 2.2 eV es la bien conocida emisión amarilla de defectos del GaN, las componentes 2.5 y 2.8 eV se relacionan con los defectos generados por la incorporación del O, y finalmente la emisión de 3.2 eV corresponde al borde de banda del GaN. Los resultados obtenidos con SQUID revelan la generación de una señal ferromagnética débil en las nanoestructuras.

5.2. Síntesis de nanoestructuras GaN:Mn, O

Las nanoestructuras de GaN fueron sintetizadas por evaporación térmica sobre un sustrato de Si (100) usando como precursores 0.4 g de polvo de GaN mezclado con 0.04 g de MnCO_3 . El sistema usado ha sido descrito en el Capítulo 2, operándolo a una presión de 900 mTorr. Se sintetizaron 2 muestras en diferentes sesiones, usando nicromel ($\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$) como catalizador y NH_3 (infra, 99.9%) como gas de arrastre. El flujo, el tiempo y temperatura de depósito se presentan en la tabla 3, además de los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras, determinados por la técnica de EDS.

Tabla 3. Condiciones de síntesis, y composición elemental adquirida por EDS de las muestras GaN: Mn, O.

Muestra	Tiempo (hr)	Flujo (sccm, NH ₃)	Temperatura de depósito (°C)	Ga (at. %) error: ± 0.7	N (at. %) error: ± 0.4	O (at. %) error: ± 0.3	Mn (at. %) error: ± 0.03
S7 _{Mn,O}	3.5	12.3	800	39.7	47.8	9.9	2.6
S8 _{Mn,O}	4.6	12	800	36.2	40.1	18.0	5.7

5.3. Estructura cristalina de las nanoestructuras de GaN:Mn, O

El análisis por XRD de las muestras, presentado en la Figura 56, reveló que las nanoestructuras de las muestras de GaN impurificado con Mn y O tienen una estructura cristalina hexagonal tipo *wurtzita*. El bajo número de cuentas y el ruido de fondo de la señal detectada indican que la calidad cristalina de las nanoestructuras, en promedio, resultó ser menor a la observada en las microestructuras de las muestras descritas en los capítulos anteriores. Además de observarse el pico adicional (*) centrado en 44.5 ° que asociamos al sustrato (Cap. 4).

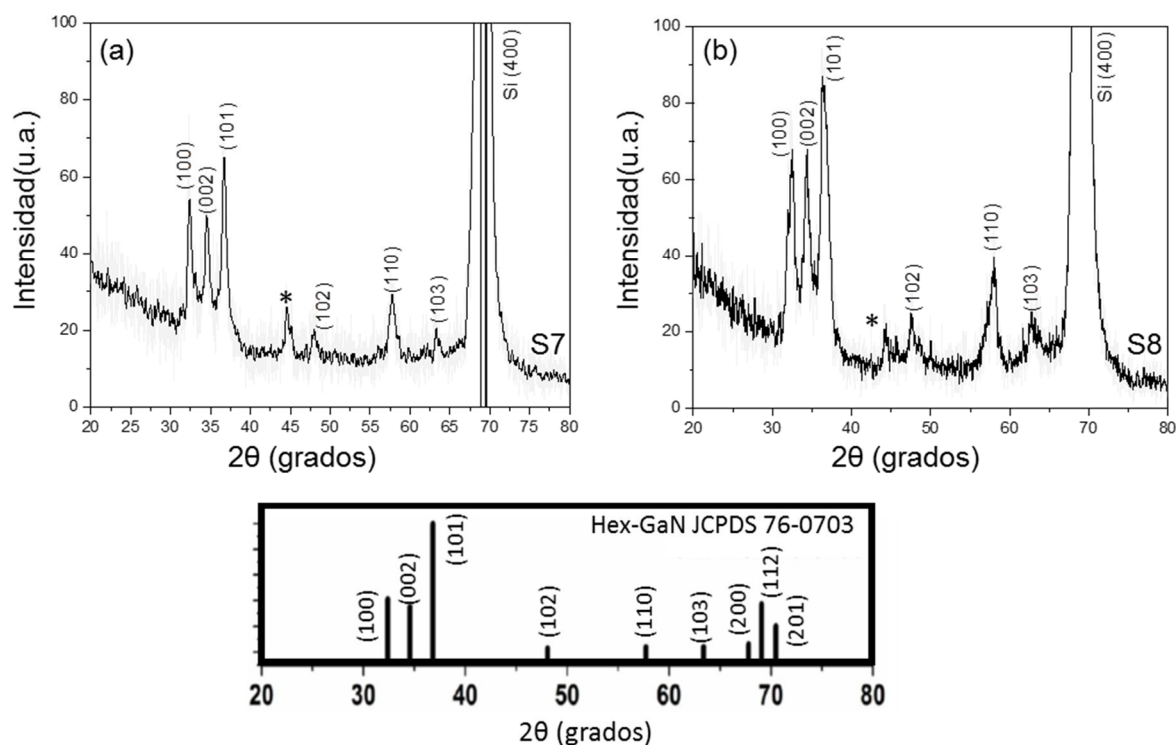


Figura 56. Patrones de DRX de (a) muestra S7, (b) muestra S8, impurificadas con Mn y O presentando una estructura cristalina tipo wurtzita.

5.4. Morfología en las nanoestructuras de GaN:Mn, O

La morfología de las muestras S7 y S8 estudiada por SEM se muestra en la Figura 57, revelando que la muestra S7 es formada por nanohilos rectos con longitudes mayores a las 5 μm y diámetros

menores a los 500 nm [Fig. 57 (a)]. Así mismo, por debajo de estos nanohilos se formaron diversas nanoestructuras irregulares, algunas de ellas han sido encerradas en una elipse roja en la Figura 57 (c). La muestra S8 reveló ser compuesta tanto por nanohilos rectos de aproximadamente 200 nm de diámetro como por estructuras curvas de aproximadamente 1 μm de diámetro Figura 57 (b), las cuales poseen una decoración granular como muestra la Figura 57 (d).

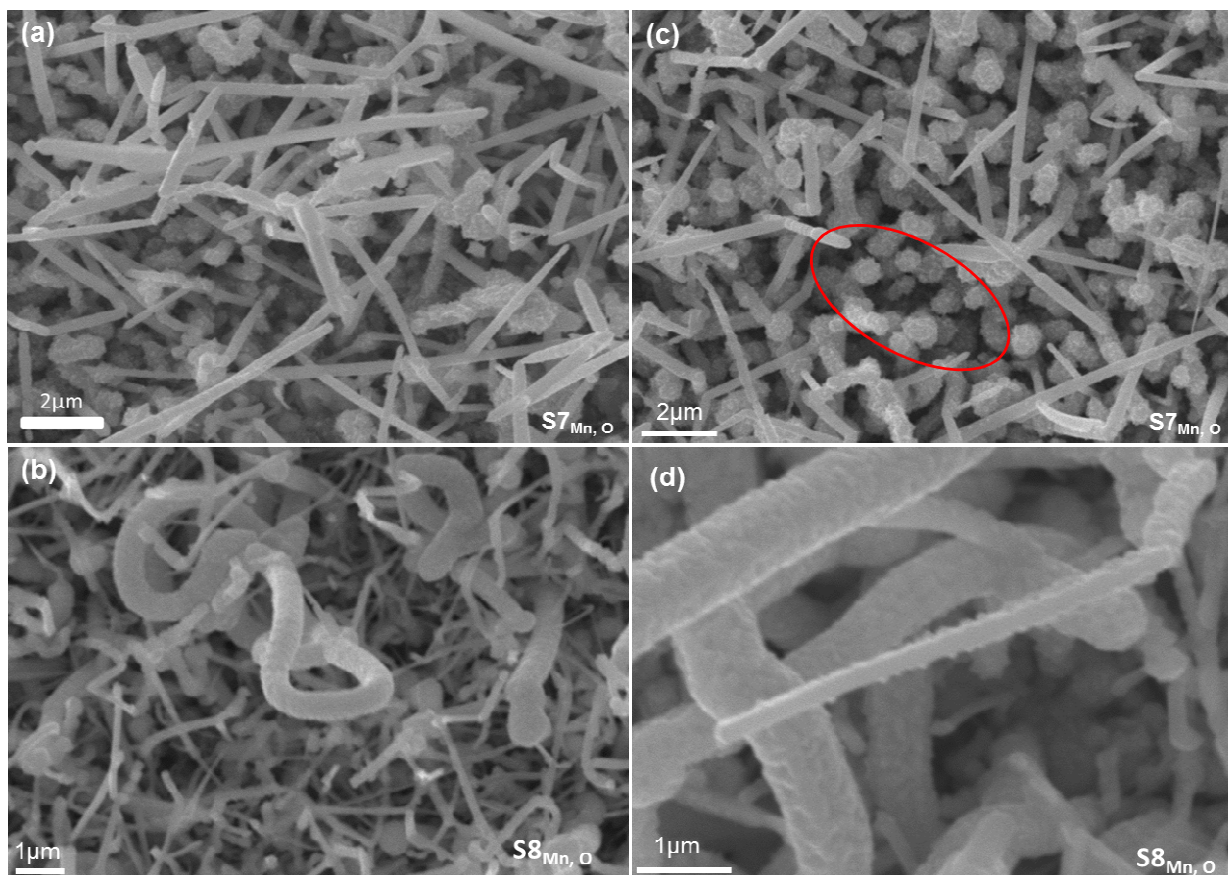


Figura 57. Imágenes de electrones secundarios adquiridos en SEM donde se observa la morfología de las muestras (a, c) S7, (b, d) S8.

La adquisición de imágenes de TEM nos ha permitido determinar con más detalle la morfología de los nanohilos obtenidos en ambas muestras, además de identificar sus defectos cristalinos. Las Figuras 58 (a) y (b) muestran algunos nanohilos de la muestra S7, en donde se puede apreciar la presencia de regiones oscuras similares a las franjas oscuras observadas en las nanoestructuras de GaN:O (Capítulo 3), aunque de mayor tamaño y distribuidas inhomogéneamente a lo largo de las estructuras. La Figura 58 (b) muestra que el diámetro de los nanohilos no es constante a lo largo de estos, además de presentar extremos redondeados y no triangular o hexagonal como ocurre en las nanoestructuras de GaN. La Figura 58 (c) revela que los nanohilos curvos de la muestra S8 son formados por un apilamiento policristalino, mientras que las Figuras 58 (d) y (e) muestran que los nanohilos rectos presentan también franjas oscuras posiblemente originadas por fallas de apilamiento atómico.

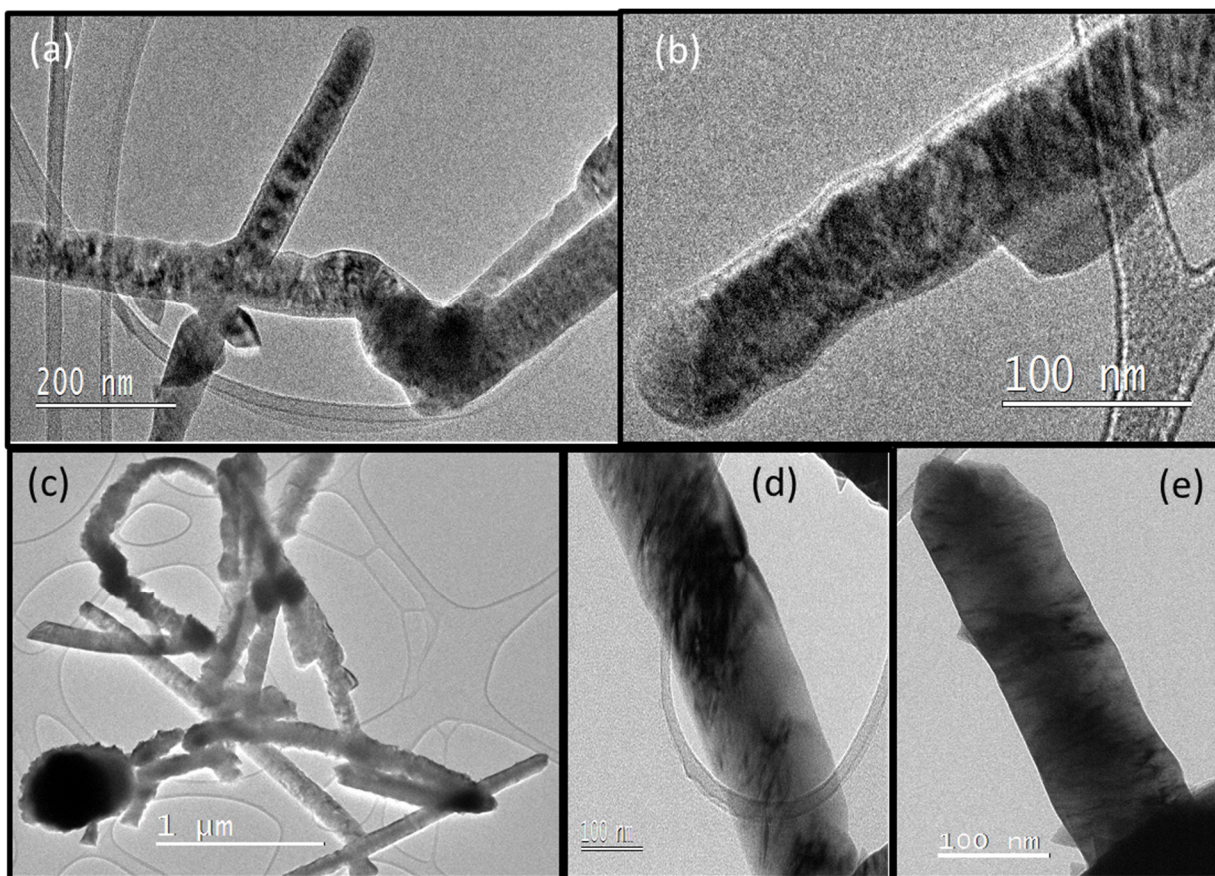


Figura 58. Imágenes de TEM de nanohilos de las muestras (a-b) S7, y (c-e) S8. Se observan franjas oscuras similares a las franjas vistas en la muestra 3 [Cap. 3].

La Figura 59 (a) muestra el extremo de un nanohilo de la muestra S7 con un extremo redondeado y casi esférico, el cual ha sido amplificado y mostrado en la Figura 59 (b), exhibiendo claramente las filas atómicas que lo conforman además de un recubrimiento amorfo (señalado por flechas verdes) responsable del engrosamiento irregular del nanohilo. La Figura 59 (c) muestra una amplificación de región enmarcada con líneas punteadas de color rojo en la Figura 59 (b), revelando que en las regiones oscuras del nanohilo el orden cristalino ha sido afectado. Este desorden atómico, observado en la figura 59 (c), que hemos atribuido a fallas de apilamiento atómico, podría estar relacionado con la incorporación tanto de oxígeno como de Mn en los nanohilos. Aunque como ya ha sido observado en los nanohilos de GaN:O del Capítulo 3 dichos defects podrían asignarse principalmente a la incorporación de O. Mediciones de la distancia interplanar entre las filas atómicas realizadas con el software de *Digital Micrograph* arrojó un valor de $d = 0.262$ nm, correspondiente con la separación entre los planos basales de Ga y N a lo largo de la dirección c .

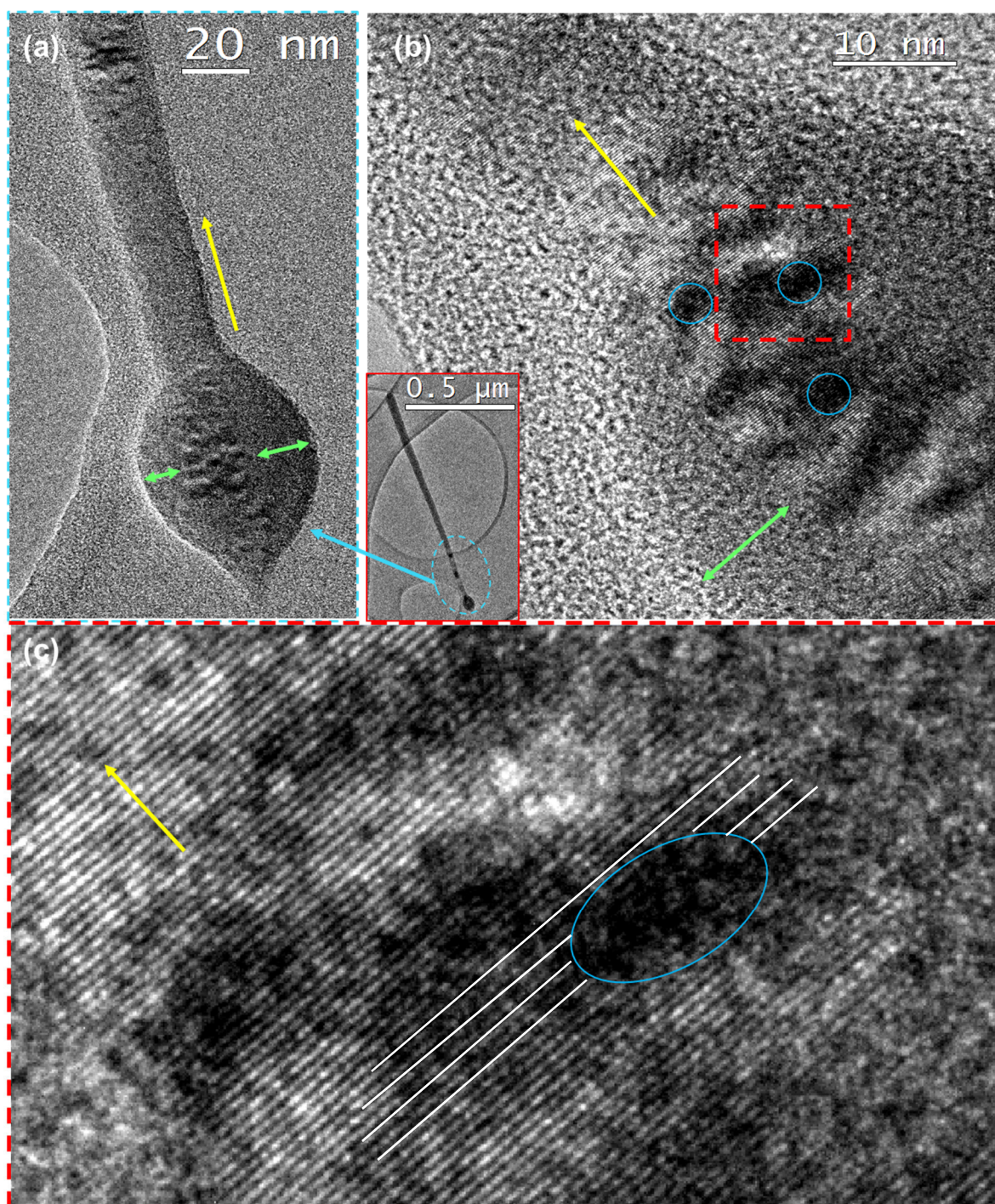


Figura 59. Imágenes de HR-TEM de un nanohilo (recuadro rojo continuo) de la muestra S7. (a) es un acercamiento la elipse azul punteada. (b) es un acercamiento a la zona de hilo recubierta con una mayor cantidad de material amorfo en donde se observan regiones con franjas oscuras, atribuidas al efecto de la incorporación de O. (c) amplificación del recuadro rojo punteado en (b) para observar los planos atómicos y las regiones oscuras.

Complementariamente, la Figura 60 muestra una serie de imágenes de TEM con diferente amplificación de otro nanohilo de la muestra S7, el cual presenta una alta densidad de franjas oscuras formando un arreglo tipo zig-zag. Los círculos punteados azules mostrados en la Figura 60 (b) revelan

regiones en donde se interrumpen las filas atómicas del nanohilo, similares a la mostrada en la Figura 59 (c) que hemos atribuido a fallas de apilamiento. La Figura 60 (d) muestra claramente los planos basales (0001) del GaN, los cuales mostraron una separación $d = 0.263$ nm.

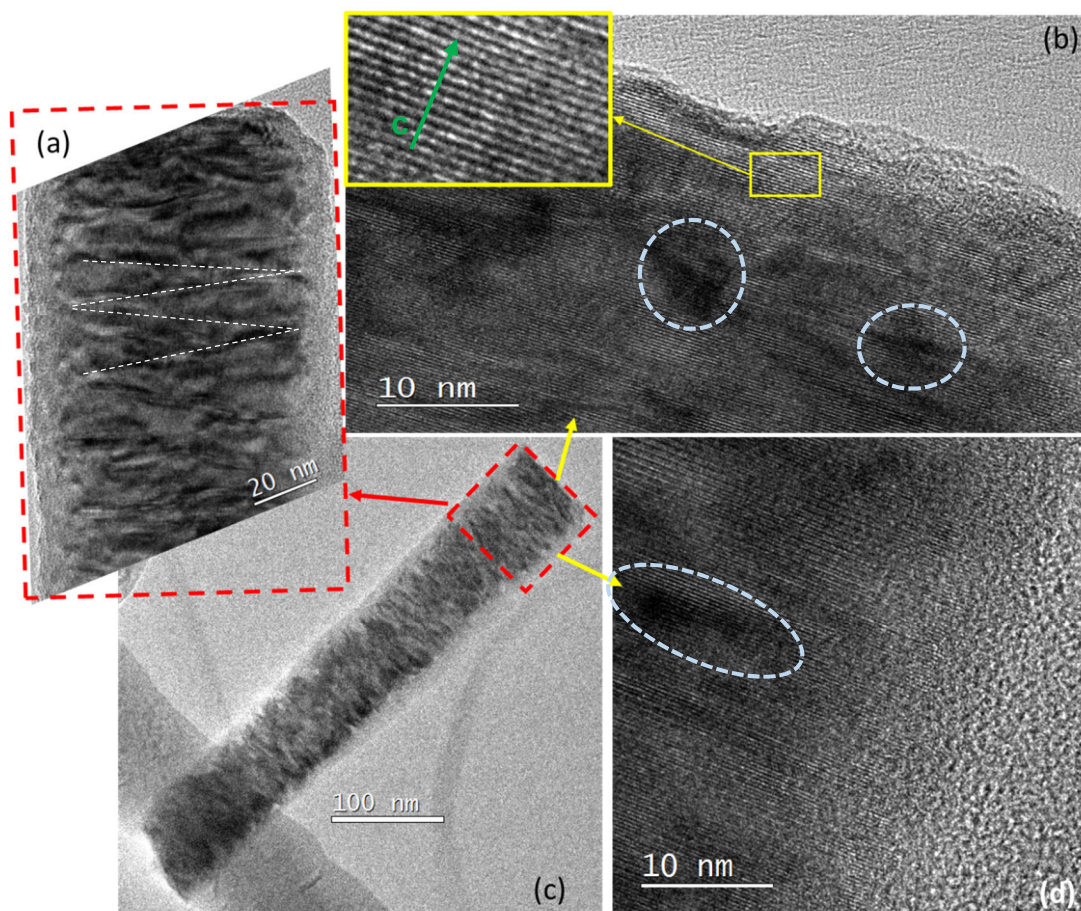


Figura 60. Imágenes de HRTEM de otro nanohilo de la muestra S7 donde se también se observan regiones oscuras, atribuidas al efecto de la incorporación de O y/o Mn encerradas en las circunferencias azules punteadas.

La Figura 61 muestra una imagen de alta resolución del nanohilo mostrado en la Figura 58 (d), correspondiente a la muestra S8, revelando planos atómicos uniformes separados por una distancia $d = 0.263$ nm. Como se ha dicho esta separación interatómica corresponde a la mitad del valor del parámetro de red c del GaN, con lo cual deducimos que la dirección de crecimiento de este nanohilo corresponde a la dirección $(10\bar{1}0)$.

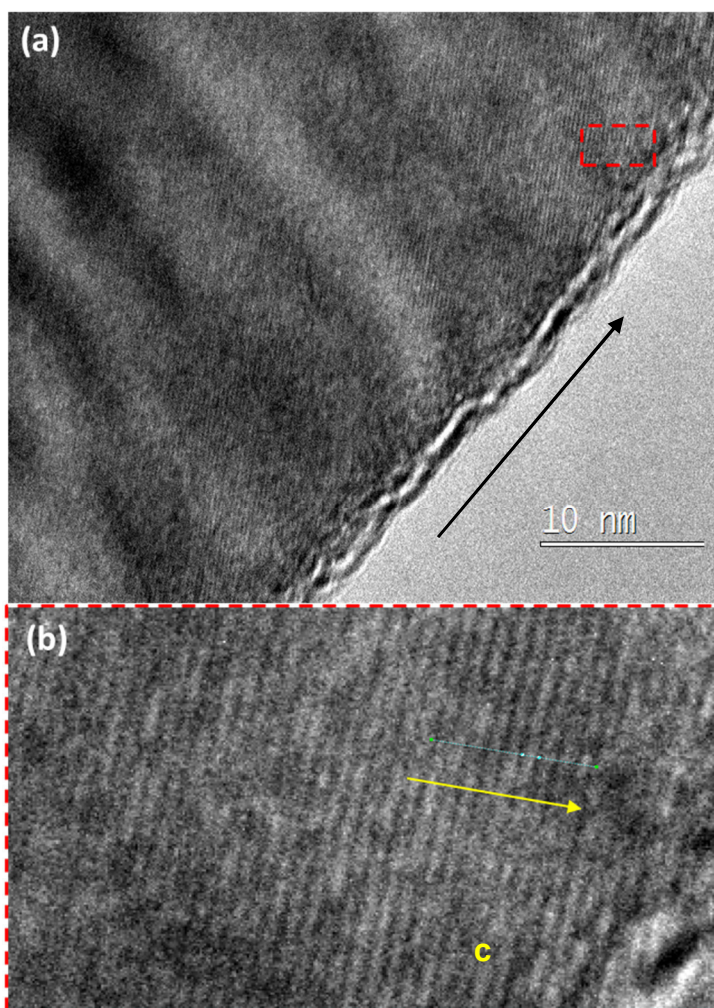


Figura 61. Imágenes de HR-TEM del nanohilo de la figura 58 (d) de la muestra S8. (a) una zona cercana a un costado. (b) un incremento de la región enmarcada con el recuadro rojo punteado. La flecha amarilla indica la dirección c .

5.5. Composición elemental de las nanoestructuras de GaN:Mn, O

En la figura 62 se presentan los mapas de composición elemental adquiridos con EDS en el SEM para observar la distribución espacial de los elementos que componen a la muestra S7, principalmente la distribución de Mn en las nanoestructuras. Se observa principalmente que las nanovarillas están conformadas por GaN y una distribución homogénea del Mn en toda el área de la imagen adquirida, sin embargo es difícil observar la distribución del Mn en los nanohilos. En estas muestras en particular se observa una mayor concentración de O en los nanohilos.

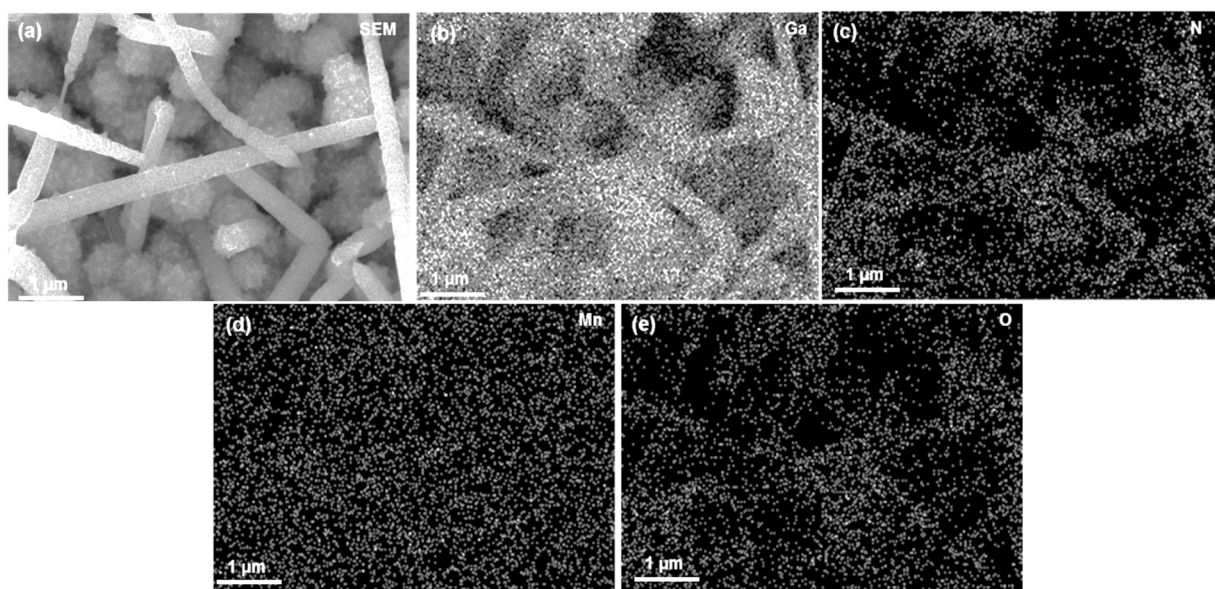


Figura 62. Mapas de composición de la muestra S7 (a) imagen de SEM, distribución de loa elementos (b) Ga, (c) N, (d) Mn y (e) O.

Como se observa en la figura 62 (d) la técnica de EDS en el SEM no es lo suficientemente sensible para mostrar la distribución espacial del Mn sólo en los nanohilos, por lo que se adquirieron mapas de composición por EDS de nanohilos individuales en TEM. La Figura 63 muestra los mapas de composición de un par de nanohilos revelando que tanto el Mn como el O se encuentran distribuidos homogéneamente.

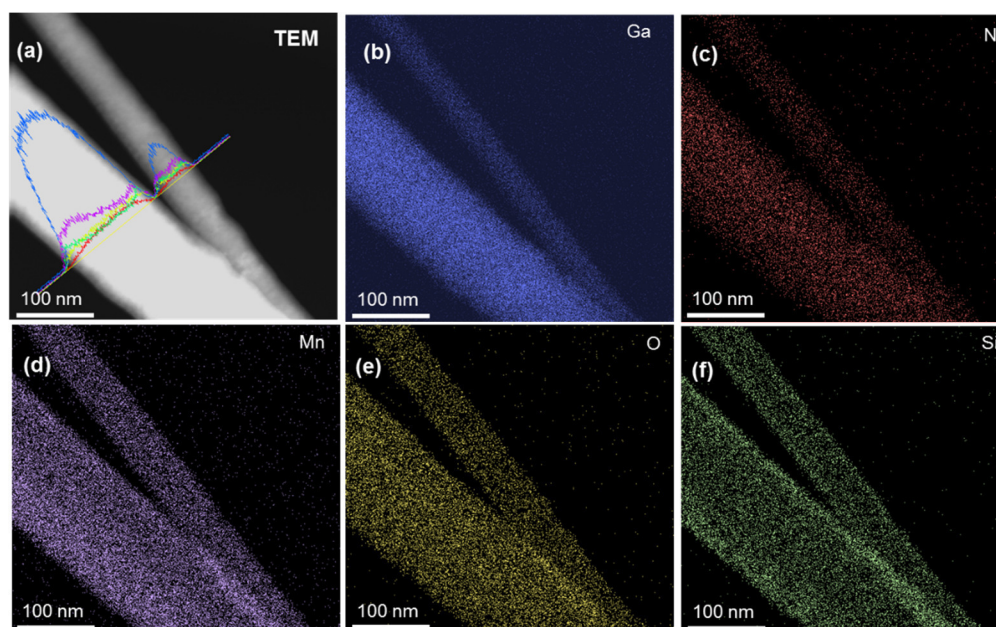


Figura 63. Mapas de composición elemental adquiridos en TEM de nanohilos de la muestra S7.

Estos resultados también revelaron la presencia de silicio principalmente en la superficie de los nanohilos como muestran los perfiles de intensidad de la Figura 64. Particularmente, la Figura 64 (f)

revela que la concentración de Si es mayor en las orillas del nanohilo grueso mostrado en la Figura 64 (a), con lo cual concluimos que el recubrimiento observado en los nanohilos de esta muestra corresponde a SiO_2 amorfo (Fig. 59). La fuente de este material no puede ser otro que el tubo de cuarzo usado en nuestro sistema de síntesis, el cual es evaporado a temperaturas mayores a los 1500 °C en condiciones de alto vacío.

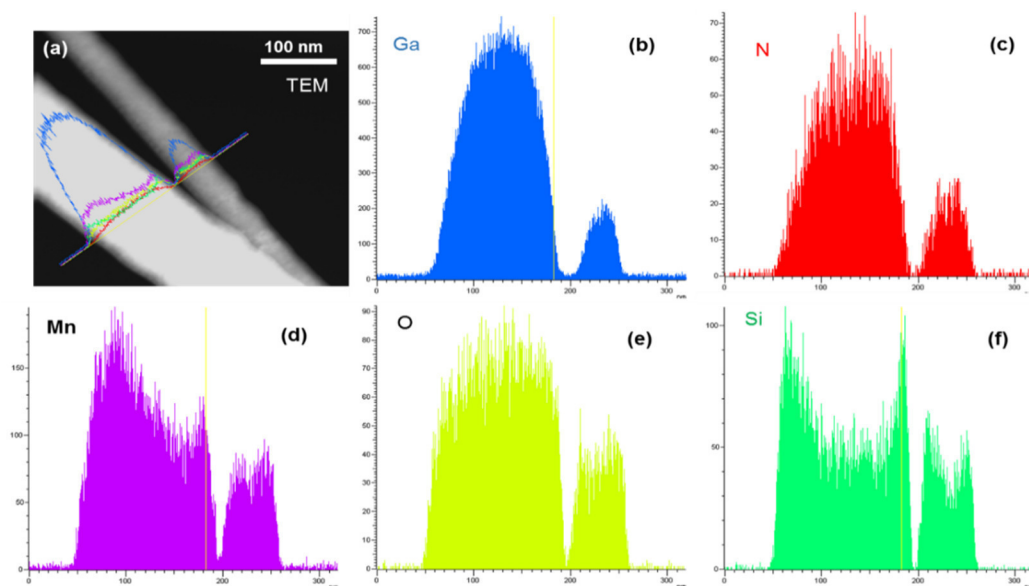


Figura 64. Mapas lineales de la composición elemental de los nanohilos de la muestra S7. Indicando la distribución espacial de los elementos que componen a los nanohilos.

Los nanohilos de la muestra S8 mostraron una distribución homogénea para los elementos Ga, N, Mn, O y Si (Figura 65). Sin embargo, se encontró una menor concentración de Si comparada con la intensidad en la señal detectada en los nanohilos de la muestra S7.

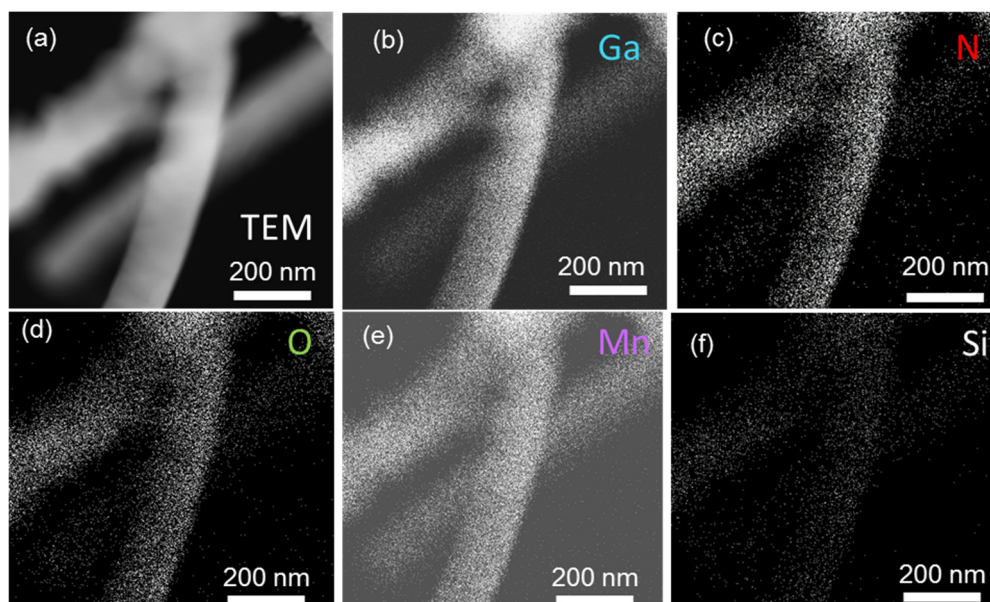


Figura 65. Mapas de composición elemental adquiridos en TEM de nanohilos de la muestra S8.

La Figura 66 muestra un perfil de composición adquirido en la punta de un nanohilo de la muestra S8, confirmando que las impurezas de Mn y O fueron distribuidas homogéneamente a lo largo de los nanohilos. No se observó una señal de Si durante esta medición.

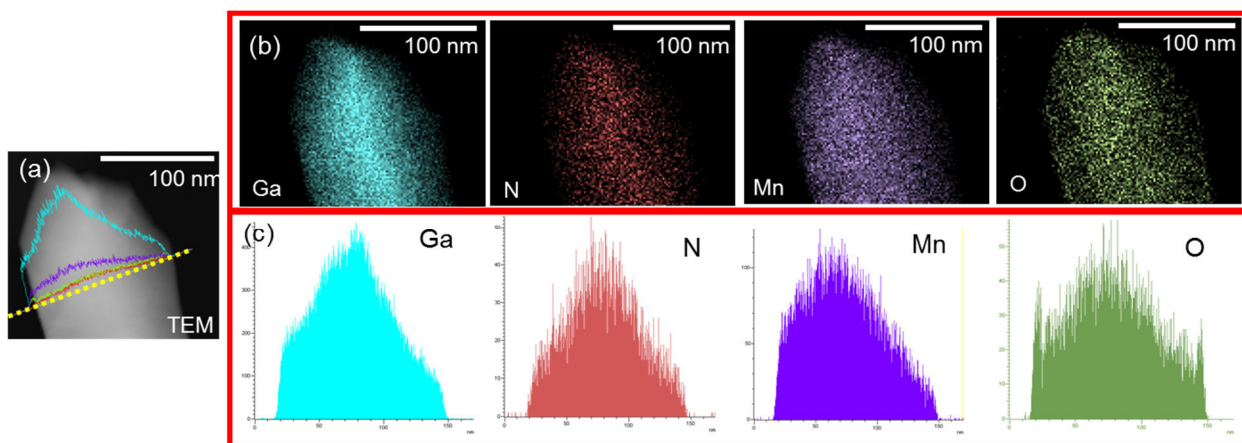


Figura 66. Imagen de TEM de la punta de uno de los nanohilos de la muestra S8. (b) Mapas de composición elemental del área completa en la imagen (a). (c) Mapas lineales de composición elemental indicando la intensidad en la señal de la distribución de los elementos sobre la línea punteada amarilla en la figura (a).

La técnica de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (*Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*) en el TEM nos permite encontrar la razón atómica de la concentración del O con respecto a la del N en un nanohilo. En la figura 67 (a, b) se muestran los espectros adquiridos para un nanohilo de la muestra S7, con picos centrados 403.2, 535.8 y 641.05 eV que corresponden al N, O y Mn, respectivamente. Análogamente, la Figura 67 (c-e) muestra los espectros EELS de un nanohilo de la muestra S8 con señales centradas en 403.75, 535.9 y 641 eV para los mismos elementos.

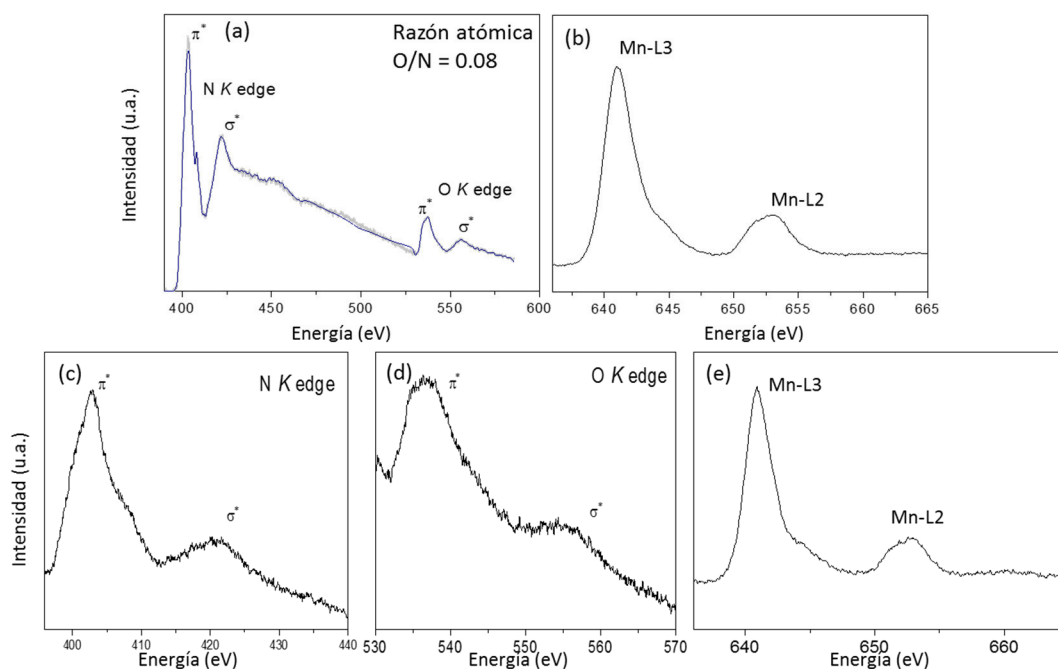


Figura 67. Señales de los elementos N, O y Mn de los nanohilos de las muestras (a, b) S7 y (c-e) S8 adquiridos por EELS en TEM.

Por otro lado se adquirieron espectros generales de XPS para identificar el estado químico de los elementos Ga, N, Mn y O presentados en la figura 68 (a) para la muestra S7 y (b) para la muestra S8.

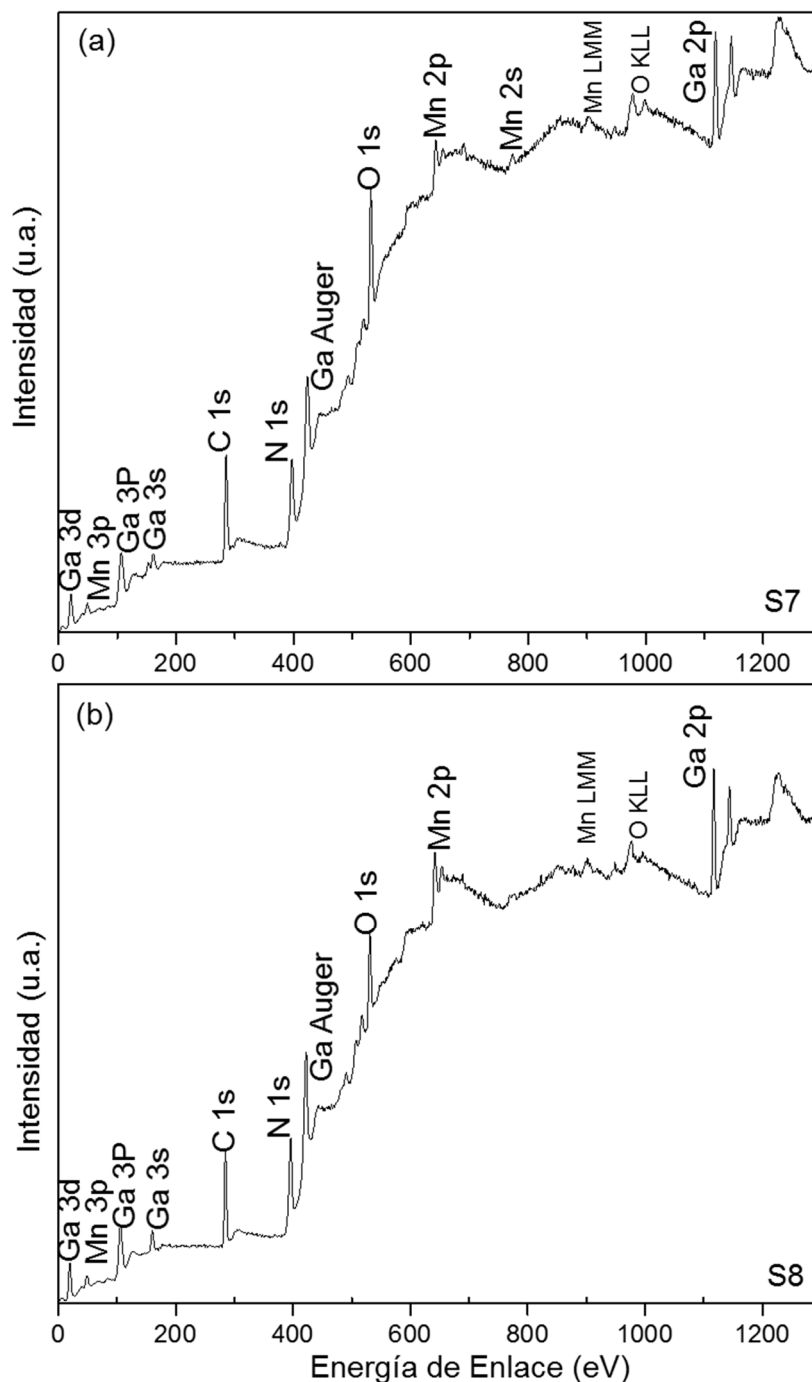


Figura 68. Espectros de XPS de las muestras (a) S7 y (b) S8

En la figura 68 se observan espectros similares a los adquiridos en las muestras anteriores. El objetivo de adquirir dichos espectros es probar la presencia de Mn en la superficie de las nanoestructuras, debido a que la sensibilidad de la técnica de XPS es de aproximadamente 10 nm de profundidad desde la superficie de una muestra. Para identificar el estado químico del Mn y el O con la

intención de descartar la posibilidad de la formación de MnO (o algún otro óxido) se adquirieron ventanas de energía con mayor resolución para cada uno de los elementos, presentados en la figura 69.

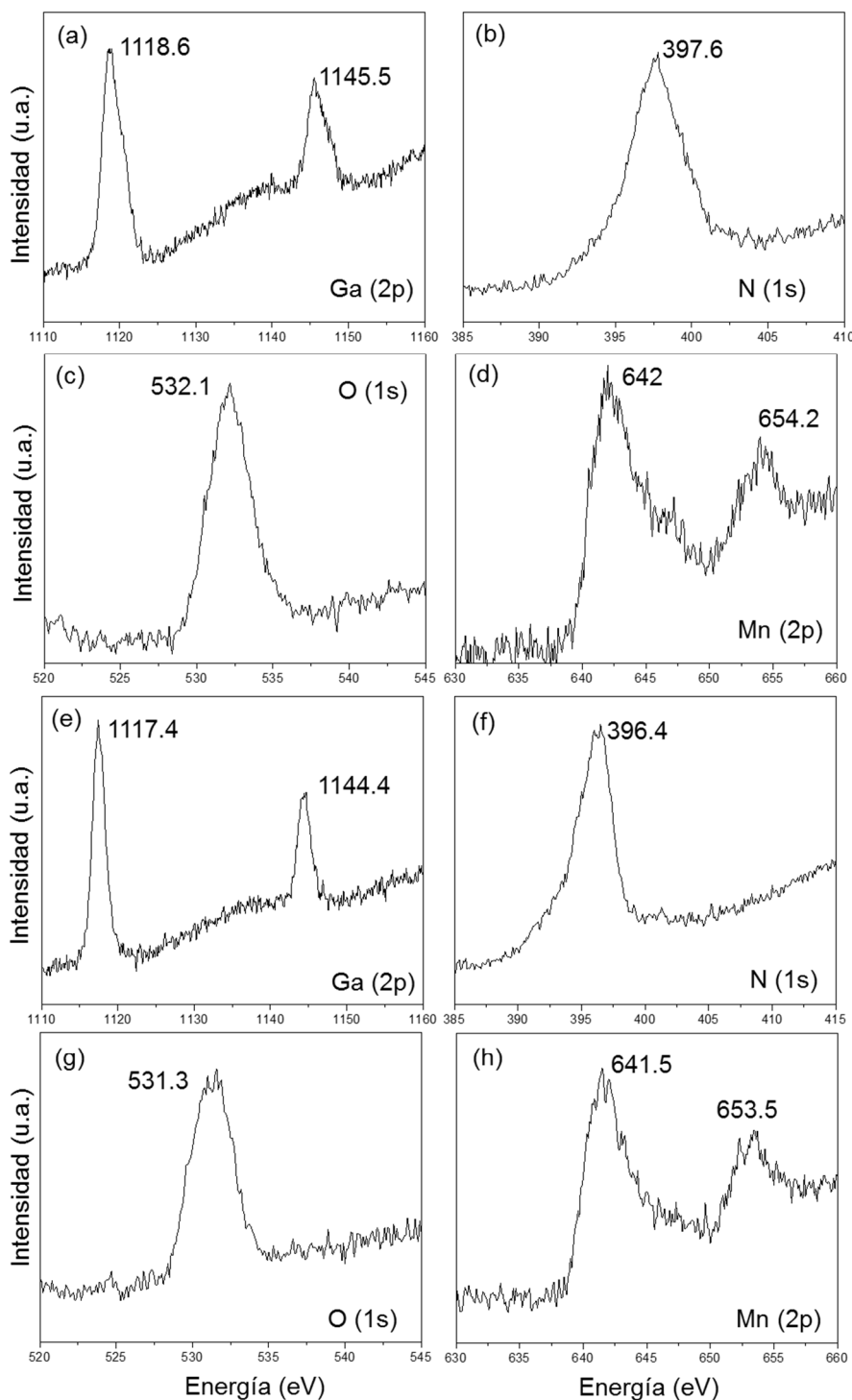


Figura 69. Ventanas de alta resolución de XPS correspondientes al Ga, N, O y Mn de la muestra (a-d) S7 y (e-h) S8, respectivamente.

En la Figura 69 los gráficos (a-d) corresponden a las señales de Ga (2p), N (1s), O (1s) y Mn (2p) de los nanohilos de la muestra S7. Se observó que los valores de la energía de enlace del Ga [1118.8

($2p_{3/2}$) y 1145.5 ($2p_{1/2}$) eV] y del N [397.6 eV (1s)] corresponden al compuesto GaN. Los valores registrados para Mn (2p) fueron 642 y 654.2 eV, $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente. La energía de enlace del O (1s) se encontró centrada en 532.1 eV. Mientras que en el caso de los nanohilos de la muestra S8 las señales registradas fueron las siguientes: Ga ($2p_{3/2}$) 1117.4 eV, Ga ($2p_{1/2}$) 1144.4 eV, N (1s) 396.4 eV, Mn ($2p_{3/2}$) 641.5 eV, Mn ($2p_{1/2}$) 653.5 eV y finalmente O (1s) 531.3 eV. Las energías de enlace del galio y nitrógeno confirman que los nanohilos están compuestos por GaN. Por otro lado los valores en la energía de enlace del Mn sugieren la incorporación del Mn divalente, bajo los mismos argumentos discutidos en el capítulo 4, como impureza. Aunado a que los valores observados para el O en ambas muestras indican una componente más intensa relacionada con el oxígeno adsorbido. Recordado que si el O estuviera enlazado con el Mn se tendría un pico desplazado a menores energías. Sin embargo no se descarta la presencia de algunos enlaces entre Mn-O, Ga-O, por lo que se confirma la presencia de O como impureza. En la sección de anexos se presenta una tabla con los valores de las energías de enlace obtenidas con XPS de todas las muestras en orden ascendente al contenido de Mn. Acorde a Hwang J. *et. al.* (2005) el desplazamiento a mayores energías en los valores de la energía de enlace se debe a un decremento en la concentración de Mn que concuerda con lo observado en los valores de la energía de enlace del Ga y N en la muestra S7.

5.6. Catodoluminiscencia en la muestras de GaN:Mn O

La caracterización de los defectos puntuales producidos por la incorporación de oxígeno y manganeso en las nanoestructuras de GaN se realizó usando la técnica de catodoluminiscencia (CL). La Figura 70 (a) muestra varios espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente en diferentes regiones de la muestra S7, mostrando la formación de algunos hombros que sugieren la presencia de varias componentes. La Figura 70 (b) muestra estas componentes calculadas usando curvas Gaussianas con valores para su anchura de 0.47 eV para las emisiones centradas en 1.9, 2.2, 2.4, 2.8, atribuidas a defectos cristalinos, y de 0.35 eV para la emisión de borde de banda centrada en 3.2 eV. Como se ha mencionado en el capítulo anterior la emisión centrada en 1.95 eV la hemos asociado a la presencia del Mn como impureza en el GaN. Asignada a una transición entre un nivel Mn-aceptor, situado por encima de la banda de valencia a +1.42 eV, y la banda de conducción [Korotkov *et. al.* (2001)] o bien la sugerida por los autores Joshi N. *et. al.* (2003) Fig. 52 (d). Las emisiones 2.2 y 2.4 eV son las bien conocidas emisiones del GaN generadas por defectos intrínsecos tipo V_N [Guzmán G. and Herrera M. (2014)] y de catión V_{Ga} [Neugebauer J. *et. al.* (1996)], respectivamente. La emisión azul de 2.8 eV la hemos asociado en el Capítulo 3 a la presencia del O en el GaN debido a transiciones entre estados generados por O_i y O_N [Fig. 41 (d), capítulo 3], sin embargo, previamente Korotkov *et. al.* (2001) la han asociado a la presencia

del Mn en el semiconductor, en el cual describe una transición entre la banda de valencia y el primer estado excitado 4T_1 .

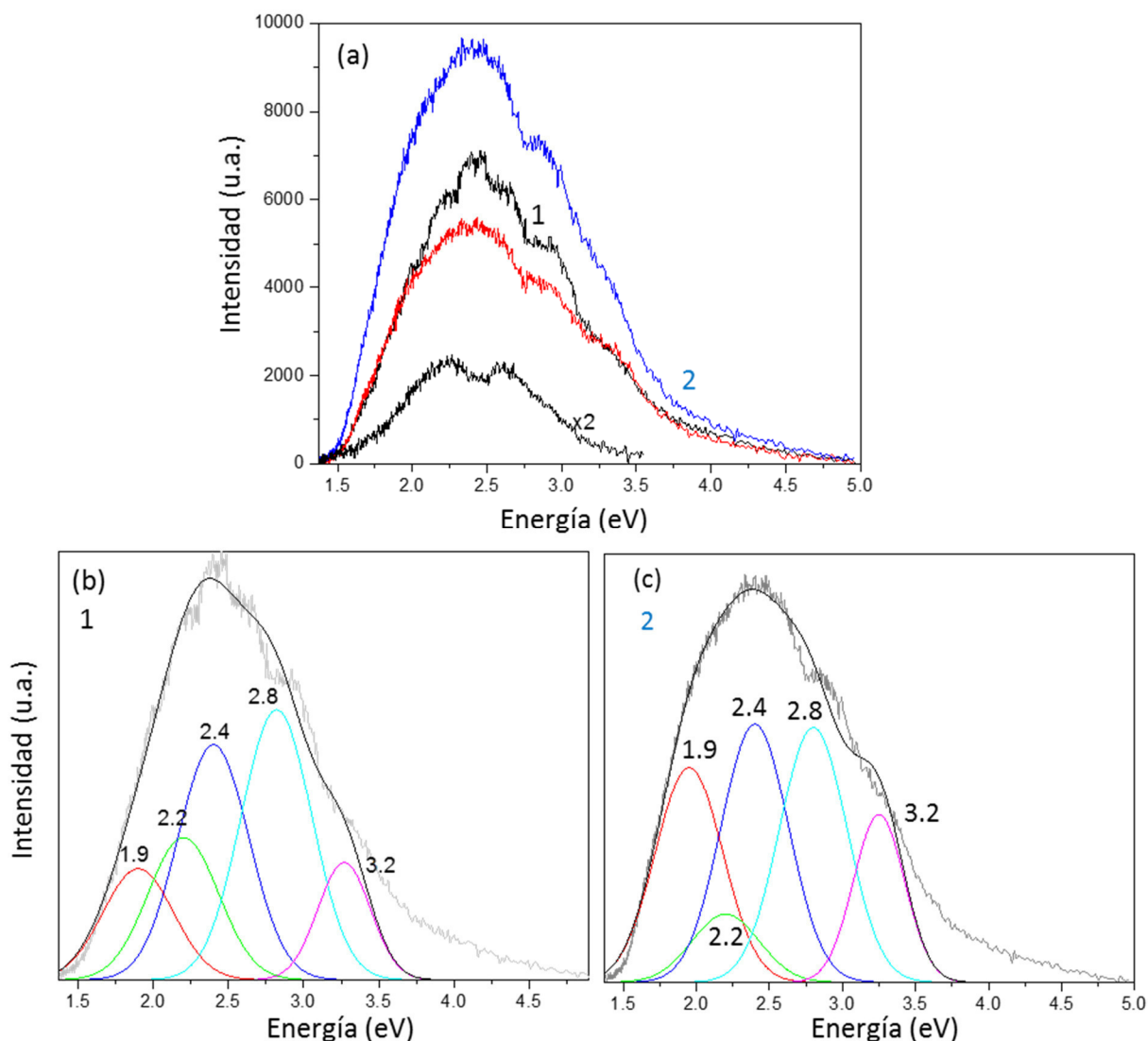


Figura 70. (a) y (b) Espectros de CL adquiridos en diferentes regiones de la muestra S7. (c) es la curva 1 (negra) de (a) deconvolucionada y (d) es la curva 2 (azul) deconvolucionada.

En la Figura 71 (a) se muestra una colección de espectros de CL de la muestra S8, adquiridos en regiones compuestas por microestructuras muy luminiscentes. Estas regiones fueron identificadas previamente adquiriendo una imagen de CL, no mostrada en esta memoria de tesis. Estos espectros muestran una emisión ancha con aproximadamente la misma intensidad CL, revelando algunos hombros similares a los observados en los espectros de la muestra S7. Por lo que se usaron las mismas componentes espectrales que en la Fig. 70, con una anchura de 0.47 para las componentes 1.9, 2.2, 2.4 y 2.8 eV mostradas en la Figura 71 (c). La Figura 71 (b) muestra una colección de espectros adquiridos en diferentes regiones compuestas únicamente por nanoestructuras, los cuales revelaron dos emisiones centradas en 1.9 y 2.2 eV. Estas emisiones se muestran como componentes de uno de estos espectros

en la Figura 71 (d). Se observa que en las microestructuras [Fig. 71 (c)] la componente roja 1.9 eV disminuye en su intensidad relativa al igual que la emisión asignada al borde de banda 3.2 eV. Mientras que en la región con nanoestructuras [Fig. 71 (d)] se observa un incremento en la intensidad relativa de la componente roja y casi una nula presencia de las componentes 2.2 y 3.2 eV asociadas a las V_N y borde de banda, respectivamente.

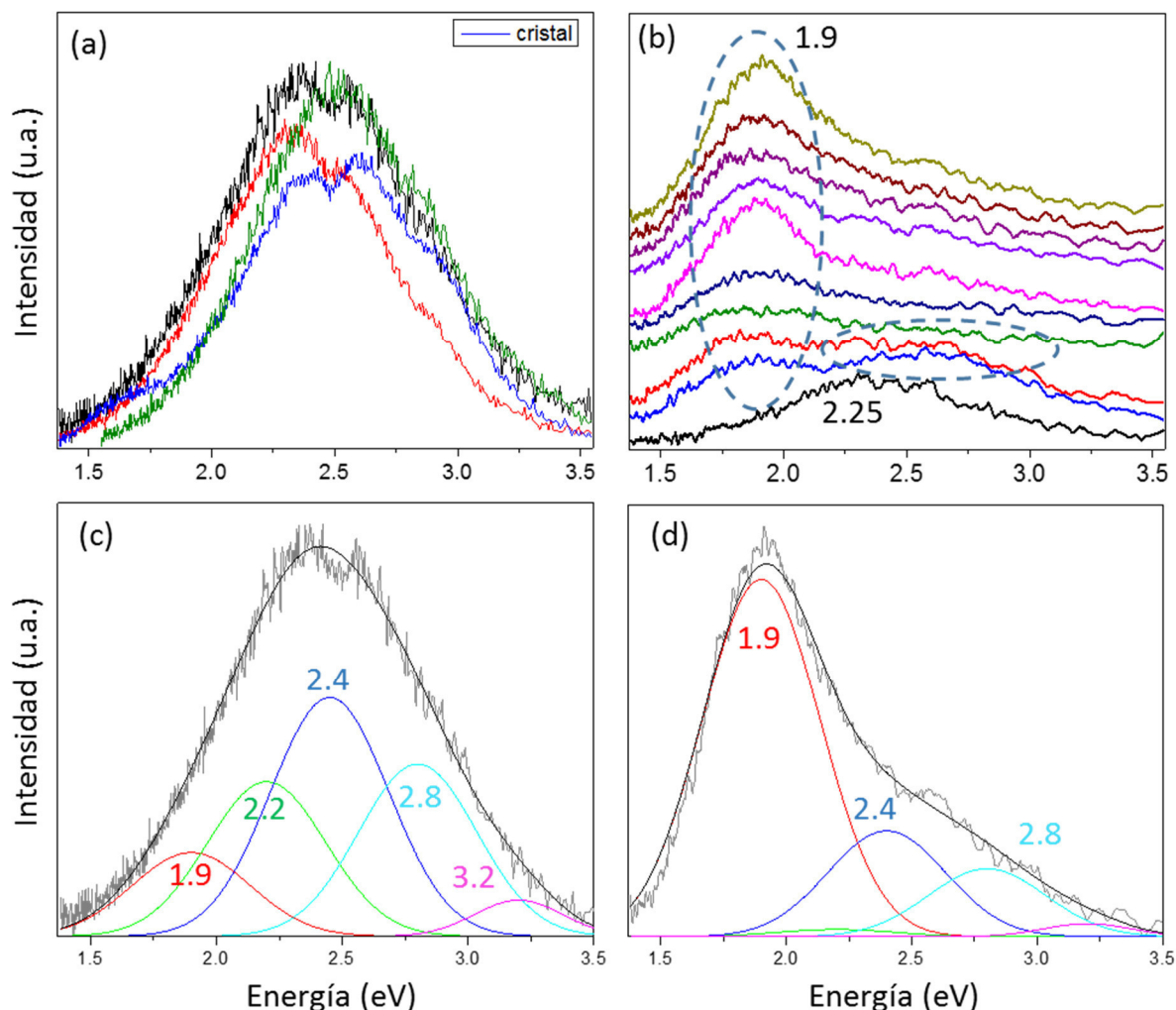


Figura 71. (a-b) Espectros adquiridos en diferentes zonas de la muestra S8. En (b) se indica la presencia de la componente de 1.9 eV en la mayoría de los espectros. (c) Curva negra de la figura (a) deconvolucionada con las componentes propuestas. (d) Curva verde olivo de la figura (b) deconvolucionado en las 3 posibles componentes que la conforman.

Complementariamente, las imágenes de CL pancromáticas adquiridas en la muestra S7 mostraron la generación de luz tanto de las nanoestructuras de GaN formadas en la superficie de la muestra como de las estructuras formadas debajo de estas (Fig. 72). Estas imágenes además revelan que la emisión a lo largo de los nanohilos de la muestra es homogénea [Figs. 72 (c) y (d)].

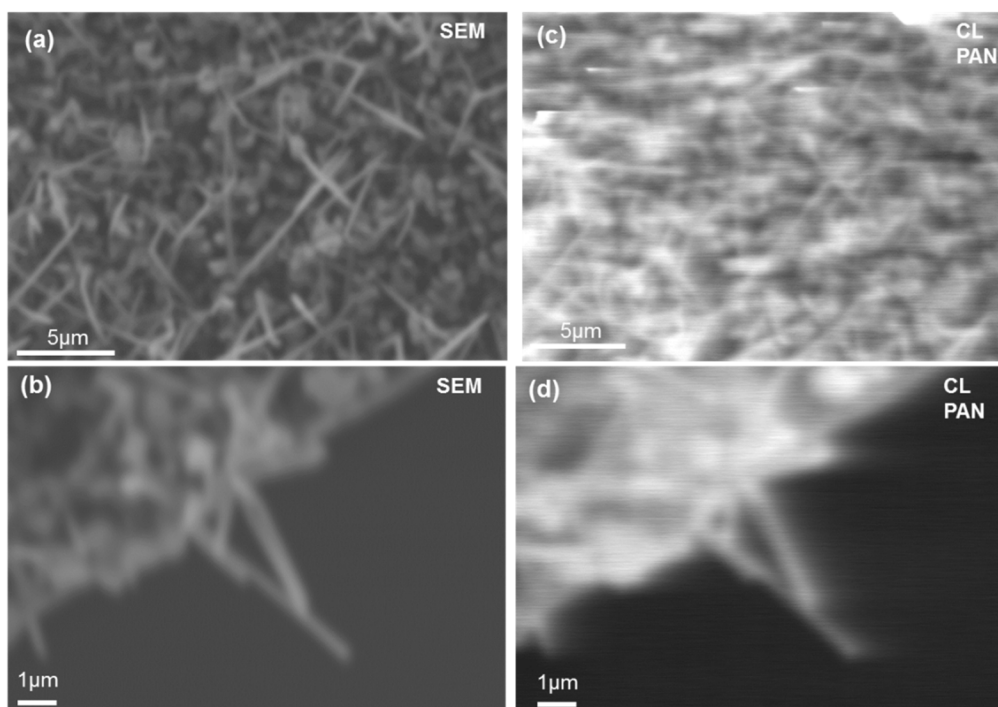


Figura 72. (a-b) Imagen de electrones secundarios de la muestra S7 y (c-d) su respectiva imagen pancromáticas de catodoluminiscencia.

Las imágenes de CL monocromáticas de esta muestra se presentan en la Figura 73, adquiridas usando los mismos filtros ópticos (azul, verde y rojo) tipo pasa-banda descritos en el capítulo anterior.

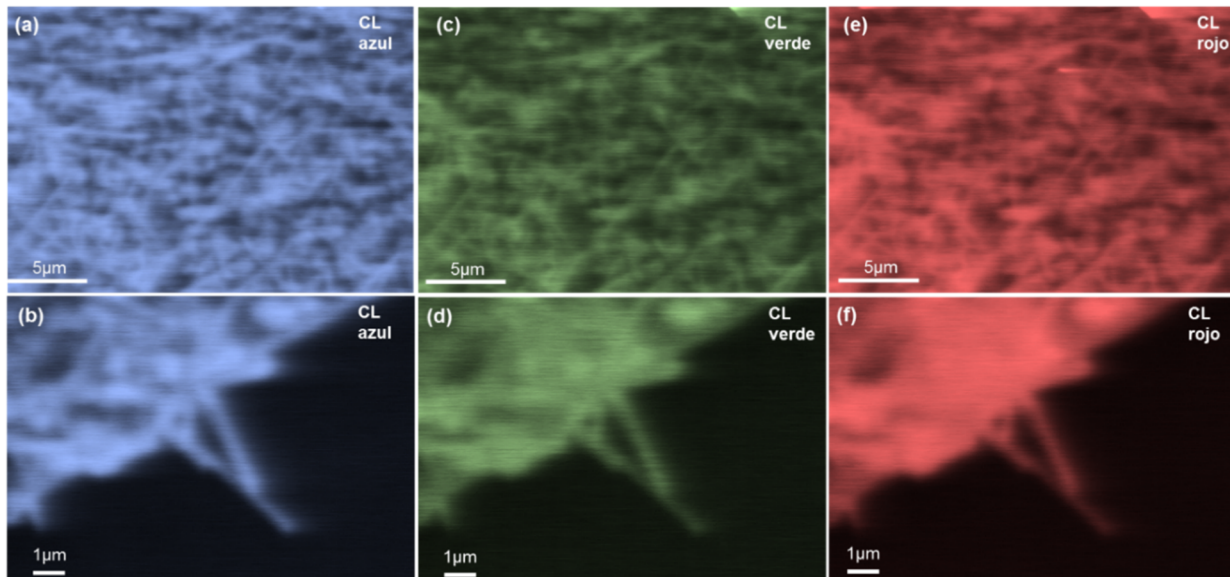


Figura 73. Imágenes monocromáticas de la muestra S7. Filtros (a-b) azul, (c-d) verde, y (e-f) rojo. Imágenes monocromáticas (a, c, e) de la figura 70 (a), y (b, d, f) de la figura 70 (b).

En estas imágenes se puede observar que las emisiones de 3.2 (UV-azul), 2.5 (verde) y 1.9 eV (roja) son generadas tanto de las nanoestructuras formadas en la superficie como de las estructuras formadas bajo estas. Estas últimas estructuras, sin embargo, mostraron menor intensidad CL para las emisiones verde y roja que la intensidad detectada para la emisión azul. Las imágenes pancromáticas de

CL de la muestra S8 mostraron que los nanohilos delgados emiten con mayor intensidad que en las microestructuras gruesas y curvadas (flechas rojas en Fig. 74).

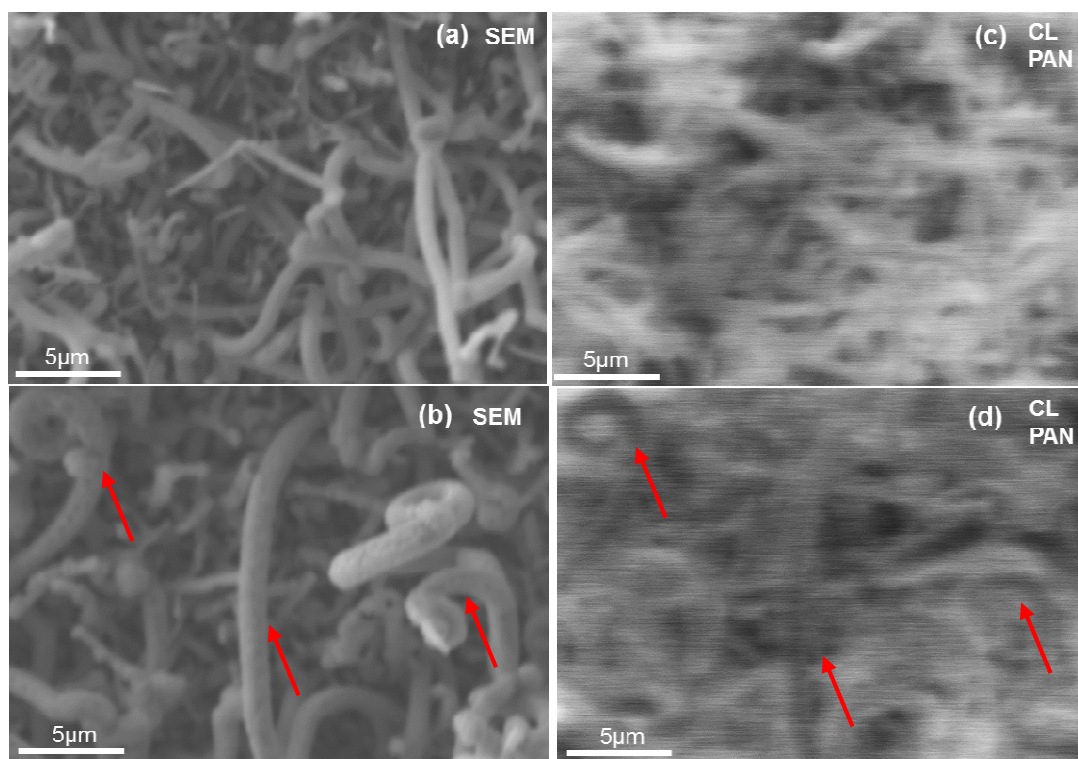


Figura 74. (a-b) Imagen de electrones secundarios de la muestra S8 y (c-d) su respectiva imagen pancromáticas de catodoluminiscencia.

Las imágenes de CL monocromáticas, figura 75, por otro lado revelaron que la emisión de 1.9 eV (roja) es generada por las nanoestructuras rectas, y prácticamente es nula en las microestructuras curvas [flechas rojas en Fig. 74 (d)].

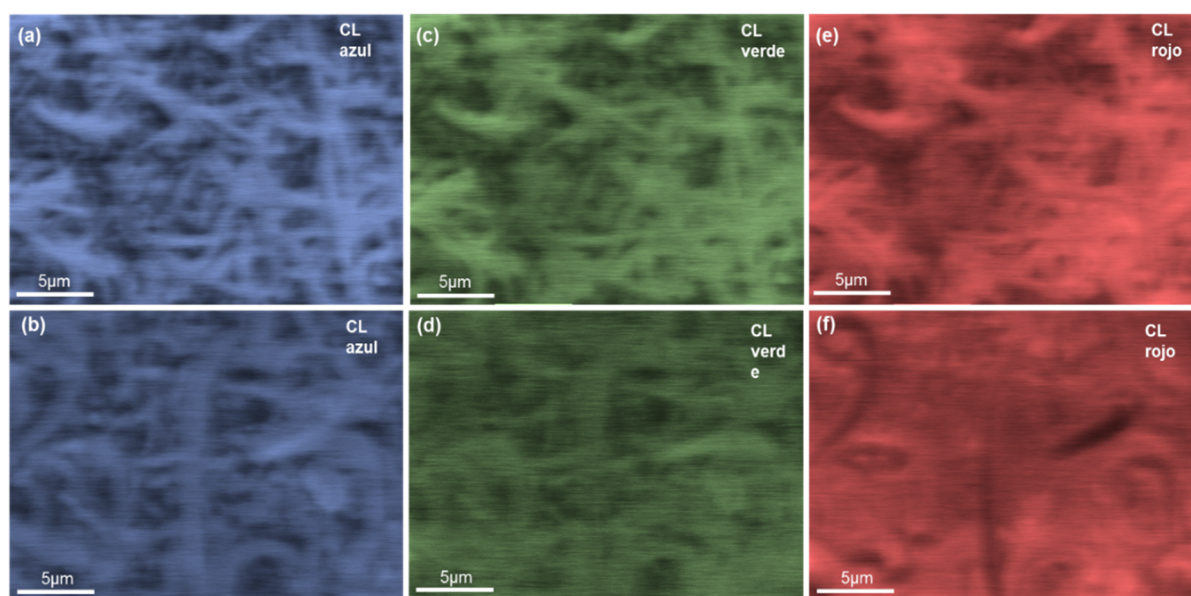


Figura 75. Imágenes monocromáticas de la muestra S8. Filtros (a-b) azul, (c-d) verde, y (e-f) rojo. Imágenes monocromáticas (a, c, e) de la figura 74 (a), y (b, d, f) de la figura 74 (b).

5.7. Magnetismo en las nanoestructuras de GaN:Mn, O

En estas muestras se estudió el efecto de agregar a la impureza de Mn, que favorecen la generación de ferromagnetismo en el GaN, impurezas de O, que no genera dicha propiedad. En la figura 76 se muestran las curvas de magnetización (M) vs. campo magnético aplicado (H) adquiridos a 100 K de las muestras S7 y S8 .

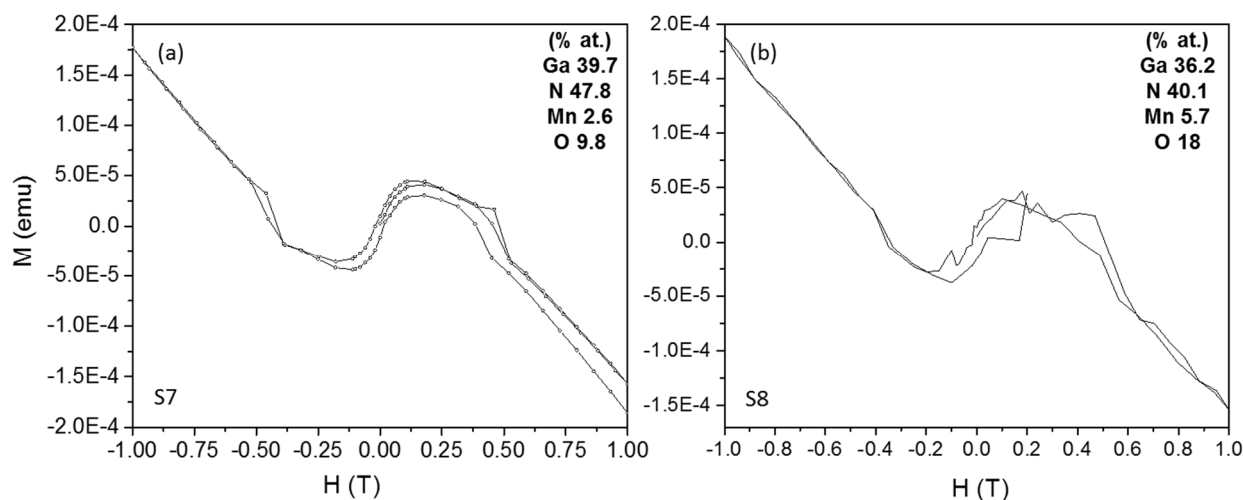


Figura 76. Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras (a) S7 y (b) S8 adquiridas a 100 K.

En las curvas M-H se observa una pequeña interacción ferromagnética en el rango de campo magnético H de ± 0.25 T, que similarmente a la respuesta observada en la muestra S5, tiene que ver con la interacción de los átomos impureza introducidos en la red. Si bien se ha reportado en otros trabajos el Mn suele sustituir al Ga, mientras que el oxígeno sustituye al N o se incorpora de forma intersticial. Ciertamente la forma de las curvas es diferente a la observada para los sustratos, y aunque en la muestra S8 se haya observado una señal ruidosa se puede inferir la misma tendencia en el comportamiento magnético. En estas muestras la pequeña y no tan clara señal ferromagnética podría estar asociada a la generación de vacancias de Ga por la incorporación tanto de Mn ya que el porcentaje at. de Ga baja 3 unidades (tabla 3), mientras que el porcentaje at. de N baja 7 unidades atribuido a la incorporación de O. El hecho de que la componente roja exista indica la interacción entre el Mn y las impurezas nativas del semiconductor las cuales son del tipo vacancias y en este caso coincide con lo observado por EDS. En estas muestras la señal es de menor intensidad y de menor resolución debido a que, además del Mn, también se está incorporando O, el cual, como se observara más adelante, inhibe la generación de dicha propiedad.

El hecho de que se incorpore una mayor concentración de oxígeno en la estructura hexagonal indica que el oxígeno ocupa sitios de nitrógeno generando vacancias de N, si se incorpora de forma intersticial no modifica la composición elemental sin embargo podría deformar a la red tal y como se

observó en el cap 3. Dichos defectos se traducen en fallas de apilamiento las cuales son no radiativas por lo que se espera una disminución en la intensidad de luminiscencia. Por otro lado podría enlazarse con átomos de Mn formando óxidos aunque la concentración de Mn no registra el porcentaje suficiente para que se cumpla la estequiometría del MnO mucho menos del Mn_xO_y . Suponiendo que si se formen moléculas dispersas de MnO tendría que verse reflejado en la señal magnética ya que dicho compuesto es antiferromagnético, con una temperatura de Néels de 116 K [Cullity B. and Graham C. (2008)], transición que tampoco fue observada en curvas M-T que no se pusieron en el trabajo por ser muy ruidosas y no representativas del fenómeno. El hecho de que no se enlacen O-Mn indica que no le queda de otra al Mn más que enlazarse con el N, pero si existen menos átomos de N se reduce la posibilidad de dichos enlaces. Por lo que el añadir oxígeno más que beneficiar a la interacción del GaN con el Mn, que produce ferromagnetismo, la contrarresta que es lo que se ve en las curvas M-H en comparación a las curvas adquiridas para las muestras S6 y S5 en el capítulo anterior donde la respuesta es más clara.

Para estudiar más detalladamente el efecto de introducir ambas impurezas en un futuro realizaremos medidas M-H a diferentes temperaturas en nanohilos de GaN puro. Además se complementará con medidas de STS para detectar los estados introducidos por ambas impurezas.

En resumen se confirmó la generación de defectos cristalinos por la incorporación de O en altas concentraciones en las nanoestructuras de GaN:Mn. Estos defectos fueron claramente observados por TEM. Estos defectos cristalinos propiciaron una disminución en la emisión de luminiscencia del GaN. Las muestras de GaN: Mn, O mostraron una emisión roja centrada en 1.9 eV, la cual está asociada a la interacción entre un estado de defectos introducido por el Mn en la banda prohibida y un estado de defectos nativos. En el caso de la S8 las estructuras más grandes presentaron una disminución en la emisión roja. Esto asignado a que las impurezas asociadas a esta emisión se distribuyen de forma diferente en los nanohilos que en los microcristales. Así mismo, hemos observado que la incorporación de O en el GaN:Mn inhibe la propiedad ferromagnética del material. En la tabla 7 de la sección de anexos se pueden comparar los valores de la energía de enlace del Ga y del N en función de la concentración de Mn, así como los valores asociados a los enlaces de O. Además se puede observar una gráfica de M-H en la Figura 107 que compara la respuesta magnética de todas las muestras que contienen Mn.

Capítulo 6

6. Películas de GaN: X [X = Mn, O, Cu]

6.1. Introducción a las películas de GaN: X [X = Mn, O, Cu]

En este capítulo se presentan los resultados de las muestras de GaN obtenidas en forma de películas y con impurezas de Mn, O y Cu. Las muestras fueron sintetizadas en diferentes sesiones por TE, incorporando las impurezas a diferentes concentraciones mediante el control de la temperatura de depósito. Se usaron las técnicas de CL y STM para estudiar la estructura de defectos en las películas de GaN impurificadas. Los resultados de XRD mostraron que las películas tienen GaN con estructura cristalina hexagonal (*wurtzita*). Análisis de composición elemental revelaron que las películas 3P y 4P contienen bajas concentraciones de Mn y Cu, respectivamente, mientras que la película 7P contiene una alta concentración de O. Resultados de XPS revelaron que tanto el Cu como el Mn se incorporaron en el GaN preferencialmente en estado divalente. Medidas de CL mostraron que las emisiones del borde de banda y de defectos varían según la impureza añadida. Los resultados obtenidos con SQUID revelan una respuesta ferromagnética intensa para la película de GaN impurificada con Mn (GaN:Mn) y una débil para la película de GaN:Cu. Se observó una respuesta diamagnética en la película de GaN:O.

6.2 Síntesis de las Películas de GaN: X [X = Mn, O, Cu]

Como se ha descrito en el Capítulo 2, las películas de GaN dopadas con Mn, O y Cu fueron sintetizadas por evaporación térmica (por sus siglas en inglés TE). La película de GaN:Mn (3P) se sintetizó usando 0.4 g de polvo de GaN mezclado con 0.04 g de MnCO_3 . La película de GaN:Cu (4P) se sintetizó usando 0.4 g de polvo de GaN y aproximadamente 100 mg de Cu metálico. Durante esta última síntesis se obtuvo la película de GaN:O (7P), generada al colocar un sustrato de Si en una zona fría del horno. Así mismo, se sintetizó una película de GaN puro (1P), para ser usada como referencia. Todas las películas fueron fabricadas usando una aleación metálica de *nicromel* ($\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$), como película *buffer*, depositada previamente sobre sustratos de Si (001). Se usó además NH_3 (infra, 99.9%) como gas de arrastre, usando un flujo constante de 12 sccm. La Tabla 4 muestra los tiempos y temperaturas de depósito de cada película, además de la composición atómica de cada muestra medida por EDS.

Tabla 4. Flujo, tiempo y temperatura de depósito. Composición elemental adquirida por EDS películas de GaN: X (X = Mn, O, Cu).

Muestra	Tiempo (hr)	Flujo (sccm, NH ₃)	Temperatura de depósito (°C)	Ga (at. %) error: ±0.7	N (at. %) error: ±0.4	Mn (at. %) error: ± 0.03	Cu (at. %)	O (at. %) error: ±0.3
1P	4.5	12.15	950	43.9	56.1	-----	-----	-----
3P	4.5	12	950	38.7	59.5	1.72	-----	-----
4P	3.5	12	950	44.5	50.6	-----	4.84	-----
7P	3.5	12	750	40.5	41.2	-----	-----	18.31

6.3. Estructura cristalina de las películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu)

El análisis por XRD de las muestras, presentado en la figura 77, mostró que las películas de GaN y GaN dopadas con Mn y Cu poseen una estructura cristalina hexagonal tipo *wurtzita*, con una alta calidad cristalina [Figs. 77 (a) – (c)]. Los espectros de XRD además revelaron diferencias en las intensidades relativas de los picos de difracción entre cada muestra, que hemos atribuido a las diferencias en la topografía de superficie que presenta cada muestra. Por otro lado, el espectro de XRD de la muestra 7P reveló algunos picos de difracción de la estructura tipo *wurtzita* (Fig. 72 (d)), aunque con muy baja intensidad debido a su baja calidad cristalina. Todas las muestras revelaron algunos picos de difracción adicionales etiquetados con un asterisco (*), que corresponden a plata que previamente usamos para fabricar contactos eléctricos en las películas.

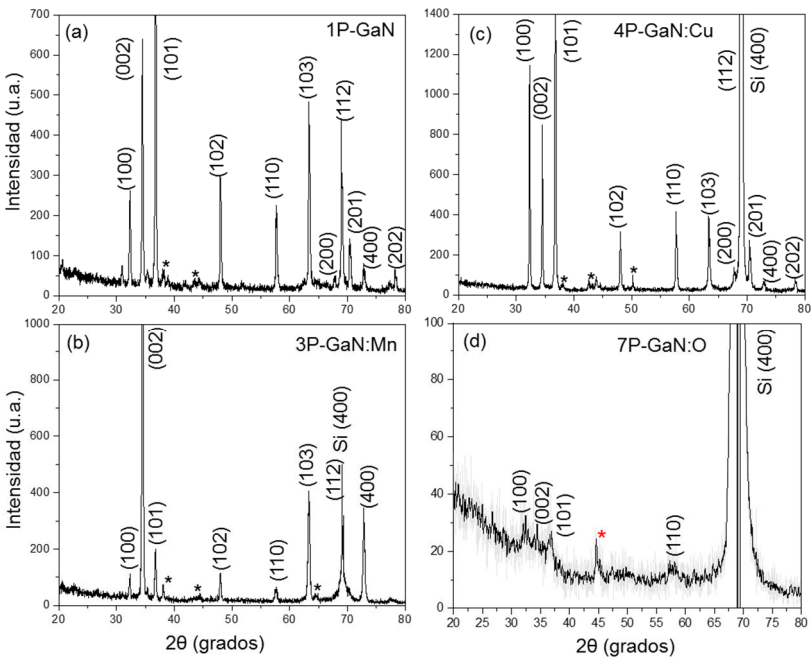


Figura 77. Patrones de DRX de las muestras (a) 1P, (b) 3P, (c) 4P, y (d) 7P que revelan una estructura cristalina tipo wurtzita típica del GaN. Recuadro indica los valores referencia del GaN. * Picos correspondientes a Ag usada como contactos para diversas medidas.

6.4. Morfología en películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu)

La Figura 78 muestra algunas imágenes características de la morfología de las películas de GaN:X obtenidas por SEM. La figura 78 (a) correspondiente a la muestra de GaN usada como referencia, revelando la formación de prismas hexagonales sinterizados entre sí, de más de 10 μm de ancho. Como indica la Tabla 4 las muestras 1P, 3P y 4P fueron crecidas a altas temperaturas, del orden de 950 $^{\circ}\text{C}$, lo cual como se ha discutido previamente, favorece a la formación de micro-cristales con geometría prismática. El espesor de esta película fue de aproximadamente 10 - 15 μm , observado y medido por SEM al colocar la muestra de canto (no se presentan imágenes). En esta película se observa en particular la formación de numerosos poros en la cara hexagonal, típicamente observados en películas epitaxiales de GaN. Estos defectos llamados *V-pinholes* son generados por dislocaciones a lo largo de la dirección [0001] [Weber Z., *et. al.* (1997); Bai J., *et. al.* (2006)].

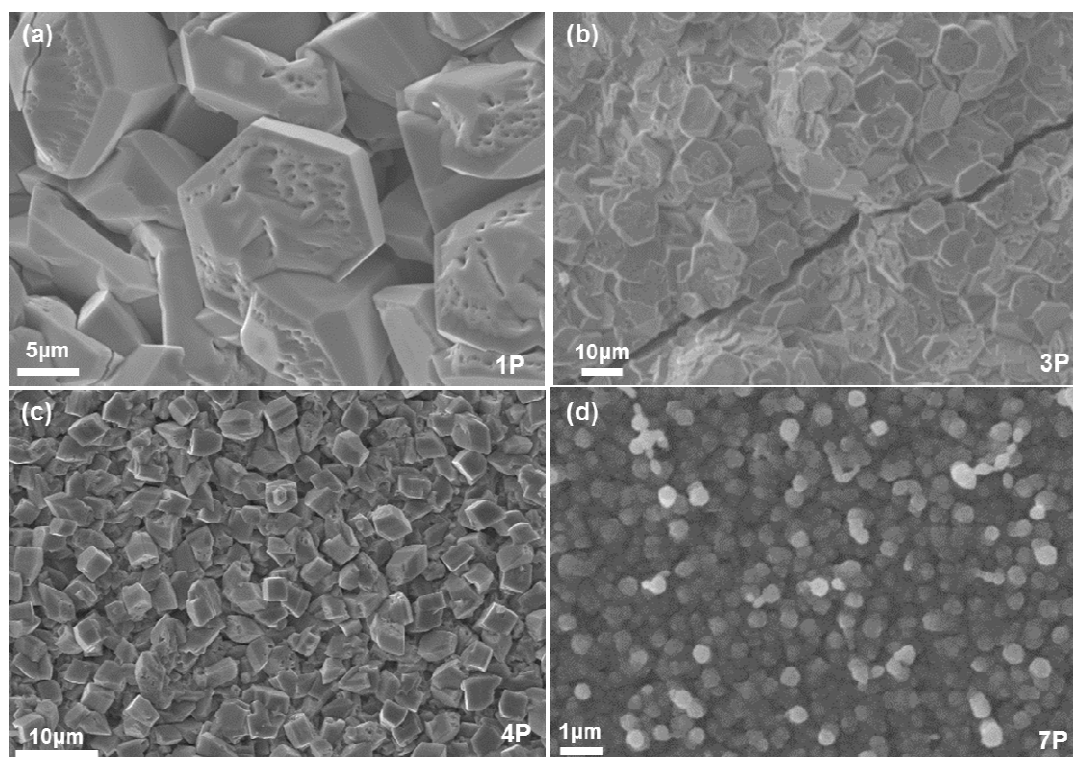


Figura 78. Morfología de las muestras (a) 1P, (b) 3P, (c) 4P, y (d) 7P. Imágenes de electrones secundarios adquiridos en SEM usando un haz de electrones con 15 keV.

En las figuras 78 (b - c) se observa un cambio en la topografía de las películas de GaN aparentemente generado al incorporar Mn y Cu, ya que estas fueron sintetizadas en las mismas condiciones que la película de GaN puro (muestra 1P). La incorporación de Mn en el GaN al parecer promovió la coalescencia de numerosos prismas hexagonales, similares a los observados en la muestra 1P, manteniendo su plano basal paralelo a la superficie de la película [Fig. 78 (b)]. Una medición de la

sección transversal de esta película, por SEM, reveló un espesor que varió de 10 a 20 μm a lo largo del sustrato. La Figura 78 (c) muestra que la película de GaN:Cu es formada por numerosos poliedros orientados aleatoriamente y de dimensiones regulares, de aproximadamente 5 μm en diámetro. En algunos de estos poliedros se pueden observar sus aristas bien definidas revelando una geometría hexagonal, correlacionando con la alta calidad cristalina observada en su difractograma de rayos X. El espesor de esta película fue de aproximadamente 20 μm . En contraste, las imágenes de SEM de la película 7P mostraron que es formada por numerosos granos regulares en tamaño, de aproximadamente 800 nm, sin aristas o planos que confirmen su geometría hexagonal como ocurrió con la muestra de GaN:Cu. Esta indefinición geométrica es consistente con la baja calidad cristalina mostrada en la Figura 77 (d), que hemos atribuido al efecto de sintetizar GaN a bajas temperaturas (Tabla 4). Como se ha dicho en el Capítulo 3 la síntesis de GaN por debajo de los 800 °C favorece la incorporación de oxígeno produciendo múltiples defectos cristalinos. El espesor de esta película fue de aproximadamente 1 μm .

6.5. Composición de las películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu)

Los mapas de composición elemental de las películas de GaN, adquiridos por EDS en el SEM, se muestran en las Figuras 79 y 80. Las Figuras 79 (a) – (h) corresponden a la película de GaN:Mn (muestra 3P), y revelan una distribución homogénea de Ga y N.

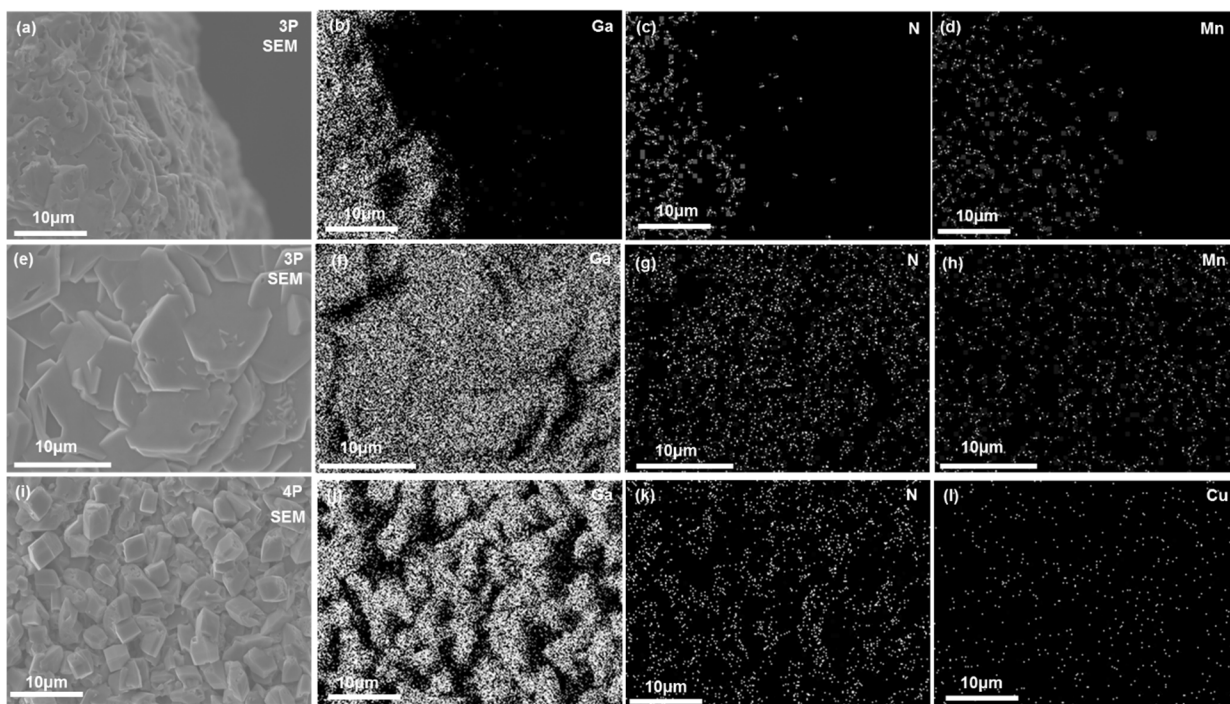


Figura 79. Mapas de composición elemental de las películas impurificadas (a-h) 3P y (i-l) 4P para observar la distribución de las impurezas sobre los primas de GaN. (a-d) Se observa el borde de la película para verificar que la señal de Mn corresponda a la detección correcta del elemento y no una señal de ruido dada su baja concentración.

Las regiones oscuras mostradas en el mapa del Ga son generadas por efectos topográficos, generados por la inclinación del detector de rayos X respecto a la normal de la superficie de la muestra, la cual no pudo compensarse inclinando la platina del SEM hacia el detector, debido a las limitaciones del propio microscopio. La imagen 79 (d) muestra el mapa de distribución del Mn en una de las orillas de esta película, revelando una tenue señal del Mn proveniente de la muestra. Las Figuras 79 (i – l) corresponden a la muestra 4P de GaN:Cu, revelando también una distribución homogénea de Ga y N, además de una señal débil de la impureza de Cu. En el caso de la película impurificada con O, los mapas de composición elemental se presentan en la Figura 80, mostrando resultados similares a los observados en las películas anteriores para el Ga y N. Sin embargo, esta muestra reveló además las señales provenientes del sustrato y de la película buffer de Ni-Cr, debido a la profundidad micrométrica de detección de la técnica de EDS. Así la señal de O corresponde tanto a los átomos que se incorporaron en el GaN como a la capa nativa de SiO₂ presente en el sustrato de Si.

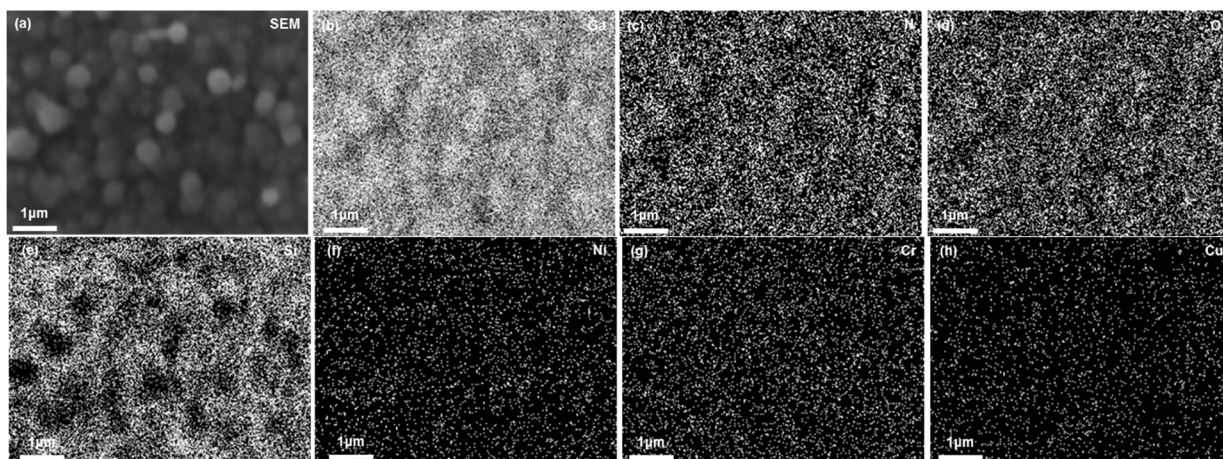


Figura 80. (a) Imagen de SEM de la película de GaN:O y (b-h) imágenes de la distribución de los elementos que componen tanto a la película (Ga, N, Cu y O) como al sustrato (Si, O, Ni y Cr).

Para confirmar la incorporación de Mn y Cu en las películas de GaN se realizó un estudio por XPS con la finalidad de determinar su estado químico. Estos espectros fueron calibrados ajustando el pico de C para una energía de enlace de 284.6 eV. Las Figuras 81 (a) y (b) muestran los espectros de inspección XPS (*survey*) de las muestras 3P y 4P, respectivamente, con diversas señales de electrones *Auger* y electrones foto-emitidos provenientes del Ga y N, así como de sus impurezas.

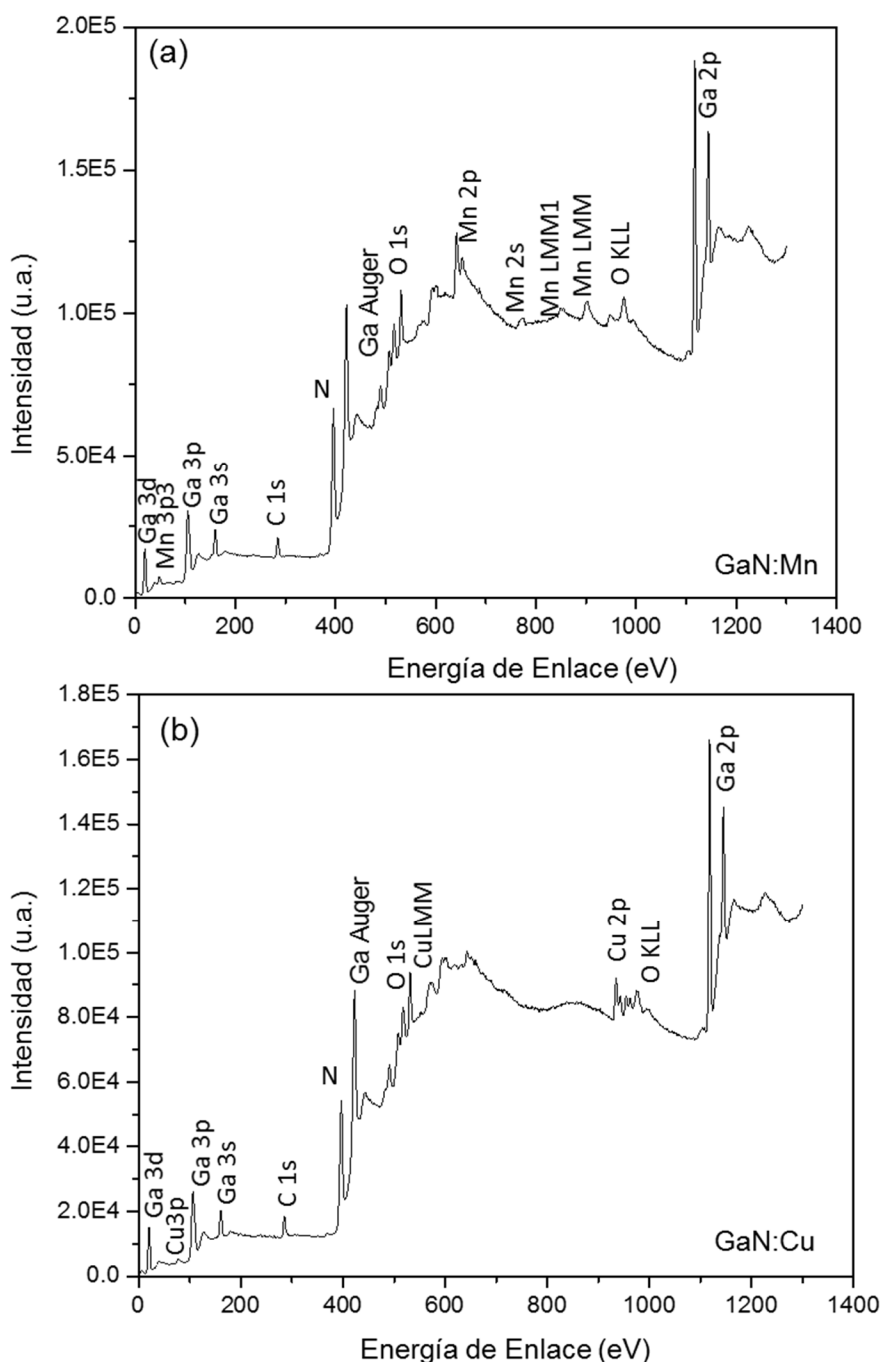


Figura 81. Espectros de XPS de las películas (a) 3P y (b) 4P donde se confirma la incorporación de la impureza.

Los espectros de las Figura 82 (a) y (b) muestran que las señales del Ga ($2p_{1/2}$), Ga ($2p_{3/2}$) y N ($1s$) presentan valores de energías de enlace de 1117.4, 1144.5 eV y 396.6 eV, respectivamente, los cuales corresponden con los valores reportados para el GaN. La Figura 82 (c) muestra que las señales del Mn ($2p_{3/2}$) y Mn ($2p_{1/2}$), con energías de enlace 641.64 y 653.1 eV, respectivamente, presentan una diferencia de energías $\Delta E = 11.46$ eV, que es muy próxima a la observada en las nanoestructuras de GaN:Mn (Capítulo 4). Como ya se ha mencionado, los valores en las energías de enlace corresponden con lo reportado por Hwang J. *et. al.* (2005) para el ión Mn^{2+} . Así mismo, la Figura 82 (e) muestra la señal

del O (1s) con una energía de enlace de 531 eV, que corresponde al oxígeno molecular adsorbido en la película. Las películas de GaN:X se obtuvieron a temperaturas de depósito mayor que las muestras anteriores, por lo que acorde a lo discutido en el capítulo 4 se espera encontrar tanto iones Mn^{3+} como Mn^{2+} incorporados en la estructura de GaN en la película 3P. Las energías de enlace son mayores a las correspondientes a Mn metálico por lo que no se espera la formación de clústeres. Los valores mencionados se observan más claramente en las ventanas de alta resolución adquiridas por XPS en la figura 82.

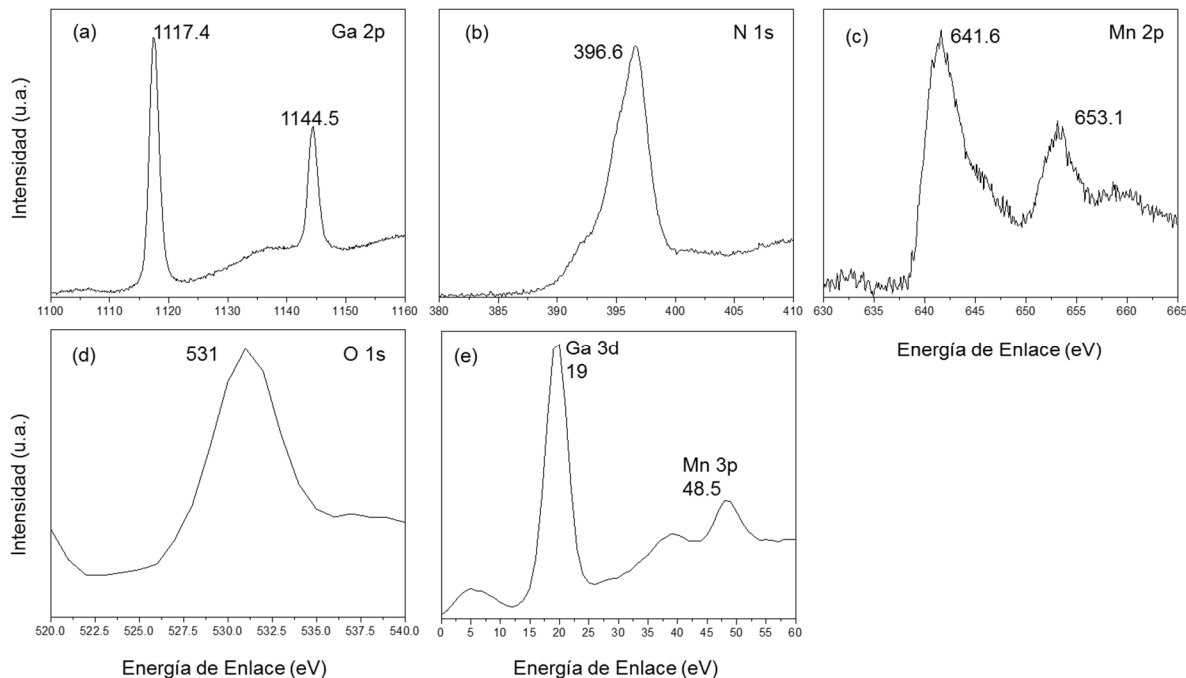


Figura 82. (a-c) Espectros de alta resolución adquiridos en XPS para las señales de Ga, Mn y N. Amplificación de los picos de (d) O, y (e) Ga (3d) y Mn (3p) del espectro completo de la figura 81 (a).

Con respecto al espectro de XPS de GaN impurificado con Cu [fig. 83 (b)] se observa la incorporación de los átomos de Cu, que para identificar su estado químico se adquirieron ventanas de alta resolución con XPS presentadas en la figura 83 (a-c) y 83 (d) un acercamiento al espectro completo para observar el pico de O en la figura 81 (b). Nuevamente las energías de enlace tanto del Ga (2p) [1118.1 ($2p_{3/2}$) y 1144.9 ($2p_{1/2}$) eV] como del N [397 eV (1s)] corresponden a los enlaces Ga-N característicos del GaN. De igual forma se observa un pequeño pico de oxígeno indicando una baja concentración del mismo que a su vez se encuentra desplazado hacia mayores energías, con un centro ubicado en 531.5 eV el cual sugiere la presencia de oxígeno adsorbido. Por otro lado los picos de Cu (2p) están centrados en 933.3 ($2p_{3/2}$) y 952.9 ($2p_{1/2}$) eV los cuales están por encima de los valores registrados en el NIST [NIST *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, (2012)] para CuO o Cu metálico. Generalmente se encuentra reportado en la literatura que el Cu suele incorporarse mayoritariamente en estado divalente sustituyendo a los átomos de Ga, de forma intersticial y muy pocas veces sustituyendo

al N [Ganz P., *et. al.* (2012)]. Aunque los casos intersticiales, antisitios o Cu_N son energéticamente menos favorables [Wu R., *et. al.* (2006)]. Por lo que se afirma la presencia de Cu divalente incorporado en la película 4P, esperado para generar y estudiar ferromagnetismo.

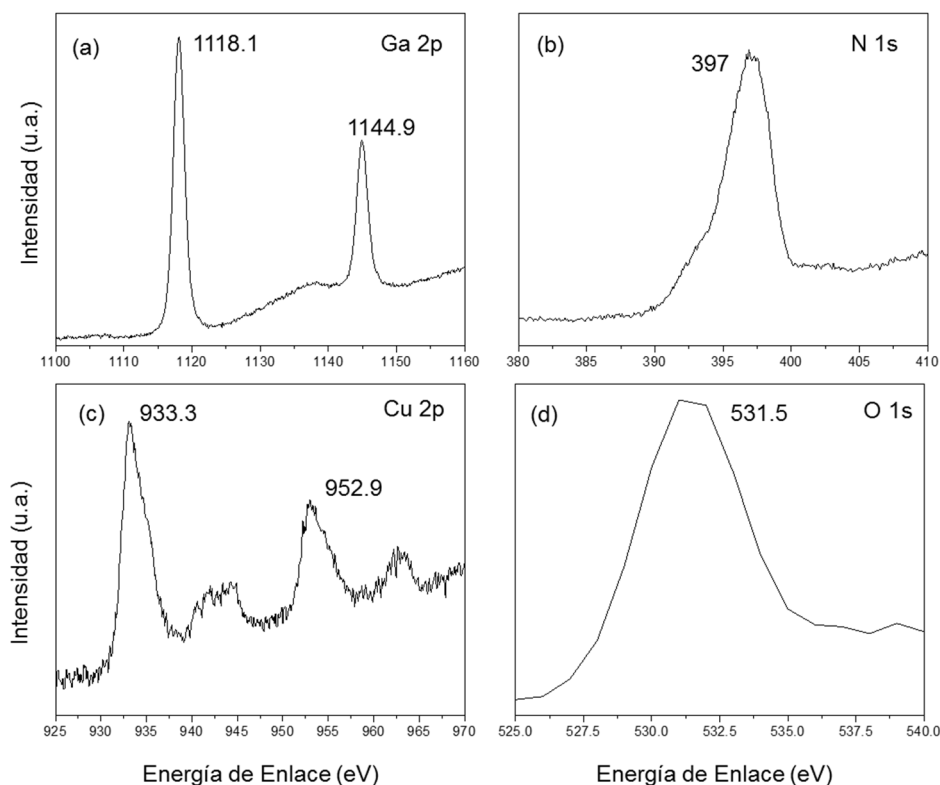


Figura 83. Espectros de XPS de alta resolución de la película 4P, GaN:Cu, en donde se observan los picos correspondientes a (a) Ga (2p), (b) N (1s), (c) Cu (2p), y (d) O (1s).

Como se observó en los patrones de XRD y los espectros de XPS se confirma la presencia de Cu, Mn y O como impureza, ya que no se observaron ni picos correspondientes a alguna otra fase cristalina de óxidos (Ga_2O_3 , Mn_xO_y , Cu_xO_y , etc.) ni energías de enlace que confirmen su presencia en estado amorfo, aunado a las bajas concentraciones de Cu ($\sim 5\%$) y Mn ($\sim 2\%$). Y en el caso de la película 4P en donde se detecta un 18% de O se concluye que la señal corresponde a SiO del sustrato, O absorbido y como impureza.

6.6. Propiedades ópticas en las películas de GaN:X [X=Mn, O, Cu] (Caracterización de defectos con CL).

Continuando con el estudio de las películas se procedió a caracterizar los defectos mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL) en el SEM. En la figura 84 (a), (b), (c) y (d) se presentan los espectros

de CL adquiridos a temperatura ambiente con un haz incidente de 15 keV en las películas de GaN, GaN:Mn, GaN:Cu y GaN:O, respectivamente.

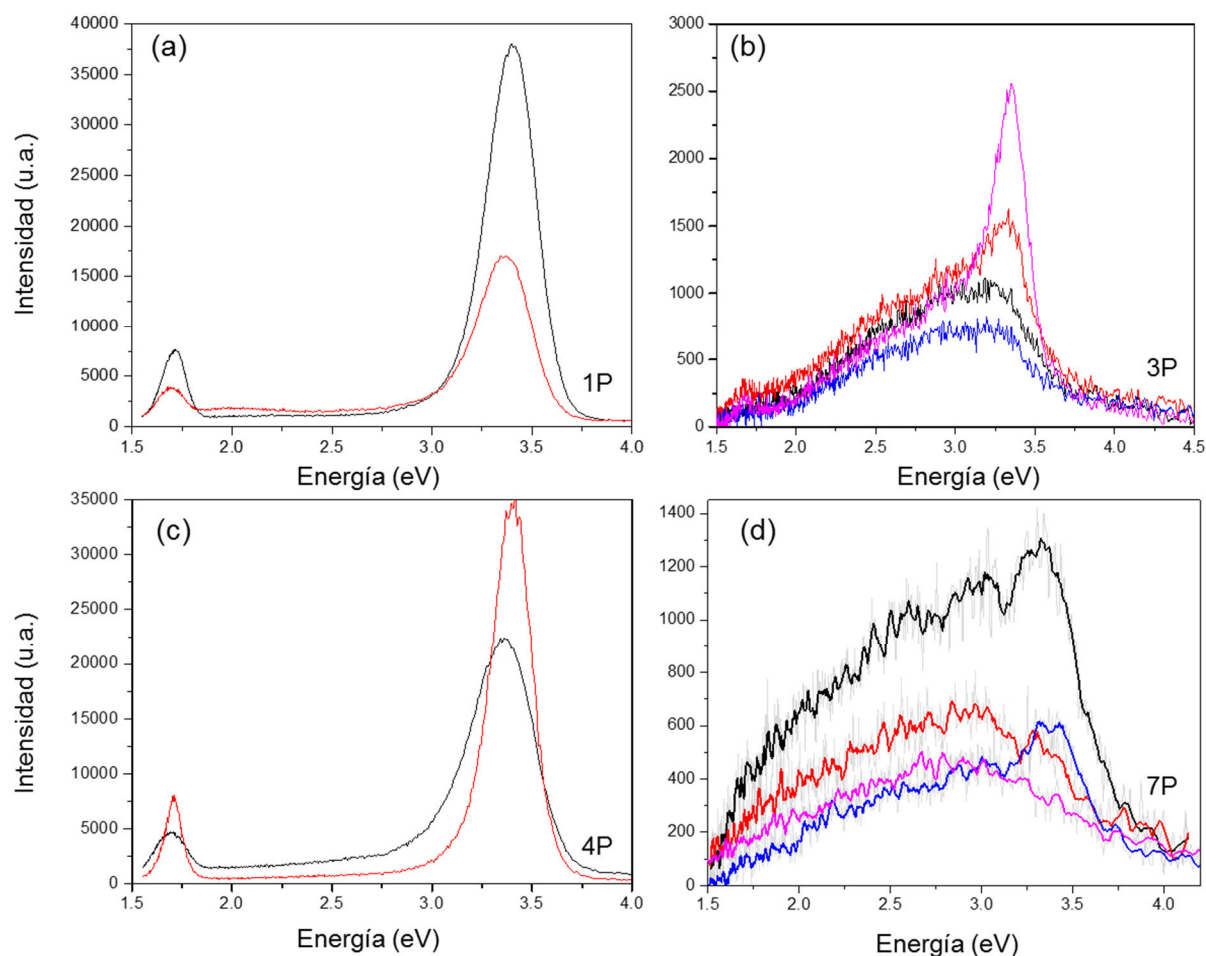


Figura 84. Espectros de CL adquiridos a 300 K de las muestras (a) 1P, (b) 3P, (c) 4P, y (d) 7P, adquiridos en diferentes regiones de las muestras.

Los espectros de CL (a) y (c) de la figura 84 correspondientes a las películas 1P y 4P, respectivamente, mostraron una emisión muy intensa del borde de banda del GaN centrada en 3.39 eV y su segundo orden de difracción centrado en 1.7 eV. En contraste, la emisión registrada para las películas 3P y 7P en los espectros de CL (b) y (d) en la figura 84 corresponde tanto a defectos generados por la incorporación de las impurezas, como al borde de banda centrado en 3.36 eV. El espectro de la muestra 7P, impurificada con O, mostró una emisión de defectos ancha y ruidosa, centrada en aproximadamente 3 eV, revelando la emisión de borde de banda del GaN solo en los espectros adquiridos en las zonas de menor temperatura de depósito de la película. Estos resultados corresponden con lo observado en el estudio de XRD, revelando que la incorporación de oxígeno en la red cristalina del GaN reduce su calidad cristalina, generando una alta densidad de defectos. Para estudiar la distribución espacial de los defectos en las películas se adquirieron imágenes pancromáticas de CL, presentadas a continuación en las figuras 85 y 88.

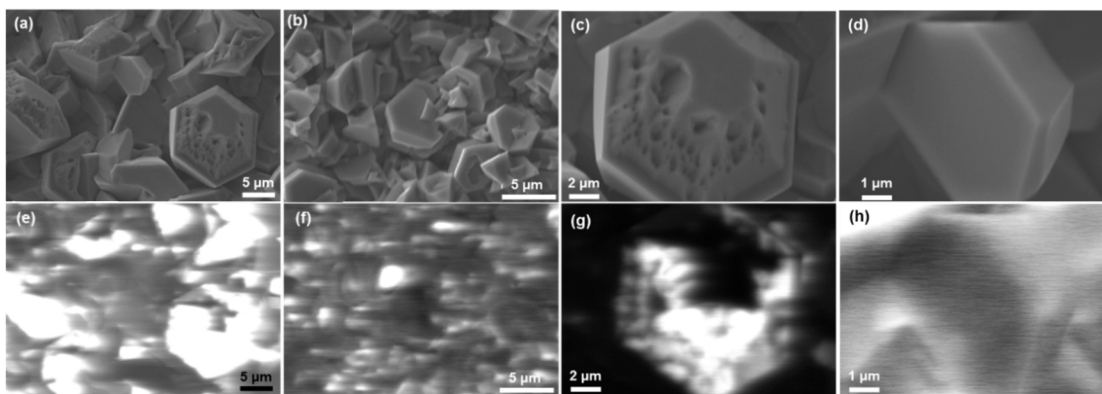


Figura 85. (a, c) Imágenes de electrones secundarios de la muestra 1P, (b, d) sus respectivas imágenes de catodoluminiscencia.

En la figura 85 se presentan las imágenes de SEM (a-d) con sus respectivas imágenes de CL (e-h) de la muestra 1P, en donde se observa una intensa emisión CL de las caras hexagonales con defectos tipo pinholes, como muestra la Fig. 85 (g). Contrariamente, las caras hexagonales que no presentan este tipo de defectos mostraron una menor (casi nula) emisión CL, como muestran las Figs. 85 (f) – (h). El origen de la intensa luminiscencia de las zonas con pinholes podría deberse a la formación de defectos puntuales alrededor de las dislocaciones de arista que les generan. Resultados similares han sido observados por M Herrera et al. en películas epitaxiales de AlInGaN [Herrera M. et. al. (2004)].

Las Figuras 86 (a) y (d) representan las imágenes de SEM y CL de la muestra 3P (GaInMn), adquiridas a baja amplificación, y muestran una emisión luminiscente prácticamente homogénea en toda la película. Las imágenes adquiridas con mayor amplificación, sin embargo, mostraron algunas zonas brillantes en las fronteras de los granos de la película, los cuales claramente son delimitados por un perfil oscuro alrededor de estos. Este decaimiento de la luminiscencia es atribuido a la presencia de defectos no radiativos. Así mismo, esta película también mostró que algunas fracturas de la película generan una fuerte luminiscencia, aparentemente debido a la generación de defectos radiativos [Figs. 86 (c) y (f)].

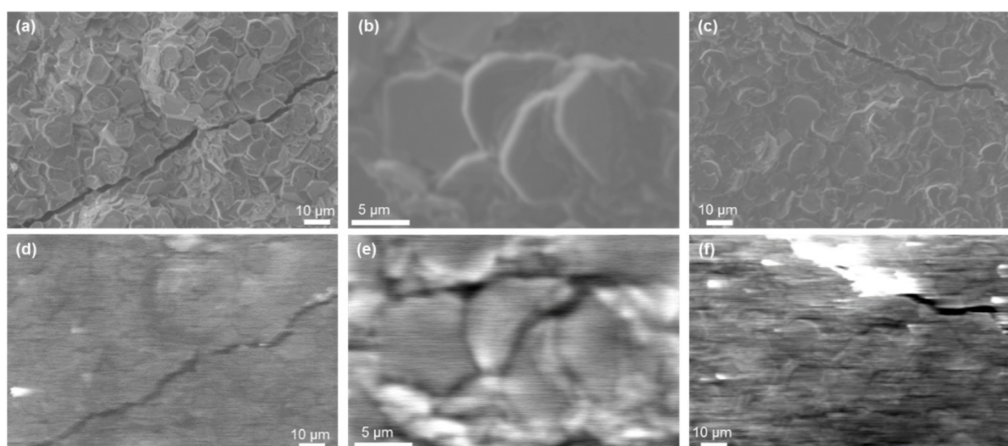


Figura 86. (a-c) Imágenes de SEM con sus (d,f) correspondiente imágenes de CL de la muestra 3P.

La figura 87 corresponde a las imágenes de SEM (a-d) y sus respectivas imágenes de CL (e-h) de las microestructuras que conforman a la película 4P (GaN:Cu). A diferencia de la muestra 1P donde las caras hexagonales sin defectos (pinholes) exhibían una emisión casi nula, en la película 4P se observa lo contrario [figs. 87 (f, h)]. Así mismo se tiene que las caras laterales de los prismas hexagonales presentan una emisión homogénea, mientras que algunas de sus aristas presentan un ligero aumento en la intensidad CL [Fig. 87 (g)].

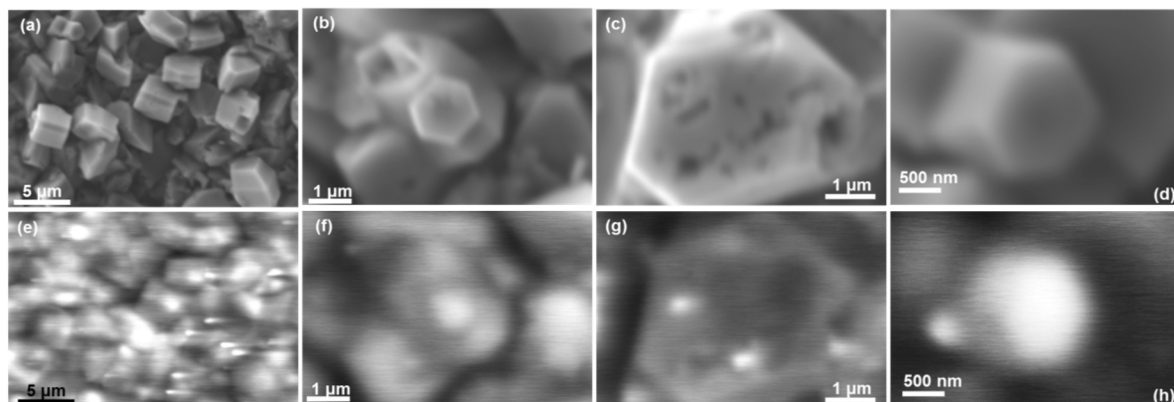


Figura 87. (a-d) Imágenes de SEM y (e,h) respectivas imágenes de CL de la muestra 4P.

La muestra 7P [GaN:O, figura 88] presentó una emisión menos intensa que las películas anteriores, por lo que para lograr adquirir imágenes de CL fue necesario operar el fotomultiplicador con ganancia máxima (1000 V), esto es operarlo a su capacidad máxima. En las imágenes de CL se alcanza a distinguir que los nanocristales que componen la superficie de esta película emiten homogéneamente. Particularmente, resulta interesante que los cristales que presentan efectos de acumulación de carga, inducida por el haz de electrones y que hace que se vean más intensos en la imagen de SEM, presentan una mayor intensidad CL.

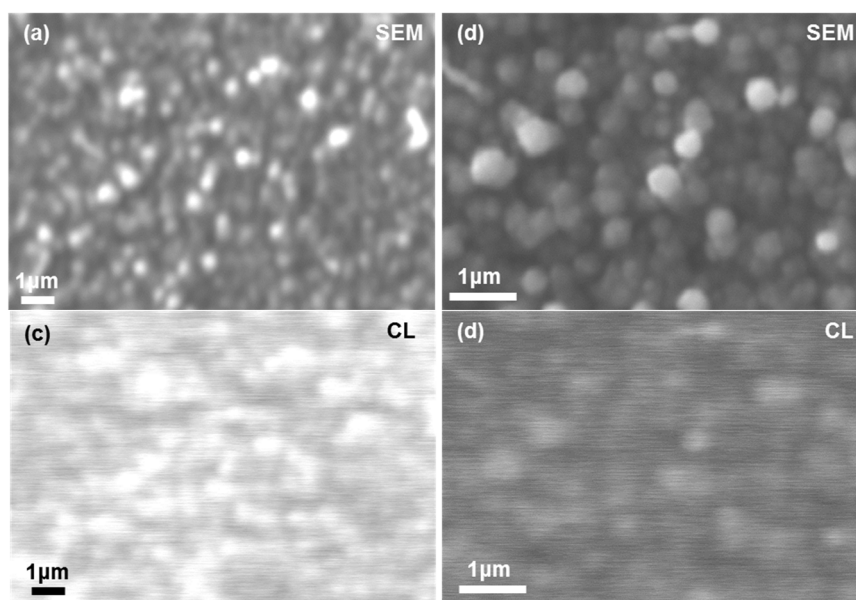


Figura 88. (a-b) Imágenes de SEM y (c,d) respectivas imágenes de CL de la muestra 7P.

6.7. Magnetismo en películas de GaN:X (X=Mn, O, Cu)

El estudio de las propiedades magnéticas de las películas de GaN nos ha servido como un punto de comparación del ferromagnetismo presentado en las micro- y nanoestructuras de GaN:Mn. Así mismo, en estas mediciones resalta la importancia de estudiar la respuesta magnética del GaN dopado con impurezas no magnéticas, con el objetivo de valorar el papel que juegan los defectos cristalinos en el origen del ferromagnetismo en los DMS.

La Figura 89 muestra las curvas de la respuesta magnética de las películas de GaN impurificadas con Mn, Cu y O ante un campo magnético externo H . No se presentan resultados de la película 1P porque desafortunadamente no fue posible estudiar este material por falta de tiempo durante el uso de sistema SQUID. Se presenta sin embargo una curva de la respuesta magnética de la muestra S1, también compuesta por microestructuras de GaN, como referencia.

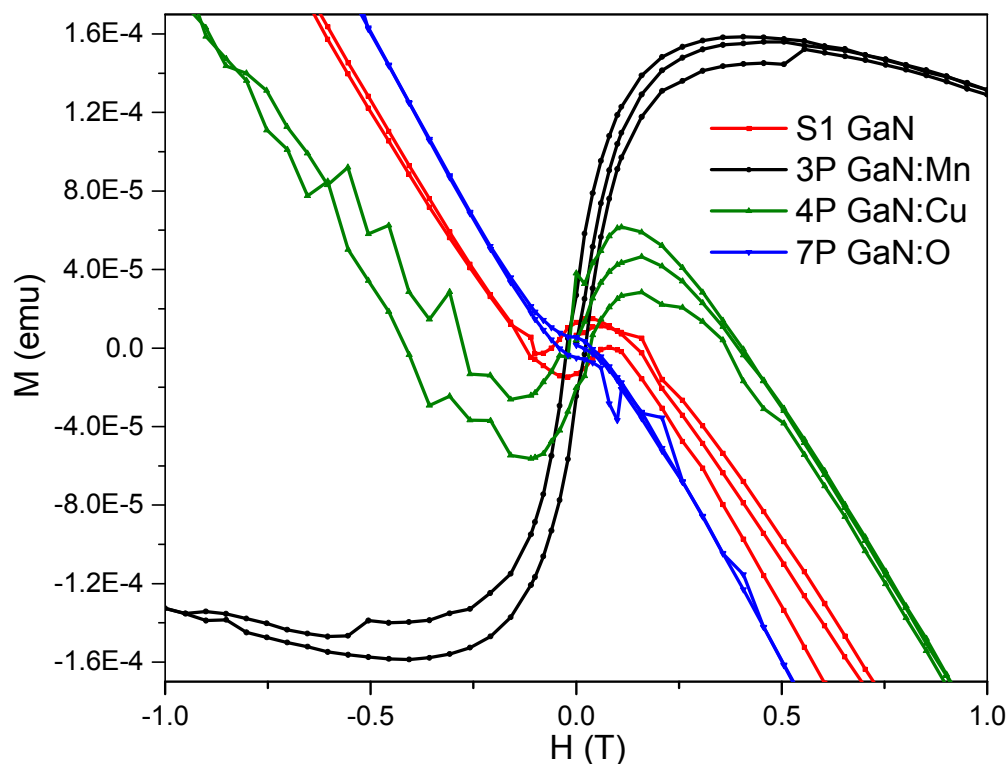


Figura 89. Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras S1 (GaN, curva roja), 3P (GaN:Mn, curva negra), 4P (GaN:Cu, curva verde) y 7p (GaN:O, curva azul) adquiridas a 100 K.

La Figura 89 revela que las muestras de GaN y GaN:O presentan un comportamiento diamagnético, claramente dominado por el sustrato de Si (100), lo cual es de esperarse en depósitos de GaN cuya masa es muy pequeña en comparación con la del sustrato. La señal diamagnética del sustrato también se hizo evidente en la película de GaN:Cu, sin embargo reveló una débil histeresis

ferromagnética en el rango ± 0.2 T, con magnetizaciones máximas del orden de 6×10^{-5} emu. La película de GaN:Mn únicamente mostró una respuesta ferromagnética para el rango ± 1 T con un magnetización de saturación del orden de 1.6×10^{-4} emu. Este último resultado revela que la respuesta ferromagnética del GaN:Mn no depende linealmente de la concentración del Mn incorporado, como se concluye al comparar las curvas de magnetización de las muestra S5, S6 y 3P (Figura 90). Así por ejemplo, la muestra S6 con una concentración de Mn de 8.9 % at. reveló una magnetización de saturación (M_s) inferior a la mostrada por la muestra 3P, que posee una concentración de Mn del orden de 1.7 at %.

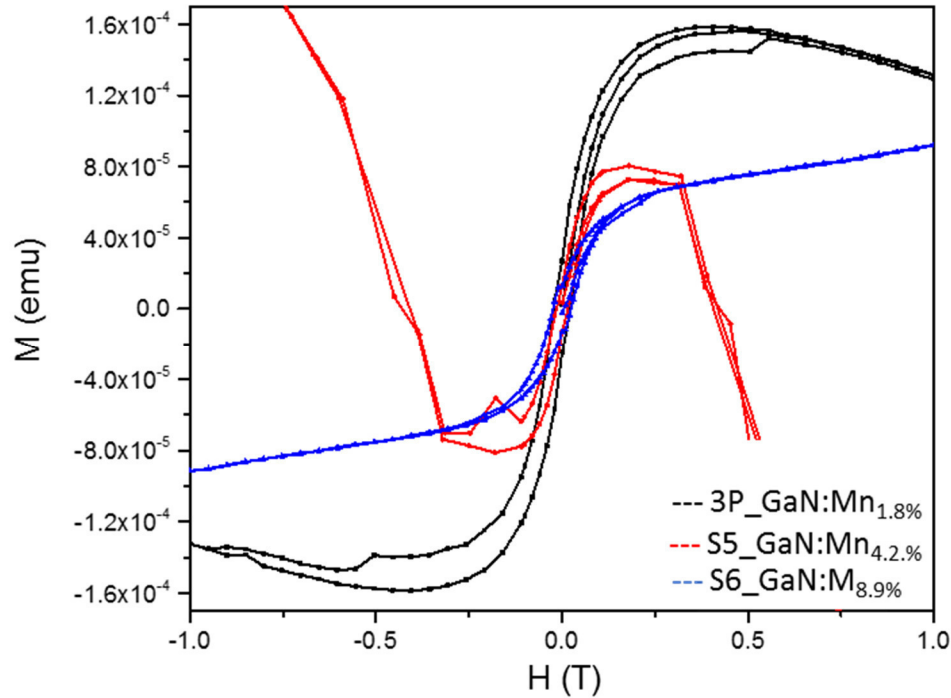


Figura 90. Curvas de M (emu) vs. H (T) de las muestras 3P (curva negra), S5 (curva roja), S6 (curva azul) adquiridas a 100 K.

Se observó una M_s de 8.04×10^{-5} emu entre ± 0.55 T con un H_c de 0.0215 T y una M inicial de 2.63×10^{-6} emu para la muestra 3P. Para la muestra S5 una M_s de 1.58×10^{-4} emu entre ± 0.32 T con un H_c de 0.0153 T y una M inicial de 3.68×10^{-6} emu. Finalmente la S6 presentó una pseudo M_s de 9×10^{-5} emu entre con un H_c de 0.0243 T y una M inicial de -2.15×10^{-6} emu. Por otro lado, las muestras que presentan una señal FM lo suficientemente intensa para sobreponerse a la señal diamagnética del sustrato de Si, también presentan una gran cantidad de defectos cristalinos, como revelaron las mediciones de CL (Fig. 84), sugiriendo que estos pudieran participar junto con el Mn en la generación de esta propiedad, tal como afirman diversos autores.

A continuación se presenta una descripción de las muestras impurificadas con Cu. La intención de cambiar el dopante para estudiar la generación del ferromagnetismo en el GaN se debe a que cuando normalmente se dopa con Mn o alguna otra impureza magnética existe la posibilidad de obtener una

segunda fase ferromagnética debido a la formación de cúmulos de estas impurezas [Wu R., *et. al.* (2006)]. Incorporar átomos no magnéticos en el GaN evita la formación de tales cúmulos magnéticos, permitiendo valorar la respuesta magnética generada por la estructura de defectos del semiconductor, tal como se ha reportado para el Cu^{2+} . En este trabajo de tesis para valorar propiamente la propiedad ferromagnética del GaN se estudió la interacción de las impurezas no magnéticas con los defectos que estas mismas introducen. Así se tiene que la muestra 4P que contiene un 4.8 % de Cu presenta una señal ferromagnética que aunque débil, es de mayor intensidad que la observada en las nanoestructuras de GaN:Cu (muestra C2 cuyas condiciones de crecimiento se encuentran en la sección de anexos). La figura 91 muestra las curvas de magnetización de estas dos muestras para efectos de comparación. La curva se adquirió de $\pm 0.5 \text{ T}$ ($\pm 5000 \text{ Oe}$) ya que no se contaba con el helio suficiente para enfriar el sistema y poder hacer una medida estable de $\pm 1 \text{ T}$.

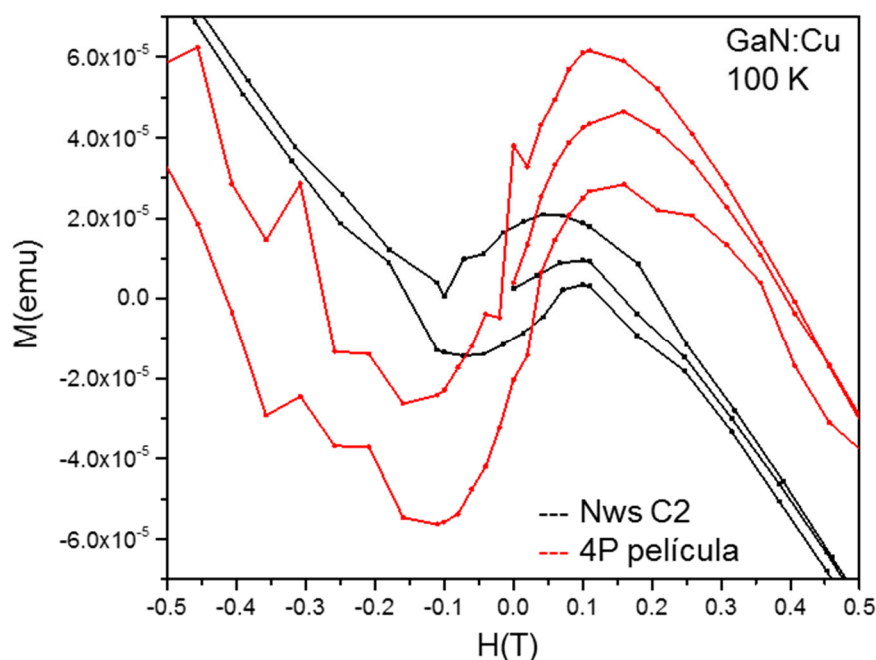


Figura 91. Curvas M-H que comparan el efecto en el ferromagnetismo según su morfología (nanoestructuras vs. película)

En la literatura existen algunos trabajos experimentales en donde describen los principios físicos responsable de la respuesta ferromagnética del GaN:Cu, en contraste con los trabajos teóricos. Rafael G. *et. al.* (2014) mediante cálculos de estructura electrónica de bandas ha reportado que las superficies no-polares del GaN (nonpolar surface) exhiben una hibridación de los orbitales Cu-d y N-p, y es responsable de la generación del ferromagnetismo del GaN:Cu. Por otro lado, cálculos de primeros principios basados en la teoría de densidad, con un funcional del espín electrónico, realizados por Wu R. *et. al.* (2006) reportan que la magnetización en los átomos de N es mucho mayor que la del Mn en GaN:Mn. En

películas delgadas de GaN:Cu se ha observado que el máximo valor de saturación de la magnetización (M_s) ferromagnética, a temperatura ambiente, ocurre cuando la concentración de cobre es menor al 1%, permitiendo que el Cu segregue en la superficie de la película generando una magnetización como una contribución de los momentos magnéticos de cada átomo de Cu superficial [Ganz P. *et. al.* (2012)]. En el caso de los nanohilos se ha reportado que los iones Cu^{+2} inducen un acoplamiento de largo alcance de espines no apareados, reconociendo al sistema como una nueva clase de DMS con ferromagnetismo a 300 K los cuales acoplan portadores con momentos magnéticos locales de espines no-magnéticos [Seong H., *et. al.* (2007)].

Por otro lado en la literatura se ha sugerido que no se necesita dopar al GaN para generar ferromagnetismo en el sistema ya que son las mismas impurezas nativas del material las que podrían generarlo. Por ejemplo, en trabajos teóricos se ha propuesto que el origen del ferromagnetismo en el GaN hexagonal se debe a la presencia de V_{Ga} , V_{N} e impurezas como el oxígeno, sin embargo no existe trabajos experimentales que lo confirmen al menos para estas dos últimas impurezas (V_{N} y O) [Elfimov I., *et. al.* (2002); Lei W. *et. al.* (2009)]. Recientemente Ren H. *et. al.* (2014) observaron ferromagnetismo en nanopartículas de GaN induciendo vacancias de Ga mediante un control del flujo de Ga durante la síntesis de las nanopartículas, encontrando una relación entre la cantidad de defectos inducidos y la señal ferromagnética [Ren *et. al.* (2014); Jeganathan K. *et. al.* (2014)]. De acuerdo a las medidas de EDS podríamos esperar este tipo de efecto en la película 3P (GaN:Mn) cuya concentración de Ga es de 38.7 at %, por lo que atribuimos que la señal ferromagnética de esta muestra es generada por V_{Ga} y por la presencia de Mn^{+2} . Finalmente, en este trabajo podemos concluir que los defectos introducidos por las impureza de oxígeno no generan ferromagnetismo como se observó en la curva de la muestra 7P en la figura 89 cuya señal es diamagnética. Dicha medida también nos permite confirmar que la disminución de la señal ferromagnética en los resultados obtenidos para las nanoestructuras de GaN: Mn, O, muestras S7 y S8 del capítulo anterior se debe a la incorporación de O. El cual podría anular la interacción entre los iones divalentes Mn y los N, ya que el oxígeno sustituye al N en la red hexagonal.

6.8. STM de películas de GaN:X [X=Mn, O, Cu]

Una descripción más detallada de los efectos que producen los defectos en la estructura de bandas se puede observar directamente con el uso del microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés *scanning tunneling microscope*) en las películas. En el caso de las nanoestructuras es un poco más complicado por lo accidentado que se encuentra la superficie con la presencia de los mismos por lo que la punta pierde estabilidad y resolución. La intención de usar dicha técnica en este trabajo de tesis

es medir la brecha de energía de superficie del GaN, en una curva de la conductancia túnel contra el voltaje aplicado entre punta y muestra. Como es bien sabido, dicha técnica permite además identificar los estados de energía presentes en la brecha prohibida, que en este caso estarían relacionados con los defectos y con las impurezas incorporadas en la estructura del GaN.

Se adquirieron imágenes de la morfología, curvas de corriente túnel contra voltaje y se calcularon curvas de la conductancia túnel (la derivada de la corriente túnel) contra el voltaje aplicado de las muestras 1P (GaN), 3P (GaN:Mn) y 4P (GaN:Cu). El sistema usado operó en ultra alto vacío y no estuvo completamente aislado del ruido mecánico del laboratorio en donde se encuentra el instrumento. Se invirtió por tanto bastante tiempo en su calibración para poder obtener reproducibilidad en las medidas adquiridas. A continuación se presenta la figura 92 con imágenes de la topografía de la película 1P.

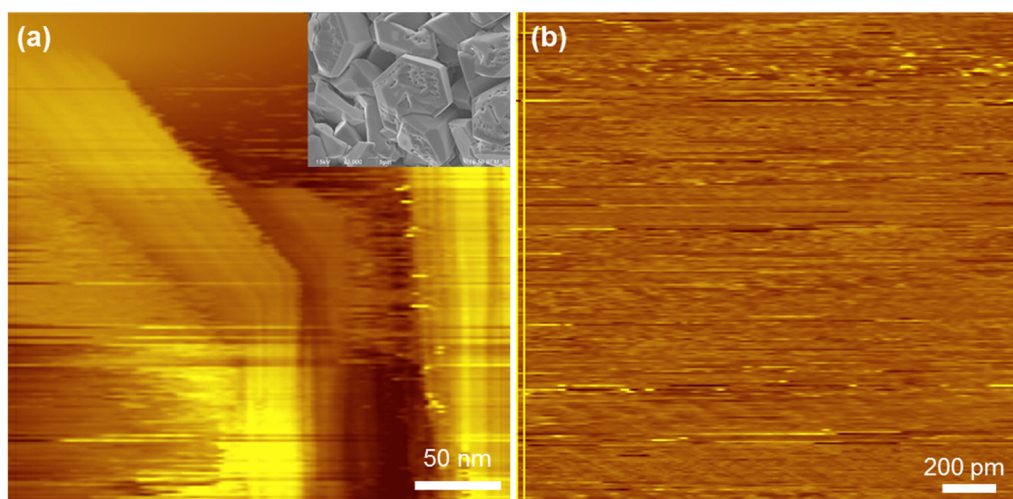


Figura 92. Imágenes de STM de la muestra 1P. Recuadro imagen de SEM

En la figura anterior se observa un borde de un cristal con forma hexagonal en la figura 92 (a) y en la figura 92 (b) se alcanzan a distinguir algunas filas atómicas que cabe mencionar fue muy difícil encontrar la estabilidad en el sistema para lograr observarlas ya que la mayor parte del tiempo se detectaba una señal de ruido. Por otro lado después de varias mediaciones se logró obtener una reproducibilidad en las curvas de corriente túnel contra voltaje a temperatura ambiente, de los cuales se calculó la curva de conductancia túnel contra voltaje, figura 93. Esta última representa directamente la densidad de estados superficie, donde se observan las bandas de conducción (BC), valencia (BV) y el nivel de Fermi (E_f). En principio cualquier otro estado que sea generado sobre todo por defectos debe observarse entre las bandas pudiendo identificar si son aceptores (si están cercanos a la banda de valencia) y donadores (si están cercanos a la banda de conducción). Así mismo se puede distinguir si el

nivel de fermi se encuentra desplazado del origen efecto que puede ser ocasionado por la introducción de una impureza como por ejemplo pasa en el GaN al doparlo con Mg.

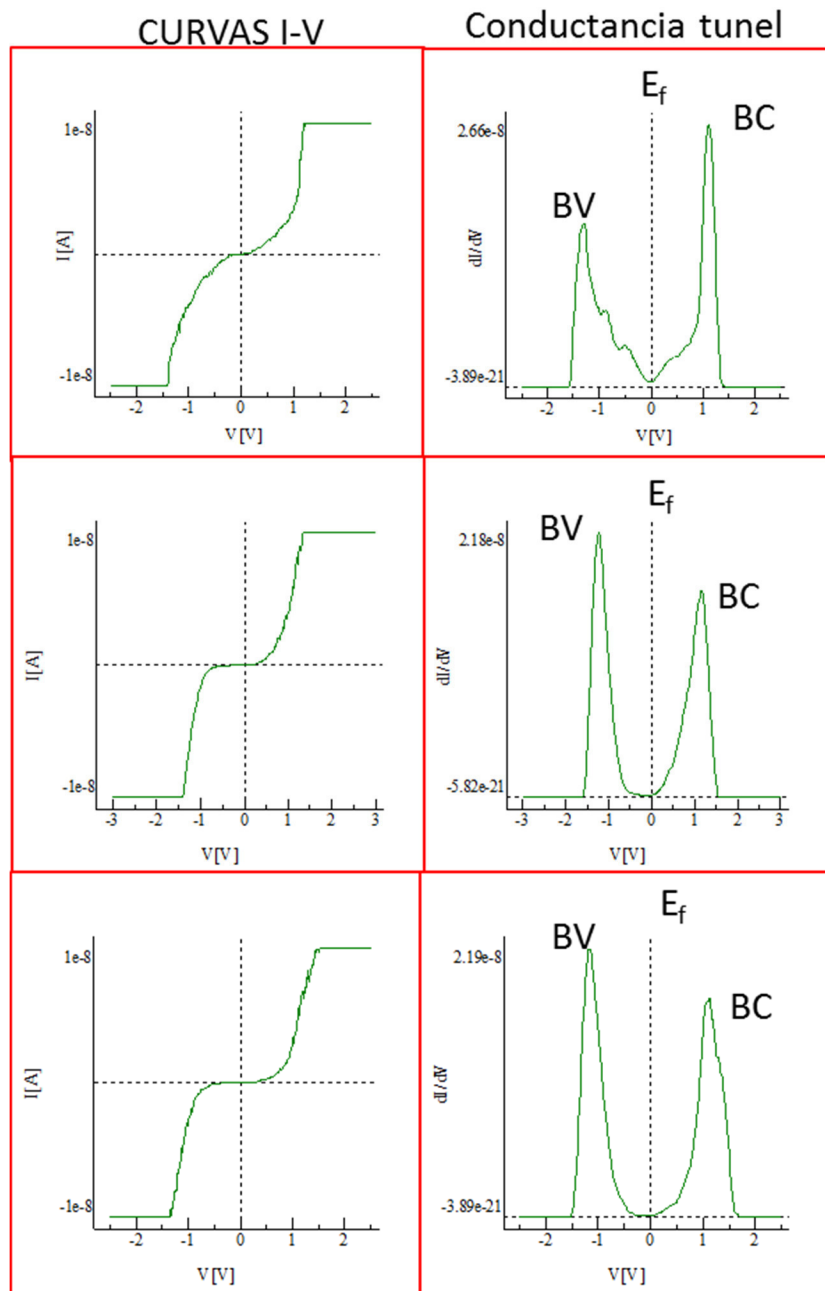


Figura 93. Curvas de I vs. V (a-c) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel (d-f) de la muestra 1P. BV banda de valencia, BC banda de conducción y E_f energía en el nivel de Fermi.

De la misma forma se adquirieron imágenes de topografía de la muestra 3P presentadas en la figura 94 (a, b) en donde se observa una morfología granular y la formación de algunas terrazas. En la figura 94 (c) se presentan las curvas de I - V con sus respectivas curvas de conductancia túnel (densidad de estados de superficie).

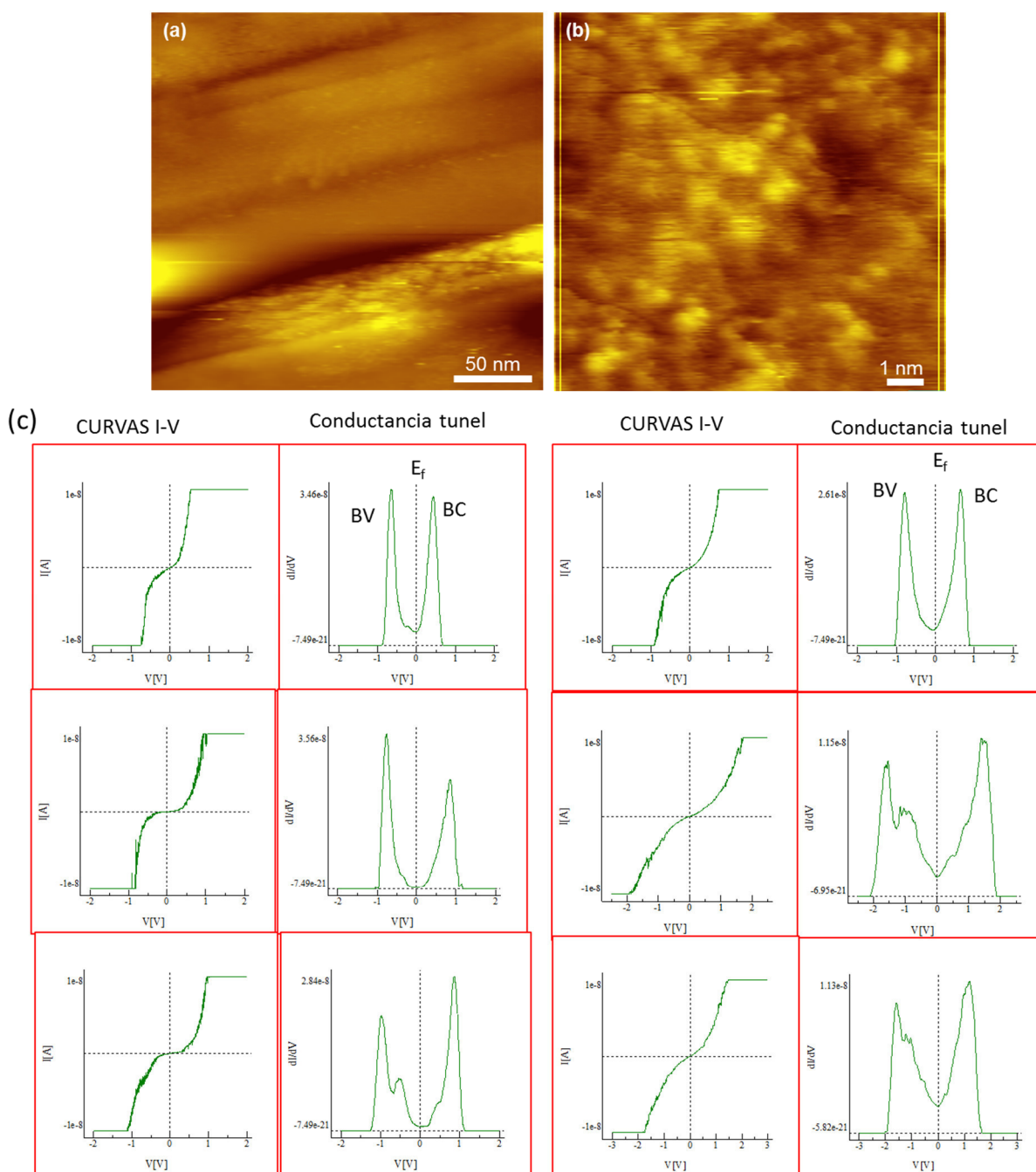


Figura 94. (a, b) Imágenes de STM de la muestra 3P. (c) Curvas de I vs. V y sus correspondientes curvas de conductancia túnel de la muestra 3P.

En esta muestra en particular se observó un borde de banda mucho más estrecho con el nivel de fermi más cercano a la banda de conducción que bien podría ser efecto de la incorporación de manganeso. También se alcanza a distinguir un nivel aceptor cerca de la banda de valencia y un ligero ensanchamiento de la banda prohibida en estos casos. Esta muestra y la 4P presentaron una mayor dificultad para poder establecer condiciones de equilibrio y poder adquirir curvas reproducibles, dada la topografía más accidentada de las películas. En la siguiente figura 91 se observan imágenes de

topografía en donde también se observa una morfología granular (a, b) y las correspondientes curvas de I-V y conductancia túnel (c).

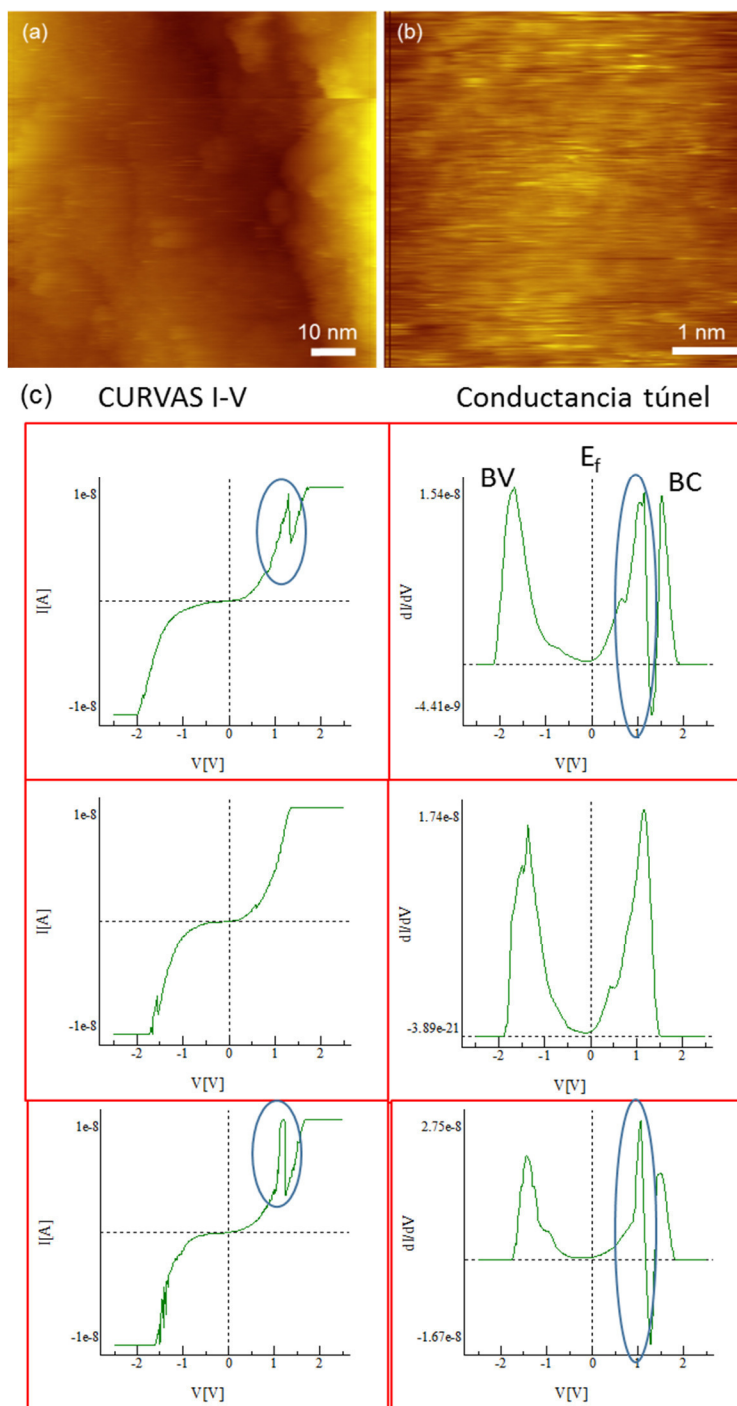


Figura 95. (a, b) Imágenes de STM de la muestra 4P. (c) Curvas de I vs. V (a-c) y sus correspondientes curvas de conductancia túnel (d-f) de la muestra 4P. Elipse azul indica la posible presencia de un estado donador.

Nuevamente en las curvas de la densidad de estados se observa un ensanchamiento en el ancho de banda más cercano al valor del GaN (3.2 eV a 300 K) y en particular se observa la presencia de un estado donador (cerca de la banda de conducción encerado con la elipse azul) que bien podría ser efecto de la incorporación de defectos por el Cu.

Esta técnica en particular requiere mucho tiempo de calibración y ajuste del sistema dado la resolución atómica que se necesita. Las medidas se adquirieron a temperatura ambiente la cual no proporciona las condiciones ideales para la estabilidad térmica en la adquisición de curvas e imágenes. Se destaca la importancia de dicha técnica para el estudio de los defectos introducidos en la estructura de bandas, para el entendimiento claro de los estados de defectos de superficie, que en el caso de este trabajo de tesis ayudarían a identificar cuáles son los que participan en la generación de la propiedad ferromagnética.

En resumen, se obtuvieron depósitos de microcristales de GaN con una estructura cristalina hexagonal sinterizados sobre sustratos de NiCr/Si(100). Dichas películas contienen bajas concentraciones de impurezas: 1.7 % at. de Mn y 4.8% at. de Cu, 18.3 % at. de O para las películas 3P [GaN:Mn], 4P [GaN:Cu] y 7P [GaN:O], respectivamente. La distribución de las impurezas fue homogénea acorde a los mapas de composición elemental adquiridos por EDS. Los espectros de XPS confirman la presencia divalente de iones de Mn y Cu en las películas 3p y 4P, respectivamente. La incorporación de Mn y O en las películas 3P y 7P, respectivamente, produce un decaimiento en la luminiscencia del GaN además se observa, en los espectros de CL, una emisión ancha de defectos, que coinciden con lo concluido en los capítulos anteriores en el caso de las micro-nanoestructuras. La películas 3P de GaN:Mn presentó un lazo de histéresis claramente definido similar al observado para las microestructuras de GaN:Mn de la muestra S6, aun con un porcentaje atómico menor de Mn, sin embargo la baja concentración de Ga indica la presencia de una mayor concentración de V_{Ga} , lo que demuestra su clara participación en la generación de la señal ferromagnética. Por otro lado la muestra 7P impurificada con O presentó una respuesta diamagnética. La película 4P de GaN:Cu presentó una señal débil ferromagnética, pero de mayor intensidad que la observada para las nanoestructuras de GaN impurificadas con Cu. De la misma forma que el Mn, el Cu sustituye sitios de Ga, generando V_{Ga} demostrando nuevamente que dichos defectos intrínsecos participan en la generación de ferromagnetismo en el semiconductor.

Capítulo 7

7. Nano-estructuras de MnO/GaN

7.1. Introducción a las nanoestructuras de MnO/GaN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la muestra de MnO/GaN sintetizada por TE en el lado *down stream* del sistema de crecimiento en una zona fría. Medidas de DRX y mapeos de composición elemental sugieren que los nanohilos están formados por MnO crecidos sobre una capa microcristalina de GaN. Espectros de CL adquiridos a 300 K muestran las componentes de emisión asignadas a GaN impurificado con O y la generación de una nueva componente centrada en 1.9 eV atribuida a la incorporación de Mn. Resultados de medidas de magnetización por SQUID confirman la generación de una clara señal ferromagnética. Cabe señalar que esta muestra es particularmente interesante ya que existen muy pocos trabajos en la literatura que describan las propiedades ópticas de nanoestructuras de MnO, y sobre todo en donde se correlacione su respuesta magnética con los defectos luminiscentes encontrados en este trabajo.

7.2 Síntesis de nanoestructuras de MnO/GaN

Las nanoestructuras de MnO/GaN fueron sintetizadas por TE partiendo de 0.4 g de polvo de GaN (Alfa Aesar, 99.99%) y 0.04 g de MnCO_3 como precursores, para ser evaporados sobre un sustrato de Si (100) en el sistema descrito en el capítulo 2.2, a una presión de 1 Torr. En esta síntesis se obtuvo la muestra MnO_1 usando nicromel como catalizador y NH_3 (INFRA, 99.9%) como gas de arrastre, con un flujo de 15.75 sccm (por las siglas en inglés, *standard cubic centimeter per minute*) durante 4.5 horas. En la tabla 5 se presentan las condiciones de crecimiento, temperatura de depósito y las concentraciones elementales de la muestra de MnO/GaN adquiridos por EDS con un haz de electrones con energía de 10 keV.

Tabla 5. Temperatura de depósito y composición elemental adquirida por EDS.

Muestra	Tiempo (hr)	Flujo (sccm, NH_3)	T_d (°C)	Zona	Ga (at. %) error: ± 0.7	N (at. %) error: ± 0.4	Mn (at. %) error: ± 0.03	O (at. %) error: ± 0.3
MnO 1	4.5	15.75	800	A	18.7	21.4	22.9	34.9
			700	B	1.4	-----	46.5	52.1

Debido a que el depósito ocurre en una zona fría del horno el gradiente de temperatura a lo largo del tubo interno y de cada sustrato cambia en un orden de 100 °C/cm, por lo que se identificaron dos zonas con diferente morfología en el MnO depositado en la muestra. El extremo del sustrato expuesto a mayor temperatura (800 °C) se le nombró zona A, mientras que el extremo expuesto a una menor temperatura (700 °C) zona B. Como muestra la tabla 5 la composición atómica de estas 2 zonas es considerablemente diferente. La zona B, de baja temperatura, mostró mayor concentración de oxígeno que la zona A, de alta temperatura, en la cual además se observó la presencia de Ga y N.

7.3. Estructura cristalina de la muestra de MnO/GaN

El patrón de difracción de la muestra MnO_1 presentado en la figura 96 revela picos correspondientes a la fase hexagonal del GaN etiquetados con (*) y picos correspondientes a la fase cubica centrada en las caras (*face center cubic, FCC*) del MnO de acuerdo al patrón referencia PDF No. 07-0230. No se observaron otras fases que suelen formarse durante la síntesis de óxidos de manganeso [Yanga Z. *et. al.* (2006)].

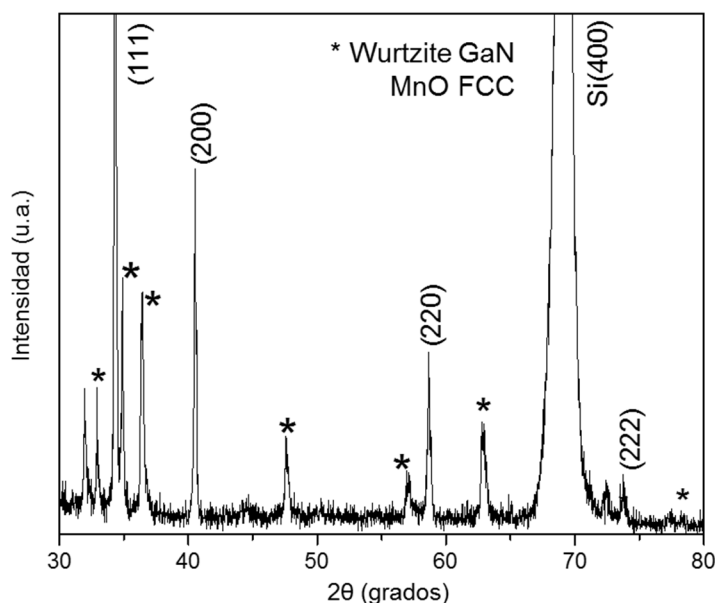


Figura 96. Patrón de difracción correspondiente a la muestra MnO_1 que revela la presencia de los picos característicos de GaN tipo *wurtzita* etiquetados con (*) y los picos correspondientes a la fase FCC del MnO.

7.4. Morfología en las muestras de MnO/GaN

Se adquirieron imágenes de electrones secundarios (SEM) para estudiar la morfología de las nanoestructuras de MnO/GaN. En las figuras 97 (a), que corresponde a la zona A de la muestra MnO_1, se observa la presencia de algunos hilos de varias micras de largo y unos cuantos nanómetros de ancho

crecidos sobre una superficie compuesta por cristales prismáticos. Para la zona de menor temperatura B, las figuras 97 (b), se observa una región con una mayor densidad de nanohilos con varias micras de largo y diámetros que van desde los 30 a los 500 nm.

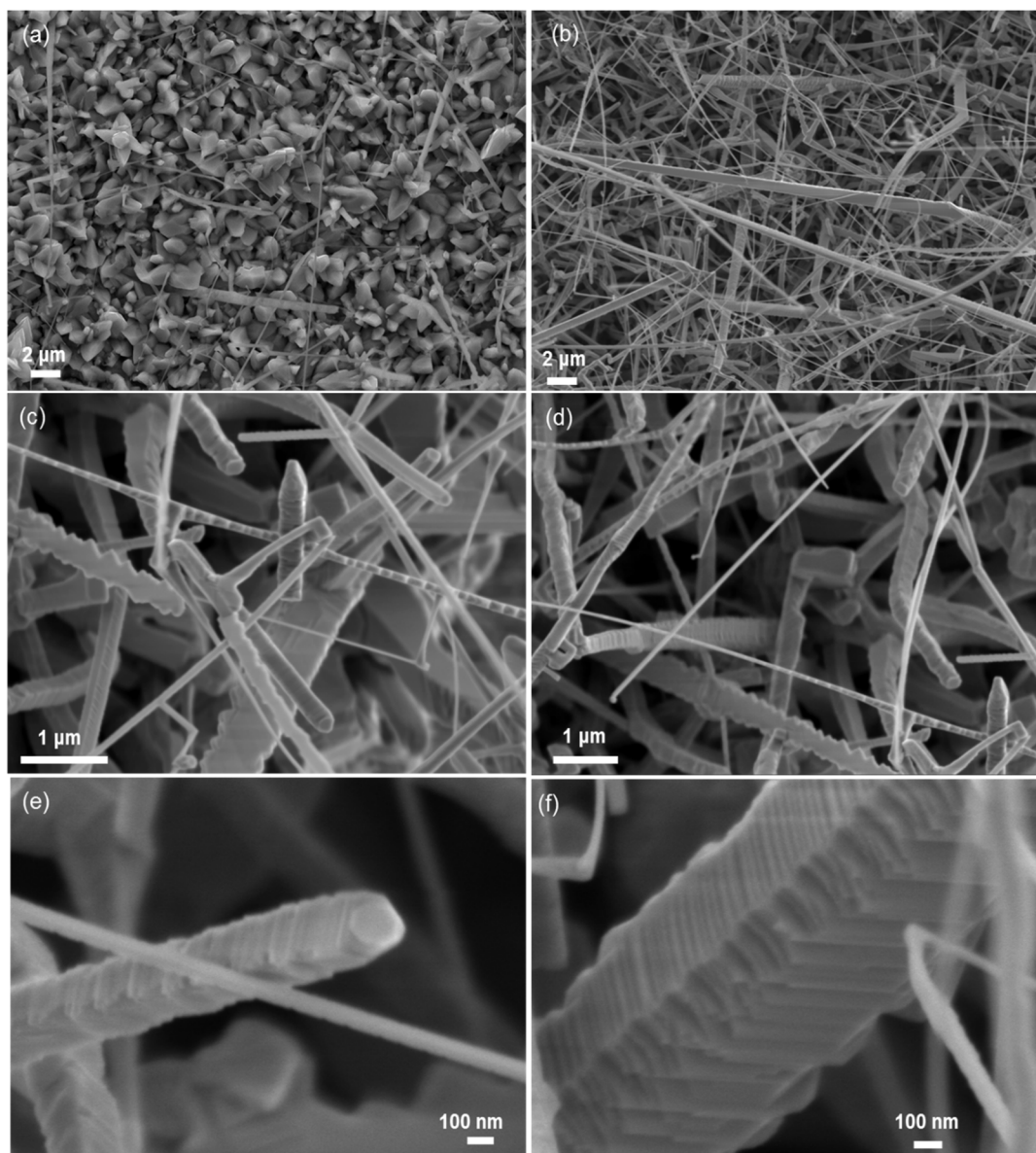


Figura 97. Imágenes ES-SEM de la muestra MnO/GaN (a) de la zona A (800 °C), (b) zona B (700 °C), (c,d) nanoestructuras, (e) punta de hilo con terrazas e hilo con un diámetro menor a los 100 nm, (f) nanohilo formado por terrazas.

Las Figuras 97 (c) – (f) muestran nanohilos de MnO, de la zona B, con diferentes morfologías. Algunos de ellos revelan un crecimiento escalonado, con caras laterales cuadradas, lo que sugiere un crecimiento a lo largo de la dirección (100). De acuerdo a lo observado en los crecimientos previos de nanohilos de GaN, en las primeras etapas de su síntesis se forma una capa de nanocristales de GaN sobre el sustrato de Si, los cuales actúan como centros de nucleación para el crecimiento unidireccional

de los nanohilos. Los nanocristales mostrados en la Fig. 97 (a), para la zona A, aparentemente fueron formados de manera similar. Para constatar esto último y para determinar la distribución de las especies atómicas mostradas en la tabla 5 se adquirieron mapas de composición elemental, los cuales se presentan en las figuras 98 y 99 para las zonas A y B, respectivamente.

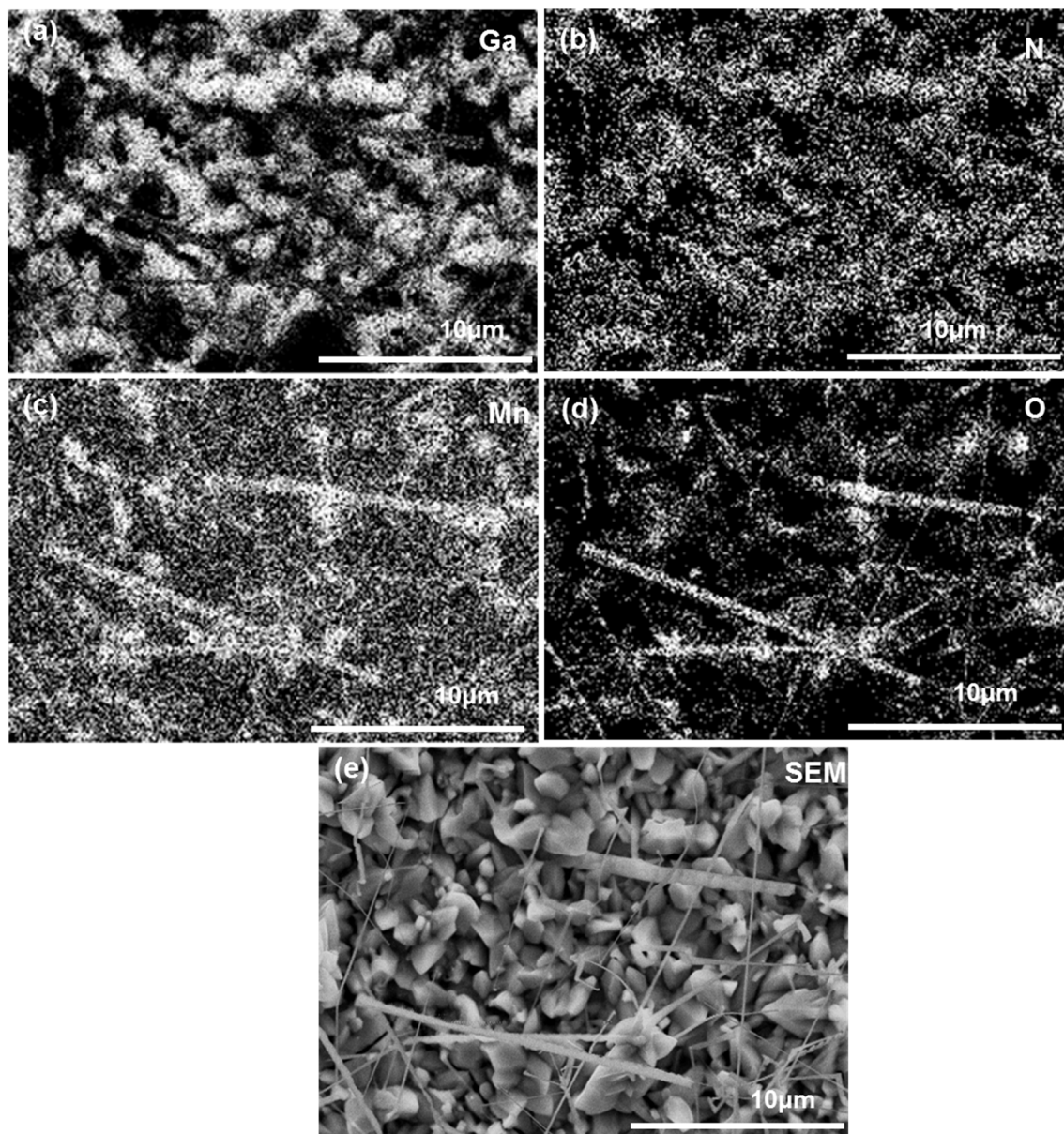


Figura 98. Mapas de composición elemental por EDS de la zona A de la muestra MnO₁ con las señales correspondientes a (a) Ga, (b) N, (c) Mn, (d) O, y (e) su correspondiente imagen de ES-SEM.

En la figura 98 correspondiente a la zona A de la muestra MnO₁ [Fig. 98 (e)] se observa que los cristales primarios presentes bajo los nanohilos están compuestos por GaN, y posiblemente Mn como se observa en la Figura 98 (c). Por otro lado, las imágenes (c) y (d) de la Figura 98 confirman que los

nanohilos están compuestos principalmente de Mn y O, formando el compuesto MnO como revelaron los patrones de DRX.

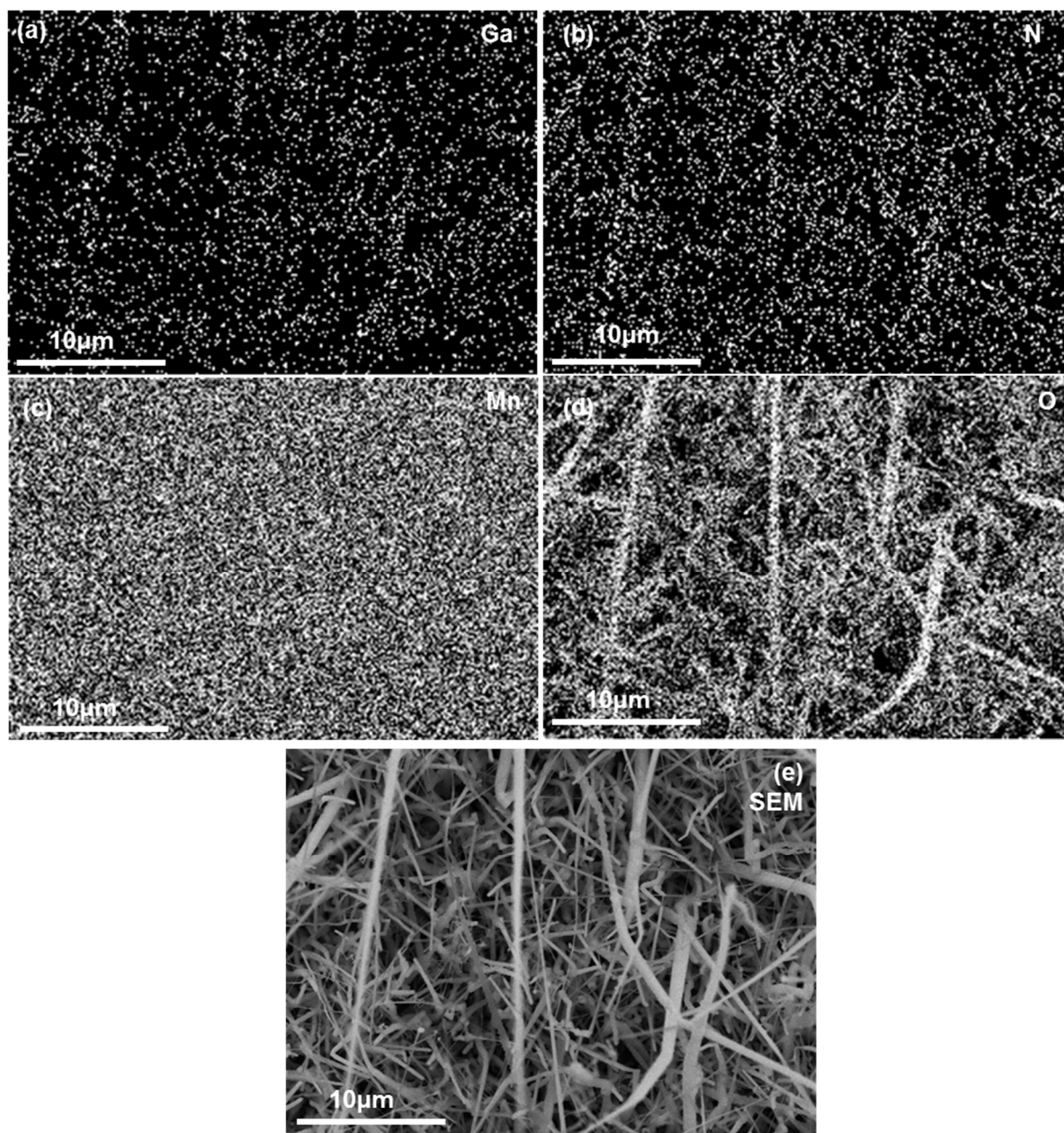


Figura 99. Mapeo de composición elemental por EDS de la región B de la muestra MnO₁ con las señales correspondientes a (a) Ga, (b) N, (c) Mn, (d) O, y (e) su correspondiente imagen de ES-SEM.

En la región B [Fig. 99 (e)], que contiene un mayor número de nanohilos, se observa que las señales de Ga y N provienen del fondo con una baja intensidad. Mientras que la señal de O es claramente originada en los nanohilos. Para el caso de Mn se observa una distribución homogénea en toda el área analizada.

7.5. Propiedades ópticas en las muestras de MnO/GaN (Caracterización de defectos con CL).

Para la caracterización de defectos en la muestra MnO_1 se adquirieron varios espectros de CL en diferentes regiones de la muestra. En la figura 100 se presentan los espectros adquiridos en diversas zonas de la muestra en donde se observa solo una variación de la intensidad de la luminiscencia.

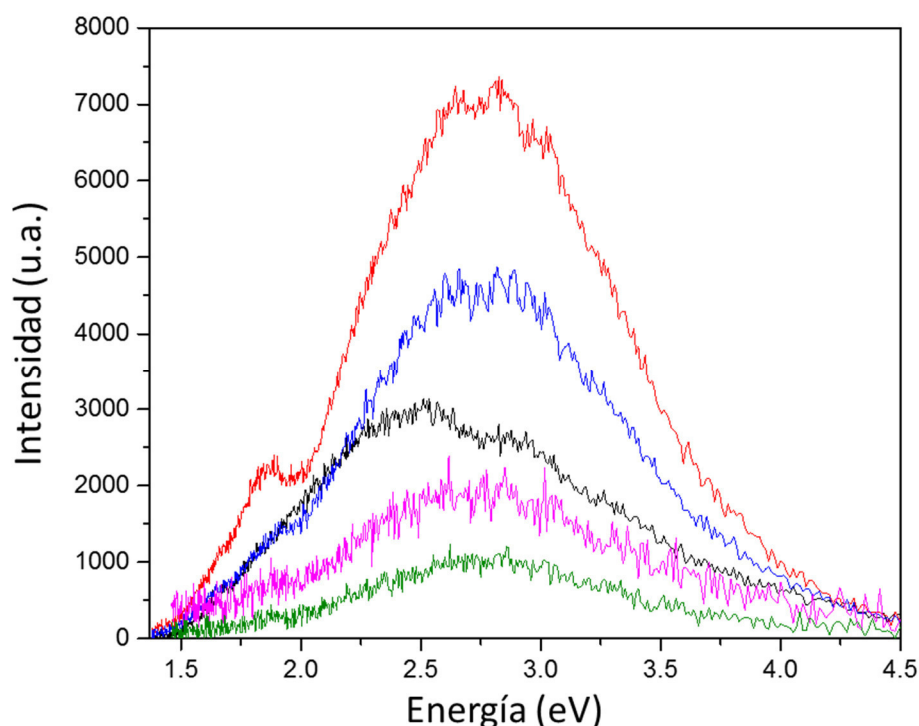


Figura 100. (a) Espectros de CL de la muestra MnO_1 obtenidos en diferentes zonas de la muestra.

En la figura 100 se observa la presencia de algunas componentes debido a defectos y se alcanza a apreciar un ligero hombro de la componente asignada al borde de banda del GaN en la curva roja. En esta misma se observa un claro hombro centrado en 1.88 eV componente que ya se ha venido discutiendo en los capítulos pasados que asociamos al Mn. Por lo que podemos proponer la presencia de las componentes centradas en 2.2, 2.6 y 2.8 eV, discutidas en los capítulos anteriores, en esta muestra. Las componentes reportadas para el MnO en mediciones de PL son 1.71 eV (transición entre $^4T_{1g} \rightarrow ^6A_{1g}$ de los iones Mn^{+2}) y 1.25 eV a 40 K (esta última incrementa en intensidad con el incremento de la temperatura) [Mochizuki *et. al.* (1992); Piriout B. *et. al.* (1994)]. Ancho de banda 3.6 - 3.8 eV (int) [Parmigiana F. *et. al.* (1999)]. Por otro lado Pandey B. *et. al.* (2013) han reportado en un estudio de PL que el MnO en forma de nanoestructuras genera tres emisiones cercanas al UV, con energías de 3.8 (324 nm), 3.45 (359 nm, $V_{Mn} - O_i$) y 3.2 (386 nm, $V_O - Mn_i$) eV presentadas en la Figura 101 (a) y un esquema de las transiciones que las generan [Fig. 101 (b)].

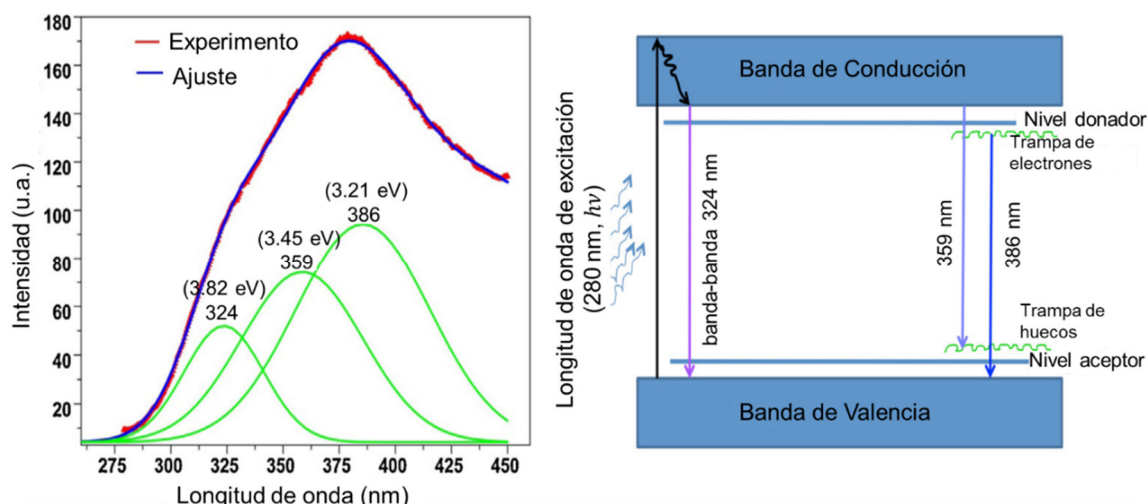


FIGURA 101. (a) PL de nanoestructuras de MnO cuyas componentes centradas en 3.8, 3.45 y 3.2 eV representan las transiciones propuesta en el diagrama (b) por Pandey B. *et. al.* (2013).

Se adquirieron imágenes pancromáticas de CL para observar la distribución espacial de la luminiscencia en las microestructuras de GaN y nanohilos de MnO. En la figura 102 (a) y (c) se presentan las imágenes de SEM de una región con mayor número de microestructuras de GaN (zona A) y fig. 102 (g) y (e) sus respectivas imágenes de CL. Las microestructuras observadas presentan una emisión homogénea menos intensa comparada con la observada en los nanohilos. De la misma forma la intensa emisión en los nanohilos se ve homogéneamente distribuida a lo largo de los mismos, sin embargo no todos los nanohilos emiten con la misma intensidad. En la figura 102 (b) y (d) se observa una región de la zona B con una mayor densidad de nanohilos. De cualquier forma los nanohilos en cualquier región de la muestra presentan una emisión similar.

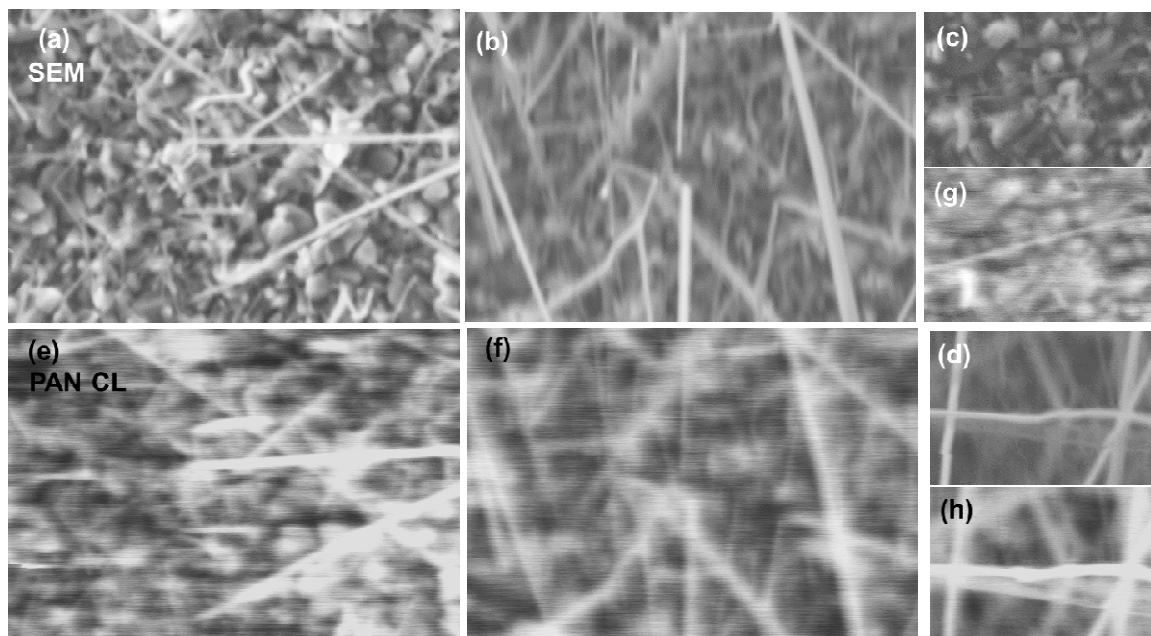


Figura 102. (a-d) Imágenes de SEM y (e-h) imágenes pancromáticas de CL adquiridas en ambas regiones de la muestra, y se observa una emisión intensa proveniente de los nanohilos.

Por otro lado se adquirieron imágenes monocromáticas, figura 103, para observar la distribución de las componentes propuestas en los espectros de CL. La componente azul se presenta en la figura 103 (a-c), la componente verde en la figura 103 (d-f) y la componente roja en la figura 103 (g-i). Estos resultados muestran que la emisión azul se distribuye a lo largo de los nanohilos, mientras que la emisión roja pareciera provenir como señal de fondo.

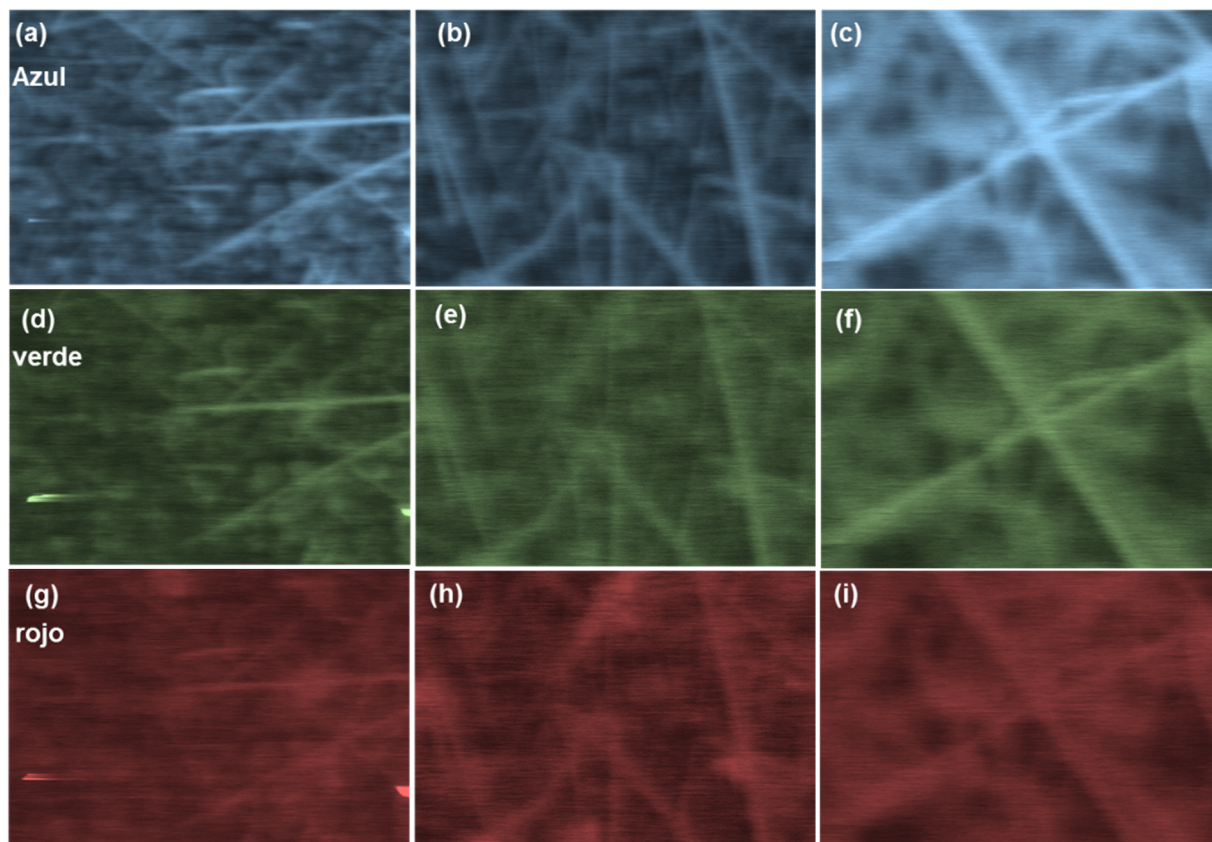


Figura 103. Imágenes monocromáticas de CL de la muestra MnO_1. Componentes (a-c) azul, (d-f) verde, y (g-i) roja.

7.6. Magnetismo en MnO/GaN

La muestra MnO_1 al igual que la muestra S6 de nanoestructuras de GaN:Mn (8.9% at. de Mn) y la película 3P de GaN:Mn (1.4% at de Mn) mostró una señal ferromagnética clara, la cual se presenta en la figura 104. De acuerdo a la literatura el MnO en película delgada o en bulto presenta un ordenamiento antiferromagnético con una temperatura de Néel de 122 K [Rao C. and Raveau B. (1995); Parmigiani F. and Sangaletti L. (1999); Cox P. (1992)]. Recientemente se ha reportado una señal ferromagnética (superparamagnética) en nanopartículas de MnO con una temperatura de bloqueo (T_b) menor a los 50 K [Ghosh M. *et. al.* (2006)]. Las medidas de respuesta magnética de esta muestra se realizaron a 100 K, para asegurarnos estar por encima de la T_c reportada para el MnO. Sin embargo, no podemos descartar

que, como en el caso de la S6 y S5, la señal ferromagnética también provenga de las microestructuras de GaN que de acuerdo a las imágenes de los mapas elementales están impurificadas con Mn.

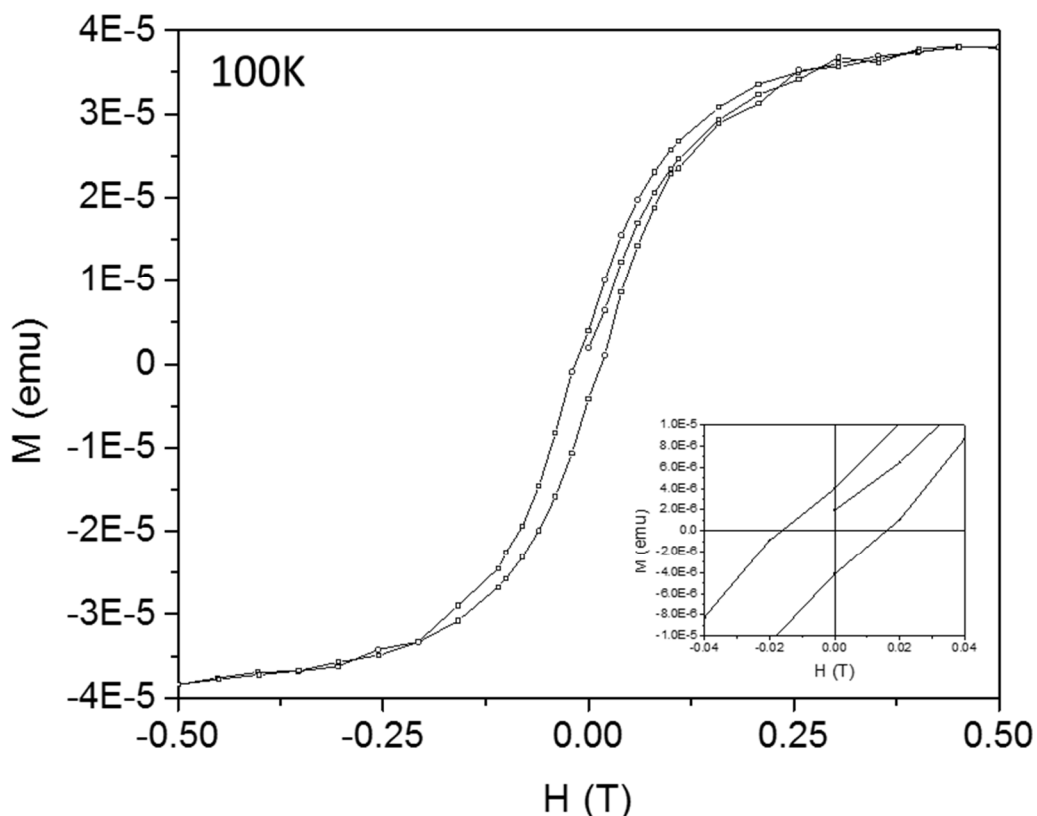


Figura 104. Curvas M vs. H de la muestra MnO₁, mostrando ferromagnetismo. Recuadro es una ampliación del origen mostrando una H_c de 160 Oe (0.0160 T)

En la curva M - H de la Figura 104 se observa un claro lazo de histéresis de una señal ferromagnética, dicha señal fue adquirida incluso con valores más pequeños de campo magnético aplicado (± 5000 Oe $\equiv 0.5$ T) registrando un campo coercitivo (H_c) de 0.01604 T (160 Oe), una magnetización de saturación de 3.79×10^{-5} emu, y un valor de la magnetización inicial (remanente) de 1.93×10^{-6} emu. Se adquirieron curvas de la magnetización contra la temperatura [M vs. T] para observar alguna transición magnética, Figura 105, de 5-300 K aplicando un campo externo de 1000 Oe (0.1 T) en el cual se observa una posible transición aproximadamente a los 50 K la cual corresponde a la reportada para las nanoestructuras de MnO. Este comportamiento no pudo ser observado para las muestras de GaN impurificado con Mn debido a la estabilidad magnética de las muestras.

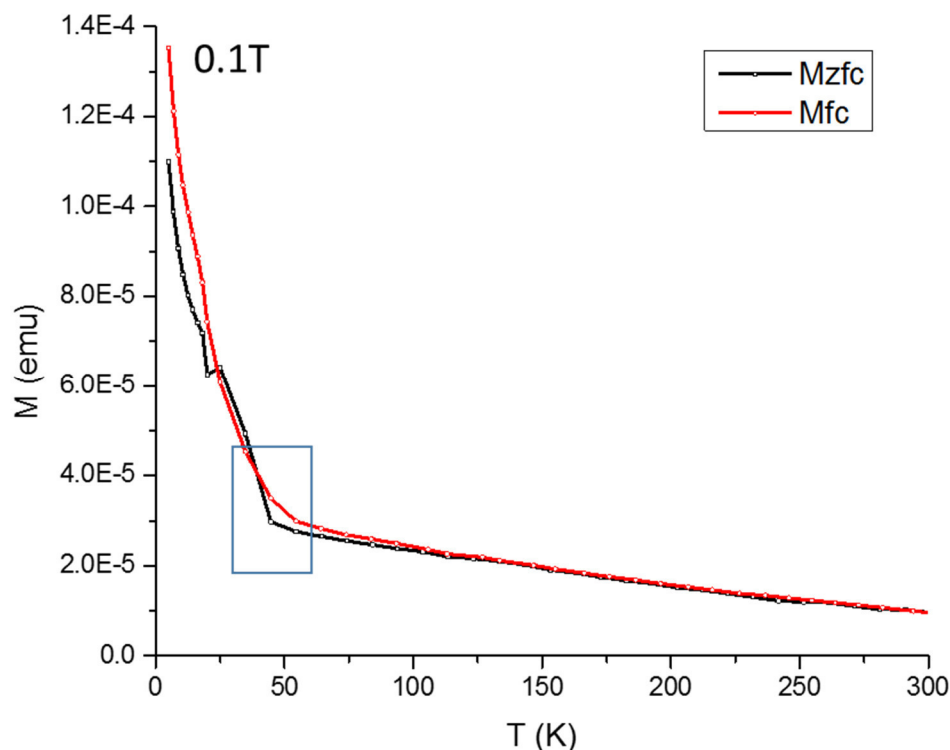


Figura 105. Curvas M vs. T de la muestra MnO_1, mostrando una transición ferromagnética a T_c 50 K, indicada en un recuadro. Curva negra es la magnetización adquirida de 0-300 K y la curva roja fue adquirida de 300-5 K.

En resumen se sintetizaron nanohilos de MnO sobre una película de microcristales de GaN usando la técnica de evaporación térmica sin observar la formación de fases residuales. Se observó una morfología variada en los nanohilos de MnO que depende de la temperatura de depósito. Se observó que a mayores temperaturas los nanohilos son más anchos y cortos mientras que en la región fría del sustrato son más delgados y largos. En los mapas de composición elemental se confirmó la formación de nanohilos de MnO y microestructuras de GaN. Los nanohilos en la región más fría del sustrato presentan concentraciones bajas de Ga y N los cuales podrían estarse incorporando como impurezas en los nanohilos de MnO.

Los espectros de catodoluminiscencia revelaron una banda ancha en prácticamente en todo el rango del espectro visible, cuyas componentes están relacionadas con las emisiones del MnO y del GaN. Los nanohilos de MnO presentan una distribución homogénea e intensa de las componentes azul y verde. La emisión roja es de menor intensidad. Sin embargo se distingue una mayor presencia de la componente roja en los microcristales de GaN lo que indica están dopados con Mn.

Se observó un comportamiento ferromagnético claro cuya señal fue adquirida a 100 K que hasta el momento no ha sido reportada en otros trabajos. Ya que el comportamiento en película y bulto del MnO es antiferromagnético y en nanopartículas se ha observado un ordenamiento FM a temperaturas

menores a los 50 K. Por lo que concluimos que la señal detectada pertenece tanto a una contribución de los nanohilos de GaN como a los microcristales de GaN.

7.7 Potenciales áreas de investigación en MnO.

1. El MnO es un material de gran importancia debido a sus amplias aplicaciones tecnológicas. Se usan como catalizador activo en la remoción de CO, NO y otros gases residuales de la combustión de hidrocarburos, oxida el metano y reduce el nitrobenzeno. Es usado para fabricar sensores electroquímicos, materiales magnéticos blandos, actualmente su mayor importancia radica en el uso de las baterías base litio. De la misma forma se busca potencializar sus propiedades reduciendo sus dimensiones a la escala nanométrica.

2. Hasta hora sigue siendo un reto sintetizar nanohilos de óxido de manganeso con una sola fase cristalina, ya que el MnO normalmente es precursor de la formación de los óxidos de manganeso multivalentes Mn_xO_y [Banis M. *et. al.* (2011)]

3. Destaca como área de investigación realizar estudios de magnetización en nanoestructuras de MnO, que permitan comprobar la excepcionalidad de su comportamiento ferromagnético, ya que este material en bulto posee propiedades anti-ferromagnéticas [Kim H. *et. al.* (2007)]

Capítulo 8

8. Conclusiones y trabajo a futuro

8.1 Confirmación de la Hipótesis

En general a lo largo de este trabajo de tesis hemos observado que la incorporación de átomos de Mn y de Cu que sustituyen a los átomos de Ga en la red del GaN promueven la formación de defectos intrínsecos tipo V_{Ga} . Estos defectos tienen una participación clara en la generación de la propiedad ferromagnética del GaN. En contraste, las impurezas de oxígeno en el GaN forman defectos tipo O_i y O_N , además de defectos intrínsecos como V_N , los cuales inhiben el ferromagnetismo en el GaN al limitar la interacción magnética entre los átomos de Mn, o de Cu, con el N. Por otro lado, en este trabajo de tesis, hemos identificado que el estado químico del manganeso que contribuye en la generación del ferromagnetismo es el divalente. Esto contrasta con los reportes de otros autores, que señalan al Mn^{+3} como el ion responsable del FM en el GaN:Mn.

8.2. Conclusiones generales

Este estudio muestra que la estructura cristalina de GaN es estable para altas concentraciones de oxígeno como impureza. Hemos encontrado que se forma una coraza homogénea alrededor de las micro-nano estructuras de oxinitruro amorfo como consecuencia del exceso de oxígeno. Nuestros estudios demuestran que la incorporación de oxígeno en los nanohilos de GaN genera fallas de apilamiento. Asimismo, las medidas de CL indican la generación de una emisión azul centrada en 2.67 eV que incrementa en intensidad con el incremento en la concentración de oxígeno en las muestras. Dicha emisión fue asignada a una transición electrónica entre defectos puntuales de O_N (donador) y O_i (aceptor). Además una de las conclusiones más importantes de este trabajo de tesis es que la incorporación de impurezas sustitucionales de oxígeno (O_N) promueve un incremento en la concentración de defectos intrínsecos tipo vacancias de nitrógeno (V_N) en el GaN.

En contraste, la incorporación de Mn y Cu en concentraciones menores al 10 % no modifican la estructura cristalina tipo *wurzita* (hexagonal) del GaN acorde a los patrones de XRD obtenidos. Los espectros de XPS confirman la incorporación del Mn y Cu como impureza en estado químico divalente (+2) en la superficie de las micro-nanoestructuras de GaN, sustituyendo sitios de Ga. Los espectros de CL indicaron una alta calidad cristalina en las muestras impurificadas con cobre ya que solo se observó el

borde de banda del material. Las muestras impurificadas con Mn presentaron una emisión de defectos ancha con múltiples componentes centradas en 1.9, 2.6, 2.8 eV asociadas a transiciones entre estados introducidos en la brecha de energía prohibida por los iones Mn^{+2} y las bandas de conducción y valencia. Se observó la emisión centrada en 2.4 eV asociada a V_{Ga} confirmando la formación de dichos defectos con la incorporación de Mn. Las curvas de magnetización contra campo aplicado (M-H) confirmaron una clara generación de ferromagnetismo en las muestras impurificadas con Mn. Así mismo, en las muestras de GaN (muestra S1) y GaN:Cu (muestra C2 y 4P) se observó una pequeña magnetización que hemos atribuímos a defectos nativos tipo V_{Ga} . Demostramos además que la incorporación de Mn^{+2} y Cu^{+2} en sitios de Ga también introducen defectos intrínsecos ya que favorece la generación de V_{Ga} . Obteniendo una señal ferromagnética clara en las muestras impurificadas con Mn por lo que se confirma la participación de las V_{Ga} en la generación de dicha propiedad magnética independientemente de la morfología de las muestras.

Las mediciones de catodoluminiscencia en las muestras de GaN:Mn,O mostraron una competencia en los procesos de recombinación electrónica entre los defectos introducidos por la incorporación de O y los defectos introducidos por la incorporación de Mn. Los espectros de CL mostraron bandas muy anchas, sugiriendo la participación de un número alto de componentes relacionadas con los defectos introducidos por dichas impurezas. Así mismo, observamos que la incorporación de O en el GaN:Mn inhibe la propiedad ferromagnética del material debido a que el oxígeno se incorpora en la red cristalina del GaN de forma sustitucional (O_{N}) o de forma intersticial (O_{i}), además de introducir V_{N} , inhibiendo la interacción magnética Mn-N.

Finalmente, las propiedades magnéticas y de estructura de defectos observadas en las muestras de GaN se correlacionaron con las observadas en nanohilos de MnO, los cuales se sintetizaron también por TE, sobre microcristales de GaN. Mediante CL observamos que el MnO presenta defectos similares a los encontrados en las muestras de GaN codopadas con Mn y O. Los nanohilos en la región más fría del sustrato presentan concentraciones bajas de Ga y N, posiblemente incorporadas como impurezas en los nanohilos de MnO. Además este material en forma de nanohilos mostró una clara señal ferromagnética, que aún no ha sido reportada en la literatura. Dicha señal podría estar compuesta por contribuciones provenientes de los microcristales de GaN y de los nanohilos de MnO.

8.3. Trabajo a futuro

Hemos empezado a preparar un artículo relacionado con el estudio de la propiedad FM de las micro-y nanoestructuras de GaN dopadas con Mn y codopadas con Mn, O, además de un artículo

relacionado con el estudio de las películas dopadas con Mn, Cu y O. Publicaremos también las propiedades magnéticas y de estructura de defectos observadas en las nanoestructuras de MnO durante este trabajo de tesis. Por otro lado, se sugiere continuar con un estudio más detallado de la polarización magnética y la densidad de estados en nanoestructuras individuales de GaN:Mn, GaN:Mn,O y MnO mediante las técnicas de SP-STM, STS-STM y AFM-Magnético.

Literatura citada

- Achermann M., Petruska M., Kos S., Smith D., Koleske D. and Klimov V. 2004. Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well, *Nature* **429** (6992), 642-646 [DOI:10.1038/nature02571]
- Alemán B., Ortega Y., García J., Fernández P. and Piqueras J. 2011. Fe solubility, growth mechanism, and luminescence of Fe doped ZnO nanowires and nanorods grown by evaporation-deposition, *J. Appl. Phys.* **110** (1), 014317. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1063/1.3609073>
- Amano H., Kito M., Hiramatsu K. and Akasaki I. 1989. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI), *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (12), L2112-L2114. Recuperado de: <http://iopscience.iop.org/1347-4065/28/12A/L2112>
- Amano H., Sawaki N., Akasaki I. and Toyoda Y. 1986. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Applied Physics Letters* **48** (5), 353-355 [DOI: 10.1063/1.96549]
- Anil P. and Lodder J. 2000. The spin-valve transistor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2911–2920. Recuperado de: PII: S0022-3727(00)13623-X
- Bai J., Wang T., Parbrook P., Ross I. and Cullis J. 2006. V-shaped pits formed at the GaN/AlN interface, *Cryst. Growth* **289** (1), 63-67. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.146>
- Banis M., Zhang Y., Banis H., Li R., Sun X., Jiang X. and Nikanpour D. 2011. Controlled synthesis and characterization of single crystalline MnO nanowires and Mn-Si oxide heterostructures by vapor phase deposition, *Chemical Physics Letters* **501** (4), 470–474 [DOI:10.1016/j.cplett.2010.11.078]
- Baugh J., Fung J., Mracek J. and LaPierre R. 2010. Building a spin quantum bit register using semiconductor nanowires, *Nanotechnology* **21** (13), 134018. [DOI: 10.1088/0957-4484/21/13/134018]
- Betzig E., Trautman J., Harris T., Weiner J. and Kostelak R. 1991. Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometric Scale, *Science* **251** (5000), 1468-1470 [DOI: 10.1126/science.251.5000.1468]
- Biesinger M., Payne B., Grosvenord A., Lau L., Gerson A. and Smart R. 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science* **257** (7), 2717-2730 [DOI:10.1016/j.apsusc.2010.10.051]
- Bogusławski P. and Bernholc J. 2005. Fermi-level effects on the electronic structure and magnetic couplings in (Ga,Mn)N, *Phys. Rev. B* **72** (11), 115208 [DOI: 10.1103/PhysRevB.72.115208]
- Calleja E., Sánchez M., Sánchez F., Calle F., Naranjo F., Muñoz E., Jahn U. and Ploog K. 2000. Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. B* **62** (24), 16826 – 16834. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16826>
- Cao Y., Chen X., Lan Y., Li J., Xu Y., Liang J. 2000. Red emission from GaN nanocrystalline solids, *Mod. Phys. Lett. B* **14** (16), 583-588 [DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/S0217984900000744>]

- Chen W., Lee Y., Chang C., Huang H., Lu T. and Chang Y. 2013. Depth-resolved confocal micro-Raman spectroscopy for characterizing GaN-based light emitting diode structures, *Review of Scientific Instruments* **84** (11), 113108 [DOI: 10.1063/1.4829627]
- Chen X., Li J., Cao Y., Lan Y., Li H., Wang C., Zhang Z., Qiao Z. 2000. Straight and Smooth GaN Nanowires, *Adv. Mater.* **12** (19), 1432- 1434 [DOI: 10.1002/1521-4095(200010)12:19<1432::AID-ADMA1432>3.0.CO;2-X]
- Chèze C., Geelhaar L., Brandt O., Weber W., Riechert H., Münch S., Rothmund R., Reitzenstein S., Forchel A., Kehagias T., Komninou P., Dimitrakopoulos G., Karakostas T. 2010. Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires, *Nano Res.* **3** (7), 528-536 [DOI:10.1007/s12274-010-0013-9]
- Choi J., Ham M., Lee W. and Myoung J. 2007. Fabrication and characterization of GaN/amorphous Ga₂O₃ nanocables through thermal oxidation, *Solid State Commun.* **142** (8), 437-440. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.034>
- Cox P. 1992. Transition Metal Oxides. An Introduction to their electronic structure and properties, Clarendon Press, Oxford. [ISBN 10:0198555709; ISBN 13: 9780198555704]
- CrystalMaker Software: Slater J. 1965. Quantum Theory of Molecules and Solids. Symmetry and Bonds in Crystals. Vol 2. McGraw-Hill, New York
- Cui X. and Zhang J. 2015. Effects of growth temperature on the valence, optical and magnetic properties of Mn-doped GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition, *Opt. Mater.* **46**, 299-303. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.035>
- Cui Y., Wei Q., Park H. and Lieber C. 2000. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species, *Science* **293** (5533), 1289-1292 [DOI: 10.1126/science.1062711]
- Cullity B. and Graham C. (Ed. 2) 2008. Introduction to Magnetic Materials. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. [DOI: 10.1002/9780470386323]
- Datta S. and Das B. 1990. Electronic analog of the electro-optic modulator, *Applied Physics Letters* **56** (7), 665-667 [DOI: 10.1063/1.102730]
- Derycke V., Martel R., Appenzeller J. and Avouris P. 2001. Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates, *Nano Letters* **1** (9), 453-456 [DOI: 10.1021/nl015606f]
- Diaz R., Sharma R., Jarvis K., Zhang Q. and Mahajan S. 2012. Direct observation of nucleation and early stages of growth of GaN nanowires, *J. Cryst. Growth* **341** (1), 1-6. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.09.028>
- Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J. and Ferrand D. 2000. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science* **287** (5455), 1019-1022 [DOI: 10.1126/science.287.5455.1019]
- Elfimov I., Yunoki S. and Sawatzky G. 2002. Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials, *Phys. Rev. Lett.* **89** (21), 216403 [DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.216403]

- Foygel M., Niggemann J. and Petukhov A. 2007. Atomic Spin Scattering and Giant Magnetoresistance in Magnetic Semiconductors, *IEEE Transactions on Magnetism* **43** (6), 3040-3042 [DOI: 10.1109/TMAG.2007.892941]
- Ganz P., Fischer G., Sürgers C. and Schaadt D. 2012. Magnetic properties of Cu-doped GaN grown by MBE, *Physical Review B* **85** (16), 165204 [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.165204]
- Ghosh M., Biswas K., Sundaresan A. and Rao C. 2006. MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties, *J. Mater. Chem.* **16** (1), 106–111 [DOI: 10.1039/b511920k]
- González R., González A, and López W. 2014. Ferromagnetism in Cu-doped polar and nonpolar GaN surfaces, *Computational Materials Science* **83**, 217–221. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.11.024>
- Guzmán G. 2011. Síntesis por Depósito Físico de Vapor y Catodoluminiscencia de β -Ga₂O₃ y GaN. Tesis de Maestría en Ciencias Físicas. Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. 73pp
- Guzmán G. and Herrera M. 2014. Cathodoluminescence of GaN nanorods and nanowires grown by thermal evaporation, *Semiconductor Science and Technology* **29** (2), 025001. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/29/2/025001>
- Guzmán G., Herrera M., Silva R., Vásquez G. and Maestre D. 2016. Influence of oxygen incorporation on the defect structure of GaN microrods and nanowires. An XPS and CL study, *Semicond. Sci. Technol.* **31** (5), 055006 [DOI:10.1088/0268-1242/31/5/055006]
- Guzmán G., Herrera M., Valenzuela J. and Maestre D. 2011. CL study of blue and UV emissions in β -Ga₂O₃ nanowires grown by thermal evaporation of GaN, *Journal of Applied Physics* **110** (3), 034315 (1-5) [DOI:10.1063/1.3620986]
- Henry C. 1976. Some recent fundamental advances in radiative and nonradiative transitions in semiconductors, *J. Luminescence* **12/13**, 47-56 [DOI:10.1016/0022-2313(76)90064-8]
- Herrera H., Cremades A. and Piqueras J. 2004. Study of pinholes and nanotubes in AlInGaN films by cathodoluminescence and atomic force microscopy, *J. Appl. Phys.* **95** (10), 5305. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1690454>
- Herrera M., Fernández P. and Piqueras J. 1998. Influence of deformation on the luminescence of GaN epitaxial films, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (8), 900. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/13/8/013>, [c]
- Herrera M., Fernández P. and Piqueras J. 1998. Luminescence from growth topographic features in GaN:Si films, *Journal of Applied Physics* **83** (1), 462 - 465 [DOI: 10.1063/1.366661] [b]
- Herrera M., Fernández P. and Piqueras J. 1998. Study of defects in GaN films by cross-sectional cathodoluminescence, *Journal of Applied Physics* **83** (5), 2796 - 2799 [DOI: 10.1063/1.366634] [a]
- Herrera M., Morales A. y Díaz J. 2014. CL from ZnO nanowires and microneedles Co-doped with N and Mn, *Semicond. Sci. And Technol.* **29** (5), 055003. [DOI:10.1088/0268-1242/29/5/055003]

- Hofmann D., Kovalev D., Steude G., Meyer B., Hoffmann A., Eckey L., Heitz R., Detchprom T., Amano A. and Akasaki I. 1995. Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers, *Phys. Rev. B* **52** (23), 16702 [DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.16702>]
- Holt D. and Joy D. 1989. SEM Microcharacterization of Semiconductors, Techniques of Physics:12, Editor N.H. MARCH Academic Press Limited, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers **245**, 447pp [ISBN 0-12-353855-6]
- Holt D. and Yacobi B. 2007. Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device Effects and Structures, Cambridge University Press **Ed 1**, 644pp [ISBN: 0521819342 / 9780521819343]
- Huang G. and Wang J. 2012. Magnetic behavior of Mn-doped GaN (1 $\bar{1}$ 00) film from first-principles calculations, *J. Appl. Phys.* **111** (4), 043907. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3685901>
- Huang Y., Duan X. Cui Y. and Lieber C. 2002. Gallium Nitride Nanowire Nanodevices, *Nano Letters* **2** (2), 101–104 [DOI: 10.1021/nl015667d]
- Huang Y., Duan X., Cui Y., Lauhon L., Kim K. and Lieber C. 2001. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks, *Science* **294** (5545), 1313-1317 [DOI: 10.1126/science.1066192]
- Hwang J., Ishida Y., Kobayashi M., Hirata H., Takubo K., Mizokawa T., Fujimori A., Okamoto J., Mamiya K., Saito Y., Muramatsu Y., Ott H., Tanaka A., Kondo T., Munekata H. 2005. High-energy spectroscopic study of the III-V nitride-based dilutedmagnetic semiconductor Ga_{1-x}Mn_xN, *Phys. Rev. B* **72** (8), 085216. Recuperado de: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085216>
- Jian J., Chen X., Tu Q., Xu Y., Dai L., Zhao M. 2004. Preparation and Optical Properties of Prism-Shaped GaN Nanorods, *J. Phys. Chem. B* **108** (32), 12024- 12026 [DOI: 10.1021/jp048420o]
- Jain S., Willander M., Narayan J. and Van Overstraeten R. 2000. III–nitrides: Growth, characterization, and properties, *Journal of Applied Physics* **87** (3), 965-1006 [DOI: 10.1063/1.371971]
- Jeganathan K., Purushothaman V., Debnath R. and Arumugam S. 2014. Ferromagnetism in undoped One-dimensional GaN Nanowires, *AIP Advances* **4** (5), 057116 [DOI: 10.1063/1.4878976]
- Jin H., Dai Y., Huang B. and Whangbo M. 2009. Ferromagnetism of undoped GaN mediated by through-bond spin polarization between nitrogen dangling bonds, *Applied Physics Letters* **94** (16), 162505 [DOI: 10.1063/1.3123169]
- Johnson J., Choi H., Knutsen K., Schaller R., Yang P. and Saykally R. 2002. Single gallium nitride nanowire lasers, *Nature Materials* **1**, 106 - 110 [DOI:10.1038/nmat728]
- Joshi N., Medina H., Cantarero A. and Ambacher O. 2003. Mid gap photoluminescence from GaN:Mn, a magnetic semiconductor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** (9), 1685–1689 [DOI:10.1016/S0022-3697(03)00070-2]
- Kandaswamy P., Bougerol C., Jalabert D., Ruterana P. and Monroy E. 2009. Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices, *J. Appl. Phys.* **106** (1), 13526. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3168431>

- Kapolnek D., Keller S., Vetury R., Underwood R., Kozodoy P., Baars D. and Mishra U. 1997. Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **71** (9), 1204. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.119626>
- Kerlau M., Merdrignac-Conanec O., Reichel P., Bârsan N. and Weimar U. 2006. Preparation and characterization of gallium (oxy)nitride powders: Preliminary investigation as new gas sensor materials” *Sensors Actuators B* **115** (1), 4-11. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.07.068>
- Kim H., Lee J., Kim Y., Jung M., Jagličić Z., Umek P. and Dolinšek J. 2007. Synthesis, structure and magnetic properties of β -MnO₂ nanorods, *Nanoscale Res. Lett.* **2** (2), 81–86 [DOI 10.1007/s11671-006-9034-4]
- Korotkov R., Gregie J. and Wessels B. 2001. Mn-related absorption and PL bands in GaN grown by metal organic vapor phase epitaxy” *Physica B* **308–310**, 30–33 [PII: S0921-4526(01)00660-3]
- Kriouche N., Vennéguès P., Nemoz M., Nataf G. and Mierry D. 2010. Stacking faults blocking process in (1 1 –2 2) semipolar GaN growth on sapphire using asymmetric lateral epitaxy, *Journal of Crystal Growth* **312** (19) 2625-2630. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.038>
- Kumar M., Kumar A., Thapa S., Christiansen S. and Singh R. 2014. XPS study of triangular GaN nano/micro-needles grown by MOCVD technique, *Mater. Sci. Eng. B* **186**, 89-93. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2014.03.010>
- Lei W., Liu D., Zhu P., Chen X., Zhao Q., Wen G., Cui Q. and Zou G. 2009. Ferromagnetic Sc-doped AlN sixfold-symmetrical hierarchical nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* **95** (16), 162501. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3248257>
- Lester S., Ponce F., Craford M. and Steigerwald D. 1995. High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes, *Applied Physics Letters* **66** (10), 1249-1251. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.113252>
- Li H., Song B., Bao H., Wang G., Wang W. and Chen X. 2009. Ferromagnetism of Mn-doped GaN polycrystalline powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, (3), 222–225. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.09.016>
- Liu H., Wu S., Singh R., Gu L., Smith D., Newman N., Dilley N., Montes L. and Simmonds M. 2004. Observation of ferromagnetism above 900 K in Cr–GaN and Cr–AlN, *Applied Physics Letters* **85** (18), 4076-4078 [DOI: 10.1063/1.1812581]
- Livneh T., Zhang J., Cheng G. and Moskovits M. 2006. Polarized Raman scattering from single GaN nanowires, *Phys. Rev. B* **74** (3), 035320. Recuperado de: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035320>
- Lu H., Chu S. and Tan S. 2005. The Low-Temperature Synthesis and Optical Properties of Near-White Light Emission Nanophosphors Based on Manganese-Doped Zinc Sulfide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (7A) 5282–5288 [DOI: 10.1143/JJAP.44.5282]
- Madhu C., Sundaresan A. and Rao C. 2008. Room-temperature ferromagnetism in undoped GaN and CdS semiconductor nanoparticles, *Phys. Rev. B* **77** (20), 201306. Recuperado de: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.201306>

- Martin M., Dronskowski R., Janek J., Becker K., Roehrens D., Brendt J., Lumey M., Nagarajan L., Valov I. and Börger A. 2009. Thermodynamics, structure and kinetics in the system Ga–O–N, *Progress Solid State Chem.* **37** (2-3), 132. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2009.11.005>
- Matheson R. 2015. Making the new silicon, *MIT News Office*. Recuperado de: <http://news.mit.edu/2015/gallium-nitride-electronics-silicon-cut-energy-0729>
- Mochizuki S., Piriou B., Dexpert-Ghys J., Takayama N., Kido G., Mogi I. and Suemoto T. 1992. Spin-wave-assisted photoluminescence in MnO at low temperatures, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (30), 6501-6508 [DOI:10.1088/0953-8984/4/30/018]
- Moore W., Freitas J., Braga G., Molnar R., Lee S., Lee K. and Song I. 2001. Identification of Si and O donors in hydride-vapor-phase epitaxial GaN, *Appl. Phys. Lett.* **79** (16), 2570. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1411985>
- Motamedi P., Dalili N. and Cadien K. 2015. A route to low temperature growth of single crystal GaN on sapphire, *J. Mater. Chem. C* **3** (28), 7428-7436 [DOI: 10.1039/c5tc01556a]
- Nakamura S. 1998. The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes, *Science* **281** (5379), 956-961 [DOI: 10.1126/science.281.5379.956]
- Nakamura S., Mukai T. and Senoh M. 1991. High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes, *Japanese Journal of Applied Physics* **30** (12A), 1998-2001. Recuperado de: <http://iopscience.iop.org/1347-4065/30/12A/L1998>
- Neugebauer J. and Van de Walle C. 1996. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN, *Applied Physics Letters* **69** (4), 503-505. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.117767>
- Ney A. 2011. Magnetic properties of semiconductors and substrates beyond diamagnetism studied by superconducting quantum interference device magnetometry, *Semicond. Sci. Technol.* **26** (6), 064010 [DOI:10.1088/0268-1242/26/6/064010]
- Nisar J., Peng X., Kang T. and Ahuja R. 2011. Stabilizing the defect-induced dilute magnetic semiconductors: Li-doping in GaN with Ga vacancies, *EPL* **93** (5), 57006. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/93/57006>
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, 2012. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. Recuperado de: <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Pandey B., Shahi A. and R. Gopal R. 2013. Synthesis, optical properties and growth mechanism of MnO nanostructures, *Applied Surface Science* **283**, 430– 437. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.126>
- Parmigiani F. and Sangaletti L. 1999. Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **98-99**, 287–302. Recuperado de: [http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00294-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00294-1)
- Pauly S., Gorantla S., Wang G., Kühn U. and Eckert J. 2010. Transformation-mediated ductility in CuZr-based bulk metallic glasses, *Nat. Mater.* **9** (6), 473 [DOI:10.1038/nmat2767]

- Pauzauskie P., Sirbulys D. and Yang P. 2006. Semiconductor Nanowire Ring Resonator Laser, *Phys. Rev. Lett.* **96** (14), 143903. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.143903>
- Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C., Franzò G. and Priolo F. 2000. Optical gain in silicon nanocrystals, *Nature* **408** (6811), 440-444 [DOI:10.1038/35044012]
- Pearson S., Abernathy C., Thaler G., Frazier R., Norton D., Ren F., Park Y., Zavada J., Buyanova I., Chen W. and Hebard A. 2004. Wide bandgap GaN-based semiconductors for spintronics, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (7), R209–R245 [DOI: 10.1088/0953-8984/16/7/R03]
- Piriout B., Ghys J. and Mochizuki S. 1994. Time resolved photoluminescence spectra of MnO and MnS, *Phys.: Condens. Matter* **6** (36), 7317-7327 [DOI: 10.1088/0953-8984/6/36/014]
- Ponce F. A. and Bour D. P. 1997. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices, *Nature* **386** (6623), 351 - 359 [DOI:10.1038/386351a0]
- Pophristic M., Long F., Schurman M., Ramer J. and Ferguson I. 1999. Raman microscopy of lateral epitaxial overgrowth of GaN on sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **74** (23), 3519. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.124136>
- Qin L., Xue C., Duan Y. and Shi L. 2009. Fabrication and photoluminescence of GaN nanorods by ammoniating Ga₂O₃ films deposited on Co-coated Si(111) substrates, *Physica B: Condensed Matter* **404** (2), 190-193. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.10.023>
- Rao C. and B. Raveau B. 1995. Transition metal oxides. VCH, New York, [ISBN 1-56081-647-3] 338 pp [o Rao C. and Raveau B. 1998. *Transition Metal Oxides*, 2nd ed. Wiley-VCH (ISBN: 978-0-471-18971-8) 392 pp]
- Rawn C. and Chaudhuri 2000. Lattice Parameters of Gallium Nitride at High Temperatures and Resulting Epitaxial Misfits with Alumina and Silicon Carbide Substrates, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis* **43**, 338-343 Recuperado de: http://www.icdd.com/resources/axa/VOL43/v43_047.pdf
- Ren H., Jian J., Chen C., Pan D., Ablat A., Sun Y., Li J. and Wu R. 2014. Ga-vacancy-induced room-temperature ferromagnetic, *Appl. Phys. A* **116** (1), 185–191 [DOI 10.1007/s00339-013-8065-9]
- Reshchikov M. and Morkoç H. 2005. Luminescence properties of defects in GaN, *J. Appl. Phys.* **97** (6), 061301 (1-95p) [DOI: 10.1063/1.1868059]
- Robins L., Bertness K., Barker J., Sanford N. and Schlager J. 2007. Optical and structural study of GaN nanowires grown by catalyst-free molecular beam epitaxy. II. Sub-band-gap luminescence and electron irradiation effects, *J. Appl. Phys.* **101** (11), 113506. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2736266>
- Roul B., Rajpalke M., Bhat T., Kumar M., Kalghatgi A., Krupanidhi S., Kumar N. and Sundaresan A. (2011) "Experimental evidence of Ga-vacancy induced room temperature ferromagnetic behavior in GaN films" *Applied Physics Letters* **99**, 162512 [doi: 10.1063/1.365415]
- Sapra S., Mayilo S., Klar T. A., Rogach A.L. and Feldmann J. (2007), "Bright White-Light Emission from Semiconductor Nanocrystals: by Chance and by Design" *Adv. Mater.* **19**, 569–572 [DOI: 10.1002/adma.200602267]

- Seong H., Kim J., Kim J., Lee S., Kim S., Kim U., Park T. and Choi H. 2007. Room Temperature Ferromagnetism in Cu Doped GaN Nanowires, *Nano Lett.*, **7** (11), 3366–3371 [DOI: 10.1021/nl0716552]
- Shi F., Li H. and Xue C. 2010. Fabrication of GaN nanowires and nanorods catalyzed with tantalum, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21** (12), 1249–1254 [DOI:10.1007/s10854-010-0057-3]
- Sun L., Yan F., Zhang H., Wang J., Zeng Y., Wang G. and Lia J. 2009. Structural, morphological, and magnetic characteristics of Cu-implanted nonpolar GaN films, *Applied Surface Science* **256** (5), 1361–1364. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.088>
- Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., and Rao C. 2006. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides, *Physical Review B* **74** (16), 161306(R) [DOI: 10.1103/PhysRevB.74.161306]
- Suski T., Perlin P., Teisseyre H., Leszczyński M., Grzegory I., Jun J., Boćkowski M., Porowski S. and Moustakas T. 1995. Mechanism of yellow luminescence in GaN, *Applied Physics Letters* **67** (15), 2188–2190 [DOI: 10.1063/1.115098]
- Tan L., Yam F., Low L., Beh K. and Hassan Z. 2014. The influence of growth temperatures on the characteristics of GaN nanowires: The Raman study, *Physica B* **434**, 101–105. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.10.064>
- Thakur V. and Shivaprasad S. 2015. Electronic structure of GaN nanowall network analysed by XPS, *Appl. Surf. Sci.* **327**, 389–393. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.082>
- Thaler G., Frazier R., Gila B., Stapleton J., Davidson M., Abernathy C., Pearton S. and Segre C. 2004. Effect of Mn concentration on the structural, optical, and magnetic properties of GaMnN, *Appl. Phys. Lett.* **84** (8), 1314. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1649819>
- Tu N., Hai N., Duc L. and Tanaka M. 2016. High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb, *Applied Physics Letters* **108** (19), 192401 [DOI: 10.1063/1.4948692]
- Weber Z., Chen Y., Ruvimov S. and Washburn J. 1997. Formation Mechanism of Nanotubes in GaN, *Phys. Rev. Lett.* **79** (15), 2835 [DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2835]
- Wright A. 2005. Substitutional and interstitial oxygen in wurtzite GaN, *J. Appl. Phys.* **98** (10), 103531 Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2137446>
- Wu R., Peng G., Liu L. and Feng Y. 2006. Cu-doped GaN: A dilute magnetic semiconductor from first-principles study, *Applied Physics Letters* **89** (6), 062505 [DOI: 10.1063/1.2335773]
- Xiang X., Cao C. and Zhu H. 2005. Synthesis and photoluminescence of gallium oxide ultra-long nanowires and thin nanosheets, *Journal of Crystal Growth* **279** (1–2), 122–128 [DOI:10.1016/j.jcrysgro.2005.02.022]
- Xu D., Zhang Y., Zhang Y., Li P., Wang C. 2009. Possible origin of room-temperature ferromagnetism in undoped GaN epilayers implanted with Mn ions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** (16), 2442–2445. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.009>

- Xu Y., Yao B. and Cui Q. 2016. Quantum tunneling of magnetization in GaN:Mn nanoparticles, *RSC Adv.* **6** (9), 7521- 7526 [DOI: 10.1039/c5ra24151k]
- Yacobi B. and Holt D. 1990. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, *Springer Science + Business Media, New York* [DOI:10.1007/978-1-4757-9595-0] o Yacobi B., Holt D. and Kazmerski L. 1994. MICROANALYSIS OF SOLIDS, Springer Science, Business Media, New York. [DOI: 10.1007/978-1-4899-1492-7]
- Yang Z., Zhang Y., Zhang W., Wang X., Qian Y., Wen X. and Yang S. 2006. Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application, *Journal of Solid State Chemistry* **179** (3), 679–684. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.028>
- Zervos M. and Othonos A. 2010. Hydride-assisted growth of GaN nanowires on Au/Si (001) via the reaction of Ga with NH₃ and H₂, *Journal of Crystal Growth* **312** (19), 2631–2636. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.040>
- Zhang H., Kong Y., Wang Y., Du X., Bai Z., Wang J., Yu D., Ding Y., Hang Q. and Feng S. 1999. Ga₂O₃ nanowires prepared by physical evaporation, *Solid State Communications* **109** (11), 677–682. Recuperado de: [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00015-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00015-0)
- Zhuang H., Li B., Zhang S., Zhang X., Xue Ch., Wang D. and Shen J. 2008. Fabrication of High-Density GaN Nanowires through Ammoniating Ga₂O₃/Nb Films, *Acta Physica Polonica A* **113** (2), 723-730. Recuperado de: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/113/a113z211.pdf>

Anexos

A continuación se presenta la tabla 6 que contiene las condiciones de crecimiento de todas las muestras analizadas en este trabajo de tesis.

Tabla 6. Condiciones de crecimiento y composición elemental adquirida por EDS de todas las muestras presentadas en este trabajo de tesis.

Muestra	Tiempo (hr)	Flujo (sccm, NH ₃)	Temperatura de depósito (°C)	Ga (at. %) error: ±0.7	N (at. %) error: ±0.4	Mn (at. %) error: ± 0.03	O (at. %) error: ±0.3	Cu (at. %)
1	4	15.37	900	54.1	41.7	----	4.1	----
2	4	15.37	800	50.8	40.4	----	8.7	----
3	4	15.37	680	48.3	35.5	----	15.9	----
S1	4.6	12.15	950	45	55	----	----	----
S5 _{Mn}	5	16.05	900	43.1	52.7	4.2	----	----
S6 _{Mn}	4.6	12	850	37.2	53.9	8.9	----	----
S7 _{Mn,O}	3.5	12.3	800	39.7	47.8	2.6	9.9	----
S8 _{Mn,O}	4.6	12	800	36.2	40.1	5.7	18.0	----
1P	4.5	12.15	950	43.9	56.1	----	----	----
3P	4.5	12	950	38.7	59.6	1.7	----	----
4P	3.5	12	950	44.5	50.6	----	----	4.8
7P	3.5	12	750	40.5	41.2	----	18.3	----
MnO_1	4.5	15.75	800 A	18.7	21.4	22.9	34.9	----
			700 B	1.4	----	46.5	52.1	----
C2	1.75	11.85	900 A	42.1	57.9	----	----	----
			850 B	38.2	43.2	1.8	6.6	10.2
			800 C	38.7	39.2	1.6	----	20.5

En la figura 106 se presenta los espectros de XPS de las muestras estándar S1 y 1P que contienen microestructuras y una película de GaN, respectivamente. Se observa la detección del Ga, N, O y algunas señales Auger. Los espectros están calibrados con el pico de C (1s) centrado en 284.6 eV. En el recuadro se observa una ventana adquirida con mayor resolución en donde se observa que el pico de O se encuentra centrado en 632 eV lo cual indica que el oxígeno detectado corresponde al adsorbido del ambiente y no a la formación de algún óxido.

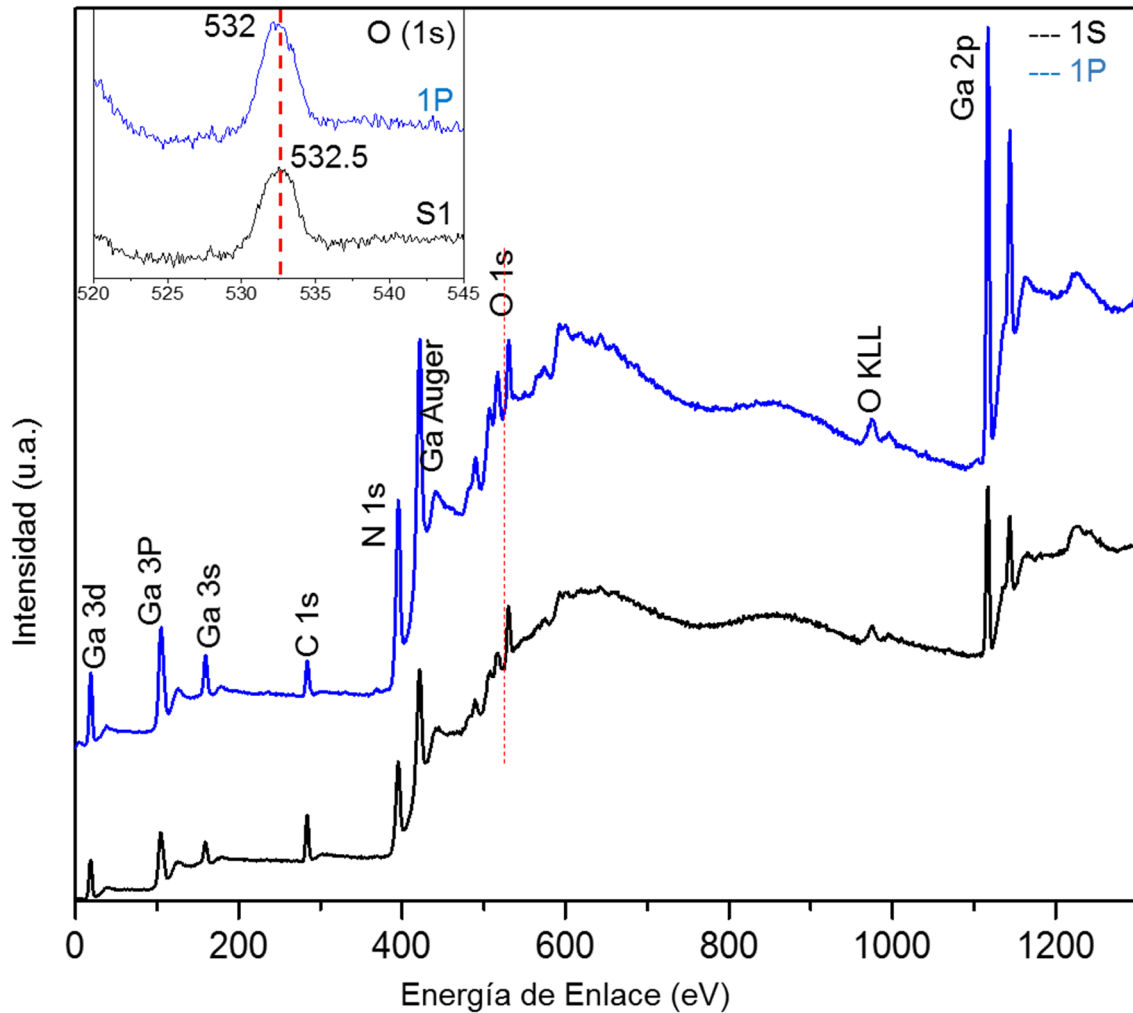


Figura 106. Espectro de XPS de las muestras con GaN. Curva azul corresponde a la muestra 1P que contiene la película de GaN y la curva negra corresponde a la muestra 1S con las microestructuras de GaN. En el recuadro se observa una ventana de energías de enlace con el pico de O (1s) centrado en 532 eV.

En la tabla 7 se presentan los valores en la energía de enlace de los elementos Ga (2p), N (1s), Mn (2) y O (1s) que componen a las muestras, que contienen Mn como impureza, en función a la concentración de Mn ya que Hwang J. *et. al.* (2005) observaron que con el incremento en la concentración de Mn la energía de enlace del Ga y N decrece. Añadimos los valores de la energía de enlace del O y Mn para que sea más sencillo observar que no se forman óxidos (Mn_xO_y o Ga_2O_3). Zhang X. *et. al.* (2011) correlacionan (en su reporte teórico) la concentración de iones de Mn con la Temperatura de Curie (T_c) del semiconductor, ellos establecen que la T_c incrementa con el incremento en la concentración de Mn ya que establecen que T_c es función de la densidad de portadores de carga de huecos (ρ_h) que incrementa con la concentración de defectos donadores que introduce el Mn. Además de señalar que la T_c de nanoestructuras es más alta que la T_c del bulto.

Tabla 7. Valores en la energía de enlace en función de la concentración de Mn de los elementos Ga (2p) y N (1s). Valores de la energía de enlace del doblete Mn (2p) y O (1s) que confirman la ausencia de óxidos. *3P es la muestra con la película, el resto son micro y nano-estructuras.

	Muestra		3P*	S7	S5	S8	S6
	Elemento						
EDS	% at. Mn		1.72	2.6	4	5	8
	% at. O		0	9.8	0	18.04	0
XPS (eV)	N (1s)		396.6	397.6	396.5	396.4	396.4
	Ga (2p)	3/2	1117.4	1118.8	1117.4	1117.4	1117.4
		1/2	1144.5	1145.5	1144.5	1144.4	1144.4
	Mn (2p)	3/2	641.6	642	643.9	641.5	641.6
		1/2	653.1	654.2	654.5	653.3	653.4
	O (1s)		531	532.1	534	531.3	531.5

A continuación se presentan en la tabla 8 las emisiones de defectos reportadas en la literatura para las componentes de los espectros de luminiscencia, asociados a sistemas de GaN puros e impurificados, que observamos en este trabajo de tesis con sus respectivas referencias. Así mismo se describe brevemente a que se debe su generación.

Tabla 8. Emisión del borde de banda y emisiones de defectos observados en GaN puro e impurificado.

Componente (eV)	Descripción	Referencia
3.32	Borde de banda	Gao X. <i>et. al.</i> (2013)
2.2	Atribuida a V_N	Guzmán G. y Herrera M. (2014)
2.03	Transición ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ debido a Mn^{2+} en GaN:Mn	Joshi <i>et. al.</i> (2003)
2.1	T. de nivel del Mn aceptor a B.C. del GaN	Korotkov R. <i>et. al.</i> (2001)
2.8	Transiciones $B.V. \rightarrow {}^4T_1$ en GaN:Mn	Korotkov R. <i>et. al.</i> (2001)
2.6	Transiciones $O_i \rightarrow O_N$	Guzmán G. <i>et. al.</i> (2016)
2.65	Transiciones $B.C. \rightarrow V_{Ga}$	Ren H <i>et. al.</i> (2014)
2.4	Debido a V_{Ga}	Neugebauer J. <i>et. al.</i> (1996)
2.65	Transiciones de estados donadores debido al Mn a la banda covalente	Xu. Y. <i>et. al.</i> (2016)

En la figura 107 (a) se presenta la respuesta magnética, en curvas de M-H, de las micro-nanoestructuras de las muestras S5, S6, S7 y S8 comparadas con la respuesta magnética de la muestra estándar S1 y el sustrato (NiCr/Si). Mientras que en la figura 107 (b) se presenta la respuesta FM de las muestras S7, S8 y 7P para comparar el efecto de introducir oxígeno en la estructura de GaN aun estando impurificado con Mn se observa una disminución en la propiedad ferromagnética atribuida a la incorporación de O.

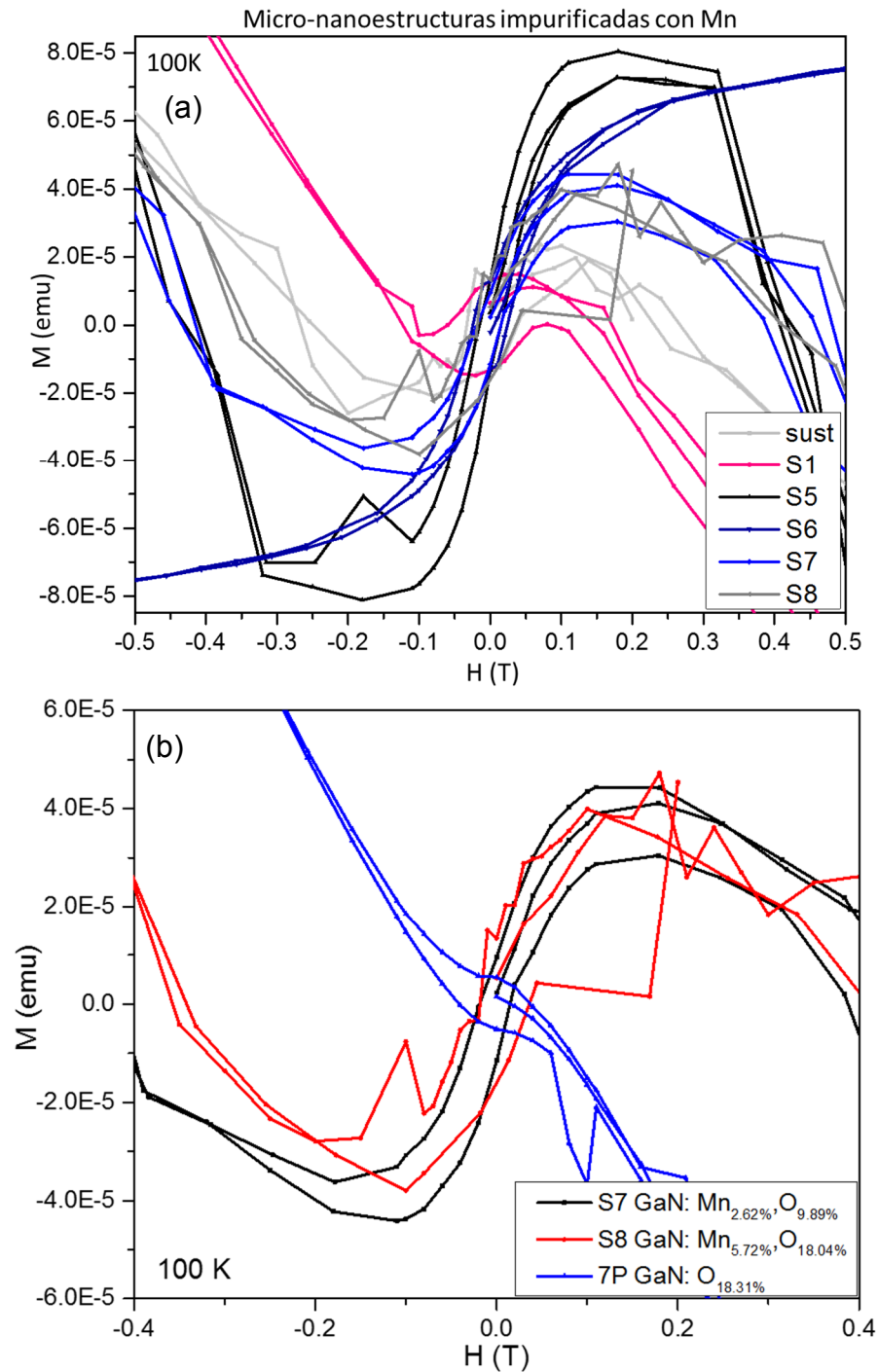


Figura 107. Respuesta magnética, curvas M-H, de (a) las muestras con micro-nanoestructuras de GaN impurificadas con Mn, la muestra estándar S1 y un sustrato de NiCr/Si. (b) muestras con nanoestructuras impurificadas tanto con Mn como con O y su comparación con la curva M-H de la película de GaN impurificada con O.

En la figura 108 se presentan las curvas de la magnetización contra la temperatura. No se observó alguna transición que indicara T_c de las microestructuras ya que las curvas no se adquirieron con el número de puntos y el tiempo suficiente para obtener una respuesta estable e identificar alguna temperatura de transición. La curva M_{zfc} (zero field cooling) son los valores de la magnetización adquirida de 5 a 300 K

mientras que la curva M_{fc} (*field cooling*) son los valores de M adquiridos de 300 a 5 K. En la figura 108A (b) el ruido medido cerca de los 300 K podría confundirse con un indicio de una transición FM indicando una temperatura de Curie cercano a los 300 K.

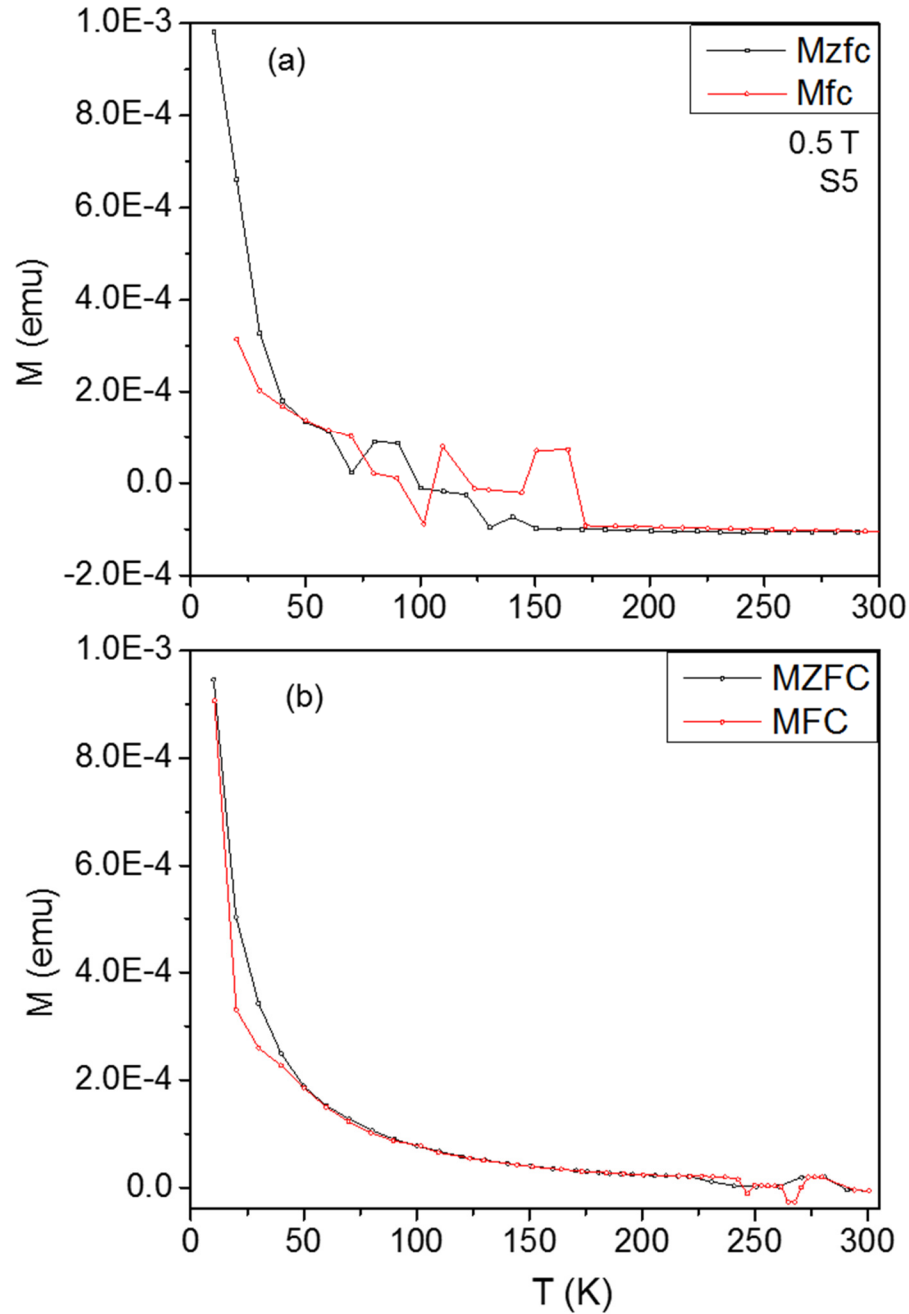


Figura 108. Curvas M-T de las muestras (a) S5 y (b) S6.

De ser cierta la transición observada cerca de los 300 K entonces correspondería a la curva M-H adquirida a 300 K para la muestra S6 presentada en la figura 109 ya que aún se observa una respuesta FM aunque ruidosa y se comienza a observar la presencia de la componente diamagnética del sustrato.

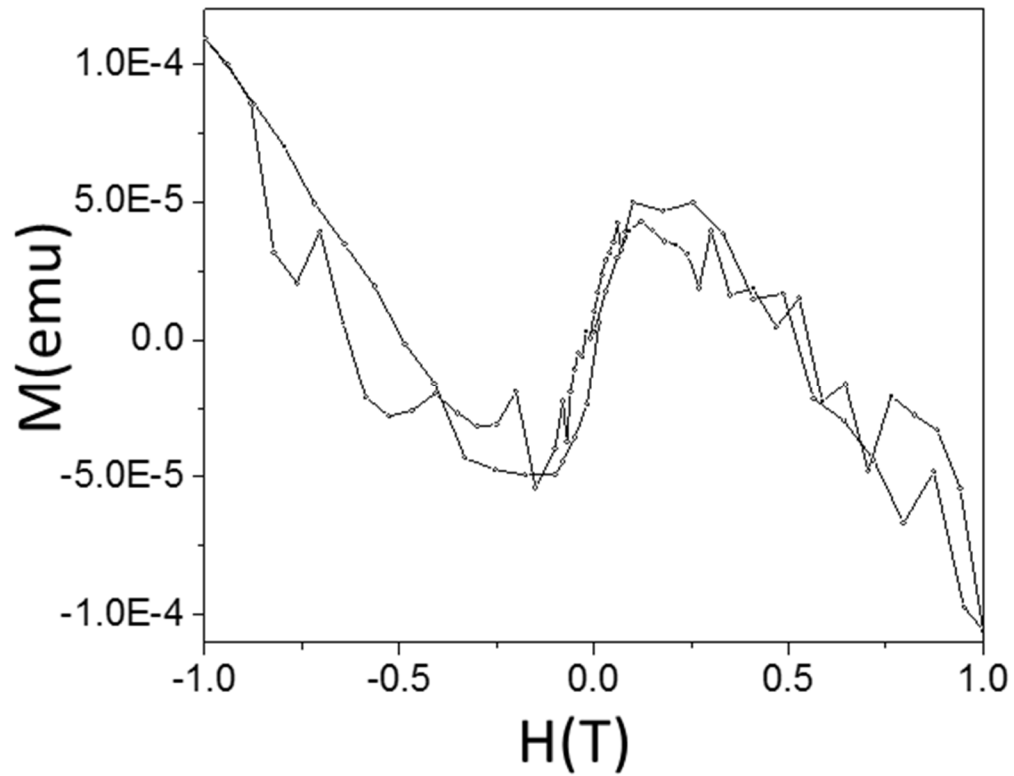


Figura 109. Curva M-H adquirida a 300 K de la muestra S6.

En general se observó que para adquirir una señal estable de la respuesta magnética se necesita que el sistema tenga por encima del 80% de He para enfriar el equipo y adquirir la medida con un mayor número de puntos en el campo magnético aplicado H , es decir la rutina de adquisición debe realizar un mayor número de medidas de la M en intervalos de H pequeños.